



# LIBRARY

BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY

FROM 3. H. Smith  
547  
CALL NO. 839 ACC. NO. **100376**  
V.I. (3rd edition)

## LIBRARY

Brigham Young Academy.

Acc. No. 1347  
Section 27 B  
Shelf 4  
No. 4

## LIBRARY

OF

FRANK WARREN SMITH

No. 1176 Date Mar 29 1908  
X 1/20/98







100376

HANDBUCH  
DER  
ORGANISCHEN CHEMIE.

Dritte Auflage, erster Band.





HANDBUCH  
DER  
ORGANISCHEN CHEMIE

VON  
DR. F. BEILSTEIN

MITGLIED DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN ZU ST. PETERSBURG, PROFESSOR DER CHEMIE  
AM TECHNOLOGISCHEN INSTITUTE DASELBST.

DRITTE, UMGEARBEITETE AUFLAGE.

ERSTER BAND.

EINLEITUNG. — SPECIELLER THEIL: FETTREIHE.

---

HAMBURG UND LEIPZIG,  
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1893.



Alle Rechte, insbesondere das Recht der Uebersetzung vorbehalten.

# INHALT.

## Einleitung.

Rationelle Formeln. — Isomerie (Tautomerie, Desmotropie) 5. Struktur der Kohlenstoffverbindungen 7. Räumliche Anordnung der Atome 13. Radikale 15. Substitution 17. Homologie 18.

## Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

Farbe 22. Krystallform 22. Löslichkeit 23. Specificsches Gewicht. Specificsches Volumen 24. Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten 27. Volumenveränderungen beim Mischen von Flüssigkeiten 27. Kohäsion 27. Transpiration von Flüssigkeiten und Dämpfen 28. Siedepunkt 29. Schmelzpunkt 37. Ausdehnung homologer Flüssigkeiten 39. Specificsche Wärme 40. Verdampfungswärme 41. Lösungswärme 41. Neutralisationswärme (Wärmetönung) 41. Verbrennungswärme 41. Optische Eigenschaften 42. Magnetisches Verhalten 47. Elektrisches Verhalten 47.

## Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen.

Oxydationen 48. Reduktionen 50. Entziehung von Wasser 51. Anlagern von Wasser 53. Nachweis von Hydroxyl 53. Anlagern von Kohlenstoff 54. Anlagern von CO 56. Der direkte Aufbau von höheren Homologen 56. Kondensationen 58. Abtrennen von CO<sub>2</sub> 62.

## Verhalten der organischen Körper gegen Reagenzien.

I. Wirkung der Wärme 63. — II. Wirkung des Lichtes 63. — III. Wirkung der Metalloide 64. 1. Sauerstoff 64. 2. Ozon 64. 3. Schwefel 64. 4. Chlor 64. 5. Brom 66. 6. Jod 67. — IV. Wirkung der Metalle 68. 1. Natrium 68. 2. Zink 70. 3. Eisen 71. 4. Zinn 71. 5. Kupfer 71. 6. Silber 71. — V. Wirkung der Oxyde und Basen 71. 1. Wasser 71. 2. Wasserstoffsperoxyd 72. 3. Kali, Natron 72. 4. Ammoniak 74. 5. Hydroxylamin 74. 6. Kalk 74. 7. Baryt 74. 8. Quecksilberoxyd 74. 9. Bleioxyd 75. 10. Eisenoxydul 75. 11. Braustein 75. 12. Kupferoxyd 75. 13. Silberoxyd 75. — VI. Wirkung der Säuren und Säureanhydride 76. 1. Chlorwasserstoff 76. 2. Bromwasserstoff 76. 3. Jodwasserstoff 77. 4. Unterchlorige Säure 78. 5. Jodsäure 78. 6. Salpetrige Säure 78. 7. Salpetersäure 80. 8. Schweflige Säure 83. 9. Schwefelsäure 83. 10. Phosphorsäureanhydrid 85. 11. Chromsäure 85. 12. Kohlensäure 86. 13. Blausäure 86. — VII. Wirkung der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide 86. 1. Fluorbor 86. 2. Chlorjod 86. 3. Stickstoffoxychlorid 86. 4. Thionylchlorid 86. 5. Sulfuryloxychlorid 86. 6. Sulfurylchlorid 87. 7. Siliciumchlorid 87. 8. Phosphortrichlorid 87. 9. Phosphorpentachlorid 87. 10. Phosphoroxychlorid 88. 11. Antimonchloride 88. 12. Magnesiumchlorid 88. 13. Calciumchlorid 88. 14. Zinkchlorid 88. 15. Quecksilberchlorid 88. 16. Aluminiumchlorid 89. 17. Zinnchlorid 89. 18. Chromylchlorid 89. 19. Molybdänchlorid 89. 20. Eisenchlorid 89. 21. Kupferchlorür 89. 22. Kupferbromide 90. 23. Aluminiumbromid 90. 24. Borjodid 90. 25. Kaliumjodid 90. 26. Calciumjodid 90. 27. Aluminiumjodid 90. 28. Phosphoniumjodid 90. — VIII. Wirkung der Sulfide 90. 1. Schwefelwasserstoff 90. 2. Chlorschwefel 91. 3. Phosphortrisulfid 92. 4. Phosphorpentasulfid 92. — IX. Wirkung der Salze von Sauerstoffsäuren 92. 1. Chlorkalk 92. 2. Nitrite 92. 3. Nitrats 92. 4. Sulfite 92. 5. Kaliumdisulfat 93. 6. Alkalidicarbonat 93. 7. Kaliumpermanganat 93. — X. Regelmäßigkeiten beim Anlagern von H<sub>2</sub>O, HClO, HCl 93. — XI. Elektrolyse organischer Körper 95. — Nomenklatur 96. Litteratur 98.



## Spezieller Theil.

## Fettreihe.

	Seite		Seite
<b>I. Kohlenwasserstoffe.</b>		<b>C. Kohlenwasserstoffe</b> $C_nH_{2n-2}$	126
<b>A. Grenzkohlenwasserstoffe</b>		Acetylen $C_2H_2$	127
$C_nH_{2n+2}$	100	Allylen $C_3H_4$	129
Methan $CH_4$	101	Butin $C_4H_6$	130
Aethan $C_2H_6$	101	Pentin $C_5H_8$	131
Propan $C_3H_8$	102	Hexin $C_6H_{10}$	133
Butane $C_4H_{10}$	102	Heptin $C_7H_{12}$	134
Pentane $C_5H_{12}$	102	Oktin $C_8H_{14}$	135
Hexane $C_6H_{14}$	102	Nonin $C_9H_{16}$	136
Heptane $C_7H_{16}$	108	Dekin $C_{10}H_{18}$	137
Oktane $C_8H_{18}$	104	Undekin $C_{11}H_{20}$	137
Nonane $C_9H_{20}$	105	Dodekin $C_{12}H_{22}$	137
Dekane $C_{10}H_{22}$	105	Tetradekyliden $C_{14}H_{26}$	137
Normalundekan $C_{11}H_{24}$	106	Benylen $C_{15}H_{28}$	137
Normaldodekan $C_{12}H_{26}$	106	Cetylen $C_{16}H_{30}$	137
Normaltridekan $C_{13}H_{28}$	106	Oktadekyliden $C_{18}H_{34}$	137
Normaltetradekan $C_{14}H_{30}$	106	Eikosylen $C_{20}H_{38}$	137
Normalpentadekan $C_{15}H_{32}$	106		
Hexadekan $C_{16}H_{34}$	106	<b>D. Kohlenwasserstoffe</b> $C_nH_{2n-4}$	138
Normalheptadekan $C_{17}H_{36}$	106	Kohlenwasserstoffe $C_5H_6$	138
Normaloktadekan $C_{18}H_{38}$	106	Hexon $C_6H_8$	138
Normalnonadekan $C_{19}H_{40}$	106	Hepton $C_7H_{10}$	138
Normalleikosan $C_{20}H_{42}$	107	Oktan $C_8H_{12}$	138
Normalheneikosan $C_{21}H_{44}$	107	Nonon $C_9H_{14}$	139
Normaldokosan $C_{22}H_{46}$	107	Dekon $C_{10}H_{16}$	139
Normaltrikosan $C_{23}H_{48}$	107	Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{18}$	139
Normaltetrakosan $C_{24}H_{50}$	107	Dodekon $C_{12}H_{20}$	139
Hexakosan $C_{26}H_{54}$	107	Quindekön $C_{15}H_{26}$	139
Normalheptakosan $C_{27}H_{56}$	107	Didekin $C_{20}H_{36}$	140
Normalhentriakontan $C_{31}H_{64}$	107		
Dotriakontan $C_{32}H_{66}$	107	<b>E. Kohlenwasserstoffe</b> $C_nH_{2n-6}$	141
Normalpentatriakontan $C_{35}H_{72}$	107	Diacytlen $C_4H_2$	141
Kohlenwasserstoff $C_{60}H_{122}$	107	Kohlenwasserstoffe $C_6H_6$	141
		Tropiliden $C_7H_8$	141
<b>B. Kohlenwasserstoffe</b> $C_nH_{2n}$	109		
Aethylen $C_2H_4$	111	<b>II. Haloödderivate der Kohlen-</b>	
Propylen $C_3H_6$	113	<b>wasserstoffe.</b>	
Trimethylen	114	<b>A. Fluorderivate</b>	114
Butylen $C_4H_8$	114	1. Fluorderivate der $C_nH_{2n+2}$	114
Amylen $C_5H_{10}$	116	Derivate des Methans	114
Hexylen $C_6H_{12}$	118	Derivate des Aethans	114
Heptylen $C_7H_{14}$	119	Fluorpropan $C_3H_7F$	142
Oktylen $C_8H_{16}$	121	Isobutylfluorid $C_4H_9F$	142
Nonylen $C_9H_{18}$	122	Isoamylfluorid $C_5H_{11}F$	142
Dekylen $C_{10}H_{20}$	123	2. Derivate der $C_nH_{2n}$	142
Undekylen $C_{11}H_{22}$	124	Allylfluorid $C_3H_5F$	142
Dodekylen $C_{12}H_{24}$	124		
Tridekylen $C_{13}H_{26}$	124	<b>B. Chlorderivate</b>	142
Normaltetradekylen $C_{14}H_{28}$	124	1. Chlorderivate der $C_nH_{2n+2}$	142
Triamylen $C_{15}H_{30}$	124	Derivate des Methans $CH_4$	144
Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{32}$	125	Derivate des Aethans $C_2H_6$	146
Heptadekylen $C_{17}H_{34}$	125	Derivate des Propan $C_3H_8$	148
Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{36}$	125	Derivate der Butane $C_4H_{10}$	151
Tetramylen $C_{20}H_{40}$	125	Derivate der Pentane $C_5H_{12}$	152
Ceroten $C_{27}H_{54}$	125	Derivate der Hexane $C_6H_{14}$	154
Melen $C_{30}H_{60}$	125	Derivate der Heptane $C_7H_{16}$	155

	Seite		Seite
Derivate der Oktane $C_8H_{18}$ . . . .	156	Derivate der Allylene $C_3H_4$ . . . .	187
Derivate der Nonane $C_9H_{20}$ . . . .	"	Derivat der Butine $C_4H_6$ . . . .	"
Derivate der Dekane $C_{10}H_{22}$ . . . .	"	Derivat der Pentine $C_5H_8$ . . . .	"
Derivate des Undekans $C_{11}H_{24}$ . . . .	157	Derivate der Hexine $C_6H_{10}$ . . . .	"
Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{26}$ . . . .	"	4. Bromderivate der $C_nH_{2n-4}$ . . . .	188
$C_{13}H_{28}$ , $C_{14}H_{30}$ . . . .	"	Derivate der Hexone $C_6H_8$ . . . .	"
Cetylchlorid $C_{16}H_{33}Cl$ . . . .	"	Derivat der Oktone $C_8H_{12}$ . . . .	"
Derivate des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{42}$ . . . .	"	<b>D. Jodderivate</b> . . . .	"
Myricylchlorid $C_{30}H_{61}Cl$ . . . .	"	1. Jodderivate der $C_nH_{2n+2}$ . . . .	"
2. Chlorderivate der $C_nH_{2n}$ . . . .	"	Derivate des Methans $CH_4$ . . . .	189
Derivate des Aethylens $C_2H_4$ . . . .	158	Derivate des Aethans $C_2H_6$ . . . .	190
Derivate des Propylens $C_3H_6$ . . . .	159	Derivate des Propans $C_3H_8$ . . . .	192
Derivate der Butylene $C_4H_8$ . . . .	161	Derivate der Butane $C_4H_{10}$ . . . .	193
Derivate der Amylene $C_5H_{10}$ . . . .	"	Derivate der Pentane $C_5H_{12}$ . . . .	"
Derivate der Hexylene $C_6H_{12}$ . . . .	162	Derivate der Hexane $C_6H_{14}$ . . . .	194
Derivate der Heptylene $C_7H_{14}$ . . . .	"	Derivate der Heptane $C_7H_{16}$ . . . .	195
Derivat der Oktylene $C_8H_{16}$ . . . .	"	Derivate der Oktane $C_8H_{18}$ . . . .	196
Derivate der Nonylene $C_9H_{18}$ . . . .	"	Normalnonyljodid $C_9H_{19}J$ . . . .	"
Derivate der Dekylene $C_{10}H_{20}$ . . . .	163	Dekyljodid $C_{10}H_{21}J$ . . . .	"
Derivate der Undekylene $C_{11}H_{22}$ . . . .	"	Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$ . . . .	"
Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{40}$ . . . .	"	Oktadekyljodid $C_{18}H_{37}J$ . . . .	"
3. Chlorderivate der $C_nH_{2n-2}$ . . . .	"	Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{30}H_{62}$ . . . .	"
Derivat des Acetylens $C_2H_2$ . . . .	"	2. Jodderivate der $C_nH_{2n}$ . . . .	"
Derivat der Allylene $C_3H_4$ . . . .	"	Derivate des Aethylens $C_2H_4$ . . . .	"
Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_4H_6$ . . . .	"	Derivate des Propylens $C_3H_6$ . . . .	197
Derivat der Pentine $C_5H_8$ . . . .	164	Derivat der Butylene $C_4H_8$ . . . .	198
Derivate der Hexine $C_6H_{10}$ . . . .	"	Derivat der Amylene $C_5H_{10}$ . . . .	"
Derivat der Heptine $C_7H_{12}$ . . . .	"	Derivate der Hexylene $C_6H_{12}$ . . . .	"
Derivate der Dekine $C_{10}H_{18}$ . . . .	"	Tetramethylenpropyljodid $C_7H_{15}J$ . . . .	199
4. Chlorderivat der $C_nH_{2n-2}$ . . . .	"	Methyl- $\alpha$ -Jodäthylpentamethylen $C_8H_{15}J$ . . . .	"
<b>C. Bromderivate</b> . . . .	"	Jodononylen $C_9H_{19}J$ . . . .	"
1. Bromderivate der $C_nH_{2n+2}$ . . . .	"	3. Jodderivate der $C_nH_{2n-2}$ . . . .	199
Derivate des Methans $CH_4$ . . . .	165	Derivate des Acetylens $C_2H_2$ . . . .	"
Derivate des Aethans $C_2H_6$ . . . .	166	Derivate der Allylene $C_3H_4$ . . . .	"
Derivate des Propans $C_3H_8$ . . . .	170	Derivat der Pentine $C_5H_8$ . . . .	200
Derivate der Butane $C_4H_{10}$ . . . .	174	Derivat der Hexine $C_6H_{10}$ . . . .	"
Derivate der Pentane $C_5H_{12}$ . . . .	176	4. Jodderivat der $C_nH_{2n-4}$ . . . .	"
Derivate der Hexane $C_6H_{14}$ . . . .	177	5. Jodderivat der $C_nH_{2n-6}$ . . . .	"
Derivate der Heptane $C_7H_{16}$ . . . .	179	<b>III. Nitroso- und Nitroderivate.</b>	
Derivate der Oktane $C_8H_{18}$ . . . .	"	<b>A. Nitrosoderivate</b> . . . .	"
Derivat der Nonane $C_9H_{20}$ . . . .	180	<b>B. Nitroderivate</b> . . . .	"
Derivate der Dekane $C_{10}H_{22}$ . . . .	"	1. Nitroderivate der $C_nH_{2n+2}$ . . . .	"
Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{24}$ . . . .	"	Derivate des Methans $CH_4$ . . . .	202
Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{26}$ . . . .	"	Derivate des Aethans $C_2H_6$ . . . .	205
Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{30}$ . . . .	"	Derivate des Propans $C_3H_8$ . . . .	208
Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$ . . . .	"	Derivate der Butane $C_4H_{10}$ . . . .	209
Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{34}$ . . . .	"	Derivate der Pentane $C_5H_{12}$ . . . .	210
Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{18}H_{38}$ . . . .	"	Derivate der Hexane $C_6H_{14}$ . . . .	211
2. Bromderivate der $C_nH_{2n}$ . . . .	181	Derivate der Heptane $C_7H_{16}$ . . . .	"
Derivate des Aethylens $C_2H_4$ . . . .	"	Derivate der Oktane $C_8H_{18}$ . . . .	"
Derivate des Propylens $C_3H_6$ . . . .	183	2. Nitroderivate der $C_nH_{2n}$ . . . .	"
Derivate der Butylene $C_4H_8$ . . . .	185	Derivate des Aethylens $C_2H_4$ . . . .	"
Derivate der Amylene $C_5H_{10}$ . . . .	"	Derivat des Propylens $C_3H_6$ . . . .	212
Derivate der Hexylene $C_6H_{12}$ . . . .	186	Derivate der Butylene $C_4H_8$ . . . .	"
Derivate der Heptylene $C_7H_{14}$ . . . .	"	Derivat der Amylene $C_5H_{10}$ . . . .	"
Derivate der Oktylene $C_8H_{16}$ . . . .	"	Derivat der Hexylene $C_6H_{12}$ . . . .	"
Derivat der Nonylene $C_9H_{18}$ . . . .	"	Derivate Oktylene $C_8H_{16}$ . . . .	"
Derivate der Dekylene $C_{10}H_{20}$ . . . .	"	Derivat der Nonylene $C_9H_{18}$ . . . .	"
Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{40}$ . . . .	187		
3. Bromderivate der $C_nH_{2n-2}$ . . . .	"		
Derivat des Acetylens $C_2H_2$ . . . .	"		

	Seite		Seite
<b>IV. Alkohole.</b>			
<b>A. Alkohole mit einem Atom Sauerstoff</b>	213		
1. Alkohole $C_nH_{2n+2}O$	219	Alkohole $C_9H_{20}O$	239
Methylalkohol $CH_4O$	"	Norm.-Nonylalkohol	"
Aethylalkohol $C_2H_6O$	221	Aethylhexylcarbinol	"
Alkohole $C_3H_8O$	228	Aethyldipropylcarbinol	"
Propylalkohol	"	Nonylalkohol	"
Isopropylalkohol	229	Alkohole $C_{10}H_{22}O$	"
Alkohole $C_4H_{10}O$	230	Norm.-Dekylalkohol	"
Norm.-Butylalkohol	"	Propylhexylcarbinol	"
Sek.-Butylalkohol	"	Isocaprinalkohol	"
Isobutylalkohol	231	Diisoamylalkohol	"
Trimethylcarbinol	"	Alkohole $C_{11}H_{24}O$	"
Alkohole $C_5H_{12}O$	232	Alkohole $C_{12}H_{26}O$	"
Norm.-Amylalkohol	"	Norm.-Dodekylalkohol	"
Methylpropylcarbinol	"	Alkohol $C_{12}H_{26}O$	240
Diäthylcarbinol	"	Diethylcarbinol $C_{13}H_{28}O$	"
Isoamylalkohol	"	Alkohole $C_{14}H_{30}O$	"
Methylisopropylcarbinol	233	Norm.-Tetradekylalkohol	"
Dimethyläthylcarbinol	"	Amylheptylälthylalkohol	"
Aktiver Amylalkohol	"	Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$	"
Tertiärbutylcarbinol	234	Oktadekylalkohol $C_{18}H_{38}O$	"
Alkohole $C_6H_{14}O$	"	Medicagol $C_{20}H_{42}O$	"
Hexylalkohol	"	Dilaurylalkohol $C_{22}H_{46}O$	"
Methylbutylcarbinol	"	Alkohol $C_{25}H_{52}O$ oder $C_{24}H_{50}O$	"
Aethylpropylcarbinol	"	Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$	241
Methyl- $\beta$ -Butylcarbinol	235	Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$	"
Methyldiäthylcarbinol	"	Dipalmitylcarbinol $C_{31}H_{64}O$	"
Pseudohexylalkohol	"	Tarchonylalkohol $C_{50}H_{102}O$	"
Isohexylalkohol	"	Substitutionsprodukte der Al-	
Methylisobutylcarbinol	"	kohole	"
Aethylisopropylcarbinol	"	Derivate des Aethylalkohols $C_2H_6O$	242
Dimethylpropylcarbinol	"	Derivate der Propylalkohole $C_3H_8O$	244
Methylpropyläthol	"	Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$	246
Methyläthylpropylalkohol	"	Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$	247
Dimethylisopropylcarbinol	236	Derivate der Hexylalkohole $C_6H_{14}O$	"
Pinakolinalkohol	"	Derivate der Heptylalkohole $C_7H_{16}O$	248
Alkohole $C_7H_{16}O$	236	Derivate der Oktylalkohole $C_8H_{18}O$	"
Norm.-Heptylalkohol	"	Derivat der Dekylalkohole $C_{10}H_{22}O$	"
Methylamylcarbinol	"	Derivat des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$	"
Dipropylcarbinol	"	2. Alkohole $C_nH_{2n}O$	249
Methyläthylpropylcarbinol	"	Vinylalkohol $C_3H_4O$	"
Isohexylcarbinol	"	Allylalkohol $C_3H_6O$	"
Methylisoamylcarbinol	237	Chlor-, Brom-, Jodallylalkohol	250
Methylisobutylcarbinol	"	Alkohole $C_4H_8O$	"
Triäthylcarbinol	"	Crotylalkohol	"
Dimethylisobutylcarbinol	"	Isopropenylcarbinol	251
Diisopropylcarbinol	"	Alkohole $C_6H_{10}O$	"
Methyläthylisopropylcarbinol	"	Methylallylcarbinol	"
Pentamethyläthol	"	Tiglylalkohol	"
Heptylalkohol aus $C_7H_{14}$	"	Methylisopropenylalkohol	"
Alkohol $C_8H_{18}O$	238	Aethylallylalkohol	"
Norm.-Oktylalkohol	"	Vinyläthylcarbinol	"
Methylhexylcarbinol	"	Valerylenhydrat	252
Methyldipropylcarbinol	"	Alkohole $C_8H_{16}O$	"
Aethylhexanol	"	Methyläthylallylalkohol	"
Diallylpropylcarbinol	"	Aethylenbutylalkohol	"
Diallylisopropylcarbinol	"	Methylcrotylcarbinol	"
Isodibutol	"	Diallylhydrat	"
Diisobutylhydrat	"	Dimethylallylcarbinol	"
Caprylenhydrat	239	Dimethylisoallylcarbinol	253
		Dimethylisopropenylcarbinol	"
		Methyltetramethylencarbinol	"
		Hexenylalkohol	"
		Allylchlorpropylalkohol	254



	Seite		Seite
Aethyltetramethylenearbinol $C_7H_{14}O$ . . . . .	254	$\delta$ -Hexylenglykol . . . . .	265
Alkohole $C_nH_{2n}O$ . . . . .	"	Methylisopropyläthylenglykol . . . . .	"
Methylallylpropylcarbinol . . . . .	"	Pinakon . . . . .	"
Diäthylallylcarbinol . . . . .	"	Methylchlorpentandiol . . . . .	"
Methylpentamethylenmethylcarbinol . . . . .	"	Divinylglykoltetrabromid . . . . .	"
Oktonaphtenol . . . . .	"	Alkohole $C_8H_{18}O_2$ . . . . .	"
Alkohole $C_9H_{18}O$ . . . . .	"	Diisopropylglykol . . . . .	"
Nonenylalkohol . . . . .	"	Dimethylpinakon . . . . .	266
Methylhexamethylen-Methylcarbinol . . . . .	255	Isopropylisobutyläthylenglykol	
Methyl-Dimethylpentamethylenearbinol . . . . .	"	$C_9H_{20}O_2$ . . . . .	"
Nononaphtylalkohol . . . . .	"	Alkohole $C_{10}H_{22}O_2$ . . . . .	"
Alkohole $C_{10}H_{20}O$ . . . . .	"	Diamylenglykol . . . . .	"
Allyldipropylcarbinol . . . . .	"	Dimethyldipropylglykol . . . . .	"
Allyldiisopropylcarbinol . . . . .	"	Tetramethylpinakon . . . . .	"
Alkohol $C_{10}H_{20}O$ . . . . .	"	Dekylenglykol . . . . .	"
Trideken-Methylol . . . . .	"	Alkohole $C_{12}H_{26}O_2$ . . . . .	"
Alkohol $C_{15}H_{30}O$ . . . . .	256	4, 5-Diäthylloktan-4, 5-diol . . . . .	"
Vitol $C_{17}H_{34}O$ . . . . .	"	3, 4, 5, 6-Tetramethyloktan-4, 5-diol . . . . .	"
Cerosin $C_{24}H_{48}O$ . . . . .	"	2, 2, 3, 4, 5, 5-Hexamethylhexan-3, 4-diol . . . . .	"
Alkohol $C_{36}H_{72}O$ . . . . .	"	Alkohole $C_{14}H_{30}O_2$ . . . . .	267
3. Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ . . . . .	"	Butyronpinakon . . . . .	"
Propargylalkohol $C_3H_4O$ . . . . .	"	Diisobutylpinakon . . . . .	"
Diallylcarbinol $C_7H_{12}O$ . . . . .	257	Cetenylglykol $C_{16}H_{34}O_2$ . . . . .	"
Methyldiallylcarbinol $C_8H_{14}O$ . . . . .	"	Glykol $C_{25}H_{52}O_2$ . . . . .	"
Alkohole $C_9H_{16}O$ . . . . .	"	Coccerylalkohol $C_{30}H_{62}O_2$ . . . . .	"
Aethyldiallylcarbinol . . . . .	"	2. Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ . . . . .	"
Methyltetrahydrobenzol-Methylcarbinol . . . . .	"	Alkohole $C_3H_8O_2$ . . . . .	"
Alkohole $C_{10}H_{18}O$ . . . . .	"	Acetylcarbinol . . . . .	"
Divalerylenhydrat . . . . .	"	Alkohole $C_4H_8O_2$ . . . . .	268
Diallylpropylcarbinol . . . . .	"	Butinglykol . . . . .	"
Diallylisopropylcarbinol . . . . .	"	Dimethylketol . . . . .	"
4. Alkohole $C_nH_{2n-4}O$ . . . . .	258	Alkohole $C_5H_{10}O_2$ . . . . .	"
Anthemol $C_{10}H_{16}O$ . . . . .	"	Acetylpropylalkohol . . . . .	"
Alkohol $C_{15}H_{26}O$ . . . . .	"	Methyläthylketol . . . . .	269
<b>B. Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	"	Alkohole $C_6H_{12}O_2$ . . . . .	"
1. Zweisäurige Alkohole (Glykole)		Acetylbutylalkohol . . . . .	"
$C_nH_{2n+2}O_2$ . . . . .	"	Methyldehydrohexan . . . . .	"
Aethylenglykol $C_2H_6O_2$ . . . . .	259	Diacetonalkohol . . . . .	"
Propylenglykole $C_3H_8O_2$ . . . . .	261	Acetylisobutylalkohol . . . . .	"
Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$ . . . . .	262	Hexinglykol . . . . .	"
1, 2-Butandiol . . . . .	"	Chinit . . . . .	270
$\beta$ -Butylenglykol . . . . .	"	Heptinglykol $C_7H_{14}O_2$ . . . . .	"
Tetramethylenglykol . . . . .	"	Alkohole $C_8H_{16}O_2$ . . . . .	"
s-Dimethyläthylenglykol . . . . .	"	Butyrolin . . . . .	"
Butylenglykol . . . . .	"	Conylenglykol . . . . .	"
Alkohole $C_5H_{12}O_2$ . . . . .	263	Oxoktenol . . . . .	"
$\gamma$ -Pentylenglykol . . . . .	"	Dimethylheptamethyleniol $C_9H_{18}O_2$ . . . . .	"
Pentamethylenglykol . . . . .	"	Isovaleroin $C_{10}H_{20}O_2$ . . . . .	271
Methyläthyläthylenglykol . . . . .	"	3. Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	"
Dimethyltrimethylenglykol . . . . .	"	Alkohole $C_6H_{10}O_2$ . . . . .	"
Isopropyläthylenglykol . . . . .	"	Akropinakon . . . . .	271
Trimethyläthylenglykol . . . . .	"	Divinylglykol . . . . .	"
Diamylenglykol . . . . .	264	Camphenglykol $C_{10}H_{18}O_2$ . . . . .	"
Methyläthyläthylenglykol . . . . .	"	Methylbutallylpinakon $C_{12}H_{22}O_2$ . . . . .	"
Valerylendihydrat . . . . .	"	Diäthyl-Ditetramethylenglykol $C_{14}H_{26}O_2$ . . . . .	"
Pentaerythritdijodhydrin . . . . .	"	Vitylglykol $C_{23}H_{44}O_2$ . . . . .	"
Alkohole $C_6H_{14}O_2$ . . . . .	"	4. Alkohol $C_nH_{2n-4}O_2$ . . . . .	"
Methylpropyläthylenglykol . . . . .	"	Isobenzoglykol $C_6H_8O_2$ . . . . .	"
2, 3-Hexandiol . . . . .	"	5. Alkohole $C_nH_{2n-6}O_2$ . . . . .	272
Diallyldihydrat . . . . .	"	Pinakon $C_{16}H_{26}O_2$ . . . . .	"
		Pinakon $C_{18}H_{30}O_2$ . . . . .	"

	Seite
<b>C. Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	272
1. Dreiatomige Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ . . . . .	"
Glycerin $C_3H_8O_3$ . . . . .	277
Alkohole $C_4H_{10}O_3$ . . . . .	278
Butenylglycerin . . . . .	"
Erythritchlorhydrin . . . . .	"
Alkohole $C_5H_{12}O_3$ . . . . .	"
Pentenylglycerin . . . . .	"
3-Methylbutan-2, 3, 4-triol . . . . .	"
1, 2-Butandiol-2-Methylol . . . . .	"
Amyl glycerin . . . . .	"
Alkohole $C_6H_{14}O_3$ . . . . .	"
Hexyl glycerin . . . . .	"
Isohexylglycerin . . . . .	"
Hexenylglycerin . . . . .	279
Dichlorheptylglycerin $C_7H_{14}Cl_2O_3$ . . . . .	"
Oktylglycerine $C_8H_{18}O_3$ . . . . .	"
4-Aethylhexan-1, 2, 4-triol . . . . .	"
4-Methylheptan-1, 2, 4-triol . . . . .	"
2. Alkohole $C_nH_{2n}O_3$ . . . . .	"
6-Heptadien-1, 2, 4-triol $C_7H_{14}O_3$ . . . . .	"
Dialdanalkohol $C_8H_{16}O_3$ . . . . .	"
<b>D. Alkohole mit vier Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	"
1. Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$ . . . . .	"
Erythrit $C_4H_{10}O_4$ . . . . .	"
Pentaerythrit $C_5H_{12}O_4$ . . . . .	281
Hexinalkohole $C_6H_{14}O_4$ . . . . .	"
Hexylerythrit . . . . .	"
Alkohole $C_8H_{18}O_4$ . . . . .	"
Oktylerythrit . . . . .	"
Alkohol $C_8H_{18}O_4$ . . . . .	"
2. Alkohole $C_nH_{2n}O_4$ bis $C_nH_{2n-8}O_4$ . . . . .	"
Hexonalalkohol $C_6H_{12}O_4$ . . . . .	"
3, 4-Dimethyl-2, 5-Hexanon-3, 4-diol $C_6H_{14}O_4$ . . . . .	282
Limonetrit $C_{14}H_{20}O_4$ . . . . .	"
<b>E. Alkohole mit fünf Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	"
Alkohole $C_6H_{12}O_5$ . . . . .	"
Rhamnit $C_6H_{14}O_5$ . . . . .	"
Quercit $C_6H_{12}O_5$ . . . . .	"
Heptan-1, 2, 4, 6, 7-pentol $C_7H_{16}O_5$ . . . . .	283
<b>F. Alkohole mit sechs Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	"
Sechsatomige Alkohole $C_6H_{14}O_6$ . . . . .	"
Mannit . . . . .	284
Dulcit . . . . .	288
Indulcit (Rhamnose) . . . . .	289
Sorbit . . . . .	290
Rhamnohexit $C_7H_{16}O_6$ . . . . .	291
<b>G. Alkohol mit sieben Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	"
Mannoheptit (Perseit) $C_7H_{16}O_7$ . . . . .	"
<b>H. Alkohol mit acht Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	291
d-Mannoktit $C_8H_{18}O_8$ . . . . .	"

## V. Einfache u. gemischte Aether.

<b>A. Derivate der Alkohole mit einem Atom Sauerstoff</b> . . . . .	292
1. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ . . . . .	"
Methyläther $C_2H_6O$ . . . . .	"
Derivate des Aethylalkohols $C_2H_5O$ . . . . .	293
Derivate der Propylalkohole $C_3H_7O$ . . . . .	297
Derivate der Butylalkohole $C_4H_9O$ . . . . .	298
Derivate der Amylalkohole $C_5H_{11}O$ . . . . .	299
Derivate der Hexylalkohole $C_6H_{13}O$ . . . . .	"
Derivate der Heptylalkohole $C_7H_{15}O$ . . . . .	300
Derivate der Oktylalkohole $C_8H_{17}O$ . . . . .	"
Derivate des Cetylalkohols $C_{16}H_{33}O$ . . . . .	"
2. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O$ . . . . .	301
Derivate des Vinylalkohols $C_2H_3O$ . . . . .	"
Derivate des Allylalkohols $C_3H_5O$ . . . . .	"
Derivate der Alkohole $C_4H_7O$ . . . . .	302
Derivate der Alkohole $C_5H_9O$ . . . . .	303
Derivate der Alkohole $C_6H_{11}O$ . . . . .	"
Derivat der Alkohole $C_9H_{19}O$ . . . . .	"
Nononaphtenloxyd $C_{18}H_{34}O$ . . . . .	"
3. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ . . . . .	"
Derivate des Propargylalkohols $C_3H_3O$ . . . . .	"
Derivat des Pentinylalkohols $C_5H_7O$ . . . . .	304
Derivate des Diallylcarbinols $C_7H_{11}O$ . . . . .	"
4. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n-4}O$ . . . . .	"
Aether $C_7H_{11}O$ . . . . .	"
<b>B. Derivate der Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff</b> . . . . .	"
1. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ . . . . .	"
Derivate des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$ . . . . .	305
Derivate der Propylenglykole $C_3H_8O_2$ . . . . .	306
Derivate der Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$ . . . . .	308
Derivate der Amylenglykole $C_5H_{12}O_2$ . . . . .	309
Derivate der Hexylenglykole $C_6H_{14}O_2$ . . . . .	"
Derivat der Oktylenglykole $C_8H_{18}O_2$ . . . . .	310
Derivate der Dekylenglykole $C_{10}H_{22}O_2$ . . . . .	"
Derivat des Cetenglykols $C_{16}H_{34}O_2$ . . . . .	"
2. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ . . . . .	"
Acetylcarbinoläther (Acetoläthyläther) $C_5H_{10}O_2$ . . . . .	"
Allylenoxyd $C_3H_4O_2$ . . . . .	"
Aethoxymethylacetone $C_6H_{12}O_2$ . . . . .	311
Aethoxyläthylacetone $C_7H_{14}O_2$ . . . . .	"
Methyldehydrohexan $C_6H_{10}O_2$ . . . . .	"
3. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	"
<b>C. Derivate der Alkohole <math>C_nH_{2n+2}O_3</math></b> . . . . .	"
Derivate des Methenylalkohols $CH_3O_3$ . . . . .	"
Derivate des Aethenylalkohols $C_2H_5O_3$ . . . . .	312
Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$ . . . . .	"
Methylbutallylcarbinoloxyl $C_6H_{12}O_3$ . . . . .	315
Aether $C_7H_{14}O_3$ . . . . .	"
<b>D. Derivat der Alkohole <math>C_nH_{2n}O_3</math></b> . . . . .	"
Derivat des Alkohols $C_3H_7O_3$ . . . . .	"
<b>E. Derivate der Alkohole <math>C_nH_{2n+2}O_4</math></b> . . . . .	"
Derivate des Alkohols $CH_4O_4$ . . . . .	"
Derivat des Aethinalkohols $C_2H_5O_4$ . . . . .	316
Derivat des Erythrits $C_4H_{10}O_4$ . . . . .	"
Aether des Hexinalkohols $C_6H_{14}O_4$ . . . . .	"

Oxeton $C_7H_{12}O_2$ . . . . .	Seite 316
Diisobutenyloxyd $C_8H_{18}O_2$ . . . . .	317

<b>F. Derivat der Alkohole</b> $C_nH_{2n+2}O_5$ . . . . .	"
Derivat des Alkohols $C_7H_{16}O_5$ . . . . .	"

<b>G. Derivate der Alkohole</b> $C_nH_{2n+2}O_6$ . . . . .	"
--	---

## VI. Ester.

<b>A. Ester der einbasischen Säuren</b> . . . . .	321
1. Unterchlorigsäureester . . . . .	"
2. Ueberchlorsäureester . . . . .	"
3. Ester der salpetrigen Säure (Nitrite) $C_nH_{2n+1}O.NO$ . . . . .	"
a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ . . . . .	"
Methylester $NO_2.CH_3$ . . . . .	"
Aethylester $NO_2.C_2H_5$ . . . . .	"
Propylester $NO_2.C_3H_7$ . . . . .	322
Butylester $NO_2.C_4H_9$ . . . . .	"
Pentylester $NO_2.C_5H_{11}$ . . . . .	"
Normalheptylester $C_7H_{15}.NO_2$ . . . . .	"
Oktylester $NO_2.C_8H_{17}$ . . . . .	"
b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ . . . . .	323
Allylnitrit $NO_2.C_3H_5$ . . . . .	"
c. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ . . . . .	"
Aethylnitrit $C_2H_5.N_2O_4$ . . . . .	"
Propylnitrit $C_3H_7.N_2O_4$ . . . . .	"
Isobutylnitrit $C_4H_9.(NO_2)_2$ . . . . .	"
Amylennitrit $C_5H_{11}.(NO_2)_2$ . . . . .	"
d. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ . . . . .	"
e. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$ . . . . .	"
Diallyltetranitrit $C_6H_{10}.(NO_2)_4$ . . . . .	"
4. Nitrosylverbindung . . . . .	"
Diazoäthoxan $C_4H_{10}N_2O_2$ . . . . .	"
5. Salpetersäureester (Nitrate) . . . . .	324
a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ . . . . .	"
Methylester $CH_3.NO_3$ . . . . .	"
Aethylester (Salpetersäure) $NO_3.C_2H_5$ . . . . .	"
Propylester $NO_3.C_3H_7$ . . . . .	"
Ester $NO_3.C_4H_9$ . . . . .	325
Isoamylester $NO_3.C_5H_{11}$ . . . . .	"
Cetylester $NO_3.C_{16}H_{33}$ . . . . .	"
b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ . . . . .	"
Allylnitrat $NO_3.C_3H_5$ . . . . .	"
c. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ . . . . .	"
Ester des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$ . . . . .	"
Ester des Propylenglykols $C_3H_8O_2$ . . . . .	326
Ester der Butylenglykole $C_4H_{10}O_2$ . . . . .	"
d. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ . . . . .	"
Derivate des Glycerins . . . . .	"
e. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$ . . . . .	327
Derivate des Erythrits $C_4H_{10}O_4$ . . . . .	"
Derivate der Alkohole $C_6H_{14}O_4$ . . . . .	"
f. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_5$ . . . . .	"
Xylitpentanitrat $C_5H_7.N_5O_{15}$ . . . . .	"
g. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_5$ . . . . .	"
Quercitpentanitrat $C_6H_7.N_5O_{15}$ . . . . .	"
h. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$ . . . . .	"
Ester des Mannits $C_6H_{14}O_6$ . . . . .	"
Ester des Dulcits $C_6H_{14}O_6$ . . . . .	328
Ester des Isodulcits $C_6H_{14}O_6$ . . . . .	"
Perseitheptanitrat $C_7H_9.N_7O_{21}$ . . . . .	"

<b>B. Ester mehrbasischer Säuren</b> . . . . .	328
1. Ester der unterschweifligen Säure . . . . .	"
Methylunterschweiflige Säure $CH_4S_2O_3$ . . . . .	329
Aethylunterschweiflige Säure $C_2H_6S_2O_3$ . . . . .	"
Propylunterschweiflige Säure . . . . .	"
Isobutylunterschweiflige Säure . . . . .	"
Isoamylunterschweiflige Säure . . . . .	"
2. Ester der schwefligen Säure (Sulfite) . . . . .	"
Ester des Methylalkohols $CH_4O$ . . . . .	"
Ester des Aethylalkohols $C_2H_6O$ . . . . .	"
Ester des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$ . . . . .	330
3. Schwefelsäureester (Sulfate) . . . . .	"
a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ . . . . .	"
Derivate des Methylalkohols $CH_4O$ . . . . .	"
Derivate des Aethylalkohols $C_2H_6O$ . . . . .	331
Derivate der Propylalkohole $C_3H_8O$ . . . . .	333
Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$ . . . . .	"
Derivate der Alkohole $C_5H_{12}O$ . . . . .	"
Oktylschwefelsäuren $C_8H_{18}SO_4$ . . . . .	"
Cetylschwefelsäure $C_{16}H_{34}SO_4$ . . . . .	"
b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ . . . . .	334
Allylschwefelsäure $C_3H_6SO_4$ . . . . .	"
Hexenylschwefelsäure $C_6H_{11}.O.SO_2.OH$ . . . . .	"
c. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ . . . . .	"
Derivate des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$ . . . . .	"
Derivate der Propylenglykole $C_3H_8O_2$ . . . . .	"
d. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ . . . . .	"
Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$ . . . . .	"
Hexenyltrischwefelsäure $C_6H_{13}.S_3O_{12}$ . . . . .	335
e. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$ . . . . .	"
Derivate des Erythrits $C_4H_{10}O_4$ . . . . .	"
f. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_5$ . . . . .	"
Quercit Schwefelsäure . . . . .	"
g. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$ . . . . .	"
Derivate des Mannits $C_6H_{14}O_6$ . . . . .	"
Derivate des Dulcits $C_6H_{14}O_6$ . . . . .	336
4. Selenigsäureester $SeO(OR)_2$ . . . . .	"
Aethoxylselenylchlorid $C_2H_5ClSeO_2$ . . . . .	"
5. Selensäureester . . . . .	"
Aethylselensäure $C_2H_5SeO_4$ . . . . .	"
6. Phosphorigsäureester (Phos- phite) . . . . .	"
a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ . . . . .	"
Derivate des Methylalkohols $CH_4O$ . . . . .	337
Derivate des Aethylalkohols $C_2H_6O$ . . . . .	"
Tripropylphosphit $C_3H_7PO_3$ . . . . .	338
Isobutylphosphorigsäurechlorid $(CH_3)_2$ $CH.CH_2.OP.Cl_2$ . . . . .	"
Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$ . . . . .	"
b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ . . . . .	"
Tetraioddiallylphosphit $C_6H_7J_4PO_3$ . . . . .	"
7. Ester der Unterphosphorsäure . . . . .	339
Derivate des Methylalkohols $CH_4O$ . . . . .	"
Derivate des Aethylalkohols $C_2H_6O$ . . . . .	"
Derivate des Propylalkohols $C_3H_8O$ . . . . .	"
Derivate des Isobutylalkohols $C_4H_{10}O$ . . . . .	"
Tetraisoamylester $C_{20}H_{44}P_2O_6$ . . . . .	"
8. Phosphorsäureester (Phosphate) . . . . .	"
a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ . . . . .	"



	Seite		Seite
Derivate des Methylalkohols $\text{CH}_4\text{O}$ . . . . .	339	Thioäthylenglykole . . . . .	351
Derivate des Äthylalkohols $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . . . . .	340	Thioglykole $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_2$ . . . . .	353
Derivate des Propylalkohols $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ . . . . .	341	4. Derivate der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ . . . . .	„
Derivate des Isoamylalkohols $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ . . . . .	342	Thioäthylacetone $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SO}$ . . . . .	„
b. Ester der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_3$ . . . . .	„	5. Derivat der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_3$ . . . . .	„
Derivate des Glycerins $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ . . . . .	„	Thioglycerine . . . . .	„
9. Arsenigsäureester (Arsenite) . . . . .	343	<b>B. Sulfide</b> . . . . .	354
Trimethylester $\text{C}_3\text{H}_9\text{AsO}_3$ . . . . .	„	1. Sulfide $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}$ . . . . .	„
Triäthylester $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{AsO}_3$ . . . . .	„	Methylsulfid $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$ . . . . .	„
Triisomylester $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{AsO}_3$ . . . . .	„	Äthylsulfid $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$ . . . . .	357
Glycerinester $\text{C}_3\text{H}_5\text{AsO}_3$ . . . . .	„	Propylsulfide $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$ . . . . .	360
10. Arsensäureester (Arseniate) . . . . .	344	Butylsulfide $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}$ . . . . .	361
Trimethylester $\text{C}_3\text{H}_9\text{AsO}_4$ . . . . .	„	Isoamylsulfid $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}$ . . . . .	362
Triäthylester $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AsO}_4$ . . . . .	„	Hexylsulfid $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}$ . . . . .	363
Triisomylester $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{AsO}_4$ . . . . .	„	Normalheptylsulfid $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{S}$ . . . . .	„
11. Borsäureester (Borate) . . . . .	„	Oktylsulfid $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{S}$ . . . . .	„
a. Ester der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ . . . . .	„	Cetylsulfid $\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{S}$ . . . . .	„
Derivate des Methylalkohols $\text{CH}_4\text{O}$ . . . . .	„	2. Sulfide $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{S}$ . . . . .	„
Derivate des Äthylalkohols $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . . . . .	„	Methylensulfid $(\text{CH}_2\text{S})_3$ . . . . .	„
Derivate der Propylalkohole $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ . . . . .	„	Äthylensulfid $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ . . . . .	„
Derivat der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{10}\text{O}$ . . . . .	345	Propylensulfide $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$ . . . . .	365
Derivate des Isoamylalkohols $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ . . . . .	„	Amylensulfid $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$ . . . . .	„
Tri- (sek.) Oktylborat $\text{BO}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ . . . . .	„	3. Sulfide $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{S}$ . . . . .	366
Monocetylborat $\text{BO}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{33})$ . . . . .	„	Vinylsulfid $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ . . . . .	„
b. Derivat der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ . . . . .	„	Allylsulfid $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$ . . . . .	„
Triallylborat $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{BO}_3$ . . . . .	„	Hexenylsulfid $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{S}$ . . . . .	367
c. Derivat der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$ . . . . .	„	5. Disulfide $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}_2$ . . . . .	„
Triäthylenmonoborat $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{B}_2\text{O}_3$ . . . . .	„	6. Trisulfide $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}_3$ . . . . .	„
d. Derivat der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_3$ . . . . .	„	Sulfide $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{S}_3$ , $\text{C}_3\text{Br}_6\text{S}_3$ . . . . .	„
Borsäureglycerinester $\text{C}_3\text{H}_7\text{BO}_3$ . . . . .	„	Orthothioameisensäuretriäthyläther	
e. Derivat der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_6$ . . . . .	„	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{S}_3$ . . . . .	„
Mannitborsäure $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{B}_2\text{O}_3$ . . . . .	„	<b>C. Sulfinsäuren</b> . . . . .	„
12. Kieselsäureester (Silikate) . . . . .	„	1. Sulfinsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{SO}_2$ . . . . .	„
Derivate des Methylalkohols $\text{CH}_4\text{O}$ . . . . .	346	Methansulfinsäure $\text{CH}_3\text{SO}_2$ . . . . .	368
Derivate des Äthylalkohols $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . . . . .	„	Äthansulfinsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2$ . . . . .	„
Tetrapropylsilikat $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{SiO}_4$ . . . . .	„	Isobutansulfinsäure $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_2$ . . . . .	„
Tetraisobutylsilikat $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{SiO}_4$ . . . . .	„	Isopentansulfinsäure $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{SO}_2$ . . . . .	„
Derivate des Isoamylalkohols $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ . . . . .	347	2. Disulfinsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}_2\text{O}_4$ . . . . .	„
13. Titansäureester . . . . .	„	$\alpha\beta$ -Äthandisulfinsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_4$ . . . . .	„
14. Wolframsäureester . . . . .	„	Pentan-3,3-Disulfinsäure $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4$ . . . . .	369
<b>VII. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.</b>		<b>D. Sulfonsäuren</b> . . . . .	„
<b>A. Mercaptane (Thioalkohole, Thiole)</b> . . . . .	„	1. Sulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{SO}_3$ . . . . .	„
1. Derivate der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ . . . . .	348	Methansulfonsäure $\text{CH}_3\text{SO}_3$ . . . . .	„
Methanthiol $\text{CH}_3\text{S}$ . . . . .	„	Äthansulfonsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3$ . . . . .	371
Äthylmercaptan $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . . . . .	„	Propansulfonsäuren $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3$ . . . . .	372
Propanthiol $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$ . . . . .	349	Butansulfonsäuren $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3$ . . . . .	373
Butanthiol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$ . . . . .	350	Isoamylsulfonsäure $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_3$ . . . . .	„
Isoamylmercaptan $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}$ . . . . .	„	Hexansulfonsäure $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3$ . . . . .	„
Hexylmercaptane $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}$ . . . . .	„	Normalheptansulfonsäure $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{SO}_3$ . . . . .	„
Heptylmercaptan $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}$ . . . . .	„	2. Thiosulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}_2\text{O}_2$ . . . . .	„
Cetylmercaptan $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$ . . . . .	„	Methanthiosulfonsäuremethylester	
Myrcylmercaptan $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{S}$ . . . . .	„	$(\text{CH}_3\text{SO})_2$ . . . . .	374
2. Derivat der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ . . . . .	„	Äthanthiosulfonsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SH}$ . . . . .	„
Allylmercaptan $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$ . . . . .	„	3. Sulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{SO}_3$ . . . . .	„
3. Derivate der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$		Allylsulfonsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{SO}_3$ . . . . .	„
(Thioglykole, Dithiole) . . . . .	„	Sulfocetensäure $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{SO}_8$ . . . . .	„
Dithiomethylenglykol $\text{CH}_4\text{S}_2$ . . . . .	351	4. Sulfonsäure $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{SO}_3$ . . . . .	„
		Allylsulfonsäure $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_3$ . . . . .	„

	Seite
5. Disulfonsäuren $C_nH_{2n+2}S_2O_6$ . . .	374
Methandisulfonsäure $CH_4S_2O_6$ . . .	„
Aethandisulfonsäuren $C_2H_6S_2O_6$ . . .	375
Propandisulfonsäuren $C_3H_8S_2O_6$ . . .	376
Säuren $C_4H_{10}S_2O_6$ . . .	„
6. Trisulfonsäuren $C_nH_{2n+2}S_3O_9$ . . .	377
Methantrisulfonsäure $CH_4S_3O_9$ . . .	„
1,1,2-Aethantrisulfonsäure $C_2H_6S_3O_9$ . . .	„
1,2,3-Propantrisulfonsäure $C_3H_8S_3O_9$ . . .	„
7. Sulfonsäuren der Alkohole . . .	„
Oxymethansulfonsäure $CH_3SO_3H$ . . .	„
Isäthionsäure $C_2H_5SO_3H$ . . .	378
Derivate des Propylalkohols . . .	381
Butanol-3-Sulfonsäure $C_4H_9SO_3H$ . . .	„
Isoamylisäthionsäure $C_5H_{11}SO_3H$ . . .	„
Derivate des Methylpropyläthols $C_6H_{14}O$ . . .	„
8. Sulfonsäuren der mehratomigen Alkohole . . .	„
Dioxybutandisulfonsäure $C_4H_{10}S_2O_8$ . . .	„
Pyroglycerintrisulfonsäure $C_6H_{12}S_3O_{10}$ . . .	382

## VIII. Selen- und Tellurderivate.

A. Selenide und Telluride . . .	„
Methylselenid $C_2H_5Se$ . . .	„
Selenmerkaptan $C_2H_5Se$ . . .	„
Methyltellurid $C_2H_5Te$ . . .	383
Aethyltellurid $C_4H_{10}Te$ . . .	„
Isoamyltellurid $C_{10}H_{22}Te$ . . .	„
B. Derivate der selenigen Säure und der Selensäure . . .	384
1. Derivate der selenigen Säure . . .	„
Methanselinsäure $CH_3SeO_2$ . . .	„
Aethanselinsäure $C_2H_5SeO_2$ . . .	„
2. Derivate der Selensäure . . .	„
Methandiselensäure $CH_3Se_2O_6$ . . .	„
Aethandiselensäure $C_2H_5Se_2O_6$ . . .	„

## IX. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

A. Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (Fettsäuren) . . .	„
1. Ameisensäure $CH_2O_2$ . . .	392
Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ . . .	395
Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ . . .	397
Ester der mehratomigen Alkohole . . .	„
2. Essigsäure $C_2H_4O_2$ . . .	398
Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ . . .	407
Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ . . .	411
Ester der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ . . .	412
Ester der Alkohole $C_nH_{2n-4}O$ . . .	413
Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ . . .	„
Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ . . .	414
Ester der Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$ . . .	415
Ester der Alkohole $C_nH_{2n-4}O_2$ . . .	„
Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ . . .	„
Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_3$ . . .	416
Ester der vieratomigen Alkohole . . .	„
Ester der fünfatomen Alkohole . . .	„
Ester der sechsatomen Alkohole . . .	417
3. Propionsäure $C_3H_6O_2$ . . .	418

4. Säuren $C_4H_8O_2$ . . .	421
Buttersäure . . .	„
Isobuttersäure . . .	424
5. Säuren $C_5H_{10}O_2$ . . .	426
Valeriansäure . . .	„
Isovaleriansäure . . .	„
Methyläthyllessigsäure . . .	429
Trimethyllessigsäure . . .	430
6. Säuren $C_6H_{12}O_2$ . . .	431
Capronsäure . . .	„
Isobutyllessigsäure . . .	432
Dimethyläthyllessigsäure . . .	433
Diäthyllessigsäure . . .	„
Methylpropyllessigsäure . . .	„
Methylisopropyllessigsäure . . .	434
Methyläthylpropionsäure . . .	„
7. Säuren $C_7H_{14}O_2$ . . .	„
Oenanthsäure . . .	„
Methylbutyllessigsäure . . .	435
Isoheptylessigsäure . . .	„
Isoöenanthsäure . . .	436
Isoamyllessigsäure . . .	„
Methyläthyllessigsäure . . .	„
Aethylpropyllessigsäure . . .	„
Methylisopropylpropionsäure . . .	437
Amethensäure . . .	„
8. Säuren $C_8H_{16}O_2$ . . .	„
Caprylsäure . . .	„
Aethylbutyllessigsäure . . .	„
Dipropyllessigsäure . . .	438
Isodibutylsäure . . .	„
Pentamethylpropionsäure . . .	„
Isooktensäure . . .	„
9. Säuren $C_9H_{18}O_2$ . . .	„
Pelargonsäure . . .	„
Isononylsäure . . .	439
Heptylessigsäure . . .	„
10. Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ . . .	„
11. Säuren $C_{11}H_{22}O_2$ . . .	„
Undekylsäure . . .	„
Methyläthylpropionsäure . . .	„
Umbellulensäure . . .	440
12. Säuren $C_{12}H_{24}O_2$ . . .	„
Laurinsäure . . .	„
Hordeinsäure . . .	441
Säure aus Cacao butter . . .	„
13. Tridekylsäure $C_{13}H_{26}O_2$ . . .	„
14. Säuren $C_{14}H_{28}O_2$ . . .	„
Myristinsäure . . .	„
Diönanthensäure . . .	„
15. Säuren $C_{15}H_{30}O_2$ . . .	442
Isocetinsäure . . .	„
Quindecylsäure . . .	„
Lactarsäure . . .	„
16. Säuren $C_{16}H_{32}O_2$ . . .	„
Palmitinsäure . . .	„
Diheptylessigsäure . . .	444
17. Säuren $C_{17}H_{34}O_2$ . . .	„
Margarinsäure . . .	„
Daturinsäure . . .	„

	Seite
18. Säuren $C_{18}H_{36}O_2$ . . . . .	444
Stearinsäure . . . . .	"
Neurostearinsäure . . . . .	447
Dioktylessigsäure . . . . .	"
19. Nondekylsäure $C_{19}H_{38}O_2$ . . . . .	"
20. Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ . . . . .	"
21. Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ . . . . .	"
22. Säuren $C_{24}H_{48}O_2$ . . . . .	448
Gingkosäure . . . . .	"
Paraffinsäure . . . . .	"
Lignocerinsäure . . . . .	"
Carnaubasäure . . . . .	"
23. Hyänasäure $C_{25}H_{50}O_2$ . . . . .	"
24. Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ . . . . .	"
25. Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ . . . . .	449
26. Dicoctylsäure $C_{34}H_{68}O_2$ . . . . .	450
Fruchtäther . . . . .	"
Fette und fette Öle . . . . .	"
Wacharten . . . . .	456
<b>Derivate der Fettsäuren</b> . . . . .	457
1. Säurefluoride $C_nH_{2n-1}O.Fl$ . . . . .	"
2. Säurechloride $C_nH_{2n-1}O.Cl$ . . . . .	458
Acetylchlorid $C_2H_3O.Cl$ . . . . .	459
Propionylchlorid $C_3H_5O.Cl$ . . . . .	"
Buttersäurechlorid $C_4H_7O.Cl$ . . . . .	"
Valeriansäurechlorid $C_5H_9O.Cl$ . . . . .	"
Capronsäurechlorid $C_6H_{11}O.Cl$ . . . . .	"
Oenanthylchlorid $C_7H_{13}O.Cl$ . . . . .	460
Caprylsäurechlorid $C_8H_{15}O.Cl$ . . . . .	"
Pelargonsäurechlorid $C_9H_{17}O.Cl$ . . . . .	"
Caprinsäurechlorid $C_{10}H_{19}O.Cl$ . . . . .	"
Laurylchlorid $C_{12}H_{23}O.Cl$ . . . . .	"
Myristylchlorid $C_{14}H_{27}O.Cl$ . . . . .	"
Palmitinsäurechlorid $C_{16}H_{31}O.Cl$ . . . . .	"
Stearylchlorid $C_{18}H_{35}O.Cl$ . . . . .	"
Arachinsäurechlorid $C_{20}H_{39}O.Cl$ . . . . .	"
Lignocerinsäurechlorid $C_{24}H_{47}O.Cl$ . . . . .	"
3. Säurebromide $C_nH_{2n-1}O.Br$ . . . . .	"
Acetylbromid $C_2H_3O.Br$ . . . . .	"
Propionsäurebromid $C_3H_5O.Br$ . . . . .	"
Butyrylbromide $C_4H_7O.Br$ . . . . .	"
Isovaleryl bromid $C_5H_9O.Br$ . . . . .	"
4. Säurejodide $C_nH_{2n-1}O.J$ . . . . .	"
Acetyljodid $C_2H_3O.J$ . . . . .	461
Propionsäurejodid $C_3H_5O.J$ . . . . .	"
Normalbutyryljodid $C_4H_7O.J$ . . . . .	"
Isovaleryljodid $(CH_3)_2CH.CH_2.COJ$ . . . . .	"
5. Säureanhydride $(C_nH_{2n-1}O)_2O$ . . . . .	"
Ameisensäureanhydrid $(CHO)_2O$ . . . . .	462
Essigsäureanhydrid $C_4H_6O_3$ . . . . .	463
Propionsäureanhydrid $C_6H_{10}O_3$ . . . . .	463
Buttersäureanhydrid $C_8H_{14}O_3$ . . . . .	"
Valeriansäureanhydride $C_{10}H_{18}O_3$ . . . . .	"
Anhydride $C_{12}H_{22}O_3$ . . . . .	"
Oenanthsäureanhydrid $C_{14}H_{26}O_3$ . . . . .	464
Caprylsäureanhydrid $C_{16}H_{30}O_3$ . . . . .	"
Pelargonsäureanhydrid $C_{18}H_{34}O_3$ . . . . .	"
Palmitinsäureanhydrid $C_{32}H_{62}O_3$ . . . . .	"
Gemischte Arachinsäureanhydride . . . . .	"

	Seite
<b>6. Superoxyde der Säuren</b>	
$(C_nH_{2n-1}O)_2O_2$ . . . . .	464
Acetylsuperoxyd $C_2H_3O_4$ . . . . .	"
Butyrylsuperoxyd $C_4H_7O_4$ . . . . .	"
Isovalerylsuperoxyd $C_{10}H_{18}O_4$ . . . . .	"
<b>7. Substitutionsprodukte der</b>	
Säuren $C_nH_{2n}O_2$ . . . . .	"
a. Chlorderivate . . . . .	"
Chlorameisensäure $CHClO_2$ . . . . .	465
Chloressigsäuren . . . . .	467
Chlorpropionsäuren . . . . .	472
Chlorbuttersäuren . . . . .	474
Chlorvaleriansäuren . . . . .	476
Chlorcapronsäuren . . . . .	"
Pentachlorheptylsäure $C_7H_9Cl_5O_2$ . . . . .	"
Derivate der Säuren $C_{18}H_{36}O_2$ . . . . .	"
Säuren $C_{22}H_{42}Cl_2O_2$ . . . . .	"
Chlorcerotinsäure . . . . .	477
b. Bromderivate . . . . .	"
Bromessigsäure . . . . .	"
Brompropionsäuren . . . . .	479
Brombuttersäuren . . . . .	483
Bromvaleriansäuren . . . . .	484
Bromcapronsäuren . . . . .	486
Bromönanssäuren . . . . .	487
Säuren $C_8H_{15}BrO_2$ . . . . .	"
Bromnonylsäure . . . . .	"
Bromcaprinsäuren . . . . .	"
Bromundekylsäuren . . . . .	488
$\alpha$ -Bromlaurinsäure . . . . .	"
Brommyristinsäuren . . . . .	"
Brompalmitinsäuren . . . . .	"
Bromstearinsäuren . . . . .	"
Brombehensäuren . . . . .	489
Bromcerotinsäure . . . . .	"
c. Jodderivate . . . . .	"
Jodessigsäuren . . . . .	"
Jodpropionsäuren . . . . .	490
Jodbuttersäuren . . . . .	491
Jodvaleriansäuren . . . . .	"
Jodnormalcapronsäure . . . . .	"
Jodundekylsäure . . . . .	"
Jodstearinsäuren . . . . .	"
Jodbehensäure . . . . .	492
d. Nitrosoderivate (Isonitrosoderivate,	
Oximidosäuren) . . . . .	"
Nitrosoessigsäure (Oximidoessigsäure)	
$C_2H_3NO_3$ . . . . .	"
Nitrosopropionsäuren $C_3H_5NO_3$ . . . . .	493
Nitrosobuttersäuren $C_4H_7NO_3$ . . . . .	494
Nitrosovaleriansäuren . . . . .	496
Säuren $C_8H_{11}NO_3$ . . . . .	"
Nitrosotriäthylelessigsäure $C_8H_{15}NO_3$ . . . . .	497
e. Nitroderivate . . . . .	"
Nitroessigsäure $C_2H_3NO_4$ . . . . .	497
$\beta$ -Nitropropionsäure $C_3H_5NO_4$ . . . . .	"
Nitrosovaleriansäure $C_5H_9NO_4$ . . . . .	"
Nitrocaprinsäuren . . . . .	"
Nitrocarylsäure $C_8H_{15}NO_4$ . . . . .	498
Nitrocaprinsäure $C_{10}H_{19}NO_4$ . . . . .	"
Nitrostearinsäure $C_{18}H_{35}NO_4$ . . . . .	"
Nitroarachinsäure $C_{20}H_{39}(NO_2)_2O_2$ . . . . .	"



	Seite		Seite
<b>B. Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_2</math></b>	498	12. Säuren $C_{15}H_{28}O_2$	524
1. Akrylsäure $C_3H_4O_2$	500	Cimicinsäure	"
2. Säuren $C_6H_{10}O_2$	506	13. Säuren $C_{16}H_{30}O_2$	"
Crotonsäure	"	Hypogäsäure	"
Isocrotonsäure	509	Phytetolsäure	525
Methakrylsäure	510	Lycopodiumsäure	"
Aethylenessigsäure	512	14. Säuren $C_{18}H_{34}O_2$	"
3. Säuren $C_8H_{14}O_2$	"	Oelsäure	"
Angelikasäure	"	Elaidinsäure	526
Tiglinsäure	513	Isoölsäure	527
Allylessigsäure	514	Jodstearidensäure	"
Dimethylakrylsäure	"	15. Döglingsäure $C_{19}H_{36}O_2$	"
Propylenessigsäure	515	17. Säuren $C_{22}H_{42}O_2$	"
Tetramethylenearbonsäure	"	Erucasäure	"
Aethylidenpropionsäure	"	Brassicinsäure	528
4. Säuren $C_6H_{10}O_2$	516	<b>C. Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_2</math></b>	529
Methyläthylakrylsäure	"	1. Propiolsäure $C_3H_2O_2$	"
Aethylcrotonsäure	"	2. Tetrolsäure $C_4H_4O_2$	530
Hydrosorbinsäure	517	3. Säuren $C_5H_6O_2$	531
Brenzterebinsäure	"	Pentachlorbutencarbonsäure	"
Pseudobrenzterebinsäure	518	Pentinsäure	"
Isobrenzterebinsäure	"	4. Säuren $C_6H_8O_2$	"
Hexylenessigsäure	"	Sorbinsäure	"
Chlordimethylvinylessigsäure	"	Propylacetylenearbonsäure	532
5. Säuren $C_7H_{12}O_2$	"	Isosorbinsäure	"
Heptylsäure	"	Säure $C_6H_8O_2$	"
Isoheptylsäure	"	5. Säuren $C_7H_{10}O_2$	"
Terakrylsäure	"	Butylacetylenearbonsäure	"
Methylhexensäure	519	Benzoleinsäure	"
Methylpropylakrylsäure	"	6. Säuren $C_8H_{12}O_2$	"
Diäthylakrylsäure	"	Diallylessigsäure	"
Hexanaphtencarbonsäure	"	Suberenearbonsäure	533
Chlorpropylcrotonsäure	"	7. Lauronolsäure $C_9H_{14}O_2$	"
Methylpentamethylenearbonsäure	"	8. Säuren $C_{10}H_{16}O_2$	"
6. Säuren $C_8H_{14}O_2$	"	Camphinsäure	"
Methylhexamethylenearbonsäure	"	Campholensäure	"
Isooktylsäure	"	Fencholensäure	534
Heptanaphtencarbonsäure	"	Geraniumsäure	"
Suberonsäure	"	9. Säuren $C_{11}H_{18}O_2$	"
Oktanaphtensäure	"	Undekolsäure	"
7. Säuren $C_9H_{16}O_2$	"	Diäthyläthylisopropylessigsäure	"
Dipropylakrylsäure	"	10. Myristolsäure $C_{14}H_{24}O_2$	"
Nonylsäure	"	11. Diamenylvaleriansäure $C_{15}H_{26}O_2$	"
Isononylsäure	521	12. Palmitolsäure $C_{16}H_{28}O_2$	"
Nonaphtensäure	"	13. Elaeomargarinsäure $C_{17}H_{30}O_2$	535
Phoronsäure	"	14. Säuren $C_{18}H_{32}O_2$	"
8. Säuren $C_{10}H_{18}O_2$	"	Stearolsäure	"
Campholsäure	"	Hanfölsäure	"
Hydrochlorfencholensäure $C_{10}H_{17}ClO_2$	522	Leinölsäure	"
Dekakrylsäure	"	Taririnsäure	536
Amydekylsäure	"	Hirseölsäure	"
3-Dekylensäure	"	15. Behenolsäure $C_{22}H_{40}O_2$	"
Amenylvaleriansäure	"	<b>D. Säuren <math>C_nH_{2n-6}O_2</math></b>	"
Dekanaphtensäure	"	1. Chlorpyromekensäure	"
9. Säuren $C_{11}H_{20}O_2$	"	$C_5H_9ClO_2 + H_2O$	"
Petroleumsäure	"	2. Terebentilsäure $C_8H_{10}O_2$	"
Undekylensäure	523	3. Säure $C_9H_{12}O_2$	"
10. Säuren $C_{12}H_{22}O_2$	"		
Amenylamylessigsäure	"		
11. Säuren $C_{14}H_{26}O_2$	524		
Amylhexylakrylsäure	"		

4. Triäthenylbuttersäure $C_{10}H_{14}O_2$	537
5. Triäthenyläthylisopropylessig- säure $C_{13}H_{20}O_2$	"
6. Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$	"

## X. Säuren mit drei At. Sauerstoff.

### A. Einbasisch-zweiatomige Säuren (Oxysäuren) $C_nH_{2n}O_3$

1. Kohlensäure $CH_2O_3$	541
2. Glykolsäure $C_2H_4O_3$	546
3. Säuren $C_3H_6O_3$	552
Milchsäure	"
Paramilchsäure	558
Links-Milchsäure	559
Hydrakrylsäure	"
3. Säuren $C_4H_8O_3$	560
$\alpha$ -Oxybuttersäure	"
$\beta$ -Oxybuttersäure	561
$\gamma$ -Oxybuttersäure	562
Oxyisobuttersäure	563
4. Säuren $C_5H_{10}O_3$	565
$\alpha$ -Oxyvaleriansäure	"
$\gamma$ -Oxyvaleriansäure	566
2-Methyl-1-Butanolsäure (4)	"
$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäure	567
$\beta$ -Oxyisovaleriansäure	"
$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxybuttersäure	568
$\alpha$ -Oxyisovaleriansäure	"
5. Säuren $C_6H_{12}O_3$	569
Leucinsäure	"
$\alpha$ -Oxycaprinsäure	"
$\gamma$ -Oxycaprinsäure	"
$\delta$ -Oxycaprinsäure	570
$\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure	"
$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxyvaleriansäure	"
Diäthoxalsäure	"
$\beta$ -Methyl- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure	571
$\alpha$ -Äthyl- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure	"
$\gamma$ -Oxyisocaprinsäure	572
$\alpha$ -Oxyisobutylessigsäure	"
Trimethyläthylidenmilchsäure	"
Propylmilchsäure	"
6. Säuren $C_7H_{14}O_3$	573
$\alpha$ -Oxyönanthsäure	"
$\gamma$ -Oxyönanthsäure	"
$\gamma$ -Oxyisönanthsäure	"
$\beta$ -Methylpropyläthylidenmilchsäure	"
Isoamylhydroxalsäure	"
$\alpha$ -Äthyl- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure	"
$\alpha$ -Äthyl- $\delta$ -Oxyvaleriansäure	574
$\beta$ -Diäthyläthylidenmilchsäure	"
2-Methyl-4-Pentanol-2-Methylsäure	"
$\alpha$ -Methyläthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure	"
Oxyheptinsäure	"
7. Säuren $C_8H_{16}O_3$	"
$\alpha$ -Oxycaprinsäure	"
Oxydipropylessigsäure	575
Dipropylloxalsäure	"
Dipropylglykolsäure	"
$\gamma$ -Oxyisooktylsäure	"

$\gamma$ -Äthyl- $\delta$ -Oxycaprinsäure	575
$\alpha$ -Methylpropyl- $\beta$ -Oxybuttersäure	576
$\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Äthyl- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure	"
$\gamma$ -Diäthyl- $\gamma$ -Oxybuttersäure	"
$\alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure	"
Oxyoktylsäure	"
Diisopropylloxalsäure	"
$\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Oxyisocaprinsäure	577
2, 2, 5-Trimethyl-4-Pentanolsäure (1)	"
Säure $C_8H_{16}O_3$	"
8. Säuren $C_9H_{18}O_3$	"
$\gamma$ -Oxyisononylsäure	"
Äthylisoamylloxalsäure	"
$\beta$ -Dipropyläthylidenmilchsäure	"
$\beta$ -Diisopropyläthylidenmilchsäure	"
9. Säuren $C_{10}H_{20}O_3$	578
$\gamma$ -Oxydekylsäure	"
$\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutylhydrakrylsäure	"
10. Diisoamylloxalsäure $C_{12}H_{24}O_3$	"
11. Oxymyristsinsäure $C_{14}H_{28}O_3$	"
12. $\alpha$ -Oxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_3$	579
13. $\alpha$ -Oxymargarinsäure $C_{17}H_{34}O_3$	"
14. Säuren $C_{18}H_{36}O_3$	"
$\alpha$ -Oxystearinsäure	"
$\beta$ -Oxystearinsäure	"
$\gamma$ -Oxystearinsäure	580
15. Säuren $C_{21}H_{42}O_3$	"
16. Cocerinsäure $C_{31}H_{62}O_3$	"

B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$	"
1. Chloräthanalensäure $C_2HClO_3$	583
2. Säuren $C_3H_4O_3$	584
Akrylmilchsäure	"
$\beta$ -Oxyakrylsäure	"
Glycidsäure	"
Brenztraubensäure	588
3. Säuren $C_4H_6O_3$	"
Oxycrotonsäure	"
Äthenylglykolsäure	589
$\beta$ -Oxyisocrotonsäure	"
Methylglycidsäuren	590
$\beta$ -Methylsloglycidsäure	"
Epihydrincarbonsäure	"
Itabrenztraubensäure	"
Propionylameisensäure	"
Acetylessigsäure	591
Isoacetessigsäure	597
Methylformylessigsäure	"
4. Säuren $C_5H_8O_3$	"
Butyrylameisensäure	"
$\beta$ -Acetylpropionsäure	598
Propenylglykolsäure	601
Methylacetessigsäure	"
Isobutyrylameisensäure	602
$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxycrotonsäure	"
Oxytetramethylencarbonsäure	"
5. Säuren $C_6H_{10}O_3$	"
Butyrylessigsäure	"
$\beta$ -Propionylpropionsäure	"
$\gamma$ -Acetylbuttersäure	"

	Seite		Seite
Aethylacetessigsäure . . . . .	603	16. Dioktylacetessigsäure $C_{20}H_{38}O_3$ . . . . .	614
$\alpha$ -Propionylpropionsäure . . . . .	604	17. Säuren $C_{22}H_{42}O_3$ . . . . .	"
$\beta$ -Acetylbuttersäure . . . . .	605	Oxyerucasäure . . . . .	"
$\beta$ -Acetylisobuttersäure . . . . .	"	Oxybrassidinsäure . . . . .	"
$\beta$ -Oxy- $\alpha$ -Aethyltetrakrylsäure . . . . .	"	<b>C. Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_3</math> . . . . .</b>	"
Dimethylacetessigsäure . . . . .	606	1. Säuren $C_4H_8O_3$ . . . . .	615
Trimethylbrenztraubensäure . . . . .	"	2-Butenalsäure . . . . .	"
$\alpha$ -Aethylen- $\beta$ -Oxybuttersäure . . . . .	"	Mucochlorsäure . . . . .	"
Terelaktonsäure . . . . .	"	2. Säuren $C_6H_{10}O_3$ . . . . .	616
6. Säuren $C_8H_{14}O_3$ . . . . .	"	2-Pentenalsäure . . . . .	"
$\omega$ -Acetylvaleriansäure . . . . .	"	Tetrinsäure . . . . .	"
Propylacetessigsäure . . . . .	"	Acetyllakrylsäure . . . . .	617
$\alpha$ -Butyrylpropionsäure . . . . .	607	Hydropyromekonsäure . . . . .	619
$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Acetpropionsäure . . . . .	"	3. Säuren $C_6H_8O_3$ . . . . .	"
$\alpha$ -Allyl- $\beta$ -Oxybuttersäure . . . . .	"	Oxysorbinsäure . . . . .	"
$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -Propylenbuttersäure . . . . .	"	Aethylenacetessigsäure . . . . .	"
Isopropylacetessigsäure . . . . .	"	Methyldehydropentencarbonsäure . . . . .	"
Methyläthylacetessigsäure . . . . .	"	Aethylidenacetessigsäure . . . . .	620
Mesitonsäure . . . . .	"	Pentinsäure . . . . .	"
Dimethylpropionylessigsäure . . . . .	608	Hexachloroxypentensäure . . . . .	"
7. Säuren $C_8H_{14}O_3$ . . . . .	"	Hexenonsäure . . . . .	621
Acetylcapronsäure . . . . .	"	Dichloracetyltrichlorcrotonsäure . . . . .	"
$\alpha$ -Butyrylbuttersäure . . . . .	"	Propionylakrylsäure . . . . .	"
$\gamma$ -Aethyl- $\gamma$ -Acetylbuttersäure . . . . .	"	4. Säuren $C_8H_{10}O_3$ . . . . .	"
Methylpropylacetessigsäure . . . . .	"	Allylacetessigsäure . . . . .	"
Aethylpropionylpropionsäure . . . . .	"	Oxymesitencarbonsäure . . . . .	622
Isobutylacetessigsäure . . . . .	609	Trimethylenacetessigsäure . . . . .	"
Diäthylacetessigsäure . . . . .	"	Propylenacetessigsäure . . . . .	623
Methylisopropylacetessigsäure . . . . .	610	Hexinsäure . . . . .	"
Oxyuberansäure . . . . .	"	Isohexinsäure . . . . .	"
8. Säuren $C_9H_{16}O_3$ . . . . .	"	5. Säuren $C_8H_{12}O_3$ . . . . .	"
Isoamylacetessigsäure . . . . .	"	Diallyloxalsäure . . . . .	623
Propylpropionylpropionsäure . . . . .	"	$\beta$ -Methylallylacetessigsäure . . . . .	624
Oxyäthylenisöonanthensäure . . . . .	"	Heptinsäure . . . . .	"
Campholaktonsäure . . . . .	"	Isobutylidenacetessigsäure . . . . .	"
Säure $C_9H_{16}O_3$ . . . . .	"	6. Säuren $C_9H_{14}O_3$ . . . . .	"
9. Säuren $C_{10}H_{18}O_3$ . . . . .	611	Isoamylidenacetessigsäure . . . . .	"
Dipropylacetessigsäure . . . . .	"	Methylacetylpentamethylcarbonsäure . . . . .	"
Diäthylpropionylpropionsäure . . . . .	"	7. Säuren $C_{10}H_{16}O_3$ . . . . .	625
Isobutylpropionylpropionsäure . . . . .	"	Oxycamphinsäure . . . . .	"
Isovalerylisovaleriansäure . . . . .	"	Methylacethexamethylenecarbonsäure . . . . .	"
Oxymethylsäure . . . . .	"	8. Säuren $C_{11}H_{18}O_3$ . . . . .	"
Brommethylpentamethylenacetessigsäure . . . . .	"	Acetyloktenylcarbonsäure . . . . .	"
1,5-Dimethyl-1-Acetylcapronsäure . . . . .	"	Rangiformsäure . . . . .	"
10. Säuren $C_{11}H_{20}O_3$ . . . . .	612	9. Lichenstearinsäure $C_{14}H_{24}O_3$ oder $C_{43}H_{76}O_{13}$ . . . . .	"
Heptylacetessigsäuren . . . . .	"	10. Ricinstearolsäure $C_{18}H_{32}O_3$ . . . . .	"
11. Säuren $C_{12}H_{22}O_3$ . . . . .	"	<b>D. Säuren <math>C_nH_{2n-6}O_3</math> . . . . .</b>	626
Oktylacetessigsäure . . . . .	"	1. Pyromekonsäure $C_6H_8O_3$ . . . . .	"
Diisobutylacetessigsäure . . . . .	"	2. Säure $C_8H_{10}O_3$ . . . . .	627
Acetyldiäthylcapronsäure . . . . .	"	3. Diallylacetessigsäure $C_{10}H_{14}O_3$ . . . . .	"
12. Convolvulinolsäure $C_{13}H_{24}O_3$ . . . . .	"	4. Camphocarbonsäure $C_{11}H_{16}O_3$ . . . . .	"
13. $\alpha$ -Oenanthylönanthsäure $C_{14}H_{26}O_3$ . . . . .	"	5. Methylcamphocarbonsäure $C_{12}H_{18}O_3$ . . . . .	629
14. Oxyhypogäsäure $C_{16}H_{30}O_3$ . . . . .	"	6. Säuren $C_{20}H_{34}O_3$ . . . . .	"
15. Säuren $C_{18}H_{34}O_3$ . . . . .	"	Divalerylendivaleriansäure . . . . .	"
Diheptylacetessigsäure . . . . .	"	Pyrolithofellinsäure . . . . .	"
Ricinolsäure . . . . .	613	Dichromatinsäure . . . . .	"
Ricinsäure . . . . .	614		
Rapinsäure . . . . .	"		
Oxyölsäure . . . . .	"		



	Seite		Seite
<b>XI. Säuren mit vier At. Sauerstoff.</b>		(a-)Dimethylbernsteinsäure . . . . .	673
<b>A. Einbasisch-dreiatomige Säuren</b>		Aethylbernsteinsäure . . . . .	674
$C_nH_{2n}O_4$ . . . . .	629	2-Methylpentandisäure . . . . .	675
1. Glyoxylsäure $C_2H_4O_4$ . . . . .		3-Methylpentandisäure . . . . .	"
2. Propandiolsäuren $C_3H_6O_4$ . . . . .	631	5, 2-Pentanolon-3-Methylsäure . . . . .	676
Glycerinsäure . . . . .	"	Paradipinsäure . . . . .	"
Isoglycerinsäure . . . . .	632	6. Säuren $C_7H_{12}O_4$ . . . . .	"
$\alpha\alpha$ -Glycerinsäure . . . . .	"	Heptandisäure . . . . .	"
3. Säuren $C_4H_8O_4$ . . . . .	633	Hexansäure-2-Methylsäure . . . . .	"
Dioxybuttersäuren . . . . .	"	Hexansäure-3-Methylsäure . . . . .	677
$\beta$ -Methylisoglycerinsäure . . . . .	"	3-Methyl-3, 5-Hexanolon-1-Säure . . . . .	"
Dioxyisobuttersäure . . . . .	"	3-Aethylpentandisäure . . . . .	"
4. Säuren $C_5H_{10}O_4$ . . . . .	"	2-Methylpentansäure-2-Methylsäure . . . . .	"
$\gamma\delta$ -Dioxyvaleriansäure . . . . .	"	2-Methyl-5-Pentansäure-3-Methylsäure . . . . .	"
Dimethylglycerinsäure . . . . .	634	2-Methylpentansäure-3-Methylsäure . . . . .	678
5. Säuren $C_6H_{12}O_4$ . . . . .	"	3-Methylpentansäure-2-Methylsäure . . . . .	"
Dioxycapronsäure . . . . .	"	2, 4-Dimethylpentandisäure . . . . .	"
Isodioxycapronsäure . . . . .	"	Isopimelinsäure . . . . .	"
Hexerinsäure . . . . .	"	Metapimelinsäure . . . . .	679
Isohexerinsäure . . . . .	635	Pentan-3, 3-Dimethylsäure . . . . .	"
6. Trimethyloxybutylaktid $C_7H_{12}O_3$ . . . . .	"	4-Methylpentansäure-2-Methylsäure . . . . .	"
7. Säuren $C_8H_{16}O_4$ . . . . .	"	2, 3-Dimethylbutansäure-2-Methylsäure . . . . .	"
Dioxypropyllessigsäure . . . . .	"	Trimethylbutandisäure . . . . .	"
Methylisobutylglycerinsäure . . . . .	"	$\beta$ -Pimelinsäure . . . . .	680
8. Dioxyundekylsäure $C_{11}H_{22}O_4$ . . . . .	"	$\gamma$ -Pimelinsäure . . . . .	"
9. Dioxypalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_4$ . . . . .	"	7. Säuren $C_8H_{14}O_4$ . . . . .	"
10. Säuren $C_{18}H_{36}O_4$ . . . . .	"	Korksäure . . . . .	"
Dioxystearinsäure . . . . .	"	Heptansäure-2-Methylsäure . . . . .	682
Dioxystearidinsäure . . . . .	636	Heptansäure-3-Methylsäure . . . . .	"
Paradoxystearinsäure . . . . .	"	Hexan-3, 4-Dimethylsäure . . . . .	"
11. Säuren $C_{22}H_{44}O_4$ . . . . .	"	5-Methylhexansäure-2-Methylsäure . . . . .	683
Dioxybehensäure . . . . .	"	2-Methylhexansäure-4-Methylsäure . . . . .	"
Isodioxybehensäure . . . . .	"	2-Methyl-6-Hexansäure-4-Methylsäure . . . . .	"
<b>B. Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_4</math> . . . . .</b>		2, 5-Dimethyl-1, 6-Hexandisäure . . . . .	"
1. Oxalsäure $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ . . . . .	638	2, 2-Dimethylpentansäure-3-Methylsäure . . . . .	"
2. Säuren $C_3H_4O_4$ . . . . .	648	2, 2, 4-Trimethylpentandisäure . . . . .	"
Malonsäure . . . . .	"	Tetramethylbutandisäure . . . . .	684
Oxybrenztraubensäure . . . . .	653	Dialdonsäure . . . . .	"
Carbacetoxyssäure . . . . .	653	Oxydiacetessigsäure . . . . .	"
3. Säuren $C_4H_6O_4$ . . . . .	"	8. Säuren $C_9H_{16}O_4$ . . . . .	"
Bernsteinsäure . . . . .	"	Normalazelaissäure . . . . .	"
Isobernsteinsäure . . . . .	662	Azelaissäure . . . . .	"
Oxyacetessigsäure . . . . .	663	Heptan-4, 4-Dimethylsäure . . . . .	685
4. Säuren $C_6H_8O_4$ . . . . .	"	Heptan-3, 5-Dimethylsäure . . . . .	"
Brenzweinsäure . . . . .	"	Heptan-2, 4-Dimethylsäure . . . . .	"
Normale Brenzweinsäure . . . . .	666	2, 2-Dimethylhexansäure-3-Methylsäure . . . . .	"
$\beta$ -Isobrenzweinsäure . . . . .	667	2, 6-Dimethylheptandisäure . . . . .	"
Aethylmalonsäure . . . . .	668	Dimethylpimelinsäuren . . . . .	686
Oxymethylacetessigsäure . . . . .	"	9. Säuren $C_{10}H_{18}O_4$ . . . . .	"
$\alpha$ -Hydroxylävalinsäure . . . . .	669	Sebacinsäure . . . . .	"
$\beta$ -Hydroxylävalinsäure . . . . .	"	2, 3, 4, 5-Tetramethylhexandisäure . . . . .	687
5. Säuren $C_8H_{10}O_4$ . . . . .	"	3-Methyloktansäure-3-Methylsäure . . . . .	"
Adipinsäure . . . . .	"	3-Methylnonandisäure . . . . .	"
Methyläthylmalonsäure . . . . .	671	2, 5-Dimethylhexan-3, 4-Dimethylsäure . . . . .	"
Propylmalonsäure . . . . .	"	Säure aus Campholensäure . . . . .	688
Isopropylmalonsäure . . . . .	"	10. Säuren $C_{11}H_{20}O_4$ . . . . .	"
(s-) Dimethylbernsteinsäuren . . . . .	"	Nonan-4, 6-Dimethylsäure . . . . .	"
Butandicarbonsäure . . . . .	673	2, 6-Diäthylpimelinsäure . . . . .	"
Isodimethylbernsteinsäure . . . . .	"	Brassylsäure . . . . .	"
		11. Säuren $C_{12}H_{22}O_4$ . . . . .	"
		Dekamethylendicarbonsäure . . . . .	"
		Geotinsäure . . . . .	"

	Seite		Seite
12. Säuren $C_{13}H_{24}O_4$ . . . . .	689	1,1- $\alpha$ -Trimethylen dicarbonsäure . . . . .	711
2,6-Dipropylpimelinsäure . . . . .	"	1,2-( $\beta$ )-Trimethylen dicarbonsäure . . . . .	712
2,6-Diisopropylpimelinsäure . . . . .	"	Aethylidenmalonsäure . . . . .	"
13. n-Dodekandicarbonsäure		Crotonsäure . . . . .	713
$C_{14}H_{26}O_4$ . . . . .	"	Glutakonsäure . . . . .	"
14. 2,6-Diisobutylpimelinsäure		Säure $C_6H_4Cl_2O_4$ . . . . .	"
$C_{15}H_{28}O_4$ . . . . .	"	3. Säuren $C_8H_8O_4$ . . . . .	714
15. Thapsiasäure $C_{16}H_{30}O_4$ . . . . .	"	2-Hexendisäure . . . . .	"
16. Säuren $C_{17}H_{32}O_4$ . . . . .	690	3-Hexendisäure . . . . .	"
Tetradekylmalonsäure . . . . .	"	Fum.-Acetecrotonsäure . . . . .	"
Rocellsäure . . . . .	"	Mal.-Acetecrotonsäure . . . . .	715
17. Säuren $C_{18}H_{34}O_4$ . . . . .	"	Homomesakonsäure . . . . .	"
Hexadekylendicarbonsäure . . . . .	"	Aethylfumarsäure . . . . .	"
Oktodekandisäure . . . . .	"	Methylcitronsäure . . . . .	"
18. Säuren $C_{19}H_{36}O_4$ . . . . .	"	2-Methyl-3-Pentendisäure . . . . .	716
Dioktylmalonsäure . . . . .	"	Methylitakonsäure . . . . .	"
Oktodekansäure-2-Methylsäure . . . . .	"	Allylmalonsäure . . . . .	"
19. Säure $C_{25}H_{48}O_4$ . . . . .	691	Dimethylfumarsäure . . . . .	"
20. Dicetylmalonsäure $C_{26}H_{68}O_4$ . . . . .	"	s-(p)-Tetrylendicarbonsäure . . . . .	717
C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .	"	o-Tetrylendicarbonsäure . . . . .	"
1. <i>Fünfbasische Säuren</i> $C_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .	"	1,1-Tetramethylen dicarbonsäure . . . . .	"
1. Säuren $C_5H_8O_4$ . . . . .	"	1,2-Tetramethylen dicarbonsäure . . . . .	718
Acetbrenztraubensäure . . . . .	"	Anhydro- $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure . . . . .	"
4,5-Pentanonalsäure . . . . .	"	Diakrylsäure . . . . .	"
2. Säuren $C_6H_8O_4$ . . . . .	692	Parakrylsäure . . . . .	"
Diacetessigsäure . . . . .	"	Säure $C_6H_8O_4$ . . . . .	"
Triacetsäure . . . . .	"	4. Säuren $C_7H_{10}O_4$ . . . . .	719
Pentendioxy-carbonsäure . . . . .	693	Propylfumarsäure . . . . .	"
3. Säuren $C_8H_{10}O_4$ . . . . .	"	Aethylcitronsäure . . . . .	"
3-Methyl-2,4-Pentandion-3-Methylsäure	"	Aethylitakonsäure . . . . .	"
2,5-Hexandion-3-Methylsäure . . . . .	694	Aethylglutakonsäure . . . . .	"
4. Aethyldiacetsäure $C_8H_{12}O_4$ . . . . .	"	Methyläthylmaleinsäure . . . . .	"
5. $\alpha\omega$ -Diacetylvaleriansäure $C_9H_{14}O_4$ . . . . .	"	Terakonsäure . . . . .	"
6. Säuren $C_{10}H_{16}O_4$ . . . . .	"	Isopropylfumarsäure . . . . .	720
2,8-Nonandion-3-Methylsäure . . . . .	"	Allylbernsteinsäure . . . . .	"
Divalonsäure . . . . .	"	Pentamethylen dicarbonsäure . . . . .	"
7. Säuren $C_{11}H_{18}O_4$ . . . . .	695	5. Säuren $C_8H_{12}O_4$ . . . . .	"
3-Methyl-2,8-Nonandion-3-Methylsäure	"	Propylitakonsäure . . . . .	"
Säure $C_{11}H_{18}O_4$ . . . . .	"	Isobutylfumarsäure . . . . .	721
8. Dibutylbuttersäure $C_{12}H_{20}O_4$ . . . . .	"	Xeronsäure . . . . .	"
9. Palmitoxylsäure $C_{16}H_{28}O_4$ . . . . .	"	Methylallylbernsteinsäure . . . . .	"
10. Säuren $C_{18}H_{32}O_4$ . . . . .	"	Methylpentamethylen dicarbonsäure . . . . .	"
Stearoxylsäure . . . . .	"	1,3-Hexamethylen dicarbonsäure . . . . .	"
Ricinstearoxylsäure . . . . .	"	Säure $C_8H_{12}O_4$ . . . . .	722
11. Lithofellinsäure $C_{20}H_{36}O_4 + H_2O$ . . . . .	"	6. Säuren $C_9H_{14}O_4$ . . . . .	"
12. Dioxybehensäure $C_{22}H_{40}O_4$ . . . . .	696	Isobutylitakonsäure . . . . .	"
2. <i>Zweibasische Säuren</i> $C_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .	"	Aethylallylbernsteinsäure . . . . .	"
1. Säuren $C_4H_4O_4$ . . . . .	697	Methylhexamethylen dicarbonsäure . . . . .	"
Fumarsäure . . . . .	"	Pyrocampheensäure . . . . .	723
Maleinsäure . . . . .	701	Isopyrocampheensäure . . . . .	"
Butanolalsäure . . . . .	706	7. Säuren $C_{10}H_{16}O_4$ . . . . .	"
Methylenmalonsäure . . . . .	"	Camphersäure . . . . .	"
2. Säuren $C_5H_6O_4$ . . . . .	"	Linkscampheensäure . . . . .	726
Itakonsäure . . . . .	707	Inaktive Camphersäure . . . . .	"
Citronensäure . . . . .	708	Mesocampheensäure . . . . .	"
Mesakonsäure . . . . .	710	Isocampheensäure . . . . .	"
		Cholecampheensäure . . . . .	727
		Säure $C_{10}H_{16}O_4$ . . . . .	"
		8. Oxy-camphe-carbonsäure $C_{11}H_{18}O_4$ . . . . .	728
		9. Säuren $C_{12}H_{20}O_4$ . . . . .	"
		Dihexonsäure . . . . .	"
		Hydrocampheerylessigsäure . . . . .	"

	Seite		Seite
<b>D. Säuren <math>C_nH_{2n-6}O_4</math>.</b>	729	<b>B. Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_5</math>.</b>	738
1. Acetylendicarbonsäure $C_4H_2O_4$		1. Tartronsäure $C_3H_4O_5$	739
+ 2 H <sub>2</sub> O	"	2. Säuren $C_4H_6O_5$	740
2. Säuren $C_5H_4O_4$	"	Aepfelsäure	"
Akonsäure	"	Isoäpfelsäure	745
Glutinsäure	730	Methyltartronsäure	"
Säure $C_5H_4O_4$	"	Methylolpropandisäure	746
3. Säuren $C_6H_6O_4$	"	Acetoxylglykolsäure	"
Mukolaktonsäure	"	3. Säuren $C_6H_8O_5$	"
Mukonsäure	"	$\alpha$ -Oxyglutarsäure	"
Säure $C_6H_6ClO_4$	731	$\beta$ -Oxyglutarsäure	"
4. Säuren $C_7H_8O_4$	732	Oxypyroweinsäure	747
Succinylpropionsäure	"	$\alpha$ -Aethyltartronsäure	"
Cyclopsäure	"	$\beta$ -Oxyäthylmalonsäure	"
Pinitansäure	"	$\gamma$ -Oxyäthylmalonsäure	"
5. Säuren $C_8H_{10}O_4$	"	Itamalsäure	"
Ketolaktonsäure	"	Citramalsäure	748
Suberkolsäure	"	$\beta$ -Methyläpfelsäure	749
Methyldihydropentendicarbonsäure	733	Säure $C_5H_8O_5$	750
6. Säuren $C_9H_{12}O_4$	"	4. Säuren $C_6H_{10}O_5$	"
Diallylmalonsäure	"	$\alpha$ -Methyloxyglutarsäure	"
Dimethyldihydropentendicarbonsäure	"	$\beta$ -Methyloxyglutarsäure	"
7. Säure $C_{10}H_{14}O_4$	"	$\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure	751
8. Hederasäure $C_{16}H_{26}O_4$	"	$\delta$ -Oxyäthylbernsteinsäure	"
9. Fellinsäure $C_{23}H_{40}O_4$	"	$\gamma$ -Oxypropylmalonsäure	"
<b>E. Säuren <math>C_nH_{2n-8}O_4</math>.</b>	734	Methylitamalsäure	"
1. Dehydrodiacetylävlinsäure		$\alpha\beta$ -Dimethyloxybernsteinsäure	752
$C_9H_{10}O_4$	"	Isaarabinsäure	"
2. Säure $C_{10}H_{12}O_4$	"	Adipomalsäure	"
3. Campheroxalsäure $C_{12}H_{16}O_4$	"	Paradipimalsäure	"
4. Säuren $C_{24}H_{40}O_4$	"	Säure $C_6H_{10}O_5$	753
Desoxycholsäure	"	5. Säuren $C_7H_{12}O_5$	"
$\beta$ -Hyocholsäure	735	Aethylitamalsäure	"
5. Choleinsäure $C_{25}H_{42}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$	"	5-Hexanolsäure-3-Methylsäure	"
<b>F. Säuren <math>C_nH_{2n-10}O_4</math>.</b>	"	s-Methyläthyläpfelsäure	"
1. Diacetylendicarbonsäure $C_6H_2O_4$		Diaterebinsäure	"
+ H <sub>2</sub> O	"	Isobutyltartronsäure	755
2. Hyocholsäure $C_{26}H_{40}O_4$	736	Isopropyläpfelsäure	"
3. Chenocholsäure $C_{27}H_{44}O_4$	"	Oxyamylicdicarbonsäure	"
		Hydroshikiminsäure	"
<b>XII. Säuren mit fünf Atomen</b>		<b>6. Säuren <math>C_8H_{14}O_5</math>.</b>	"
<b>Sauerstoff.</b>		Propylitamalsäure	"
<b>A. Säuren <math>C_nH_{2n}O_5</math>.</b>	"	Isopropylitamalsäure	756
1. Säure $C_2H_4O_5$	"	$\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Trimethylglutarsäure	"
Trioxysäure	"	Oxyisopropylglutarsäure	"
2. Säuren $C_4H_8O_5$	737	Diaterpensäure	"
Erythroglucinsäure	"	Oxykorksäure	757
Trioxybuttersäure	"	Oxyisokorksäure	"
Trioxyisobuttersäure	"	Dibutylaktinsäure	"
Hydroäpfelsäure	738	Säure $C_8H_{14}O_5$	758
3. Trioxypropylessigsäure $C_8H_{16}O_5$	"	Dioxydiäthylacetessigsäure	"
4. Säuren $C_{18}H_{36}O_5$	"	7. Säuren $C_9H_{16}O_5$	"
Trioxystearinsäure	"	Oxyazelaälsäure	"
$\alpha$ -Isotrioxystearinsäure	"	Isobutylitamalsäure	"
$\beta$ -Isotrioxystearinsäure	"	8. Säuren $C_{10}H_{18}O_5$	"
		$\alpha$ -Methylisobutylitamalsäure	"
		$\beta$ -Methylisobutylitamalsäure	759
		9. Hexitamalsäure $C_{11}H_{20}O_5$	"
		10. Säuren $C_{12}H_{22}O_5$	"
		$\alpha$ -Methylhexylitamalsäure	"
		$\beta$ -Methylhexylitamalsäure	"



	Seite		Seite
11. Isocaprolaktoidsäure $C_{12}H_{22}O_5$ (?)	760	<b>D. Säuren <math>C_nH_{2n-6}O_5</math></b>	773
12. Agaricinsäure $C_{16}H_{30}O_6 + H_2O$	"	1. Hydrokrokonsäure	"
13. Dioxyricinolsäure $C_{18}H_{34}O_5$	761	Isomere Säure $C_6H_4O_5$	"
<b>C. Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_5</math></b>	"	2. Säuren $C_6H_6O_5$	"
1. Oxalessigsäure $C_4H_4O_5$	"	Oxymukonsäure	"
2. Säuren $C_6H_8O_5$	762	Dihydrofurfurandicarbonsäure	"
Methyloxalessigsäure	"	Formylglutakonsäure	"
Oxyitakonsäure	"	Carboxytetrinsäure	774
Oxycitrakonsäure	"	Diketopentamethylenoxycarbonsäure	"
Oxyparakonsäure	763	3. Säuren $C_7H_8O_5$	775
Acetessigkohlensäure	"	Acetyltrimethylendicarbonsäure	"
Acetylmalonsäure	"	Furonsäure	"
Acetondicarbonsäure	"	4. Säuren $C_8H_{10}O_5$	776
3. Säuren $C_8H_8O_5$	765	Oxymesitendicarbonsäure	"
Oxyhydromukonsäure	"	Methyldehydrohexondicarbonsäure	777
Aethyloxalessigsäure	"	Triacetylessigsäure	"
Propionylmalonsäure	"	5. Butyrofuronsäure $C_9H_{12}O_5$	778
Methylacetondicarbonsäure	"	6. Cantharidinsäure $C_{10}H_{14}O_5$	"
2-Methylbutanonsäure-2-Methylsäure	"	7. Pyrocholesterinsäure $C_{11}H_{16}O_5$	"
Acetylbernsteinsäure	"	8. Menthodicarbonsäure $C_{12}H_{18}O_5$	"
Hydrokomensäure	766	9. Betuloretinsäure $C_{36}H_{66}O_5$	"
Terechrynsäure	"	<b>E. Säuren <math>C_nH_{2n-8}O_5</math></b>	"
4. Säuren $C_7H_{10}O_5$	"	1. Krokonsäure $C_8H_2O_5 + 3 H_2O$	"
Hydrochelidonsäure	"	2. Komensäure $C_6H_4O_5$	779
Acetylglutarsäure	767	3. Säuren $C_9H_{10}O_5$	781
Butyrylmalonsäure	"	Apoglucinsäure (?)	"
Aethylacetondicarbonsäure	"	Isapogluclinsäure	"
$\beta$ -Acetylglutarsäure	"	4. Säure $C_{11}H_{14}O_5$	"
Dimethylacetondicarbonsäure	"	5. Cholsäure $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O$	"
$\beta$ -Methylacetbernsteinsäure	768		
$\alpha$ -Methylacetbernsteinsäure	"		
Diaterebilsäure	"		
Oxyterebinsäure	"		
Shikiminsäure	"		
Hydrofuronsäure	769		
Oxydehydroimelinsäure	"		
5. Säuren $C_8H_{12}O_5$	"		
$\alpha$ -Methylacetylglutarsäure	"		
$\beta$ -Aethylacetbernsteinsäure	"		
$\alpha$ -Aethylacetbernsteinsäure	770		
$\alpha\beta$ -Dimethylacetbernsteinsäure	"		
Maloptalsäure	"		
Terpentinsäure	"		
6. Säuren $C_9H_{14}O_5$	"		
Hydrobutyrofuronsäure	"		
$\alpha\alpha_1$ -Diäthylacetondicarbonsäure	"		
2-Methyl-5,4-Heptenolsäure(7)-5-Methylsäure	"		
Methyl- $\beta$ -Aethylacetbernsteinsäure	"		
Terebentinsäure	"		
7. Säuren $C_{10}H_{16}O_5$	771		
$\alpha$ -Oxycampfersäure	"		
$\beta$ -Oxycampfersäure	"		
Oxysebacinsäure	"		
Cineolsäure	"		
8. Säuren $C_{11}H_{18}O_5$	772		
Triäthylacetondicarbonsäure	"		
Phoronsäure	"		
9. Tetraäthylacetondicarbonsäure	"		
$C_{18}H_{22}O_5$	"		
10. Ceropinsäure $C_{36}H_{68}O_5$ (?)	"		

### XIII. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

<b>A. Säuren <math>C_nH_{2n}O_6</math></b>	784
1. Säuren $C_6H_{10}O_6$	"
Arabonsäure	"
Ribonsäure	"
Xylonsäure	"
2. Säuren $C_6H_{12}O_6$	"
Glykosaccharinsäure	"
Maltosaccharinsäure	785
Metasaccharinsäure	"
Rhamnonsäure	786
3. Säuren $C_7H_{14}O_6$	"
Heptan-2,4,6,7-Tetrolsäure	"
Digitalonsäure	"
4. Säuren $C_8H_{16}O_6$	"
Tetroxydipropylessigsäure	"
1,4,4,7-Heptantetrol-3-Methylsäure	"
5. Sativinsäure $C_{18}H_{36}O_6$	787
<b>B. Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_6</math></b>	"
1. Mesoxalsäure $C_3H_4O_6$	"
2. Säuren $C_4H_6O_6$	788
Rechtweinsäure	"
Linkswinsäure	797
Traubensäure	798
Inaktive Weinsäure	801

	Seite		Seite
3. Säuren $C_6H_8O_6$ . . . . .	802	Suberocarbonsäure . . . . .	813
$\beta\gamma$ -Dioxyglutarsäure . . . . .	"	Camphoronsäure . . . . .	"
$\alpha\gamma$ -Dioxyglutarsäure . . . . .	"	Hydroxycamphoronsäure . . . . .	814
Dimethylolpropandisäure . . . . .	"	7. Säuren $C_{10}H_{16}O_6$ . . . . .	815
Itaweinsäure . . . . .	"	Tetramethyltricarballysäure . . . . .	"
Citraweinsäure . . . . .	"	Propylisobutenyltricarbonsäure . . . . .	"
4. Säuren $C_6H_{10}O_6$ . . . . .	"	<b>D. Säuren <math>C_nH_{2n-6}O_6</math> . . . . .</b>	"
Adipoweinsäure . . . . .	803	1. Dioxobernsteinsäure $C_4H_2O_6$ . . . . .	"
Dioxyadipinsäure . . . . .	"	2. Aethyltricarbonsäure $C_6H_4O_6$ . . . . .	"
Dioxypropylmalonsäure . . . . .	"	3. Säuren $C_6H_6O_6$ . . . . .	"
Dimethylweinsäure . . . . .	"	Ketipinsäure . . . . .	"
Dimethyltraubensäure . . . . .	"	Akonitsäure . . . . .	816
Diglykoläthylensäure . . . . .	"	Isoakonitsäure . . . . .	818
Säure $C_6H_9ClO_6$ . . . . .	"	Carboxymesakonitsäure . . . . .	"
5. Säuren $C_7H_{12}O_6$ . . . . .	804	1,1,2-Trimethyltricarbonsäure . . . . .	"
Chinasäure . . . . .	"	<i>I</i> <sup>cis</sup> -1,2,3-Trimethyltricarbonsäure . . . . .	"
Dioxydimethylglutarsäure . . . . .	805	<i>I</i> <sup>cis-trans-8</sup> -1,2,3-Trimethyltricarbonsäure . . . . .	"
6. Suberoweinsäure $C_8H_{14}O_6$ . . . . .	806	Dioxydiketopentamethylencarbonsäure . . . . .	819
7. Säure $C_9H_{16}O_6$ . . . . .	"	Aceconitsäure . . . . .	"
8. Dioxysebacinsäure $C_{10}H_{18}O_6$ . . . . .	"	Citracetsäure . . . . .	"
9. Säure $C_{11}H_{20}O_6$ . . . . .	"	4. Säuren $C_7H_6O_6$ . . . . .	"
10. Lithobilinsäure $C_{30}H_{58}O_6$ . . . . .	"	Aethylidenäthyltricarbonsäure . . . . .	"
<b>C. Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_6</math> . . . . .</b>	807	Diacylmalonsäure . . . . .	"
1. Säuren $C_4H_4O_6$ . . . . .	"	Oxallävulinsäure . . . . .	"
Methantricarbonsäure . . . . .	"	Kaffeelsäure . . . . .	"
Oxaloxessigsäure . . . . .	"	5. Säuren $C_8H_{10}O_6$ . . . . .	"
2. Aethenyltricarbonsäure $C_5H_6O_6$ . . . . .	"	Diacetbernsteinsäure . . . . .	"
3. Säuren $C_6H_8O_6$ . . . . .	808	$\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Oxyhydromuconsäure . . . . .	820
Carboxyglutarsäure . . . . .	"	Tetrahydroxyterephthalsäure . . . . .	"
Tricarballysäure . . . . .	"	Allyläthenyltricarbonsäure . . . . .	"
$\alpha$ -Methyläthenyltricarbonsäure . . . . .	809	6. Säuren $C_9H_{12}O_6$ . . . . .	"
$\beta$ -Methyläthenyltricarbonsäure . . . . .	"	$\alpha\beta$ -Diacetylglutarsäure . . . . .	"
Säure aus Essigsäure . . . . .	"	Hexamethyltricarbonsäure . . . . .	"
4. Säuren $C_7H_{10}O_6$ . . . . .	"	Allylpropenyltricarbonsäure . . . . .	821
Butantricarbonsäure . . . . .	"	Isooxycamphoronsäure . . . . .	"
Aethyläthenyltricarbonsäure . . . . .	"	7. Säuren $C_{10}H_{14}O_6$ . . . . .	"
$\alpha$ -Aethyläthenyltricarbonsäure . . . . .	810	$\alpha_1\alpha_2$ -Diacetylalpinsäure . . . . .	"
$\alpha$ -Methyltricarballysäure . . . . .	"	Camphensäure . . . . .	"
$\beta$ -Methyltricarballysäure . . . . .	"	Allylbutenyltricarbonsäure . . . . .	"
$\beta$ -Dimethyläthenyltricarbonsäure . . . . .	"	8. Methylthyltricarbonsäure . . . . .	"
Dimethyläthenyltricarbonsäure . . . . .	811	$C_{11}H_{16}O_6$ . . . . .	822
Methylpropenyltricarbonsäure . . . . .	"	9. Säuren $C_{13}H_{20}O_6$ . . . . .	"
Boheasäure . . . . .	"	Hydrocampherylmalonsäure . . . . .	"
5. Säuren $C_8H_{12}O_6$ . . . . .	"	2,6-Dimethyl-2,6-Diacetylalpinsäure . . . . .	"
1,3,5-Pentantricarbonsäure . . . . .	"	10. $\alpha\omega$ -Diacetyl- $\alpha\omega$ -Diäthylpimelinsäure . . . . .	"
Aethyltricarballysäure . . . . .	812	$C_{16}H_{24}O_6$ . . . . .	"
Methylbutenyltricarbonsäure . . . . .	"	<b>E. Säuren <math>C_nH_{2n-8}O_6</math> . . . . .</b>	"
Aethylpropenyltricarbonsäure . . . . .	"	1. Tannoxyssäure $C_7H_6O_6$ . . . . .	"
Isopropyläthenyltricarbonsäure . . . . .	"	2. Säuren $C_8H_8O_6$ . . . . .	"
$\alpha$ -Carbonpimelinsäure . . . . .	"	Succinylbernsteinsäure . . . . .	"
Methylisobutenyltricarbonsäure . . . . .	"	Diacetylfumarsäure . . . . .	824
Tartrophtalsäure . . . . .	"	Pektolaktinsäure . . . . .	"
6. Säuren $C_9H_{14}O_6$ . . . . .	"	3. Dikonsäure $C_9H_{10}O_6$ . . . . .	825
Propyltricarballysäure . . . . .	"	4. Säuren $C_{10}H_{12}O_6$ . . . . .	"
Aethylbutenyltricarbonsäure . . . . .	813	Diacetyltetramethylendicarbonsäure . . . . .	"
Methyläthylcarboxylglutarsäure . . . . .	"	Dimethyldiketohexamethylendicarbonsäure . . . . .	"
Isopropyltricarballysäure . . . . .	"	5. Caryophyllinsäure $C_{20}H_{32}O_6$ . . . . .	"
Aethylisobutenyltricarbonsäure . . . . .	"		
Isohexenyltricarbonsäure . . . . .	"		

# XIV. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

	Seite
<b>A. Säuren <math>C_nH_{2n}O_7</math></b>	825
1. 2, 3, 4, 5, 6-Hexanpentolsäuren $C_6H_{12}O_7$	"
d-Glykonsäure	"
l-Glykonsäure	827
i-Glykonsäure	"
d-Mannonsäure	"
l-Mannonsäure	828
i-Mannonsäure	"
d-Gulonsäure	"
l-Gulonsäure	"
i-Gulonsäure	"
i-Galaktonsäure	829
Talonsäure	"
Glykogensäure	830
Mannitsäure	"
Säure aus Glycerinsäure	"
2. Rhamnohexonsäure $C_7H_{14}O_7$	"
3. Säuren $C_8H_{16}O_7$	"
Pentoxydipropylelessigsäure	"
1, 2, 4, 6, 7-Heptanpentol-4-Methylsäure	831
<b>B. Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_7</math></b>	"
1. Säuren $C_6H_8O_7$	"
Apororbinsäure.	"
Cassonsäure	"
l-Trioxylglutarsäure	"
d-Trioxylglutarsäure	"
i-Trioxylglutarsäure	832
2. Säuren $C_8H_{10}O_7$	"
Aetheräthylidenmilchsäure	"
Trioxyladipinsäure	"
Hydruvinsäure	"
Glykuronsäure	833
Oxyglykonsäure	"
Saccharonsäure	"
Säure	834
3. Säuren $C_7H_{12}O_7$	"
Dioxyhydroshikiminsäure	"
3, 5, 7-Hexantriolsäure-3-Methylsäure	"
4. Trimethylcarbinolglykuronsäure $C_{10}H_{18}O_7$	"
5. Dimethyläthylcarbinolglykuronsäure $C_{11}H_{20}O_7$	"
<b>C. Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_7</math></b>	"
1. Oxyäthyltricarbonsäure $C_6H_8O_7$	"
2. Säuren $C_6H_8O_7$	835
Citronensäure	"
Isocitronensäure	841
Oxycarballylsäure	"
3. Säuren $C_7H_{10}O_7$	"
2-Hexanoldisäure-3-Methylsäure	"
$\beta\gamma$ -Dicarboxy- $\gamma$ -Valerolaktonsäure	842
$\alpha\beta\gamma$ -Butenyl- $\delta$ -Oxytricarbonsäure	"
Hydromekonsäure	843
4. Säure $C_8H_{12}O_7$	"

5. Säuren $C_9H_{14}O_7$	843
Oxycamphoronsäuren	"
6. Oxyisobutyryltriacetsäure $C_{10}H_{16}O_7$	844
7. Diterpoxylsäuren $C_{16}H_{26}O_7$	"
<b>D. Säuren <math>C_nH_{2n-6}O_7</math></b>	845
1. Säuren $C_6H_6O_7$	"
Derivat des Pyrogallols	"
Oxalbernsteinsäure	"
2. Säuren $C_8H_{10}O_7$	"
$\alpha$ -Acettricarballylsäure	"
$\beta$ -Acettricarballylsäure	"
$\alpha$ -Carboxyl- $\beta$ -Acetylglutarsäure	"
3. Säuren $C_9H_{12}O_7$	"
Säure aus Campher	"
Säure aus Citrakonsäure	846
Aeskuletinsäure	"
<b>E. Säuren <math>C_nH_{2n-8}O_7</math></b>	"
Acetondioxalsäure $C_7H_6O_7$	"
<b>F. Säuren <math>C_nH_{2n-10}O_7</math></b>	847
1. Ketacetsäure $C_8H_6O_7$	848
2. $\alpha$ -Diterpylsäure $C_{16}H_{22}O_7$	"

# XV. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

<b>A. Säuren <math>C_nH_{2n}O_8</math></b>	"
1. Triglykolsäure $C_6H_{12}O_8$	"
2. Säuren $C_7H_{14}O_8$	849
Lävulosecarbonsäure	"
$\alpha$ -Glykoheptonsäure	"
$\beta$ -Glykoheptonsäure	"
Galaktosecarbonsäure	"
d-Mannoheptonsäure	850
l-Mannoheptonsäure	"
i-Mannoheptonsäure	"
3. Rhamnoheptonsäure $C_8H_{16}O_8$	"
4. Säuren $C_{15}H_{30}O_8$	851
Linusinsäure	"
Isolinusinsäure	"
<b>B. Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_8</math></b>	"
1. Dioxyweinsäure $C_4H_6O_8$	"
2. Säuren $C_6H_{10}O_8$	"
d-Zuckersäure	"
l-Zuckersäure	853
i-Zuckersäure	"
Isozuckersäure	"
Parazuckersäure	"
d-Mannozuckersäure	854
l-Mannozuckersäure	"
i-Mannozuckersäure	"
Schleimsäure	"
Alloschleimsäure	856
Talochleimsäure	"
3. Aldehydgalaktonsäure $C_7H_{12}O_8$	"
4. Tetraoxydipropylmalonsäure $C_9H_{16}O_8$	"



	Seite		Seite
<b>C. Säuren</b> $C_nH_{2n-4}O_8$ . . . . .	857	$\alpha$ -Trimethylen-1,2,3-Tricarbon-1-Essig- säure . . . . .	866
1. Desoxalsäure $C_6H_6O_8$ . . . . .	"	4. Aethyldicarboxylglutakonsäure $C_9H_{10}O_8$ . . . . .	"
2. Säuren $C_6H_8O_8$ . . . . .	"	5. 1,1,3,3-Hexamethylen-tetracar- bonsäure $C_{10}H_{12}O_8$ . . . . .	"
Dioxypropenyltricarbonsäure . . . . .	"	6. Camphoglykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$ . . . . .	"
Oxycitronensäure . . . . .	858	$\alpha$ -Camphoglykuronsäure . . . . .	"
<b>D. Säuren</b> $C_nH_{2n-6}O_8$ . . . . .	"	$\beta$ -Camphoglykuronsäure . . . . .	"
1. s-Aethantetracarbonsäure $C_6H_6O_8$ . . . . .	"	<b>F. Säure</b> $C_nH_{2n-10}O_8$ . . . . .	867
2. Säuren $C_7H_8O_8$ . . . . .	"	Diallyldicarboxylglutarsäure $C_{13}H_{16}O_8$ . . . . .	"
Isoallylentetracarbonsäure . . . . .	"	<b>XVI. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff.</b>	
Dicarboxylglutarsäure . . . . .	859	<b>A. Säuren</b> $C_nH_{2n-9}O_9$ . . . . .	"
Propan-tetracarbonsäure . . . . .	"	1. 2,3,4,5,6,7,8-Oktanheptolsäuren $C_8H_{16}O_9$ . . . . .	"
Tetracarbonsäure . . . . .	"	$\alpha$ -Glykokotonsäure . . . . .	"
3. Säuren $C_8H_{10}O_8$ . . . . .	"	$\beta$ -Glykokotonsäure . . . . .	"
Aethylendimalonsäure . . . . .	"	d-Mannokotonsäure . . . . .	"
Aethylidendimalonsäure . . . . .	860	2. Rhamnooktonsäure $C_9H_{18}O_9$ . . . . .	"
Dimethylacetylentetracarbonsäure . . . . .	"	<b>B. Säuren</b> $C_nH_{2n-2}O_9$ . . . . .	868
Aethylacetylentetracarbonsäure . . . . .	"	1. Leukonsäure $C_6H_8O_9$ . . . . .	"
Butantetracarbonsäure . . . . .	"	2. 2,3,4,5,6-Heptanpentoldisäuren $C_7H_{12}O_9$ . . . . .	"
Tetracarbonsäure . . . . .	"	$\alpha$ -Pentaoxypimelinsäure . . . . .	"
4. Säuren $C_9H_{12}O_8$ . . . . .	"	$\beta$ -Pentaoxypimelinsäure . . . . .	869
Pentan-1,1,5,5-Tetracarbonsäure . . . . .	"	Carboxygalaktonsäure . . . . .	"
Pentan-1,3,3,5-Tetracarbonsäure . . . . .	861	<b>C. Säuren</b> $C_nH_{2n-4}O_9$ . . . . .	"
Dimethyldicarboxylglutarsäure . . . . .	"	1. Dioxyisocitronensäure $C_6H_8O_9$ . . . . .	"
Aethyldicarboxylglutarsäure . . . . .	"	2. Desoxalsäure $C_6H_8O_9$ . . . . .	"
5. Säuren $C_{10}H_{14}O_8$ . . . . .	"	<b>D. Säuren</b> $C_nH_{2n-10}O_9$ . . . . .	"
Diäthylacetylentetracarbonsäure . . . . .	"	1. Akonitoxalsäure $C_8H_6O_9$ . . . . .	"
Methyläthylisoallylentetracarbonsäure . . . . .	"	2. Säure $C_{10}H_{10}O_9$ . . . . .	"
Methyläthyl-dicarboxylglutarsäure . . . . .	"	<b>XVII. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff.</b>	
6. Säuren $C_{11}H_{16}O_8$ . . . . .	862	1. Glykononsäure $C_9H_{18}O_{10}$ . . . . .	870
Diäthyl-dicarboxylglutarsäure . . . . .	"	2. Tetrahydroxy-Norm.-Butantri- carbonsäure $C_7H_{10}O_{10}$ . . . . .	"
Tetramethylisoallylentetracarbonsäure . . . . .	"	3. Säuren $C_8H_8O_{10}$ . . . . .	"
Dimethylpentantetracarbonsäure . . . . .	"	Propargylpentacarbonsäure . . . . .	"
7. Isoheptantetracarbonsäure $C_{12}H_{18}O_8$ . . . . .	"	Propanpentacarbonsäure . . . . .	"
8. Säuren $C_{13}H_{20}O_8$ . . . . .	"	4. d-Mannonononsäure $C_9H_{18}O_{10}$ . . . . .	"
Dipropyl-dicarboxylglutarsäure . . . . .	"	5. Dioxybutantetracarbonsäure $C_9H_{10}O_{10}$ . . . . .	"
Diäthylpentantetracarbonsäure . . . . .	"	6. Butanpentacarbonsäure $C_9H_{10}O_{10}$ . . . . .	871
9. Säuren $C_{15}H_{24}O_8$ . . . . .	"	7. Hydrocarboxylsäure $C_{10}H_6O_{10}$ . . . . .	"
1,5-Dipropylpentan-1,1,5,5-Tetracar- bonsäure . . . . .	"	<b>XVIII. Säuren mit elf Atomen Sauerstoff.</b>	
1,5-Diisopropylpentan-1,1,5,5-Tetra- carbonsäure . . . . .	863	1. Saccharumsäure $C_{14}H_{18}O_{11}$ . . . . .	"
10. 1,5-Diisobutylpentan-1,1,5,5- Tetracarbonsäure $C_{17}H_{28}O_8$ . . . . .	"	2. Apoglucinsäure $C_{18}H_{18}O_{11}$ . . . . .	"
<b>E. Säuren</b> $C_nH_{2n-8}O_8$ . . . . .	"		
1. Dicarbintetracarbonsäure $C_6H_4O_8$ . . . . .	"		
2. Säuren $C_7H_6O_8$ . . . . .	"		
Dicarboxylglutakonsäure . . . . .	"		
<i>f</i> cis-1,2,3-trans-1-Trimethylen-tetra- carbonsäure . . . . .	864		
<i>f</i> cis-1,2-trans-1,3-Trimethylen-tetra- carbonsäure . . . . .	"		
Trimethylen-1,1,2,2-Tetracarbonsäure . . . . .	865		
3. Säuren $C_8H_8O_8$ . . . . .	"		
Diglykolmaleinsäure . . . . .	"		
1,1,2,2-Tetramethylen-tetracarbonsäure . . . . .	"		
1,1,3,3-Tetramethylen-tetracarbonsäure . . . . .	"		

## XIX. Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff.

1. Säuren $C_{12}H_{22}O_{12}$ . . . . .	871
Glycinsäure . . . . .	"
Laktobionsäure . . . . .	"
Maltobionsäure . . . . .	872
2. Butonhexacarbonsäure $C_{10}H_{10}O_{12}$ . . . . .	"
3. Dimalonylmaleinsäure $C_{10}H_8O_{12}$ . . . . .	"
4. Atripasäure $C_6H_6O_{12}$ . . . . .	"

## XX. Säuren mit dreizehn Atomen Sauerstoff.

1. Säuren $C_{13}H_{24}O_{13}$ . . . . .	"
Laktosecarbansäure . . . . .	"
Maltosecarbansäure . . . . .	873

## XXI. Säure mit vierzehn Atomen Sauerstoff.

Butonylheptacarbonsäure $C_{11}H_{10}O_{14}$ . . . . .	"
---	---

## XXII. Säure mit sechzehn Atomen Sauerstoff.

Säure $C_{13}H_{12}O_{16}$ . . . . .	"
--------------------------------------	---

## XXIII. Säure mit zwanzig Atomen Sauerstoff.

Hexaïndekacarbonsäure $C_{16}H_{14}O_{20}$ . . . . .	"
--	---

## XXIV. Säure mit achtundzwanzig Atomen Sauerstoff.

Oktoïntesserakaidekacarbon- säure $C_{22}H_{18}O_{28}$ . . . . .	"
---	---

## XXV. Schwefelderivate der Säuren.

<b>A. Thiosäuren</b> . . . . .	"
1. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ . . . . .	"
Thioameisensäure $CH_2OS$ . . . . .	874
Chlormethanthiolsäureäthylester . . . . .	"
Chlormethanthionsäureäthylester . . . . .	"
Thioessigsäure $C_2H_4OS$ . . . . .	"
$\beta$ -Thiopropionsäure $C_3H_6OS$ . . . . .	875
Säuren $C_4H_8OS$ . . . . .	876
Thiobuttersäure . . . . .	"
Thioisobuttersäure . . . . .	"
Thetinkörper $C_nH_{2n+2}SO_3$ . . . . .	"
2. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ . . . . .	"
Derivate der Kohlensäure $CH_2O_3$ . . . . .	877
Thiocarbonsäure . . . . .	881
Carbonylthiosäure . . . . .	882
Dithiocarbonsäure-Monoalkylester . . . . .	883
Carbonyldithiosäureester . . . . .	886
Derivate der Glykolsäure $C_2H_4O_3$ . . . . .	889
Derivate der Säuren $C_3H_6O_3$ . . . . .	893
$\alpha$ -Thiomilchsäure . . . . .	"
$\beta$ -Thiomilchsäure . . . . .	895
Derivate der Säuren $C_4H_8O_3$ . . . . .	896

$\alpha$ -Thiooxybuttersäure . . . . .	896
4-Butanthiolsäure . . . . .	"
Thiooxyisobuttersäure . . . . .	"
Derivate der Säuren $C_5H_{10}O_3$ . . . . .	897
3. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ . . . . .	"
Thiobrenztraubensäure $C_3H_4O_2S.C_3H_4O_5$ . . . . .	"
Säuren $C_4H_6SO_2$ . . . . .	"
a. $\beta$ -Thioäthylcrotonsäure . . . . .	"
b. Thioäthylisocrotonsäure . . . . .	"
4. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_4$ . . . . .	"
Thioglyoxylsäure $C_2H_2O_4S$ . . . . .	898
Diäthylthiopropionsäure $C_7H_{14}S_2O_2$ . . . . .	"
Säure $C_6H_{10}S_2O_2$ . . . . .	"
Säure $C_6H_{12}S_2O_2$ . . . . .	"
5. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ und $C_nH_{2n-6}O_4$ . . . . .	"
Thiooxalsäure $C_2H_2SO_3$ . . . . .	"
Derivate der Säuren $C_4H_6O_4$ . . . . .	"
Thiocarbacetessigsäureäthylester $C_7H_8SO_3$ . . . . .	899
6. Thioderivate der Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff . . . . .	"
Thioäpfelsäure $C_4H_6SO_4$ . . . . .	"
Thiocarbonylmalonsäure $C_5H_4SO_4$ . . . . .	900
Thiohydrokrotonsäure $C_5H_4SO_4$ . . . . .	"
7. Thioderivate der Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff . . . . .	"
Trithiocitronensäure $C_6H_8S_3O_4$ . . . . .	"
Thiorufinsäure $C_{10}H_{14}S_3O_4$ . . . . .	"
<b>B. Sulfonsäuren</b> . . . . .	"
1. Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ . . . . .	901
Sulfoessigsäure $C_2H_4SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . . . . .	"
Sulfopropionsäuren $C_3H_6SO_3$ . . . . .	902
Sulfobuttersäuren . . . . .	903
$\alpha$ -Sulfobuttersäure . . . . .	"
$\beta$ -Sulfobuttersäure . . . . .	"
$\alpha$ -Sulfoisobuttersäure . . . . .	"
Säuren $C_5H_{10}SO_3$ . . . . .	"
Sulfoisovaleriansäure . . . . .	"
2-Sulfo-2-Methylbutansäure . . . . .	"
Sulfomethylpropylessigsäure $C_6H_{12}SO_3$ . . . . .	"
2. Derivat der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ . . . . .	904
$\alpha$ -Stearinschwefelsäure $C_{18}H_{36}SO_6$ . . . . .	"
3. Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ . . . . .	"
Sulfobrenzsteinsäure $C_4H_6SO_7$ . . . . .	"
Sulfobrenzweinsäure $C_5H_4SO_7$ . . . . .	905
Sulfopimelinsäure (?) $C_7H_{12}SO_7$ . . . . .	"
4. Sulfoderivate der Säure $C_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .	"
Sulfocumarsäure $C_8H_6SO_7$ . . . . .	"
Sulfocamphylsäure $C_9H_{16}SO_6 + H_2O$ . . . . .	"
5. Sulfoderivat der Säure $C_nH_{2n-6}O_{13}$ . . . . .	"
Hamathionsäure $C_{12}H_{18}SO_{16}$ . . . . .	"

## XXVI. Selenderivate der Säuren.

Selenkohlenstoff $CSe_2$ . . . . .	"
Selendiglykolsäure $C_4H_6SeO_4$ . . . . .	906

	Seite		Seite
<b>XXVII. Aldehyde.</b>		<b>D. Aldehyd</b> $C_nH_{2n-6}O$ . . . . . 962	
<b>A. Aldehyde</b> $C_nH_{2n}O$ . . . . . 910		Tetrönanthaldehyd $C_{28}H_{50}O$ . . . . . „	
1. Ameisensäurealdehyd $CH_2O$ . . . . . „		<b>E. Aldehyde</b> $C_nH_{2n}O_2$ . . . . . 963	
2. Acetaldehyd $C_2H_4O$ . . . . . 914		1. Glykolaldehyd $C_2H_4O_2$ . . . . . „	
Acetal . . . . . 922		2. $\alpha$ -Oxypropionaldehyd $C_3H_6O_2$ . . . . . „	
Chloracetal . . . . . „		3. Aldehyde $C_4H_8O_2$ . . . . . „	
3. Propionaldehyd $C_3H_6O$ . . . . . 940		2-Butanolal . . . . . „	
4. Butyraldehyd $C_4H_8O$ . . . . . 943		$\beta$ -Oxybutyraldehyd . . . . . „	
Normaler Butyraldehyd . . . . . „		$\alpha$ -Oxyisobutyraldehyd . . . . . 964	
Isobutyraldehyd . . . . . 946		<b>F. Aldehyde</b> $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . . 965	
5. Valeraldehyd $C_5H_{10}O$ . . . . . 949		1. Glyoxal $C_2H_2O_2$ . . . . . „	
Normalvaleraldehyd . . . . . „		2. Methylglyoxal $C_3H_4O_2$ . . . . . 966	
Isovaleraldehyd . . . . . 950		3. Acetessigaldehyd $C_4H_6O_2$ . . . . . „	
Methyläthylacetaldehyd . . . . . 953		4. Aldehyde $C_6H_{10}O_2$ . . . . . „	
Trimethylacetaldehyd . . . . . 954		$\alpha$ -Derivat . . . . . „	
6. Aldehyde $C_6H_{12}O$ . . . . . „		Butyrylacetaldehyd . . . . . „	
Normalcapronaldehyd . . . . . „		Propionylpropionaldehyd . . . . . 967	
Methylpropylacetaldehyd . . . . . „		<b>G. Aldehyd</b> $C_nH_{2n-4}O_2$ . . . . . „	
Isobutylacetaldehyd . . . . . „		Aldehyd $C_4H_4O_2$ . . . . . „	
7. Aldehyd $C_7H_{14}O$ . . . . . „		<b>H. Aldehyde</b> $C_nH_{2n}O_3$ . . . . . „	
8. Aldehyde $C_8H_{16}O$ . . . . . 956		1. Glycerinaldehyd $C_3H_6O_3$ . . . . . „	
Aethylbutylacetaldehyd . . . . . „		2. Chloralaldol $C_6H_9Cl_3O_3$ . . . . . „	
9. Aldehyde $C_{10}H_{20}O$ . . . . . „		3. Butyrehloralaldol $C_8H_{13}Cl_3O_3$ . . . . . „	
Caprinaldehyd . . . . . „		<b>I. Aldehyde</b> $C_nH_{2n-2}O_3$ . . . . . „	
Isocaprinaldehyd . . . . . „		1. Aldehyde $C_8H_{14}O_3$ . . . . . „	
10. Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$ . . . . . „		Korkaldehyd . . . . . „	
11. Aldehyde $C_{14}H_{28}O$ . . . . . „		Dialdan . . . . . „	
Myristinaldehyd . . . . . „		2. Azelaïnaldehyd $C_9H_{16}O_3$ . . . . . 968	
Diönanthaldehyd (Amylheptylacetaldehyd) . . . . . „		3. Brassylaldehyd $C_{11}H_{20}O_3$ . . . . . „	
12. Palmitinaldehyd $C_{16}H_{32}O$ . . . . . 957		<b>K. Aldehyde</b> $C_nH_{2n-4}O_3$ . . . . . „	
13. Stearinaldehyd $C_{18}H_{36}O$ . . . . . „		Aldehyd $C_4H_4O_3$ . . . . . „	
<b>B. Aldehyde</b> $C_nH_{2n-2}O$ . . . . . „			
1. Akrylaldehyd $C_3H_4O$ . . . . . „		<b>XXVIII. Aldoxime.</b>	
Metakrolein . . . . . 958		<b>A. Aldoxime</b> $C_nH_{2n+1}NO$ . . . . . „	
Disakryl . . . . . „		1. Formaldoxim $CH_3NO$ . . . . . „	
Akroleïnharz . . . . . „		2. Acetaldoxim $C_2H_5NO$ . . . . . 969	
Hexakrolsäure $C_{18}H_{24}O_6$ . . . . . „		3. Propionaldoxim $C_3H_7NO$ . . . . . „	
2. $\alpha$ -Crotonaldehyd $C_4H_6O$ . . . . . 959		4. Oxime $C_4H_9NO$ . . . . . „	
3. Aldehyde $C_5H_8O$ . . . . . 960		Butyraldoxim . . . . . „	
Guajol . . . . . „		Isobutyraldoxim . . . . . „	
Tetramethylenaldehyd . . . . . „		5. Isovaleraldoxim $C_5H_{11}NO$ . . . . . „	
4. Methyläthylakrolein $C_6H_{10}O$ . . . . . „		6. Oenanthaldoxim $C_7H_{15}NO$ . . . . . „	
5. Aldehyde $C_8H_{14}O$ . . . . . 961		7. Capryloxim $C_8H_{17}NO$ . . . . . 970	
$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Propylakrolein . . . . . „		8. Tetradekylaldoxim $C_{14}H_{29}NO$ . . . . . „	
$\alpha$ -Diisobutylenaldehyd . . . . . „		<b>B. Aldoxime</b> $C_nH_{2n-1}NO$ . . . . . „	
$\beta$ -Diisobutylenaldehyd . . . . . „		1. Crotonaldoxim $C_4H_7NO$ . . . . . „	
6. Aldehyde $C_{10}H_{18}O$ . . . . . „		2. Methyläthylakroleinoxim	
Diisovaleraldehyd . . . . . „		$C_6H_{11}NO$ . . . . . „	
Citronellaaldehyd . . . . . 962		3. Körper $C_8H_{13}N_3O_3$ . . . . . „	
Geraniumaldehyd . . . . . „		<b>C. Aldoxime (Glyoxime)</b> $C_nH_{2n}N_2O_2$ . . . . . „	
7. Diönanthylenaldehyd $C_{14}H_{26}O$ . . . . . „		1. Glyoxim $C_2H_4N_2O_2$ . . . . . „	
8. Cimicinaldehyd $C_{15}H_{28}O$ (?) . . . . . „		2. Methylglyoxim $C_3H_6N_2O_2$ . . . . . 971	
9. Triönanthaldehyd $C_{21}H_{40}O$ . . . . . „			
<b>C. Aldehyd</b> $C_nH_{2n-4}O$ . . . . . „			
Aldehyd $C_6H_8O$ . . . . . „			



	Seite		Seite
3. Oxime $C_4H_8N_2O_2$ . . . . .	971	Methylisohexylketon . . . . .	1002
Dimethylglyoxim . . . . .	"	Methylbutyron . . . . .	"
Succinaldehyddioxim . . . . .	"	Keton . . . . .	"
4. Methyläthylglyoxim $C_5H_{10}N_2O_2$ . . . . .	972	Ketone $C_8H_{16}O$ . . . . .	"
5. Oxime $C_6H_{12}N_2O_2$ . . . . .	"	Keton $C_8H_{15}JO$ . . . . .	1003
Methylpropylglyoxim . . . . .	"	7. Ketone $C_9H_{18}O$ . . . . .	"
Propionylpropionaldoxim . . . . .	"	Aethylhexylketon . . . . .	"
Aethylsuccinaldioxim . . . . .	"	5-Nonanon . . . . .	"
Methylävalinaldioxim . . . . .	"	Valeron . . . . .	"
		Dipropylacetone . . . . .	"
		Diäthylmethylpropylketon . . . . .	"
		Pinakoline . . . . .	"
		Keton $C_9H_{18}O$ . . . . .	"
		Diisobutylketon . . . . .	"
		8. Ketone $C_{10}H_{20}O$ . . . . .	"
		Methylnormaloktylketon . . . . .	"
		Propylhexylketon . . . . .	"
		Methyllokylketon . . . . .	"
		Isopropylhexylketon . . . . .	"
		Methylpropylpinakolin . . . . .	"
		Ketone $C_{10}H_{19}ClO$ und $C_{10}H_{19}JO$ . . . . .	"
		9. Ketone $C_{11}H_{22}O$ . . . . .	1004
		Methylnonylketon . . . . .	"
		Capron . . . . .	"
		Diisoamylketon . . . . .	"
		Tetraäthylacetone . . . . .	"
		Butylbutyron . . . . .	"
		10. Ketone $C_{12}H_{24}O$ . . . . .	"
		Methylundekylketon . . . . .	"
		Pinakoline . . . . .	"
		Ketone $C_{12}H_{23}ClO$ und $C_{12}H_{23}JO$ . . . . .	"
		11. Ketone $C_{13}H_{26}O$ . . . . .	"
		Methylundekylketon . . . . .	"
		Dihexylketon . . . . .	"
		Keton $C_{13}H_{26}O$ . . . . .	"
		12. Ketone $C_{14}H_{28}O$ . . . . .	1005
		2-Tetradekanon . . . . .	"
		Amylvaleron . . . . .	"
		13. Ketone $C_{15}H_{30}O$ . . . . .	"
		Methyltridekylketon . . . . .	"
		Diheptylketon . . . . .	"
		Keton . . . . .	"
		14. 2-Hexadekanon $C_{16}H_{32}O$ . . . . .	"
		15. Ketone $C_{17}H_{34}O$ . . . . .	"
		Methylquindekylketon . . . . .	"
		Di(normal)heptacetone . . . . .	"
		16. 2-Oktadekanon $C_{18}H_{36}O$ . . . . .	"
		17. Ketone $C_{19}H_{38}O$ . . . . .	"
		Methylheptidekylketon . . . . .	"
		Dinonylketon . . . . .	"
		Dioktylacetone . . . . .	"
		18. 7-Eikosanon $C_{20}H_{40}O$ . . . . .	"
		19. Keton $C_{22}H_{44}O$ . . . . .	1006
		20. Lauron $C_{23}H_{46}O$ . . . . .	"
		21. Keton $C_{24}H_{48}O$ . . . . .	"
		22. Myriston $C_{27}H_{54}O$ . . . . .	"
		23. Lactaron $C_{29}H_{58}O$ . . . . .	"
		24. Palmiton $C_{31}H_{62}O$ . . . . .	"
		25. Daturon $C_{33}H_{66}O$ . . . . .	"

## XXIX. Ketone.

A. Ketone  $C_nH_{2n}O$  . . . . .

1. Dimethylketon $C_3H_8O$ . . . . .	978
Verbindungen des Acetons . . . . .	980
Ammoniakabkömmlinge des Acetons . . . . .	980
Diacetonamin . . . . .	983
Triacetoneamin . . . . .	983
Triacetondiamin . . . . .	985
Dehydrodiacetoneamin . . . . .	"
Dehydrotriacetoneamin . . . . .	"
Dehydropentacetoneamin . . . . .	"
Acetonin . . . . .	"
Substitutionsprodukte des Acetons . . . . .	986
2. Ketone $C_4H_8O$ . . . . .	995
Methyläthylketon . . . . .	"
Butyral . . . . .	996
3. Ketone $C_5H_{10}O$ . . . . .	"
Methylpropylketon . . . . .	"
Diäthylketon . . . . .	997
Methylisopropylketon . . . . .	998
4. Ketone $C_6H_{12}O$ . . . . .	"
Methylbutylketon . . . . .	"
Aethylpropylketon . . . . .	999
Methyläthylacetone . . . . .	"
Aethylisopropylketon . . . . .	"
Methylisobutylketon . . . . .	"
Methylpseudobutylketon . . . . .	"
Pinakoline aus Methylisopropyläthylenglykol . . . . .	1000
Keton $C_6H_{12}O$ . . . . .	"
5. Ketone $C_7H_{14}O$ . . . . .	"
Methylamylketon . . . . .	"
Dipropylketon . . . . .	"
Methyl- $\alpha$ -Methylbutylketon . . . . .	"
Aethylisobutylketon . . . . .	"
Aethyl- $\alpha$ -Butylcarbonyl . . . . .	"
Methylisoamylketon . . . . .	"
Methyl- $\alpha$ -Aethylpropylketon . . . . .	1001
Methylamylpinakolin . . . . .	"
Aethylpseudobutylpinakolin . . . . .	"
Diisopropylketon . . . . .	"
Methylpseudoamylketon . . . . .	"
Methyl- $\alpha$ -Methylisobutylketon . . . . .	"
Petroleumheptan . . . . .	"
Keton $C_7H_{13}ClO$ . . . . .	"
6. Ketone $C_8H_{16}O$ . . . . .	1002
Methylhexylketon . . . . .	"
Aethylamylketon . . . . .	"
Propylisobutylketon . . . . .	"
Isoamylacetone . . . . .	"
Aethylamylpinakolin . . . . .	"

	Seite		Seite
26. Stearon $C_{26}H_{54}O$ . . . . .	1006	<b>E. Ketone (Diketone) <math>C_nH_{2n-2}O_2</math></b> . . . . .	1015
27. Ketone $C_{53}H_{106}O$ . . . . .	"	1. Diacetyl $C_4H_8O_2$ . . . . .	"
Cerotinon . . . . .	"	2. Ketone $C_5H_8O_2$ . . . . .	1016
$\beta$ -Cerotinon . . . . .	"	Acetylpropionyl . . . . .	"
<b>B. Ketone <math>C_nH_{2n-2}O</math></b> . . . . .	"	Acetylaceton . . . . .	"
1. Ketone $C_5H_8O$ . . . . .	1007	3. Ketone $C_6H_{10}O_2$ . . . . .	1018
Aethylidenaceton . . . . .	"	Methylpropyldiketon . . . . .	"
2-Methyl-1,3-Butanon . . . . .	"	Acetylmethyläthylketon . . . . .	"
Acetyltrimethylen . . . . .	"	Acetonylaceton . . . . .	"
Keton $C_6H_8O$ . . . . .	"	Methylisopropyldiketon . . . . .	1019
2. Ketone $C_6H_{10}O$ . . . . .	"	Methylacetylaceton . . . . .	"
Mesityloxyd . . . . .	"	4. Ketone $C_7H_{12}O_2$ . . . . .	"
Dumasin . . . . .	"	Acetylmethylpropylketon . . . . .	"
Allylaceton . . . . .	"	$\alpha$ -Acetylpropionyläthan . . . . .	"
3-Methyl-2,4-Pentenon . . . . .	"	Methylisobutyldiketon . . . . .	"
Methyltetramethylenketon . . . . .	"	Aethylacetylaceton . . . . .	"
Methyl-3-Ketopentamethylen . . . . .	"	3,3-Dimethyl-2,4-Pentandion . . . . .	"
3. Ketone $C_7H_{12}O$ . . . . .	"	5. Ketone $C_8H_{14}O_2$ . . . . .	"
Aethyltetramethylenketon . . . . .	"	$\omega\omega$ -Diacetylbutan . . . . .	"
Suberon . . . . .	"	Methylamylidiketon . . . . .	"
Keton $C_7H_{12}O$ . . . . .	1010	3,4-Dimethyl-2,5-Hexandion . . . . .	"
4. Ketone $C_8H_{14}O$ . . . . .	"	6. Ketone $C_9H_{16}O_2$ . . . . .	1020
4,2-Oktenon . . . . .	"	$\alpha\omega$ -Diacetylpentan . . . . .	"
1-Methyl-2-Aethanoyl-Cyclopentan . . . . .	"	Diäthylacetylaceton . . . . .	"
5. Ketone $C_9H_{16}O$ . . . . .	"	Dimethyloxeton . . . . .	"
Methyl-Methylhexamethylenketon . . . . .	"	7. Ketone $C_{10}H_{18}O_2$ . . . . .	"
Methylheptylenketon . . . . .	"	Acetylmethylhexylketon . . . . .	"
Keton $C_9H_{16}O$ . . . . .	"	$\alpha$ -Methyl- $\alpha\omega$ -Diacetylpentan . . . . .	"
6. Keton $C_{10}H_{18}O$ . . . . .	"	Isoamylacetylaceton . . . . .	"
7. Keton $C_{12}H_{22}O$ . . . . .	"	8. Ketone $C_{11}H_{20}O_2$ . . . . .	"
8. Keton $C_{14}H_{26}O$ . . . . .	1011	1,5-Dimethyl-1,5-Diacetylpentan . . . . .	"
<b>C. Ketone <math>C_nH_{2n-4}O</math></b> . . . . .	"	Diäthylloxeton . . . . .	"
1. Ketopenten $C_5H_8O$ . . . . .	"	9. $\alpha\omega$ -Diacetyl- $\alpha\omega$ -Diäthylpentan . . . . .	1021
a. $\beta\gamma$ -Hexachlorketo-r-Penten . . . . .	"	<b>F. Diketone <math>C_nH_{2n-4}O_2</math></b> . . . . .	"
b. $\gamma\gamma$ -Hexachlorketo-r-Penten . . . . .	"	1. Ketone $C_5H_8O_2$ . . . . .	"
2. Acetyldimethyldiacetylen $C_6H_8O$ . . . . .	"	a. 1,2-Derivat . . . . .	"
3. Dimethylketopenten $C_7H_{10}O$ . . . . .	1012	b. 1,3-Derivat . . . . .	"
4. Ketone $C_8H_{12}O$ . . . . .	"	2. Ketone $C_8H_8O_2$ . . . . .	1022
Keton $CH_3.CO.CH:C(CH_3).CH:CH.CH_3$ . . . . .	"	Methylallyldiketon . . . . .	"
Methyldihydropentenmethylketon . . . . .	"	1,3-Cyclo-Hexandion . . . . .	"
Tanacetophoron . . . . .	"	Chinontetrahydrür . . . . .	"
5. Ketone $C_9H_{14}O$ . . . . .	"	Isochinontetrahydrür . . . . .	"
Phoron . . . . .	"	3. Dimethylpyronhydrochlorid $C_7H_8ClO_2 + 2H_2O$ . . . . .	"
Campherphoron . . . . .	1013	4. Ketone $C_9H_{12}O_2$ . . . . .	"
Keton $C_9H_{14}O$ oder $C_{10}H_{14}O$ . . . . .	"	Acetylmesityloxyd . . . . .	"
Diallylaceton . . . . .	"	Dimethyldiketohexamethylen . . . . .	1023
Ditetramethylenketon . . . . .	"	<b>G. Diketone <math>C_nH_{2n-6}O_2</math></b> . . . . .	"
Methyldimethyldihydropentenketon . . . . .	1014	1. Keton $C_5H_4O_2$ . . . . .	"
o-Methyltetrahydrobenzolzomethylketon . . . . .	"	2. Ketone $C_6H_6O_2$ . . . . .	"
6. Ketone $C_{10}H_{16}O$ . . . . .	"	Hexachlorketotetrahydrobenzol . . . . .	"
Keton $C_9H_{13}.C.CO.CH_3$ . . . . .	"	Hexachlor-m-Diketo-r-Hexen . . . . .	1024
Methyläthylmethyldihydropentenketon . . . . .	"	Hexachlor-p-Diketo-r-Hexen . . . . .	"
7. Keton $C_{12}H_{20}O$ . . . . .	"	3. Campher-o-Chinon $C_{10}H_{14}O_3$ . . . . .	"
<b>D. Keton <math>C_nH_{2n-6}O</math> (?)</b> . . . . .	"	<b>H. Ketone <math>C_nH_{2n-4}O_3</math></b> . . . . .	"
Methyltriäthyndiäthylpropylketon $C_{15}H_{24}O$ . . . . .	"	1. Diacetylaceton $C_7H_{10}O_3$ . . . . .	"
		2. Verbindung $C_{13}H_{18}O_3$ . . . . .	1025

	Seite
<b>I. Triketone</b> $C_nH_{2n-6}O_3$ . . . . .	1025
1. Keton $C_6H_4O_3$ . . . . .	"
2. Keton $C_6H_6O_3$ . . . . .	1026
<b>K. Ketone</b> $C_nH_{2n-6}O_4$ und $C_nH_{2n-8}O_4$ . . . . .	"
1. Oxalyldiaceton $C_8H_{10}O_4$ . . . . .	1027
2. Keton $C_6H_4O_4$ . . . . .	"

**XXX. Ketazine.**

1. Bisdimethylazimethylen $C_6H_{12}N_2$ . . . . .	1028
2. Bismethyläthylazimethylen $C_8H_{16}N_2$ . . . . .	"
3. Bismethylpropylazimethylen $C_{10}H_{20}N_2$ . . . . .	"
4. Bisdiäthylazimethylen $C_{10}H_{20}N_2$ . . . . .	"
5. Bismethylhexylazimethylen $C_{16}H_{32}N_2$ . . . . .	"
6. Derivate des Diacetyls . . . . .	"
Dimethylaziäthan . . . . .	"
Dimethylbishydrazimethylen . . . . .	"

**XXXI. Ketoxime.**

<b>A. Derivate der Ketone</b> $C_nH_{2n}O$ . . . . .	1029
1. Acetoxim $C_3H_7NO$ . . . . .	"
2. Methyläthylketoxim $C_4H_9NO$ . . . . .	1030
3. Ketoxime $C_5H_{11}NO$ . . . . .	"
Methyl-Normalpropylketoxim . . . . .	"
Methylisopropylketoxim . . . . .	"
Diäthylketoxim . . . . .	"
4. Methylpseudobutylketoxim $C_6H_{13}NO$ . . . . .	"
5. Ketoxime $C_7H_{15}NO$ . . . . .	"
Normalbutyronoxim . . . . .	"
Isobutyronoxim . . . . .	"
6. Ketoxime $C_8H_{17}NO$ . . . . .	1031
7. Methylnonylketoxim $C_{11}H_{23}NO$ . . . . .	"
8. Dihexylketoxim $C_{13}H_{27}NO$ . . . . .	"
9. Lauronoxim $C_{23}H_{47}NO$ . . . . .	"
10. Myristonoxim $C_{27}H_{55}NO$ . . . . .	"
11. Palmitonoxim $C_{31}H_{63}NO$ . . . . .	"
12. Stearonoxim $C_{35}H_{71}NO$ . . . . .	"
<b>B. Derivate der Ketone</b> $C_nH_{2n-2}O$ . . . . .	"
1. Ketoxime $C_5H_9NO$ . . . . .	"
2-Methyl-1,3-Butenonoxim . . . . .	"
a. $\alpha$ -Derivat . . . . .	"
b. $\beta$ -Derivat . . . . .	"
c. $\gamma$ -Derivat . . . . .	1032
Acetyltrimethylenoxim . . . . .	"
2. Ketoxime $C_6H_{11}NO$ . . . . .	"
Mesityloxim . . . . .	"
Allylacetoxim . . . . .	"
Methyltetramethylenketoxim . . . . .	"
1-Methyl-3-Ketopentamethylenoxim . . . . .	"
a. $\alpha$ -Derivat . . . . .	"
b. $\beta$ -Derivat . . . . .	"

3. Ketoxime $C_7H_{13}NO$ . . . . .	1032
Aethyltetramethylenketoxim . . . . .	"
Suberoxim . . . . .	"
4. Ketoxim $C_9H_{17}NO$ . . . . .	"
<b>C. Derivate der Ketone</b> $C_nH_{2n-4}O$ . . . . .	"
1. Methyl-dihydropentenmethylketoxim $C_8H_{13}NO$ . . . . .	"
2. Oxime $C_9H_{15}NO$ . . . . .	1033
Phoronoxim . . . . .	"
Ditetramethylenketoxim . . . . .	"
o-Methyltetrahydrobenzol - Methylketoxim . . . . .	"
Methyldimethyldihydropentenketoxim . . . . .	"
3. Methyläthylmethyl-dihydropentenketoxim $C_{10}H_{17}NO$ . . . . .	"

<b>D. Derivate der Ketone</b> $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	"
1. Diacetyldioxim $C_4H_8N_2O_2$ . . . . .	"
2. Derivate des Acetylacetons . . . . .	"
Verbindung $C_5H_7NO$ . . . . .	"
Verbindung $C_6H_{10}N_2O_2$ . . . . .	"
3. Acetonylacetoxim $C_6H_{12}N_2O_2$ . . . . .	"
4. Methylisobutyldiketondioxim $C_7H_{14}N_2O_2$ . . . . .	"
5. Methylamyl-diketondioxim . . . . .	"
6. $\alpha\omega$ -Diacetylpentandioxim $C_9H_{18}N_2O_2$ . . . . .	1034
7. 1,5-Dimethyl-1,5-Diacetylpentandioxim $C_{11}H_{22}N_2O_2$ . . . . .	"
8. $\alpha\omega$ -Diacetyl- $\alpha\omega$ -Diäthylpentandioxim $C_{13}H_{26}N_2O_2$ . . . . .	"

<b>E. Derivate der Diketone</b> $C_nH_{2n-4}O_2$ und Triketone . . . . .	"
1. Dichlormethylechlorvinyl-Diketmonoxim $C_6H_4Cl_3NO_2$ . . . . .	"
2. Derivate der Ketone $C_6H_8O_2$ . . . . .	"
Methylallyldiketmonoxim . . . . .	"
p-Diketoexamethylendioxim . . . . .	"
3. Trichlortriketopentamethylenoxim $C_5H_2Cl_3NO_3$ . . . . .	"

**XXXII. Zuckerarten und Kohlehydrate.**

<b>A. Tetrose und Pentosen (Pentaglykosen)</b> . . . . .	1036
1. Tetrose $C_4H_8O_4$ . . . . .	"
2. Arabinose $C_5H_{10}O_5$ . . . . .	"
3. Carminzucker $C_6H_{10}O_5$ . . . . .	1037
4. Ribose $C_5H_{10}O_5$ . . . . .	"
5. Xylose $C_5H_{10}O_5$ . . . . .	"
<b>B. Glykosegruppe</b> $C_6H_{12}O_6$ . . . . .	1038
1. $\alpha$ -Akrose (i-Lävulose) . . . . .	"
2. Cerasinose . . . . .	1039
3. Formose . . . . .	"
4. Isoformose . . . . .	"



	Seite		Seite
5. Methose . . . . .	1040	8. Rohrzucker (Saccharose) . . . . .	1064
6. Galaktose . . . . .	"	9. Trehalose (Mykose) . . . . .	1070
i-Galaktose . . . . .	"	10. Turanose . . . . .	"
l-Galaktose . . . . .	"	<b>E. Einzelne Zuckerarten</b> . . . . .	"
d-Galaktose . . . . .	"	1. Fukose $C_6H_{12}O_5$ . . . . .	"
7. Glykose . . . . .	1041	2. Gentianose $C_{26}H_{66}O_{81}$ . . . . .	1071
d-Glykose . . . . .	"	3. Indiglycin $C_6H_{10}O_6$ . . . . .	"
$\alpha$ -Glykosin . . . . .	1046	4. Melezitose $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$ . . . . .	"
$\beta$ -Glykosin . . . . .	1047	5. Raffinose $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ . . . . .	"
Basen $C_6H_{13}NO_5$ . . . . .	"	6. Inaktive Raffinose . . . . .	1072
a. Glykosamin . . . . .	"	7. Zucker aus Oxaläther . . . . .	"
b. Isoglykosamin . . . . .	"	<b>F. Kohlehydrate</b> $C_6H_{10}O_5$ . . . . .	"
c. $\alpha$ -Akrosamin . . . . .	"	1. Cellulose . . . . .	1073
l-Glykose . . . . .	1050	2. Stärke (Amylum) $C_{24}H_{40}O_{20}$ . . . . .	1080
i-Glykose . . . . .	"	3. Amylane . . . . .	1087
8. Gulose . . . . .	"	$\alpha$ -Amylan . . . . .	"
d-Gulose . . . . .	"	$\beta$ -Amylan . . . . .	"
l-Gulose . . . . .	"	4. Bassorin $C_6H_{10}O_5$ . . . . .	"
9. Inosit $C_6H_6(OH)_6$ . . . . .	"	5. Carragheenschleim $C_6H_{10}O_5$ . . . . .	1088
i-Inosit . . . . .	"	6. Cellulose $C_6H_{10}O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . . . . .	"
d-Inosit . . . . .	1052	7. Dextrin $C_{12}H_{20}O_{10}$ . . . . .	"
l-Inosit . . . . .	"	8. Gährungsgummi (Dextran, Vis- kose) . . . . .	1092
10. Lävulose . . . . .	1053	9. $\gamma$ -Galaktan . . . . .	"
11. Lokaose . . . . .	1055	10. Paragalaktan . . . . .	"
12. Mannose (Seminose) . . . . .	"	11. $\alpha$ -Galaktin . . . . .	"
d-Mannose . . . . .	"	12. Gelose . . . . .	1093
l-Mannose . . . . .	"	13. Glykogen . . . . .	"
i-Mannose . . . . .	"	14. Achrooglykogen . . . . .	1094
13. Phenose . . . . .	"	15. Graminin . . . . .	"
14. Quercin . . . . .	1056	16. Inulin . . . . .	1095
15. Scyllit . . . . .	"	17. Irisin (Phlein) . . . . .	1097
16. Sorbin . . . . .	"	18. Lävosin . . . . .	"
<b>C. Zuckerarten mit 6, 7, 8 und</b>		19. Lävulan . . . . .	"
<b>9 Atomen Kohlenstoff.</b>	1057	20. Lävulin (Synanthrose) . . . . .	1098
1. Rhamnohexose $C_7H_{14}O_6$ . . . . .	"	21. Leinsamenschleim . . . . .	"
2. Zuckerarten $C_7H_{14}O_7$ . . . . .	"	22. Lichenin (Moosstärke) . . . . .	"
$\alpha$ -Glykoheptose . . . . .	"	23. Paramylum . . . . .	1099
$\beta$ -Glykoheptose . . . . .	"	24. Salepschleim . . . . .	"
d-Mannoheptose . . . . .	1058	25. Schleim . . . . .	"
l-Mannoheptose . . . . .	"	26. Sinistrin . . . . .	"
i-Mannoheptose . . . . .	"	27. Triticin . . . . .	1100
3. Rhamnoheptose $C_8H_{16}O_7$ . . . . .	"	<b>G. Gummiarten</b> . . . . .	"
4. Zuckerarten $C_8H_{16}O_8$ . . . . .	"	1. Arabin, Arabinsäure . . . . .	"
$\alpha$ -Glykooktose . . . . .	"	2. Pararabin . . . . .	1102
d-Mannooktose . . . . .	"	3. Holzgummi, Xylan . . . . .	"
5. Zuckerarten $C_9H_{18}O_9$ . . . . .	"	4. Gummi des Pfirsichbaumes . . . . .	"
Glykononose . . . . .	"	5. Thiergummi . . . . .	"
Mannononose . . . . .	"	6. Flohsamenschleim . . . . .	1103
<b>D. Zuckerarten</b> $C_{12}H_{22}O_{11}$ . . . . .	1059	7. Evernin . . . . .	"
1. Agavose . . . . .	"	8. Pflanzenschleime . . . . .	"
2. Cyclamose . . . . .	"		
3. Lupeose ( $\beta$ -Galakton) . . . . .	"		
4. Maltose . . . . .	"		
5. Isomaltose (Gallisin) . . . . .	1061		
6. Melibiose . . . . .	"		
7. Milchzucker (Laktose) . . . . .	"		

	Seite
Amyloid . . . . .	1103
Quittenschleim . . . . .	"
9. Weingummi . . . . .	1104
10. Laktosin . . . . .	"
11. Stachyose . . . . .	"
12. Verbindung $C_{12}H_{18}O_9 + H_2O$ . . . . .	"
<b>H. Pektinstoffe (Pflanzengallerte)</b> . . . . .	"
1. Pektin . . . . .	1105
2. Pektase . . . . .	"
3. Pektinsäure . . . . .	"
<b>I. Zersetzungsprodukte der Kohlehydrate</b> . . . . .	1106
1. Caramel . . . . .	"
2. Caramelan . . . . .	"
3. Caramelen . . . . .	"
4. Caramelin . . . . .	"
5. Laktocaramel . . . . .	1107
6. Assamar . . . . .	"
7. Pyrodextrin . . . . .	"
8. Huminsubstanzen . . . . .	"

### XXXIII. Basen mit einem Atom Stickstoff.

<b>A. Basen <math>C_nH_{2n+3}N</math></b> . . . . .	1110
1. Methylamin . . . . .	1116
2. Aethylamin . . . . .	1122
2. Propylamine $C_3H_9N$ . . . . .	1128
Normalpropylamin . . . . .	"
Isopropylamin . . . . .	1130
4. Butylamine $C_4H_{11}N$ . . . . .	1131
Normalbutylamin . . . . .	"
Sekundärbutylamin . . . . .	1132
Isobutylamin . . . . .	"
Tertiärbutylamin . . . . .	1133
5. Amylamine $C_5H_{13}N$ . . . . .	"
Normalamylamin . . . . .	"
Sekundäramylamin . . . . .	1134
Isoamylamin . . . . .	"
Tertiäramylamin . . . . .	1136
Tertiärbutylcarbinamin . . . . .	"
6. Hexylamine $C_6H_{15}N$ . . . . .	"
1-Normalhexylamin . . . . .	"
2-( $\beta$ )-Hexylamin . . . . .	"
1-Amino-1-Methylpentan . . . . .	"
Isohexylamin . . . . .	1137
Pseudohexylamin . . . . .	"
Methyldiäthylcarbinolamin . . . . .	"
7. Heptylamine $C_7H_{17}N$ . . . . .	"
Normalheptylamin . . . . .	"
2-Aminoheptan . . . . .	"
8. Oktylamine $C_8H_{19}N$ . . . . .	"
Normaloktylamin . . . . .	"
Sekundäroktylamin . . . . .	"
9. Nonylamine $C_9H_{21}N$ . . . . .	1138
Normalnonylamin . . . . .	"
1-Amino-2-Methyloktan . . . . .	"

10. 1-Dodekylamin $C_{12}H_{27}N$ . . . . .	1138
11. 1-Tridekylamin $C_{13}H_{29}N$ . . . . .	"
12. 1-Tetradekylamin $C_{14}H_{31}N$ . . . . .	"
13. Cetylamin $C_{16}H_{35}N$ . . . . .	"
14. 1-Septdekylamin $C_{17}H_{37}N$ . . . . .	1139
15. Dimyricylamin $C_{60}H_{129}N$ . . . . .	"

### Anhang. Derivate des Hydroxylamins

1. Basen $CH_5NO$ . . . . .	"
$\alpha$ -Methylhydroxylamin . . . . .	"
$\beta$ -Methylhydroxylamin . . . . .	"
2. Aethylhydroxylamin $C_2H_7NO$ . . . . .	"
$\alpha$ -Aethylhydroxylamin . . . . .	"
$\beta$ -Aethylhydroxylamin . . . . .	"
a. Aethoxyläthylamin . . . . .	"
b. Aethoxyäthylamin . . . . .	1140

<b>B. Basen <math>C_nH_{2n+1}N</math></b> . . . . .	"
1. Vinylamin, Aminoäthen $C_2H_5N$ . . . . .	"
2. Basen $C_3H_7N$ . . . . .	1141
1-Aminopropylen . . . . .	"
Allylamin . . . . .	"
Trimethylenimin . . . . .	1144
3. Basen $C_4H_9N$ . . . . .	"
$\alpha$ -Crotylamin . . . . .	"
Crotylamin . . . . .	"
Aminotetramethylen . . . . .	"
4. Basen $C_5H_{11}N$ . . . . .	"
Valerylamin . . . . .	"
$\alpha$ -Allyläthylamin . . . . .	"
Tetramethylenmethyamin . . . . .	"
Base $C_5H_{11}N$ . . . . .	1145
5. Basen $C_6H_{13}N$ . . . . .	"
Methylbutallylcarbinamin . . . . .	"
Pentallylcarbinamin . . . . .	"
$\beta$ -Methylpentamethylenamin . . . . .	"
Base $C_6H_{13}N$ . . . . .	"
6. Heptanaphtenamin $C_7H_{15}N$ . . . . .	1146
7. Basen $C_9H_{19}N$ . . . . .	"
Aminonononaphten . . . . .	"
Camphylamin . . . . .	"
8. Basen $C_{10}H_{21}N$ . . . . .	"
Campholamin . . . . .	"
Dekamethylenimin . . . . .	"

<b>C. Basen <math>C_nH_{2n-1}N</math></b> . . . . .	"
1. Aminoacetylen $C_2H_3N$ . . . . .	"
2. Basen $C_3H_5N$ . . . . .	"
Propargylamin . . . . .	"
2-Aminoocyclopropen . . . . .	1147
3. Base $C_6H_{11}N$ . . . . .	"
4. Camphylamin $C_{10}H_{19}N$ . . . . .	"

### XXXIV. Basen mit zwei Atomen Stickstoff.

<b>A. Basen <math>C_nH_{2n+4}N_2</math></b> . . . . .	1148
1. Hydrazine $C_nH_{2n+1}NH.NH_2$ . . . . .	"
1. Methylhydrazin $CH_5N_2$ . . . . .	"
2. Aethylhydrazin $C_3H_8N_2$ . . . . .	1149

	Seite		Seite
<b>2. Diaminbasen.</b>		<b>B. Basen <math>C_nH_{2n+4}N_4</math>.</b>	
1. Methylenbasen . . . . .	1151	1. Aminoguanidin $CH_6N_4$ . . . . .	1166
2. Aethylenbasen . . . . .	1152	2. Basen $C_4H_{12}N_4$ . . . . .	1167
3. Propylendiamine $C_3H_{10}N_2$ . . . . .	1155	Tetramethylentetramin . . . . .	„
Propylendiamin . . . . .	„	Piperazyldihydrazin . . . . .	„
Trimethylendiamin . . . . .	„	Tetramethyltetrazon . . . . .	„
4. Basen $C_4H_{12}N_2$ . . . . .	1156	3. Base $C_{17}H_{38}N_4$ . . . . .	„
Dimethyläthylendiamin . . . . .	„	<b>C. Basen <math>C_nH_{2n+3}N_4</math>.</b>	
Tetramethylendiamin . . . . .	„	1. Oxamidin $C_2H_6N_4$ . . . . .	„
5. Basen $C_5H_{14}N_2$ . . . . .	„	2. Succinamidin $C_4H_{10}N_4$ . . . . .	„
Pentamethylendiamin . . . . .	„	3. Glutarimidin $C_5H_{12}N_4$ . . . . .	„
$\beta$ -Methyltetramethylendiamin . . . . .	1157	<b>D. Basen <math>C_nH_{2n}N_4</math>.</b>	
Gerontin . . . . .	„	1. Tetrazin $C_3H_4N_4$ . . . . .	„
Neuridin . . . . .	„	2. Hexamethylentetramin $C_6H_{12}N_4$ . . . . .	„
6. Basen $C_6H_{16}N_2$ . . . . .	„	<b>E. Base <math>C_nH_{2n-6}N_4</math>.</b>	
2, 5-Diaminohexan . . . . .	„	Glykosin $C_6H_6N_4$ . . . . .	1169
$\alpha\beta$ -Dimethyltetramethylendiamin . . . . .	1158		
7. 1, 10-Diaminodekan . . . . .	„		
<b>B. Basen <math>C_nH_{2n+2}N_2</math>.</b>	„		
1. Methenylamidin (Formamidin)			
$CH_4N_2$ . . . . .	„		
Symmetrisches Dimethylformamidin . . . . .	1159		
Unsymmetrisches „ . . . . .	„		
Symmetrisches Diäthylformamidin . . . . .	„		
Unsymmetrisches „ . . . . .	„		
2. Aethenylamidin $C_2H_6N_2$ . . . . .	„		
3. Propionamidin $C_3H_8N_2$ . . . . .	1160		
4. Oxyisobutyramidin $C_4H_{10}N_2O$ . . . . .	„		
5. Basen $C_5H_{14}N_2$ . . . . .	„		
Capronamidin . . . . .	„		
Base $C_6H_{14}N_2$ . . . . .	„		
p-Diaminohexamethylen. . . . .	„		
<b>C. Basen <math>C_nH_{2n}N_2</math>.</b>	1161		
1. Base $C_6H_{16}ClN_2$ . . . . .	„		
2. Acetonin $C_3H_8N_2$ . . . . .	„		
3. Base $C_{10}H_{19}ClN_2$ . . . . .	„		
<b>XXXV. Basen mit drei Atomen Stickstoff.</b>		<b>XXXVII. Aminoalkohole.</b>	
<b>A. Basen <math>C_nH_{2n+5}N_3</math>.</b>	„	<b>A. Derivate der Alkohole <math>C_nH_{2n+2}O</math></b>	1170
Diäthylentriamin $C_4H_{13}N_3$ . . . . .	„	1. Trimethylmethoxylumhydrat	
<b>B. Basen <math>C_nH_{2n+3}N_3</math>.</b>	„	$C_4H_{13}NO_2$ . . . . .	„
1. Guanidin $CH_5N_3$ . . . . .	„	2. Derivate des Aethylalkohols . . . . .	„
2. Tetrylintriemin $C_4H_{11}N_3$ . . . . .	1164	3. Derivate der Propylalkohole . . . . .	1173
<b>C. Base <math>C_nH_{2n+1}N_3</math>.</b>	„	4. Derivate der Amylalkohole . . . . .	1176
Base $C_{10}H_{21}N_3$ . . . . .	„	5. Derivate der Alkohole $C_6H_{14}O$ . . . . .	1181
<b>D. Basen <math>C_nH_{2n-1}N_3</math>.</b>	1165	6. Derivat der Nonylalkohole . . . . .	1177
1. Succinimidin $C_4H_7N_3$ . . . . .	„		
2. Glutarimidin $C_5H_9N_3$ . . . . .	„		
<b>XXXVI. Basen mit vier Atomen Stickstoff.</b>		<b>B. Aminoderivate der Glykole</b>	
<b>A. Basen <math>C_nH_{2n+6}N_4</math>.</b>	1166	$C_nH_{2n+2}O_2$ . . . . .	„
Triäthylentetramin $C_6H_{18}N_4$ . . . . .	„	1. Trimethyldioxyäthylumchlorid . . . . .	„
		2. Derivate des Propylenglykols . . . . .	„
		<b>XXXVIII. Aminosäuren.</b>	
		<b>A. Aminosulfonsäuren . . . . .</b>	„
		1. Derivate der Sulfaminsäure	
		$NH_2.SO_2.OH$ . . . . .	„
		2. Taurin $C_2H_7NSO_3$ . . . . .	1178
		3. $\beta$ -Methyltaurin $C_3H_9NSO_3$ . . . . .	1181
		4. Diamylsulfaminsäure $C_{10}H_{23}NSO_3$ . . . . .	1182
		<b>B. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n}O_2</math></b>	„
		1. Aminoameisensäure $NH_2.CO_2H$ . . . . .	1183
		2. Aminoessigsäure $C_2H_5NO_2$ . . . . .	„
		a. Diaminoessigsäure . . . . .	1194
		b. Hydrazinessigsäure . . . . .	„
		3. Aminopropionsäuren $C_3H_7NO_2$ . . . . .	„
		2-( $\alpha$ )-Aminopropionsäuren $C_3H_7NO_2$ . . . . .	1196
		Sarkosinsäure . . . . .	„
		3-( $\beta$ )-Aminopropionsäure . . . . .	„
		4. Aminobuttersäuren $C_4H_9NO_2$ . . . . .	1197
		2-( $\alpha$ )-Aminobuttersäure . . . . .	„
		3-( $\beta$ )-Aminobuttersäure . . . . .	1198
		$\beta$ -Aminobuttersäure . . . . .	„
		4-( $\gamma$ )-Aminobuttersäure . . . . .	„
		$\alpha$ -Aminoisobuttersäure . . . . .	„



	Seite		Seite
5. Säuren $C_5H_{11}NO_2$ . . . . .	1199	2. $\beta$ -Aminoglutakonsäure $C_6H_7NO_4$ . . . . .	1215
2-( $\alpha$ )-Aminovaleriansäure . . . . .	"	3. $\alpha$ -Aminoäthylidenbernstein- säure $C_6H_9NO_4$ . . . . .	"
4-( $\gamma$ )-Aminovaleriansäure . . . . .	"	4. Säure $C_7H_{11}NO_4$ . . . . .	1216
5-( $\delta$ )-Aminovaleriansäure . . . . .	"	<b>H. Derivat der Säuren <math>C_nH_{2n-6}O_4</math></b> . . . . .	"
$\alpha$ -Aminoisovaleriansäure . . . . .	1200	Aminomethylenglutakonsäure $C_6H_7NO_4$ . . . . .	"
$\beta$ -Aminoisovaleriansäure . . . . .	1201	<b>I. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_6</math></b> . . . . .	"
Diaminovaleriansäure . . . . .	"	1. Aminocitramalsäure $C_6H_5NO_5$ . . . . .	"
6. Aminocapronsäuren $C_6H_{13}NO_2$ . . . . .	"	2. Mesitylsäure $C_8H_5NO_3$ . . . . .	"
2-( $\alpha$ )-Aminonormalcapronsäure . . . . .	"	<b>K. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n-8}O_6</math></b> . . . . .	"
$\delta$ -Aminocapronsäureanhydrid . . . . .	1203	Aminokomensäure $C_6H_7NO_6$ . . . . .	"
$\alpha$ -Aminoisobutyllessigsäure . . . . .	"		
Aminodiäthyllessigsäure . . . . .	1204		
$\alpha$ -Methylhomopiperidinsäure . . . . .	"		
7. Säuren $C_8H_{15}NO_2$ . . . . .	"		
$\alpha$ -Aminoönanthsäure . . . . .	"		
$\alpha$ -Äthylhomopiperidinsäure . . . . .	"		
8. Säuren $C_8H_{17}NO_2$ . . . . .	"		
$\alpha$ -Aminocaprylsäure . . . . .	"		
$\alpha$ -Propylhomopiperidinsäure . . . . .	1205		
9. Aminomyristinsäure $C_{14}H_{29}NO_2$ . . . . .	"		
10. $\alpha$ -Aminopalmitinsäure $C_{16}H_{33}NO_2$ . . . . .	"		
11. $\alpha$ -Aminostearinsäure $C_{18}H_{37}NO_2$ . . . . .	"		
12. Aminoarachinsäure $C_{20}H_{39}(NH_2)O_2$ . . . . .	"		
<b>C. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_2</math></b> . . . . .	1206		
1. Aminoakrylsäure $C_3H_5NO_2$ . . . . .	"		
2. $\beta$ -Aminocrotonsäure $C_4H_7NO_2$ . . . . .	"		
3. $\beta$ -Amino- $\alpha$ -Methylcrotonsäure $C_5H_9NO_2$ . . . . .	1208		
4. Säuren $C_6H_{11}NO_2$ . . . . .	"		
3-Aminoäthylcrotonsäure . . . . .	"		
Säure $(CH_3)_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ . . . . .	"		
<b>D. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n}O_3</math></b> . . . . .	"		
1. Aminoglykolsäure $C_3H_5NO_3$ . . . . .	"		
2. Aminomilchsäuren $C_3H_7NO_3$ . . . . .	"		
Serin . . . . .	"		
$\beta$ -Aminomilchsäure . . . . .	1209		
3. Aminoxybuttersäuren $C_4H_5NO_3$ . . . . .	"		
Aminoxybuttersäure . . . . .	"		
Aminoxyisobuttersäure . . . . .	"		
4. Aminosäure $C_7H_{15}NO_3$ . . . . .	"		
5. Säure $C_9H_{17}NO_2$ . . . . .	"		
<b>E. Derivat der Säuren <math>C_nH_{2n-6}O_3</math></b> . . . . .	1210		
Aminopyromekonsäure $C_8H_5NO_3$ . . . . .	"		
<b>F. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_4</math></b> . . . . .	"		
1. Aminomalonsäure $C_3H_5NO_4$ . . . . .	"		
2. Aminobernsteinsäure $C_4H_7NO_4$ . . . . .	"		
Links-Asparaginsäure . . . . .	"		
Rechts-Asparaginsäure . . . . .	1211		
Inaktive Asparaginsäure . . . . .	"		
$\alpha$ -Aminoisobernsteinsäure . . . . .	1213		
3. Glutaminsäure $C_5H_9NO_4$ . . . . .	"		
<b>G. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_4</math></b> . . . . .	1214		
1. Säuren $C_4H_5NO_4$ . . . . .	"		
Aminomaleinsäure . . . . .	1214		
Aminoäthylendicarbonsäure . . . . .	1215		
BEILSTEIN, Handbuch. I. 3. Aufl. 2.			

## XXXIX. Cyansäuren.

<b>A. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n}O_2</math></b> . . . . .	1217
1. Cyanameisensäure $C_2HNO_2$ . . . . .	"
2. Cyanessigsäuren $C_3H_3NO_2$ . . . . .	"
Säure $CN \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . . . . .	"
a. Furazancarbonsäure . . . . .	1218
b. Nitrosocyanessigsäure . . . . .	"
Isocyanessigsäure . . . . .	1219
3. Säuren $C_4H_5NO_2$ . . . . .	"
Cyanpropionsäure . . . . .	"
$\alpha$ -Cyanpropionsäure . . . . .	"
$\alpha$ -Isocyanpropionsäure . . . . .	1220
Methylcyanessigsäure . . . . .	"
4. Cyanbuttersäure $C_5H_7NO_2$ . . . . .	"
5. Cyanvaleriansäure $C_6H_9NO_2$ . . . . .	"
$\alpha$ -Cyanvaleriansäure . . . . .	"
$\gamma$ -Cyanvaleriansäure . . . . .	"
$\alpha$ -Cyanisovaleriansäure . . . . .	"
6. $\alpha$ -Cyanisobutyllessigsäure $C_7H_{11}NO_2$ . . . . .	"
7. $\alpha$ -Cyanpalmitinsäure $C_{17}H_{31}NO_2$ . . . . .	"
8. $\alpha$ -Cyanstearinsäure $C_{19}H_{35}NO_2$ . . . . .	1221
<b>B. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_2</math></b> . . . . .	"
1. Säuren $C_6H_5NO_2$ . . . . .	"
$\alpha$ -Cyanacrotonsäure (?) . . . . .	"
$\alpha$ -Cyanacrotonsäure . . . . .	"
$\beta$ -Cyanacrotonsäure . . . . .	"
2. $\alpha$ -Cyanallylessigsäure $C_6H_7NO_2$ . . . . .	"
3. $\alpha$ -Cyannonensäure $C_{10}H_{15}NO_2$ . . . . .	"
4. Cyancampholsäure $C_{11}H_{17}NO_2$ . . . . .	"
<b>C. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n}O_3</math></b> . . . . .	"
$\alpha$ -Cyanmilchsäure $C_4H_5NO_3$ . . . . .	"
<b>D. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_3</math></b> . . . . .	1222
1. Cyanbrenztraubensäure $CN \cdot$ $CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . . . . .	"
2. Cyanacetessigsäure $C_5H_5NO_3$ . . . . .	"
$\alpha$ -Säure . . . . .	"
$\gamma$ -Säure . . . . .	"
3. Säuren $C_6H_7NO_3$ . . . . .	1223
$\alpha$ -Cyanpropionessigsäure . . . . .	"
$\alpha$ -Cyanmethylacetessigsäure . . . . .	1224

	Seite
4. Säuren $C_7H_9NO_3$ . . . . .	1224
$\alpha$ -Cyanbutyrylessigsäure . . . . .	"
$\alpha$ -Cyanisobutyrylessigsäure . . . . .	"
Cyanäthylacetessigsäure . . . . .	"
<b>E. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_4</math></b> . . . . .	"
1. Cyanmalonsäure $C_4H_5NO_4$ . . . . .	"
2. Cyanbernsteinsäure $C_5H_5NO_4$ . . . . .	"
3. Säuren $C_6H_7NO_4$ . . . . .	1225
$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Cyanbernsteinsäure . . . . .	"
$\alpha$ -Cyanmethylbernsteinsäure . . . . .	"
4. Säuren $C_7H_9NO_4$ . . . . .	"
6-Cyanpropylmalonsäure . . . . .	"
Cyanäthylbernsteinsäure . . . . .	"
s-Cyandimethylbernsteinsäure . . . . .	"
5. Säuren $C_8H_{11}NO_4$ . . . . .	"
$\alpha$ -Cyanpropylbernsteinsäure . . . . .	"
Cyantrimethylbernsteinsäure . . . . .	"
$\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Aethylbernstein- säure . . . . .	"
6. Cyandiäthylbernsteinsäure $C_9H_{13}NO_4$ . . . . .	1226
7. Dicyandimethyladipinsäure $C_{10}H_{12}N_2O_4$ . . . . .	"
8. Dicyandimethylpimelinsäure $C_{11}H_{14}N_2O_4$ . . . . .	"
<b>F. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_4</math>     und <math>C_nH_{2n-6}O_4</math></b> . . . . .	"
1. $\alpha$ -Cyanallylbernsteinsäure $C_8H_9NO_4$ . . . . .	"
2. Succinylcyanessigsäure $C_7H_5NO_4$ . . . . .	"
3. Succinyldicyanessigsäure . . . . .	"
<b>G. Derivate der Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_6</math></b> . . . . .	"
1. Säuren $C_7H_9NO_6$ . . . . .	"
$\alpha$ -Cyantricarballysäure . . . . .	"
$\beta$ -Cyantricarballysäure . . . . .	"
2. Säuren $C_8H_9NO_6$ . . . . .	"
$\beta$ -Cyan- $\alpha$ -Methyltricarballysäure . . . . .	"
$\alpha$ -Cyan- $\beta$ -Methyltricarballysäure . . . . .	"
3. Cyandimethyltricarballyl- säure $C_9H_{11}NO_6$ . . . . .	1227
<b>XXXX. Rhodansäuren.</b>	
1. Rhodanameisensäure $C_2HNSO_2$ . . . . .	"
2. Säuren $C_3H_3NSO_2$ . . . . .	"
Rhodanessigsäure . . . . .	"
Senfölessigsäure . . . . .	1228
3. $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure $C_4H_6NS_2O$ . . . . .	1229
4. ms-Oxymethylthiazolcarbon- säure $C_5H_5NSO_3$ . . . . .	"
<b>XXXXI. Selencyanverbindungen.</b>	
1. Selencyanessigsäure $C_3H_3NSeO_2$ . . . . .	"
2. Selencyanacetessigsäure $C_6H_6NSeO_3$ . . . . .	1230

**XXXXII. Aminoaldehyde.**

Aminoäthanal $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ s. S. 936. . . . .	1230
--	------

**XXXXIII. Aminoketone.**

1. Aminoacetone $C_3H_7NO$ . . . . .	"
2. 2-Aminomethyl-3-Butanon $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . . . . .	1231

**XXXXIV. Säureamide.**

<b>A. Amide der Sulfonsäuren</b> . . . . .	1233
Aethansulfonamid $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . . . . .	"
<b>B. Amide der Säuren <math>C_nH_{2n}O_2</math></b> . . . . .	"
1. Ameisensäureamid $CH_3NO$ . . . . .	1235
2. Essigsäureamid $C_2H_5NO$ . . . . .	1236
3. Propionamid $C_3H_7NO$ . . . . .	1244
4. Buttersäureamid $C_4H_9NO$ . . . . .	1246
Normalbutyramid . . . . .	"
Isobutyramid . . . . .	"
5. Valeriansäureamide $C_5H_{11}NO$ . . . . .	"
Normalvaleramid . . . . .	"
Isovaleramid . . . . .	1247
Isobutylameisensäureamid . . . . .	"
Trimethylacetamid . . . . .	"
Amid der Säure $C_5H_{10}O_2$ . . . . .	"
6. Capronsäureamide $C_6H_{13}NO$ . . . . .	"
Normalcapronamid . . . . .	"
Methylpropylacetamid . . . . .	"
Isobutylacetamid . . . . .	"
Amid der aktiven Capronsäure . . . . .	"
Diäthylacetamid . . . . .	1248
Methylisopropylacetamid . . . . .	"
7. Oenanthsäureamid $C_7H_{15}NO$ . . . . .	"
8. Caprylsäureamid $C_8H_{17}NO$ . . . . .	"
Normalcaprylsäureamid . . . . .	"
Amid der Säure aus Harzessenz . . . . .	"
9. Amide $C_9H_{19}NO$ . . . . .	"
Pelargonsäureamid . . . . .	"
Isononylamid . . . . .	"
Amid der Säure aus Harzessenz . . . . .	"
10. Caprinsäureamid $C_{10}H_{21}NO$ . . . . .	1249
11. Undekylsäureamid $C_{11}H_{23}NO$ . . . . .	"
12. Laurinsäureamid $C_{12}H_{25}NO$ . . . . .	"
13. Tridekylsäureamid $C_{13}H_{27}NO$ . . . . .	"
14. Myristinsäureamid $C_{14}H_{29}NO$ . . . . .	"
15. Lactarsäureamid $C_{15}H_{31}NO$ . . . . .	"
16. Palmitinsäureamid $C_{16}H_{33}NO$ . . . . .	"
17. Stearinsäureamid $C_{18}H_{37}NO$ . . . . .	"
18. Arachinsäureamid $C_{20}H_{41}NO$ . . . . .	"
<b>C. Amide der Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_2</math></b> . . . . .	"
1. 3,3-Dichlorakrylsäureamid $C_3H_2Cl_2NO$ . . . . .	"
2. Crotonsäureamid $C_4H_7NO$ . . . . .	"
3. Amide $C_5H_9NO$ . . . . .	1250
Tiglinsäureamid . . . . .	"

	Seite		Seite
Amid $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . . .	1250	Propylsenföl . . . . .	1282
Tetramethylencarbonsäureamid . . .	"	Isopropylsenföl . . . . .	"
4. Hexanaphtencarbonsäureamid		Butylsenföle . . . . .	"
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}$ . . . . .	"	Amylsenföle . . . . .	"
5. Heptanaphtencarbonsäureamid		Hexylsenföle . . . . .	"
$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ . . . . .	"	Dithiocyansäure . . . . .	1284
6. Nonaphtensäureamid $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$	"	Isodithiocyansäure . . . . .	"
7. Amide $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}$ . . . . .	"	Normale Dithiocyansäure . . . . .	"
Campholsäureamid . . . . .	"	Persulfocyansäuren . . . . .	1286
Dekanaphtensäureamid . . . . .	"	Isopersulfocyansäure . . . . .	1287
8. Undekanaphtensäureamid		Normale Persulfocyansäure . . . . .	1289
$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}$ . . . . .	"	Selenyanide . . . . .	1290
9. Oelsäureamid $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NO}$ . . . . .	"	Carbamid (Harnstoff) $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ . . . . .	1298
10. Amide $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{NO}$ . . . . .	"	Dimethylharnstoff . . . . .	1298
Erucasäureamid . . . . .	"	Diäthylharnstoff . . . . .	"
Brassidinsäureamid . . . . .	"	Dipropylharnstoff . . . . .	1299
<b>D. Amide der Säuren <math>\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2</math></b> . . .	"	Amylharnstoffe . . . . .	"
1. Pentachlorpentolsäureamid		ab-Diamylharnstoffe . . . . .	1300
$\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_5\text{NO}$ . . . . .	"	Hexylharnstoff . . . . .	"
2. Sorbinsäureamid $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$ . . . . .	1251	Aethylendiäthylharnstoff . . . . .	1301
3. Campholensäureamid $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$	"	Derivate $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ . . . . .	"
<b>E. Amide der Säuren <math>\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3</math></b> . . .	"	Trimethylenharnstoff . . . . .	"
1. Amide der Kohlensäure . . . . .	"	Trimethylenpseudoharnstoff . . . . .	"
Carbaminsäure . . . . .	"	Methylhydantoin . . . . .	1310
Carbaminsäureester und Aldehyde . . . . .	1257	Chloralharnstoff . . . . .	1313
Derivate des Acetaldehyds . . . . .	"	Chloral-aa-Dimethylharnstoff . . . . .	"
Derivat des Butyrylchlorals . . . . .	1258	Dinitroglykoluril . . . . .	1315
Derivat des Isovaleraldehyds . . . . .	"	Harnstoff und Ketone . . . . .	"
Carbaminthiolsäure $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{SH}$	"	Acetonylbiuret . . . . .	"
Carbaminthionsäureester . . . . .	1260	Dimethylglykoluril . . . . .	"
Carbonimid $\text{CO}\cdot\text{NH}$ . . . . .	1263	Acetylaceton diharnstoff . . . . .	1316
Cyansäure . . . . .	"	Thioharnstoff . . . . .	"
Butylcarbonimide . . . . .	1265	Dimethylthioharnstoff . . . . .	1319
Isobutylderivat . . . . .	"	Diäthylthioharnstoff . . . . .	1320
Tertiärbutylderivat . . . . .	"	Butylthioharnstoff . . . . .	1321
Polymeres (Iso-?) butylderivat . . . . .	"	ab-s-Aethylbutylthioharnstoff . . . . .	"
Normale Cyansäure . . . . .	1266	ab-Dibutylthioharnstoff . . . . .	"
Cyamelid . . . . .	1267	Diisoamylthioharnstoff . . . . .	"
Cyanursäure . . . . .	"	Methylpropylenpseudoharnstoff . . . . .	1324
Cyanilsäure . . . . .	1270	Methylthiohydantoin . . . . .	1328
Normale Cyanursäure . . . . .	"	Dimethylthiohydantoin . . . . .	"
Rhodaanwasserstoff . . . . .	1272	Allylthiohydantoin . . . . .	"
Methylrhodanid . . . . .	1278	Thioharnstoff und Aldehyde . . . . .	1330
Aethylrhodanid . . . . .	"	Selenharnstoff . . . . .	1331
Propylrhodanide . . . . .	"	Selenhydantoin . . . . .	1332
Normalpropylrhodanid . . . . .	"	Harnsäure . . . . .	"
Isopropylrhodanid . . . . .	"	Methylharnsäure . . . . .	1335
Hexylrhodanide . . . . .	1279	Dimethylharnsäuren . . . . .	1336
Hexylrhodanid . . . . .	"	2. Glykolsäureamid $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ . . . . .	1341
Sekundärhexylrhodanid . . . . .	"	3. Amide der Säuren $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ . . . . .	1342
Rhodaanid $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2$ . . . . .	1280	4. Amide der Säuren $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ . . . . .	1343
Trimethylenrhodanid . . . . .	"	5. Amide der Säuren $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ . . . . .	"
Propylenrhodanid . . . . .	"	6. Amide der Säuren $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ . . . . .	1344
Thionylrhodanid . . . . .	1280	7. Amid der Säuren $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3$ . . . . .	"
Acetylrhodanid . . . . .	"	8. Amid der Säuren $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ . . . . .	"
Butyrylrhodanid . . . . .	1281	<b>F. Amide der Säuren <math>\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3</math></b> . . .	"
Senföle . . . . .	"	1. Brenztraubensäureamid $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2$ . . . . .	"
Methylsenföl . . . . .	1282	Harnstoffderivate der Brenztrauben-	
Aethylsenföl . . . . .	"	säure . . . . .	"
		Pyvuril . . . . .	"
		Pyruvinureid . . . . .	1345



	Seite		Seite
Dibrompyruvinureid . . . . .	1345	Oxaluramid . . . . .	1369
Nitropyruvinureid . . . . .	"	Oxalantin . . . . .	"
Dipyruvintriureid . . . . .	"	Thiooxamide . . . . .	"
Tripyruvintetraureid . . . . .	1346	Thioparabansäure . . . . .	1370
Nitrouracil . . . . .	"	Hydrazinderivate der Oxalsäure . . . . .	"
Hydroxyxanthin . . . . .	1347	2. Malonylamid $C_3H_6N_2O_2$ . . . . .	1371
Aminouracil . . . . .	"	Harnstoffderivate der Malonsäure . . . . .	1372
Diazouracil . . . . .	"	Barbitursäure . . . . .	"
Oxyuracil . . . . .	"	Uramil . . . . .	1374
2. Amide der Säuren $C_4H_6O_3$ . . . . .	1348	Uramilsäure . . . . .	1375
Propionylameisensäureamid . . . . .	"	Thionursäure . . . . .	"
Ammoniakderivate der Acetylessigsäure . . . . .	"	Xanthinin . . . . .	1376
Harnstoffderivate der Acetessigsäure . . . . .	1349	Dibarbitursäure . . . . .	"
Methyluracil . . . . .	"	Malobiursäure . . . . .	"
Methylhydroxyxanthin . . . . .	1351	Cyanuomalsäure . . . . .	"
Bromuracilcarbonsäure . . . . .	1352	3. Amide der Säuren $C_4H_6O_4$ . . . . .	1377
Oxyuracilcarbonsäure . . . . .	1353	Succinaminsäure . . . . .	"
Thiomethyluracilessigsäure . . . . .	1355	Verbindungen $C_4H_6N_2O_3$ . . . . .	"
3. Amide der Säuren $C_5H_8O_3$ . . . . .	"	Links-Asparagin . . . . .	"
Butyrylameisensäureamid . . . . .	"	Rechts-Asparagin . . . . .	1379
Isobutyrylameisensäureamid . . . . .	"	Inaktives $\alpha$ -Asparagin . . . . .	"
Lävulinsäureamid . . . . .	"	Succinamid . . . . .	1381
Methylacetessigsäureamid . . . . .	"	s-Succinamid . . . . .	"
4. Aethylacetessigsäureamid . . . . .	"	a-Succinamid . . . . .	1382
$C_6H_{11}NO_2$ . . . . .	"	Harnstoffderivate der Bernsteinsäure . . . . .	"
5. Amide $N_7H_{13}NO_2$ . . . . .	"	Succinursäure . . . . .	"
$\beta$ -Propylden- $\alpha$ -Oxybutyramid . . . . .	"	Succinylharnstoff . . . . .	"
Dimethylpropionylacetamid . . . . .	"	Malyureidsäure . . . . .	1383
6. Isoamylacetessigsäure $C_9H_{17}NO_2$ . . . . .	"	Iso succinamid . . . . .	1384
7. Ricinolsäureamid $C_{18}H_{35}NO_2$ . . . . .	1356	4. Amide der Säuren $C_5H_8O_4$ . . . . .	1385
G. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ . . . . .	"	Brenzweinsäureimid . . . . .	"
1. Amide der Säuren $C_5H_6O_3$ . . . . .	"	Normalbrenzweinsäureimid . . . . .	"
Tetrinsäureamid . . . . .	"	Dimethylmalonaminsäure . . . . .	1386
Amid $C_5H_3Cl_4NO_2$ . . . . .	"	Aethylmalonsäureamid . . . . .	"
2. Amide der Säuren $C_6H_8O_3$ . . . . .	"	5. Amide der Säuren $C_6H_{10}O_4$ . . . . .	"
Dichloracetyltrichlorkrotonsäureamid . . . . .	"	Adipinsäureamid . . . . .	"
Dichloracetyltetrachlorkrotonsäureamid . . . . .	"	Propylmalonsäureamid . . . . .	"
3. Amid der Säuren $C_7H_{10}O_3$ . . . . .	"	s- $\alpha$ -Dichlordimethylsuccinaminsäure . . . . .	"
H. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .	"	2,3-Dimethyl-1,4-Butanimide . . . . .	1387
1. Diäthylglyoxylsäureamid . . . . .	"	Anti-Dimethylbernsteinsäureimid . . . . .	"
$C_6H_{13}NO_3$ . . . . .	"	Para-Dimethylbernsteinsäureimid . . . . .	"
Allantursäure . . . . .	1357	s-Dimethylbernsteinsäureimid . . . . .	"
Glyoxylharnstoff . . . . .	"	a-Dimethylbernsteinsäureimid . . . . .	"
Allantoïn . . . . .	"	6. Amide der Säuren $C_7H_{12}O_4$ . . . . .	"
Allantoïnsäure . . . . .	1358	Pimelinsäureimid . . . . .	"
Allansäure . . . . .	1359	$\beta$ -Methyladipinsäureamid . . . . .	"
Allantoxäidin . . . . .	"	Diäthylbarbitursäure . . . . .	"
Hydroxonsäure . . . . .	"	7. Amide der Säuren $C_8H_{14}O_4$ . . . . .	"
2. Isotrichlorglycerinsäureamid . . . . .	"	Suberaminsäure . . . . .	"
$C_3H_4Cl_2NO_3$ . . . . .	1360	Isoamylmalonamid . . . . .	"
I. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ . . . . .	"	Tetramethylbernsteinsäureimid . . . . .	"
1. Amide der Oxalsäure $C_2H_2O_4$ . . . . .	1361	8. Amide der Sebacinsäure . . . . .	"
Oxaminsäure . . . . .	"	$C_{10}H_{18}O_4$ . . . . .	"
Oximid . . . . .	1364	9. Tetradekylmalonaminsäure . . . . .	1388
Oxamid . . . . .	"	$C_{17}H_{33}NO_3$ . . . . .	"
Parabansäure . . . . .	1366	10. Hexadekylmalonaminsäure . . . . .	"
Cholestrophan . . . . .	1367	$C_{19}H_{37}NO_3$ . . . . .	"
Oxalursäure . . . . .	1868	K. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .	"
		1. $\alpha\omega$ -Diäcetylcaponamid . . . . .	"
		$C_{10}H_{17}NO_3$ . . . . .	"

	Seite		Seite
2. Amide der Säuren $C_4H_4O_4$ . . . . .	1388	<b>Q. Amide der Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_6</math></b> . . . . .	1405
Amide der Fumarsäure . . . . .	„	1. Amide der Tricarallylsäure . . . . .	„
Amide der Maleinsäure . . . . .	1389	2. Amide der Camphoronsäure	
Perchlorpyrrolchlorid . . . . .	1390	$C_9H_{14}O_6$ . . . . .	„
Nitrooxypyrrrolechinon . . . . .	„	<b>R. Amid der Säuren <math>C_nH_{2n-6}O_6</math></b> . . . . .	„
Aminoäthylendicarbonaminsäureäthyl-		Akonitsäureamid $C_6H_6N_3O_3$ . . . . .	„
ester . . . . .	1391	<b>S. Amid der Säuren <math>C_nH_{2n}O_7</math></b> . . . . .	„
3. Amide der Säuren $C_6H_6O_4$ . . . . .	„	Amid der Arabinosecarbon-	
Itakonsäureamid . . . . .	„	säure $C_6H_{13}NO_6$ . . . . .	„
Citrakonthiocarbaminsäure . . . . .	„	<b>T. Amide der Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_7</math></b> . . . . .	1406
Mesakonaminsäureäthylester . . . . .	„	Amide der Citronensäure $C_6H_8O_7$ . . . . .	„
4. Amide der Säuren $C_6H_8O_4$ . . . . .	1392	Citromonoaminsäure . . . . .	„
5. Derivate der Isopropylfumar-		Citrazinsäure . . . . .	„
säure . . . . .	„	Dioxyisonikotinsäureamid . . . . .	„
6. Derivate der Isobutylfumar-		Citrodiaminsäure . . . . .	1407
säure . . . . .	„	Citramid . . . . .	„
7. Amide der Camphensäure . . . . .	1393	<b>U. Amide der Säuren mit 8 At.</b>	
<b>L. Amide der Säuren <math>C_nH_{2n-6}O_4</math></b> . . . . .	1393	Sauerstoff . . . . .	„
1. Aminoäthylamid des Acetylen-		1. Galaktosecarbonsäureamid	
dicarbonsäureäthylesters		$C_7H_{15}NO_7$ . . . . .	„
$C_6H_{12}N_2O_3$ . . . . .	„	2. Dioxyweinsäurediäthylester-	
2. Amide der Mukonsäure . . . . .	„	dicarbamid $C_{10}H_{14}N_4O_6$ . . . . .	„
<b>M. Amide der Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_5</math></b> . . . . .	„	3. Amide der Säuren $C_6H_{10}O_8$ . . . . .	„
1. Amide der Tartronsäure $C_3H_4O_5$		d-Mannozuckersäureamid . . . . .	„
Dialursäure . . . . .	1394	l-Mannozuckersäureamid . . . . .	„
2. Amide der Säuren $C_4H_8O_5$ . . . . .	1395	Schleimsäureamid . . . . .	„
3. Amide der Säuren $C_6H_{10}O_5$ . . . . .	„	Isozuckersäureamid . . . . .	„
<b>N. Amide der Säuren <math>C_nH_{2n-4}O_5</math></b> . . . . .	1396	4. Desoxalsäureamid . . . . .	1408
1. $\beta$ -Iminoglutaminsäure $C_5H_8N_2O_3$		5. Acetylentetracarbonsäureamid	
Glutazin . . . . .	„	$C_6H_{10}N_4O_4$ . . . . .	„
2. Derivate der Hydrochelidon-		6. Amid der Säure $C_6H_{10}O_8$ (aus	
säure $C_7H_{10}O_8$ . . . . .	1397	Itakonsäure) $C_8H_{14}N_4O_4$ . . . . .	„
3. Amide der Säuren $C_{10}H_{16}O_5$ . . . . .	„	<b>XXXXV. Säurenitrile (Cyanide).</b>	
Derivate der Oxycampfersäure . . . . .	„	<b>A. Nitrile der Säuren <math>C_nH_{2n}O_2</math></b> . . . . .	„
Derivate der Cineolsäure . . . . .	1398	1. Ameisensäurenitril (Blausäure) . . . . .	1409
4. Phoronsäureimid $C_{11}H_{17}NO_3$ . . . . .	„	Haloidverbindungen des Cyans	
<b>O. Amide der Säuren <math>C_nH_{2n-8}O_5</math></b> . . . . .	„	( $NCN$ u. s. w.) . . . . .	1433
1. Krokonaminsäure $C_5H_3NO_4$ . . . . .	„	Cyanamid . . . . .	1435
2. Komenamid $C_6H_5NO_4$ . . . . .	„	Melam . . . . .	1446
3. Cholsäureamid $C_{24}H_{39}O_4.NH_2$ . . . . .	„	Melem . . . . .	„
<b>P. Amide der Säuren <math>C_nH_{2n-2}O_6</math></b> . . . . .	„	Ammelin . . . . .	„
1. Mesoxalsäureamid $C_3H_6N_2O_4$ . . . . .	„	Melanurensäure . . . . .	1449
Alloxan . . . . .	„	Thioprußiamsäuren . . . . .	1452
Alloxansäure . . . . .	1400	a. Dithiodiprußiamsäure . . . . .	„
Alluransäure . . . . .	1401	b. Monothiodiprußiamsäure . . . . .	„
Alloxantin . . . . .	„	c. Dithiotriprußiamsaures Ammoniak . . . . .	„
Amalinsäure . . . . .	1402	Mellon . . . . .	1453
Dimethylalloxantin . . . . .	„	2. Acetonitril $C_2H_3N$ . . . . .	1454
Cyanoamalinsäure . . . . .	1403	Knallsäure . . . . .	1456
Allitursäure . . . . .	„	3. Propionitril $C_3H_5N$ . . . . .	1462
Hydurilsäure . . . . .	„	4. Butyronitrile $C_4H_7N$ . . . . .	1465
Desoxyamalinsäure . . . . .	„	Propyleyanid . . . . .	„
2. Amide der Weinsäure $C_4H_6O_6$ . . . . .	1404	Isopropyleyanid . . . . .	„
3. Derivate der s-Tetrachloridi-		5. Valeriansäurenitrile $C_5H_9N$ . . . . .	1466
methyltraubensäure . . . . .	„	Butyleyanid . . . . .	„
		Isobutyleyanid . . . . .	„

	Seite		Seite
Methyläthylacetonnitril . . . . .	1466	Normalbutyrylcyamid . . . . .	1474
Trimethylacetonnitril . . . . .	„	Isobutyrylcyamid . . . . .	„
6. Nitrile $C_6H_{11}N$ . . . . .	„	Methylacetylacetonnitril . . . . .	„
Capronitril . . . . .	„	4. Nitrile $C_6H_9NO$ . . . . .	„
Diäthylacetonnitril . . . . .	„	Isovalerylcyamid . . . . .	„
Dimethyläthylcarbinolecyamid . . . . .	1467	$\alpha$ -Propionylecyanäthyl . . . . .	„
7. Oenanthsäurenitril $C_7H_{13}N$ . . . . .	„	Cyanisovaleraldehyd . . . . .	1475
8. Caprylsäurenitril $C_8H_{15}N$ . . . . .	„	5. Nitrile $C_7H_{11}NO$ . . . . .	„
9. Nitrile $C_9H_{17}N$ . . . . .	„	$\beta$ -Propylden- $\alpha$ -Oxybutyronitril . . . . .	„
Pelargonsäurenitril . . . . .	„	Dimethylpropionylacetonnitril . . . . .	„
Isopelargonsäurenitril . . . . .	„	6. Methyläthylpropionylaceto-	
10. Lauronitril $C_{12}H_{25}N$ . . . . .	„	nitril $C_8H_{13}NO$ . . . . .	„
11. Tridekannitril $C_{13}H_{25}N$ . . . . .	„	F. Nitril der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ . . . . .	„
12. Myristonitril $C_{14}H_{27}N$ . . . . .	„	$\gamma\gamma$ -Hexachlor- $\alpha$ -Oxy-cyclo-	
13. Palmitonitril $C_{16}H_{31}N$ . . . . .	1468	Pentencarbonsäurenitril	
14. Cetylcyamid $C_{17}H_{33}N$ . . . . .	„	$C_6HCl_6NO$ . . . . .	„
15. Stearonitril $C_{18}H_{35}CN$ . . . . .	„	G. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_4$ . . . . .	1476
16. Myricylecyamid $C_{31}H_{61}N$ . . . . .	„	Chlordiäthoxylacetonnitril	
B. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	„	$C_6H_{10}ClNO_2$ . . . . .	„
1. Crotonsäurenitril $C_4H_5N$ . . . . .	„	H. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ . . . . .	„
2. Tetramethylen-carbonsäure-		a. Nitrile der einbasischen Säuren.	
nitril $C_6H_7N$ . . . . .	„	1. 2-Dichlorpropionyl-Oxy-	
3. Nitril $C_6H_8ClN$ . . . . .	„	propionitril $C_6H_7Cl_2NO_2$ . . . . .	„
4. Heptanaphthencarbonsäurenitril		2. s-Tetrachlordiacetylhydro-	
$C_8H_{13}N$ . . . . .	1469	cyamid $C_6H_3Cl_4NO_2$ . . . . .	„
5. Campholsäurenitril $C_{10}H_{17}N$ . . . . .	„	b. Nitrile der zweibasischen Säuren.	
C. Nitrile $C_{10}H_{15}N$ der Säuren		1. Oxalsäurenitril (Cyan) . . . . .	„
$C_nH_{2n-4}O_2$ . . . . .	„	Ammoniakderivate des Cyans . . . . .	1478
Campholensäurenitril . . . . .	„	Azulminsäure . . . . .	„
Fencholensäurenitril . . . . .	„	Azulmoxin . . . . .	„
D. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ . . . . .	„	Hydrazulmin . . . . .	„
1. Kohlensäurenitril . . . . .	„	2. Malonsäurenitril $C_3H_2N_2$ . . . . .	„
2. Glykolsäurenitril $C_2H_3NO$ . . . . .	„	3. Nitrile $C_2H_4(CN)_2$ . . . . .	„
3. Milchsäurenitrile $C_3H_5NO$ . . . . .	1470	Bernsteinsäurenitril . . . . .	„
$\alpha$ -Aethylidenmilchsäurenitril . . . . .	„	Isobernsteinsäurenitril . . . . .	1479
Hydrakrylsäurenitril . . . . .	1471	4. Nitrile $C_5H_8N_2$ . . . . .	„
4. Nitrile der Säuren $C_4H_8O_3$ . . . . .	„	Nitril der normalen Brenzweinsäure	„
5. Nitrile $C_5H_9NO$ . . . . .	„	Brenzweinsäurenitril . . . . .	„
$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäurenitril . . . . .	„	Aethylmalonsäurenitril . . . . .	„
$\alpha$ -Oxyisovaleriansäurenitril . . . . .	„	5. Nitrile $C_6H_8N_2$ . . . . .	„
Trichlorvalerolaktinsäurenitril . . . . .	1472	Propylmalonsäurenitril . . . . .	„
6. Nitrile $C_6H_{11}NO$ . . . . .	„	Isopropylmalonsäurenitril . . . . .	„
$\alpha$ -Oxyisobutylessigsäurenitril . . . . .	„	$\alpha$ -Dimethylbernsteinsäurenitril . . . . .	„
Diäthoxalsäurenitril . . . . .	„	6. Isobutylmalonsäurenitril	
7. Nitril $C_7H_{13}NO$ . . . . .	„	$C_7H_{10}N_2$ . . . . .	„
8. Oxycaprylsäurenitril . . . . .	„	7. Sebacinsäurenitril $C_{10}H_{18}N_2$ . . . . .	„
E. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ . . . . .	„	I. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ . . . . .	„
1. Brenztraubensäurenitril		1. Halbnitrile der Säure $C_5H_6O_4$ . . . . .	„
(Acetylcyamid) $C_8H_9NO$ . . . . .	1473	2. Allylmalonsäurenitril $C_6H_5N_2$ . . . . .	1480
2. Nitrile $C_4H_5NO$ . . . . .	„	3. Camphersäurenitril $C_{10}H_{14}N_2$ . . . . .	„
Aethenylglykolsäurenitril . . . . .	„	K. Nitrile der Säuren mit 5 Ato-	
Propionylcyamid . . . . .	„	men Sauerstoff . . . . .	„
Epicyanhydrin . . . . .	1474	1. Triäthoxylacetonnitril $C_6H_{15}NO_3$ . . . . .	„
3. Nitrile $C_6H_7NO$ . . . . .	„	2. Nitril der $\alpha$ -Methyloxyglutar-	
		säure $C_6H_7NO_2$ . . . . .	„



	Seite
3. Methylpyrrolidon - 2 - Carbon- säurenitril $C_6H_8N_2O$ . . .	1480
4. Phoronsäurenitril $C_{11}H_{18}N_2O_2$ . . .	„
5. Verbindung $C_8H_8N_2O$ . . . . .	„

#### L. Nitrile der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff . . . . .

1. Tetraacetylcarbonylsäurenitril $C_{13}H_{17}NO_8$ . . . . .	„
2. Nitrile $C_6H_8N_2O_2$ . . . . .	„
Dioxydipinsäurenitril . . . . .	„
Diacyldicyanhydrin . . . . .	„
3. Nitril der Dioxydimethyl- glutarsäure $C_7H_{10}N_2O_2$ . . .	1481
4. Methintricarbonsäurenitril $C_4HN_3$ . . . . .	„
5. Vinyltricyanid $C_5H_3N_3$ . . . . .	„
6. Nitrile $C_6H_{10}N_2O_2$ . . . . .	„
Diketoexamethylencyanhydrin . . .	„
$\beta$ -Methyloxy- $\gamma$ -Cyanacetobutyro- nitril . . . . .	„

#### M. Nitrile der Säuren mit 7 und 8 Atomen Sauerstoff . . . . .

1. Pentaacetylglykonsäurenitril $C_{16}H_{21}NO_{10}$ . . . . .	„
2. Lävulosecyanhydrin $C_7H_{13}NO_6$ . .	„

#### XXXXVI. Isonitrile (Carbylamine) RNC.

A. Isonitrile $C_nH_{2n-1}N$ . . . . .	„
1. Methylcarbylamin $C_2H_3N$ . . . . .	„
2. Aethylcarbylamin $C_3H_5N$ . . . . .	1483
3. Isopropylcarbylamin $C_4H_7N$ . . . . .	„
4. Isobutylcarbylamin $C_5H_9N$ . . . . .	„
5. Isoamylcarbylamin $C_6H_{11}N$ . . . . .	„
B. Isonitril $C_nH_{2n-3}N$ . . . . .	„
Allylcarbylamin $C_4H_5N$ . . . . .	„

#### XXXXVII. Amidoxime.

1. Methenylamidoxim (Isuretin) $CH_4N_2O$ . . . . .	„
2. Aethenylamidoxim $C_2H_6N_2O$ . . .	1484
3. Propenylamidoxim $C_3H_6N_2O$ . . . . .	„
4. Amenylamidoxim $C_5H_{12}N_2O$ . . . . .	„
5. Amidoxime $C_6H_{14}N_2O$ . . . . .	„
Normalhexenylamidoxim . . . . .	„
Isoacpramidoxim . . . . .	„
6. Normalheptenylamidoxim $C_7H_{16}N_2O$ . . . . .	1485
7. Nonenylamidoxim $C_9H_{20}N_2O$ . . . . .	„
8. Trichlor- $\alpha$ -Oxypropenylamid- oxim $C_3H_5Cl_3N_2O_2$ . . . . .	„
9. Oxalendiamidoxim $C_2H_6N_4O_2$ . . .	„
10. Succinendiamidoxim $C_4H_{10}N_4O_2$ . .	1486

11. Glutarendiamidoxim $C_5H_{12}N_4O_2$ + $H_2O$ . . . . .	1487
12. 2-Methylpyrrolidon-2-Carbon- säureamidoxim $C_6H_{11}N_3O$ . . . . .	„

#### XXXXVIII. Iminoäther (Imidoäther $NH:R.OR_1$ ).

A. Derivate der Nitrile $C_nH_{2n-1}N$ . . .	1488
1. Formiminoäthyläther $C_3H_7NO$ . . .	„
2. Acetiminoäthyläther $C_4H_9NO$ . . .	1489
3. Propioniminoäthyläther $C_5H_{11}NO$ . . . . .	„
4. Butyriminoäther $C_4H_8NO.R$ . . . . .	„
5. Amenyliminoäthyläther $C_7H_{15}NO$ . . . . .	„
6. Caproniminoäthyläther $C_8H_{17}NO$ . . . . .	„
7. Steariniminoäthyläther $C_{20}H_{41}NO$ . . . . .	„

B. Derivate der Nitrile $C_nH_{2n-1}NO$ . . .	„
1. Iminokohlensäure $CH_3N_2O_2$ . . . . .	„
2. Laktiminoäther $C_3H_7NO_2$ . . . . .	1490
3. Oxyisobutyriminoäthyläther $C_6H_{13}NO_2$ . . . . .	„
4. Trichlorvalerolaktiminoäthyl- äther $C_7H_{12}Cl_3NO$ . . . . .	„

C. Derivate der Nitrile $C_nH_{2n-4}N_2$ . . .	„
1. Oximinodiäthyläther $C_6H_{12}N_2O_2$ . .	„
2. Succiniminodiäthyläther $C_8H_{16}N_2O_2$ . . . . .	1491
3. Glutariminodiisobutyläther $C_{13}H_{26}N_2O_2$ . . . . .	„

#### XXXXIX. Diazoverbindungen.

Diazosäuren . . . . .	„
1. Diazoessigsäure $C_2H_2N_2O_2$ . . . . .	„
2. Triazoessigsäure . . . . .	1493
3. $\alpha$ -Diazopropionsäure $C_3H_4N_2O_2$ . .	1494
4. Diazoxyakrylsäure(?) $C_3H_3N_2O_3$ . .	„
5. Kohlensäurederivate . . . . .	1495
Azodicarbonamidin . . . . .	„
Azodicarbonsäure . . . . .	„
Diazoguanidin . . . . .	„
Diazotetrazol . . . . .	1496
6. Diazobernsteinsäure $C_4H_4N_2O_4$ . . .	„
Azinbernsteinsäure $C_6H_8N_2O_8$ . . . .	1497

#### L. Phosphorverbindungen.

A. Phosphine $C_nH_{2n+3}P$ . . . . .	1498
1. Methylphosphin $CH_5P$ . . . . .	„
2. Aethylphosphin $C_2H_7P$ . . . . .	1499
3. Propylphosphine $C_3H_7P$ . . . . .	1503
4. Isobutylphosphin $C_4H_{11}P$ . . . . .	„
5. Isoamylphosphin $C_5H_{13}P$ . . . . .	1504

	Seite		Seite
6. Oenanthylphosphinsäure $C_7H_{17}PO_3$ . . . . .	1505	<b>C. Polyarsine</b> . . . . .	1513
7. Normaloktylphosphin $C_8H_{19}P$ . . . . .	„	1. Aethylenhexaäthyldiarsonium- bromid $C_4H_{34}As_2Br_2$ . . . . .	1514
<b>B. Phosphine</b> $C_nH_{2n+1}P$ . . . . .	1506	2. Gemischte Arsenbasen . . . . .	„
1. Vinyltriäthylphosphoniol $C_8H_{19}PO$ . . . . .	„	<b>LII. Antimon- und Wismuth- verbindungen.</b>	
2. Triäthylallylphosphoniumjodid $C_9H_{20}PJ$ . . . . .	„	<b>A. Antimonverbindungen</b> . . . . .	„
<b>C. Diphosphine</b> . . . . .	„	1. Methylverbindungen . . . . .	„
1. Methylenhexäthyldiphospho- niumchlorid $C_3H_9P_2Cl_2$ . . . . .	„	2. Aethylverbindungen . . . . .	1515
2. Hexamethyläthylendiphosphon- diol $C_2H_4P_2(CH_3)_6(HO)_2$ . . . . .	„	3. Isoamylverbindungen . . . . .	1516
<b>D. Triphosphine</b> . . . . .	1507	<b>B. Wismuthverbindungen</b> . . . . .	„
Formylnonäthyltriphospho- niumchlorid $C_{19}H_{46}P_3Cl_3$ . . . . .	„	1. Methylverbindungen . . . . .	„
<b>E. Säurephosphide</b> . . . . .	„	2. Aethylverbindungen . . . . .	„
1. Chloracetylphosphid $C_2H_4ClPO$ . . . . .	„	3. Isobutylverbindungen . . . . .	1517
2. Triäthylallylphosphorthioharn- stoff $C_{10}H_{20}NPS$ . . . . .	„	4. Isoamylverbindungen . . . . .	„
3. Phosphortriäthylhydrobrenz- traubensäure $C_9H_9PO_6$ . . . . .	„	<b>LIII. Bor- und Siliciumverbin- dungen.</b>	
<b>F. Phosphinocarbonsäuren</b> . . . . .	„	<b>A. Borverbindungen</b> . . . . .	„
1. Trimethylphosphinoessigsäure (Phosphorbetain) $C_5H_{11}PO_2$ . . . . .	„	1. Bortrimethyl $C_3H_9B$ . . . . .	„
2. Isopropylphosphinocarbonsäure $C_4H_9PO_5$ . . . . .	1508	2. Bortriäthyl $C_6H_{15}B$ . . . . .	„
3. Cholphosphinsäure . . . . .	„	<b>B. Siliciumverbindungen</b> . . . . .	1518
<b>G. Phosphorhaltige Ketonderivate</b> . . . . .	„	1. Siliciumtetramethyl $C_4H_{12}Si$ . . . . .	„
Acetonylphosphinige Säure $C_3H_7PO_3$ . . . . .	„	2. Aethylverbindungen . . . . .	„
<b>H. Phospho- und Arsenonitrile</b> . . . . .	1509	3. Propylverbindungen . . . . .	1520
1. Cyanphosphor $C_3N_3P$ . . . . .	„	4. Rhodansilicium $Si(CNS)_4$ . . . . .	1521
2. Arsencyanid $As(CN)_3$ . . . . .	„	<b>LIV. Metallorganische Verbin- dungen.</b>	
3. Rhodanarsen $As(CNS)_3$ . . . . .	„	<b>A. Natriumverbindungen</b> . . . . .	„
<b>LI. Arsenverbindungen.</b>		Natriumäthyl $C_2H_5Na$ . . . . .	„
<b>A. Arsine</b> $C_nH_{2n+3}As$ . . . . .	„	<b>B. Berylliumverbindungen</b> . . . . .	„
1. Methylverbindungen . . . . .	1510	1. Berylliumäthyl $Be(C_2H_5)_2$ . . . . .	„
Arsenmonomethylchlorid . . . . .	„	2. Berylliumpropyl $Be(C_3H_7)_2$ . . . . .	„
Dimethylarsen . . . . .	„	<b>C. Magnesiumverbindung</b> . . . . .	1522
Trimethylarsen . . . . .	1511	Magnesiumäthyl $Mg(C_2H_5)_2$ . . . . .	„
Tetramethylarsoniumjodid . . . . .	1512	<b>D. Zinkverbindungen</b> . . . . .	„
2. Aethylverbindungen . . . . .	„	1. Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ . . . . .	„
Arsenäthylchlorid . . . . .	„	2. Zinkäthyl $Zn(C_2H_5)_2$ . . . . .	„
Arsendiäthyl . . . . .	„	3. Verbindungen $C_6H_{14}Zn$ . . . . .	1524
Arsentriäthyl . . . . .	„	Zinkpropyl . . . . .	„
Arsenäthylumjodid . . . . .	1513	Zinkisopropyl . . . . .	„
3. Arsentripropyl . . . . .	„	4. Zinkisobutyl $Zn(C_4H_9)_2$ . . . . .	„
4. Arsendimethyldiisoamylum- jodid $C_{12}H_{28}AsJ$ . . . . .	„	5. Zinkisoamyl $Zn(C_5H_{11})_2$ . . . . .	„
<b>B. Arsine</b> $C_nH_{2n+1}As$ . . . . .	„	<b>E. Cadmiumverbindungen</b> . . . . .	„
Vinyltriäthylarsoniol $C_8H_{19}AsO$ . . . . .	„	1. Cadmiummethyl $Cd(CH_3)_2$ . . . . .	„
		2. Cadmiumäthyl $Cd(C_2H_5)_2$ . . . . .	„
		<b>F. Quecksilberverbindungen</b> . . . . .	„
		1. Quecksilbermethyl $HgC_2H_6$ . . . . .	„

	Seite		Seite
2. Quecksilberäthyl $\text{HgC}_4\text{H}_{10}$ . .	1525	2. Germaniumäthyl $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . .	1527
3. Quecksilberpropyl $\text{HgC}_3\text{H}_7$ . .	1526	<b>I. Zinnverbindungen</b> . . . . .	„
4. Quecksilberisobutyl $\text{HgC}_4\text{H}_9$ . .	„	1. Methylverbindungen . . . . .	„
5. Quecksilberisoamyl $\text{HgC}_5\text{H}_{11}$ . .	„	2. Aethylverbindungen . . . . .	1528
6. Quecksilberoktyl $\text{HgC}_8\text{H}_{17}$ . .	„	3. Propylverbindungen . . . . .	1529
7. Quecksilberallyljodid $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgJ}$ . .	„	Normalpropylverbindungen . . . . .	„
8. Quecksilberpropargyljodid $\text{C}_3\text{H}_3\text{HgJ}$ . . . . .	„	Isopropylverbindungen . . . . .	„
<b>G. Aluminiumverbindungen</b> . . . . .	„	4. Isobutylverbindungen . . . . .	„
1. Aluminiummethyl $\text{AlC}_3\text{H}_9$ . . . . .	„	5. Zinnisoamyle . . . . .	„
2. Aluminiumäthyl $\text{AlC}_4\text{H}_9$ . . . . .	„	<b>K. Bleiverbindungen</b> . . . . .	1530
3. Aluminiumpropyl $\text{AlC}_5\text{H}_{11}$ . . . . .	„	1. Methylverbindungen . . . . .	„
4. Aluminiumisobutyl $\text{AlC}_5\text{H}_{11}$ . . . . .	„	2. Aethylverbindungen . . . . .	„
5. Aluminiumisoamyl $\text{AlC}_6\text{H}_{13}$ . . . . .	1527	3. Bleitriisoamyl . . . . .	„
<b>H. Thallium- und Germanium-</b> <b>verbindungen</b> . . . . .	„	<b>L. Wolframverbindungen</b> . . . . .	„
1. Thalliumäthyl . . . . .	„	Wolframtetramethyljodid $\text{Wo}(\text{CH}_3)_4\text{J}_2$ . .	„
		Nomenklatur . . . . .	1531
		Register . . . . .	1535



## Abkürzungen.

- A.* = LIEBIG's Annalen der Chemie (und Pharmacie). Band 1—4 (1832), 49—52 (1844), 97 bis 100 (1856), 149—152 (1869), 200—205 (1880).  
*Spl.* = Supplementband 1 (1861/62), 2 (1862/63), 3 (1864/65), 4 (1864/65), 5 (1867), 6 (1868), 7 (1870), 8 (1872). Jährlich 4—6 Bände.  
*A. ch.* = Annales de chimie et de physique. 1 série (96 Bände) 1789—1815. — 2 série (75 Bände) 1816—1840. — 3 série (69 Bände) 1841—1863. — 4 série (30 Bände) 1864—1873. — 5 série (30 Bände) 1874—1883. — 6 série. Seit 1884. Jährlich 3 Bände.  
*Am.* = American chemical Journal. Vol. 1 (1879/80). Jährlich 1 Band.  
*Am. Soc.* = Journal of the American chemical society.  
*B.* = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1868).  
*Bl.* = Bulletin de la société chimique de Paris. Band 1—5 (1858/59—1863) unter dem Titel: Répertoire de chimie pure et appliquée. Seit 1864 unter dem Titel: Bulletin de la société chimique. Band 1—2 (1864). Jährlich 2 Bände.  
*Bulet.* = Buletinul societății de științe fizice din București. Seit 1892. Jährlich 1 Band.  
*Chem. N.* = Chemical News. Band 1—2 (1860). Jährlich 2 Bände.  
*C. r.* = Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Band 1 (1835), 2—3 (1836). Jährlich 2 Bände.  
*D.* = DINGLER's polytechnisches Journal. Band 1 (1820), 79 (1841), 159 (1861). Jährlich 4 Bände.  
*Fr.* = FRESenius's Zeitschrift für analytische Chemie. Band 1 (1862). Jährlich 1 Band.  
*G.* = Gazzetta chimica italiana. Band 1 (1871).  
*H.* = HOPPE-SEYLER's Zeitschrift für physiologische Chemie. Band 1 (1877/78). Jährlich 1 Band.  
*J.* = Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (GIEFSEN, RICKER). Band 1 (1847/48), 2 (1849). Erscheint seit dem Jahrgange 1886 bei VIEWEG in Braunschweig.  
*J. pr.* = Journal für praktische Chemie. Band 1—3 (1834), 49—51 (1850), 106—108 (1869). Jährlich 3 Bände. Neue Folge Band 1—2 (1870). Jährlich 2 Bände.  
*J. Th.* = Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie. Band 1 (1871).  
*M.* = Monatshefte für Chemie. Band 1 (1880). Jährlich 1 Band.  
*P.* = POGGENDORFF's Annalen der Physik und Chemie. 160 Bände (1824—1877). Band 1—3 (1824). Neue Folge (*P.* [2] herausgegeben von G. WIEDEMANN). Band 1—2 (1877); 3—5 (1878). Jährlich 3 Bände.  
Dazu: *Beibl.* = Beiblätter. Band 1 (1877). Jährlich 1 Band.  
*Ph. Ch.* = Zeitschrift für physikalische Chemie. Band 1 (1887).  
*R.* = Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. T. 1 (1882).  
*Soc.* = Journal of the chemical society. Band 1—28 (1848—1875). Jährlich 1 Band. Seit 1876 (Band 29—30) jährlich 2 Bände.  
*Z.* = Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. Band 1—7 (1865—1871).  
*Z. a. Ch.* = Zeitschrift für anorganische Chemie. Band 1 (1892).  
*Gm.* = L. GMELIN's Handbuch der organischen Chemie. 4. Auflage. Band 1—4 (1848—1870) und Supplementband 1—2 (1867—1868).  
*Grh.* = GERHARDT, Traité de chimie organique. 4 Bände (1853—1856).  
*Ж.* = Journal der russischen chemischen Gesellschaft. Band 1 (1869). Jährlich 1 Band.  
*kor.* = korrigirt. — *i. D.* = im Dampfe. — *a* = unsymmetrisch. — *s* = symmetrisch. — *r* = benachbart. — *m* = meta. — *o* = ortho. — *p* = para.

## EINLEITUNG.

Keinem der bisher bekannten Elemente kommt eine gleiche Fähigkeit, Verbindungen zu bilden, zu, wie dem Kohlenstoff. Ist schon jetzt die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen nur nach Tausenden zu schätzen, so gestatten unsere heutigen theoretischen Anschauungen geradezu, diese Zahl fast bis ins Unendliche zu steigern. Eine solche außergewöhnliche Menge von Verbindungen muss es natürlich wünschenswerth erscheinen lassen, die Kohlenstoffverbindungen von den übrigen Elementen getrennt abzuhandeln. Dies ist nun auch längst schon üblich geworden, wenngleich die größte Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen erst in neuerer und neuester Zeit aufgefunden worden ist. Man hat bisher die Kohlenstoffverbindungen als „organische Verbindungen“ zusammengefasst und die Chemie des Kohlenstoffs als „organische Chemie“ bezeichnet. Der Grund dazu lag in dem Umstande, dass die, seit der Einführung exakter Forschungsmethoden in die Chemie, bekannten Kohlenstoffverbindungen (fast) sämmtlich dem Pflanzen- und Thierreiche entstammten. Das Wort „organische“ Verbindung barg aber noch einen anderen Sinn. Die verhältnissmässig einfacher zusammengesetzten Verbindungen der übrigen Elemente zeigen meist eine größere Beständigkeit, namentlich im Verhalten gegen Hitze, als die Kohlenstoffverbindungen, und es gelang frühzeitig, zahlreiche Körper des Mineralreiches künstlich nachzumachen. Die Erfolglosigkeit analoger synthetischer Versuche in der „organischen“ Chemie führte dazu, bei der Bildung von Kohlenstoffverbindungen die Wirkung einer besonderen Kraft — der Lebenskraft — anzunehmen. WÖHLER's folgenschwere Entdeckung der künstlichen Bildung des Harnstoffes aus unorganischen Elementen (1828) erschütterte zwar den Glauben an diese Kraft, aber trotz mancher bald nachher gelungener Synthesen, so z. B. der Essigsäure u. a., definirte doch noch 1849 BERZELIUS in seinem Handbuche die organische Chemie als die Chemie der Körper, welche unter dem Einflusse der Lebenskraft gebildet werden. Diese Definition ist rasch unhaltbar geworden, und die Lebenskraft als überflüssig verschwunden. Immer zahlreicher wurden die Fälle der künstlichen Bildung und Nachbildung von „organischen“ Verbindungen, so dass man sich überzeugte, dass in der organischen Chemie dieselben Kräfte und Gesetze herrschen, wie in der unorganischen. Man musste daher nach anderen Unterscheidungsgründen forschen. Schon LAVOISIER, der große Reformator unserer Wissenschaft, hatte beobachtet, dass alle organischen Körper bei ihrer Verbrennung Kohlensäure entwickeln. Was wäre einfacher gewesen, als die organische Chemie schon damals als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu bezeichnen? Dem widersprach nur das Verhalten der einfachsten Kohlenstoffverbindungen wie des Kohlenoxyds, des in Bergwerken vorkommenden Sumpfgases und namentlich der Kohlensäure, deren Salze (wie Kalkstein, Magnesit, Witherit u. s. w.) allgemein als Mineralien in der Natur verbreitet sind. Um nicht die Kohlensäure als organische Verbindung bezeichnen zu müssen, definirte L. GMELIN die organische Chemie als die Chemie derjenigen Kohlenstoffverbindungen, welche mehr als ein Atom Kohlenstoff (im Molekül) enthalten. Dann sind aber auch der Holzgeist  $\text{CH}_4\text{O}$  und die in den Ameisen enthaltene Ameisensäure  $\text{CH}_2\text{O}_2$  keine organischen Verbindungen. Wie man sieht, ist auch diese Beschränkung nicht haltbar, und wir müssen kurz die organische Chemie als die Chemie aller Kohlenstoffverbindungen erklären. Dass die Kohlensäure wirklich eine organische Säure ist, wird sich aus dem Verhalten ihrer Derivate herausstellen: sie ist das Anfangsglied einer ganzen Reihe analoger (homologer) Säuren. Mit dem Kohlenstoff eines „Minerals“ — des Witherits  $\text{BaCO}_3$  — hat BERTHELOT (*A. ch.* [3] 53, 69) eine ganze Reihe complicirter organischer Verbindungen dargestellt.

Die Kohlenstoffverbindungen sind allgemein verbreitet im Pflanzen- und Thierreich. Unverhältnissmässig zahlreicher sind aber die durch Synthese bereiteten Kohlenstoffverbindungen. Ausgedehnte Industrien (Kreosot, Theerfarbstoffe) beruhen auf der Verarbeitung

der auf künstlichem Wege (trockne Destillation von Steinkohlen) gewonnenen „organischen“ Körper.

Trotz ihrer außerordentlichen Anzahl ist die Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen eine verhältnismäßig einfache. Die natürlich vorkommenden Verbindungen bestehen hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, so dass diese Elemente sogar die „organischen“ genannt werden. Zu ihnen gesellt sich zuweilen noch der Schwefel. Dieselben fünf Elemente finden sich auch am häufigsten in den künstlich dargestellten Verbindungen, doch sind unter diesen auch Verbindungen mit allen übrigen Elementen bekannt. Von einer qualitativen und quantitativen Analyse der Kohlenstoffverbindungen, im Sinne der Mineralanalyse, kann nicht die Rede sein. Die „organische“ Analyse beschränkt sich auf die Ermittlung der in einer Verbindung vorkommenden Elemente und deren quantitative Bestimmung („Elementaranalyse“).

Die organische Analyse führt nur zur Bestimmung des relativen Verhältnisses, in welchem die Atome mit einander verbunden sind. Der rohen Formel  $\text{CH}_2\text{O}$  entspricht nicht bloß die Essigsäure, sondern auch die Milchsäure und der Traubenzucker, drei total von einander verschiedene Körper. Die wahre empirische Formel, d. h. das Molekulargewicht der Körper, lässt sich aus der Dampfdichte derselben berechnen, da, nach der Avogadro-Ampère'schen Hypothese, die Moleküle aller unzersetzt flüchtigen Substanzen in Gasgestalt den gleichen Raum einnehmen. Durch Multiplikation der beobachteten Dampfdichte mit dem constanten Faktor 28,87 erhält man das Molekulargewicht der Substanz.

Die Essigsäure besitzt eine Dampfdichte = 2,08; daraus folgt das Molekulargewicht  $28,87 \times 2,08 = 60 = 2(\text{CH}_2\text{O}) = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , ganz wie bei der Analyse des Silberacetats gefunden wurde.

Ist die zu untersuchende Substanz nicht unzersetzt flüchtig (z. B. Milchsäure), so sucht man ein flüchtiges Derivat derselben darzustellen. Für die Milchsäure kann hierbei das Chlorid oder ein Ester benutzt werden, und dann findet man für sie die Formel  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 = 3\text{CH}_2\text{O}$ . Gelingt es nicht, aus dem Körper irgend ein flüchtiges Derivat darzustellen (z. B. aus dem Traubenzucker), so bestimmt man das Molekulargewicht auf kryoskopischem Wege (s. u.).

Bei einer nur einigermaßen erheblichen Anzahl von Atomen im Molekül einer Verbindung gelingt es nicht einmal, aus der organischen Analyse auch nur die empirische Formel eines Körpers mit Sicherheit zu ermitteln.

So ergab die Analyse einer Reihe von käuflichen Paraffinsorten die mittlere Zusammensetzung:

$$\begin{array}{r} \text{C} = 85,15 \\ \text{H} = 14,85 \\ \hline 100,00. \end{array}$$

Diesen Zahlen entsprechen gleich gut die Formeln  $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ ,  $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ ,  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ ,  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ ,  $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$  u. a.

	$\text{C}_{21}\text{H}_{44}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{52}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{54}$	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}$
C	85,13	85,16	85,19	85,21	85,23	85,25	85,26
H	14,87	14,84	14,81	14,79	14,77	14,75	14,74
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Selbst die äußersten Formeln  $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$  und  $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$  weichen von den gefundenen Zahlen nur um 0,1% ab, d. h. um eben so viel, wie der gewöhnliche Fehler bei Elementaranalysen beträgt.

Bestimmung des Molekulargewichtes auf kryoskopischem Wege.

RAOULT (A. ch.) [5] 28, 133) bestimmte den Erstarrungspunkt der wässrigen Lösungen verschiedener organischer Verbindungen. Alle Lösungen enthielten 1 g Substanz auf 100 g Wasser. Der Versuch ergab, daß das Produkt aus dem Molekulargewicht der Substanz und der Verzögerung des Erstarrungspunktes unter 0° (die Molekularverzögerung) eine konstante Zahl ist, nämlich 15,5–22,9; im Mittel = 18,5. Werden also gleiche Moleküle der organischen Substanzen in derselben Wassermenge gelöst, so erfolgt eine gleiche Verzögerung der Erstarrung.

RAOULT schreibt den Elementen ein bestimmtes Verzögerungsvermögen zu und setzt dieses für C = 15; H = 15; O = 30; N = 30. Dann läßt sich die theoretische Molekularverzögerung berechnen. Dieselbe beträgt für eine Verbindung  $\text{C}_p\text{H}_q\text{N}_r\text{O}_s$ :

$$\frac{15 \cdot p + 15 \cdot q + 30 \cdot r + 30 \cdot s}{p + q + r + s}$$

Man kann diese Regelmäßigkeit benutzen, um aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes der wässrigen Lösung einer organischen Substanz das Molekulargewicht der



Substanz zu berechnen. Die Analyse der Oxalsäure z. B. führt zu einer Formel  $(\text{CHO}_2)_x$ . Also ist die Molekularverzögerung  $= \frac{15 + 15 + 2 \cdot 30}{4} = 22,5$ . Nun giebt aber der Versuch für den Verzögerungskoeffizienten die Zahl 0,255 und also ist das Molekulargewicht der Säure  $= \frac{22,5}{0,255} = 88,3$ . Der Formel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  entspricht das Molekulargewicht 90.

Die im Obigen für wässrige Lösungen angegebenen Regelmäßigkeiten finden auch bei anderen Lösungsmitteln statt, die in der Kälte erstarren (RAOULT, *A. ch.* [6] 2, 73). Die Molekularverzögerung ist bei Ameisensäure für verschiedene organische Verbindungen im Mittel = 28 (für Magnesiumformiat aber = 14), bei Essigsäure = 39 (aber für Magnesiumacetat = 18), bei Benzol = 49 (zuweilen auch = 25), bei Nitrobenzol = 72 (zuweilen auch = 36), bei Aethylenbromid = 118 (zuweilen auch = 58). Wenn man 1 Mol. einer Verbindung in 100 Mol. einer (anderen) flüssigen Verbindung (außer Wasser) löst, so wird der Erstarrungspunkt dieser flüssigen Verbindung um  $0,63^\circ$  erniedrigt (RAOULT, *A. ch.* [6] 2, 92).

Da die Molekularverzögerung ausgedrückt ist durch die Gleichung  $m = \frac{t \cdot p}{c}$ , wo  $p$  = das Gewicht der wasserfreien Substanz, gelöst in 100 g Lösungsmittel bedeutet,  $c$  = die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels ist,  $t$  = eine Konstante und  $m$  = das Molekulargewicht der gelösten Substanz (fest oder flüssig), so läßt sich durch Bestimmung des Erstarrungspunktes der Lösung das Molekulargewicht der gelösten Substanz berechnen (RAOULT, *A. ch.* [6] 8, 317). Man benutzt 100 g Lösungsmittel (Wasser, Benzol, Essigsäure), bestimmt den Erstarrungspunkt desselben, löst darin 2–3 g Substanz ( $p$ ) und bestimmt den Erstarrungspunkt der Lösung. Dann ist das Molekulargewicht der gelösten Substanz bei Anwendung von Wasser  $= \frac{19 \cdot p}{c}$ ; — Essigsäure  $= \frac{39 \cdot p}{c}$ ; Benzol  $= \frac{49 \cdot p}{c}$ .

Diese Zahlen lassen sich allgemein begründen (HOFF, *Ph. Ch.* 1, 497; PLANCK, *Ph. Ch.* 1, 580). Ist  $T$  der Gefrierpunkt des Lösungsmittels in absoluten Graden (Wasser = 273)

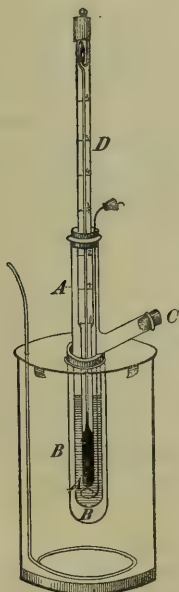


Fig. 1.

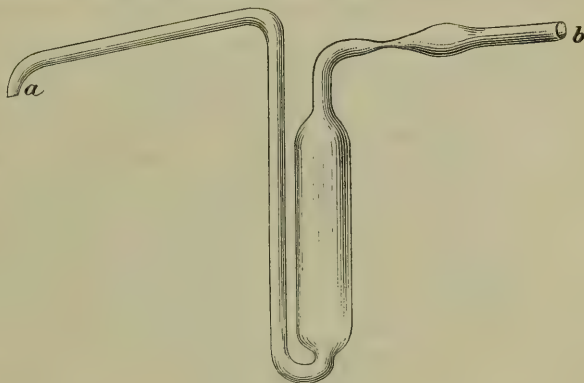


Fig. 2.

und  $W$  = die latente Schmelzwärme des Lösungsmittels, so ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung  $t = \frac{0,02 \cdot T^2}{W}$ . Dieselbe beträgt für Wasser = 18,9 (gef. =  $18,5^\circ$ ); Ameisensäure = 28,4 (gef. =  $27,7^\circ$ ); Essigsäure = 38,8; Benzol = 53; Nitrobenzol =  $69,5^\circ$ .

Mit Benzol werden keine mit der Theorie übereinstimmende Zahlen erhalten bei Alkoholen, Phenolen, Säuren und Oximen (PATERNO, *G.* 19, 671).

Beispiel. 2,721 g Aether  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ , gelöst in 100 g Benzol, erniedrigen den Erstarrungspunkt des Benzols um 1,826. Folglich ist  $m = \frac{49 \cdot 2,721}{1,826} = 73$  (ber. = 74).

BECKMANN (*B.* 21, 768) empfiehlt zur Molekularbestimmung, das in Milligrammen ausgedrückte Molekulargewicht der Substanzen in 7,8 g Benzol zu lösen. Hierbei beträgt die Gefrierpunktserniedrigung durch 1 Mol. Substanz 0,63°.

Man führt die Molekulargewichtsbestimmung in folgender Weise aus. In ein Probierrohr A mit seitlichem Ansatz C (Fig. 1), das bis zu diesem Ansatz etwa 25 cm faßt, bringt man einige scharfkantige Platinschnitzel und 15 g Lösungsmittel (Eisessig u. s. w.), trocknet den oberen Theil des Probierrohres mit Flißpapier ab und wägt bis auf Centigramme genau, dann führt man den aus dickem Platindraht bestehenden Rührer ein und setzt das Thermometer ein. Das Probierrohr stellt man in ein weiteres Rohr B, das als Luftbad dient, und taucht nun den ganzen Apparat in das Kühlbad. Die Temperatur des Kühlbades hält man 2—5° unter dem Erstarrungspunkte des Lösungsmittels, (durch Einwerfen von Eisstücken, resp. von Eis und Kochsalz). Durch Bewegen des Rührers bringt man das Lösungsmittel zum Erstarren und bestimmt den Gefrierpunkt. Diese Beobachtung wird ein paar Male wiederholt und dann die Substanz durch C eingeführt und der Gefrierpunkt aufs neue bestimmt. Die Substanzen werden in einem einseitig zugeschmolzenen Glasrohre eingeführt. Für Flüssigkeiten dient die mit Kapillarröhren versehene Pipette (Fig. 2), deren eines Ende a abwärts gebogen und schief abgeschliffen ist. An b befestigt man ein Chlorcalciumrohr (BECKMANN, *Ph. Ch.* 2, 641). Bei concentrirten Lösungen ist eine starke Ueberkühlung möglichst zu vermeiden. Man bewirkt, in diesem Falle, das Gefrieren ohne das Luftbad B, läßt, während kurzer Ruhe, am Boden von A eine ganz dünne Schicht des Lösungsmittels anfrieren, thaut die in der Flüssigkeit schwebende Abscheidung fast völlig auf, steckt dann A in das Luftbad B und taucht den Apparat in das Kühlwasser.

Apparate für kyroskopische Untersuchungen: KLOBUKOW, *Ph. Ch.* 4, 10.

Vorrichtung zum Abhalten der Feuchtigkeit u. s. w.: BECKMANN, *Ph. Ch.* 7, 324.

EYKMAN (*Ph. Ch.* 2, 965; 4, 497) benutzt ein Glasfläschchen von 10 ccm Inhalt mit eingeschlossenem Thermometer. Man bringt 0,002 Gramm-Molekül der Substanz ins Fläschchen, dann 6—8 g Phenol und wägt den Apparat (sammt Thermometer). Sobald die Substanz sich gelöst hat, bringt man das Phenol zum theilweisen Erstarren und erwärmt dann, bis nur wenig Phenolkrystalle nachbleiben, und schüttelt dann. Sobald die Temperatur konstant geworden ist, wird abgelesen. Der Koeffizient für Phenol ist = 72.

EYKMAN, (*Ph. Ch.* 4, 512) empfiehlt als gute Lösungsmittel: Urethan (konst. = 50), Stearinsäure (konst. = 44), Phenylpropionsäure (konst. = 87), pToluidin (konst. = 52) u. a.

Mischt man (100 Mol.) Naphtalin (1 Mol.) eines fremden, festen Körpers bei, so wird der Schmelzpunkt des Naphtalins in ähnlicher Weise herunter gedrückt, wie der Erstarrungspunkt von Lösungen (FABINYI, *Ph. Ch.* 3, 39.)

Konstante Zahlen werden erhalten, wenn man das Gefriergefäß, nach dem Entfernen der Kältemischung und nach sorgfältigem Abtrocknen, in eine Wattemanhüllung (mit Watte ausgesetztes Becherglas) bringt (TOLLENS, MAYER, WHEELER, *B.* 21, 3509.)

Bei neuen Körpern, deren Molekulargewicht konstatirt werden soll, führe man Bestimmungen aus, bei denen die Gefrierpunktserniedrigung 0,2—2° beträgt, und wähle eventuell verschiedene Lösungsmittel. Bei zunehmender Konzentration der Lösungen wächst das gefundene Molekulargewicht stetig, aber sehr langsam.

Um das Molekulargewicht eines Körpers zu erfahren, kann man auch die isotonische (d. h. von gleichem osmotischen Druck) Konzentration desselben und diejenige einer anderen, zu derselben osmotischen Gruppe gehörigen Verbindung von bekanntem Molekulargewicht bestimmen. Beide Lösungen enthalten in der Volumeinheit dieselbe Anzahl gelöster Moleküle (DE VRIES, *Ph. Ch.* 2, 430).

Das Molekulargewicht des Körpers kann durch Bestimmung des Dampfdruckes der ätherischen Lösung der Körper bestimmt werden (s. S. 23) nach der Formel  $M = C \cdot \frac{P}{f - f_1}$ , wo P = das absolute Gewicht der in 100 g Aether gelösten Substanz, f = der Dampfdruck des Aethers und  $f_1$  = jener der ätherischen Lösung ist (RAOULT, *Ph. Ch.* 1, 92). C schwankt zwischen 0,67 bis 0,74. Man operirt bei 0—25° und verwendet 1—5 Gramm-Moleküle Substanz auf 5000 g Aether.

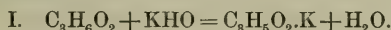
Die Molekulargröße von neutralen Salzen in wässriger Lösung kann durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens ermittelt werden (OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 74; WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 529). Für die Lösung des in Gramm ausgedrückten Molekulargewichtes eines Salzes in 32—1024 Litern Wasser beträgt die Zunahme des Leitungsvermögens (bei stehender Verdünnung) =  $C n_1 \cdot n_2$ , wo C = eine Konstante ist, und  $n_1$  und  $n_2$  die Werthigkeitskoeffizienten der Säure und Basis. Es können also hierdurch auch die Werthigkeit von Säuren und Basen bestimmt werden.

Das Molekulargewicht löslicher Körper kann ferner ermittelt werden durch Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels und der Lösung der Substanz. Apparate hierzu: BECKMANN, *Ph. Ch.* 4, 543; 6, 437; 8, 223.

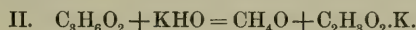
Molekulargewichtsbestimmung: Durch Ermittlung der relativen Löslichkeitserniedrigung: NERNST, *Ph. Ch.* 6, 22; — durch Bestimmung des kritischen Koeffizienten: GUYE, *A. ch.* [6] 21, 214.

## Rationelle Formeln. — Isomerie (Tautomerie, Desmotropie).

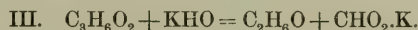
Aus der Elementaranalyse und Bestimmung des Molekulargewichtes ergibt sich nur die empirische Formel der untersuchten Kohlenstoffverbindung. Um einen Einblick in die Natur derselben zu erhalten, d. h. ihre Bildungsweisen und Spaltungen zu erklären, ist es durchaus erforderlich, die empirische Formel in eine rationelle aufzulösen. Betrachten wir z. B. die drei organischen Verbindungen, denen Analyse und Dampfdichtebestimmung gemeinsam die Formel  $C_3H_6O_2$  zuweisen. Alle drei sind flüssig, aber schon ihr Geruch ist verschieden, ebenso ihre Löslichkeit in Wasser, und gegen Reagenzien zeigen sie vollends ein total verschiedenes Verhalten. Der erste dieser drei Körper reagiert sauer. Uebergießt man ihn mit konzentrierter Kalilauge, so erstarrt er zu einem Brei von Kaliumpropionat:



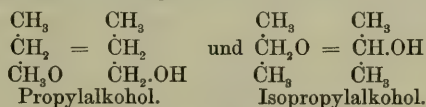
Der zweite Körper reagiert neutral, riecht aromatisch und nicht essigsäureartig, wie der erste. Erwärmt man ihn in einer Retorte mit derselben Kalilauge, so entweicht ein flüchtiger Körper — Holzgeist —, und der Retortenrückstand erweist sich als Kaliumacetat.



Der dritte Körper endlich riecht aromatisch wie der zweite, zerfällt aber, bei der Behandlung mit Kalilauge, in Weingeist und Kaliumformiat.



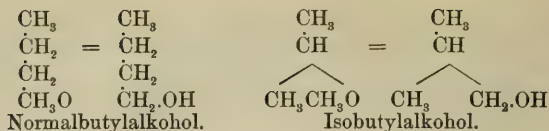
Man ersieht aus diesem Beispiele, welches sich unausgesetzt in der organischen Chemie wiederholt, dass empirische Formeln bei Kohlenstoffverbindungen von geringem Belang sind. Viel einfacher liegen die Verhältnisse in der unorganischen Chemie. Die Zahl der Verbindungen, welche ein Element zu bilden vermag, ist dort eine sehr beschränkte. Die Formel  $HNO_3$  deutet nur einen Körper an. Auch wenn wir diese Formel nicht in die rationelle Formel  $NO_2.OH$  auflösen, wissen wir, dass dieselbe einer flüchtigen Flüssigkeit zukommt, die leicht einen Theil ihres Sauerstoffes an andere Körper abgibt u. s. w. Die Formel  $BaSO_4$  erinnert an einen festen, unlöslichen Körper, der aus Schwefelsäure und Baryt leicht zusammengesetzt werden kann. Nur selten bleiben wir beim Anblicke einer anorganischen Formel im Zweifel. Das Zeichen P bedeutet Phosphor, sagt aber nicht aus, ob man es mit gewöhnlichem weißem oder mit rothem Phosphor zu thun hat. Die Formel  $Cr_2O_3$  deutet Chromoxyd an, kann aber eben so gut das in Säuren leicht lösliche, wie das in Säuren unlösliche Chromoxyd bezeichnen. Diese Erscheinung — Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleicher Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht — bezeichnet man als Isomerie. Dieselbe kommt in der Mineralchemie vereinzelt vor, ist aber in der organischen Chemie ganz gewöhnlich. Sie erklärt sich durch eine verschiedene Bindung der Elemente im Molekül der Verbindung unter einander. BUTLEROW (siehe dessen *Lehrb. d. organ. Chemie* [1868] 44) und später CLAUS (*Grundzüge der modernen Theorie*, Freiburg 1871, p. 115) haben vorgeschlagen, nur diejenigen Verbindungen isomer zu nennen, in welchen die Kohlenstoffatome gleichartig gebunden, die heterogenen Elemente aber verschieden gruppirt sind:



In diesem Beispiele sind die Kohlenstoffatome unter einander gleichartig verbunden, ebenso die Wasserstoffatome, nur das Sauerstoffatom ist entweder an ein äußeres oder an ein inneres Kohlenstoffatom gelagert.

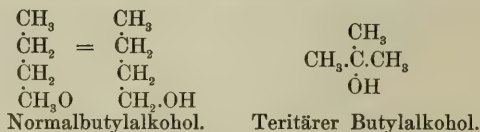
Als metamer sind dann solche Verbindungen zu bezeichnen, in denen die heterogenen Elemente gleichartig, die Kohlenstoffatome aber verschieden gruppirt sind:



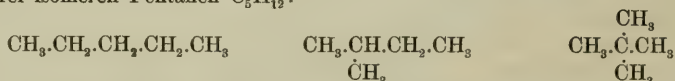


In diesen beiden Körpern ist der Sauerstoff jedesmal in der Form von  $\text{CH}_3\text{O}$  vorhanden. Während aber im Normalbutylalkohol ein mittleres Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist, sehen wir im Isobutylalkohol ein Kohlenstoffatom mit allen drei anderen vereinigt.

Als isometamer könnten diejenigen Verbindungen bezeichnet werden, in denen sowohl Kohlenstoffatome wie heterogene Elemente verschieden gelagert sind.

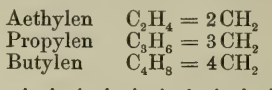


Nach dieser Bezeichnungsweise können Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung nicht als isomere, sondern als metamere Verbindungen bezeichnet werden. In den drei isomeren Pentanen  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ :

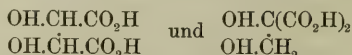


sind in der That die Kohlenstoffatome jedesmal verschieden gebunden. Im Sprachgebrauche überwiegt jedoch das Wort isomer zur Bezeichnung gleich zusammengesetzter Körper.

Von der Isomerie verschieden ist die Polymerie, worunter man Gleichheit der Zusammensetzung bei verschiedenem Molekulargewicht versteht. So sind Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  und Milchsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  polymer. Die sehr zahlreiche Reihe der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  zeigt vom ersten bis zum letzten Gliede dieselbe Zusammensetzung, aber ein fortwährend steigendes Molekulargewicht:



Außer den aufgeführten Fällen sind in der organischen Chemie noch einige Isomeriefälle bekannt, die sich nicht durch eine verschiedene Lagerung der Elemente erklären lassen. Hierher gehören die isomeren Formen der Weinsäure und Traubensäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , der Zuckerarten  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  u. s. w. Nach den bisherigen theoretischen Anschauungen kann es für eine zweibasisch-vieratomige Säure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  nur zwei rationelle Formeln geben:



Nun kennen wir aber eine rechts- und eine linksdrehende Weinsäure, eine optisch-inaktive (in rechts- und linksdrehende Weinsäure spaltbare) Traubensäure, eine inaktive nicht spaltbare Traubensäure und endlich noch eine amorphe, zerfließliche Metaweinsäure. Wenngleich das allgemeine Verhalten dieser isomeren Säuren ein ziemlich analoges ist, dieselben auch vielfach in einander übergeführt werden können, so zeigen sie doch auch wieder in rein chemischer Hinsicht manche auffallende Unterschiede. Die verschiedenen „Weinsäuren“ krystallisiren ohne Wasser, die beiden „Traubensäuren“ halten Krystallwasser; der traubensaure Kalk ist in Wasser schwerer löslich als der weinsaure Kalk u. s. w. — VANT HOFF (*Die Lagerung der Atome im Raume*, Braunschweig 1877) erklärt die physikalische Isomerie durch eine verschiedene räumliche Stellung der Atome im gleichartigen Molekül (s. S. 13). Er nimmt in den optisch-aktiven Körpern die Gegenwart von asymmetrischen Kohlenstoffatomen an, d. h. solchen, die mit vier verschiedenen Atomen oder Gruppen verbunden sind.

Tautomerie, Desmotropie. Es sind mehrere Fälle bekannt, wo die Konstitution eines Körpers sich durch verschiedene rationelle Formeln ausdrücken läßt. So entstehen aus Silbernitrat und Methyljodid zwei isomere Körper  $\text{CH}_3\text{O.NO}$  und

$\text{CH}_3\text{NO}_2$ . Es ist nur eine Blausäure  $\text{C} \vdash \text{NH} = \text{CH} \vdash \text{N}$  bekannt; aus Cyankalium und  $\text{CH}_3\text{J}$  entsteht die Verbindung  $\text{CH}_3\text{C} \vdash \text{N}$ , aus Cyansilber und  $\text{CH}_3\text{J}$  aber die Verbindung  $\text{C} \vdash \text{NCH}_3$ . Das Silbernitrit verhält sich demnach gleichzeitig als ob es nach der Formel

$\text{NO} \cdot \text{O} \cdot \text{Ag}$  und nach der Formel  $\text{Ag} \cdot \text{N} \cdot \text{O}_2$  zusammengesetzt wäre. Die blausauren Salze sind bald  $\text{C} \vdash \text{N} \cdot \text{Mé}$ , bald  $\text{Mé} \cdot \text{C} \vdash \text{N}$ . Ebenso kann die Cyansäure durch die Formeln  $\text{CO} \cdot \text{NH}$  und  $\text{CN} \cdot \text{OH}$  ausgedrückt werden, Cyanamid ist  $= \text{CN} \cdot \text{NH}_2$  und  $\text{NH} \cdot \text{C} \vdash \text{NH}$ . Die Nitroso-

phenole sind identisch mit den Chinonoximen. Aus Chinon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$  und Hydroxyl-

amin  $\text{NH}_2 \cdot \text{ON}$  entsteht die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}) \cdot \text{OH}$ . Ebenso verbindet

sich Naphtochinon  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{O}_2$  mit Phenylhydrazin zu dem Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix} =$

$\text{OH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Der Acetessigsäureäthylester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  verhält sich vielfach wie Oxycrotonsäureester  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Ähnlichen Erscheinungen begegnet man bei verschiedenen Oxyverbindungen (des Pyridins, Chinolins, Indols). Auch das Phthalylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COCl})_2$  erscheint zuweilen als  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CCl}_2 \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$ .

In der Mehrzahl der Fälle ergeben sich die verschiedenen rationellen Formeln durch Verschiebung eines Wasserstoffatoms, und man braucht, um dieselbe zu erklären, nur eine intramolekulare Atombewegung (des Wasserstoffes) anzunehmen. Es erfolgen dann wechselnde Bindungen der Elemente (vgl. KEKULÉ, A. 162, 86; ZINCKE, B. 17, 3030; LAAR, B. 18, 648). LAAR bezeichnet als Tautomerie die Existenz verschiedener rationeller Formeln für einen und denselben Körper.

HANTZSCH u. HERRMANN (B. 20, 2802) schlagen vor, nur jene Formeln als tautomere zu bezeichnen, die sich auf den Platzwechsel von Wasserstoffatomen innerhalb des Moleküls beziehen. Die Bezeichnung Desmotropie (JACOBSON, B. 20, 1782) wäre dann auf jene Fälle zu beschränken, wo wirklich ein Bindungswechsel eintritt. Von der Isomerie unterscheidet sich dann die Desmotropie dadurch, dass unter bestimmten physikalischen Bedingungen nur ein einziger desmotroper Zustand (wenigstens für den festen Aggregatzustand) stabil erscheint. Besitzt ein durch sein chemisches Verhalten als tautomer erkannter Körper die Fähigkeit, bei Veränderung der äußeren Bedingungen, in verschiedenen, dem festen Zustande angehörigen Erscheinungsformen aufzutreten, so sind diese durch ihre physikalischen Merkmale unterschiedenen Erscheinungsformen in direkte Beziehungen zu bringen zu verschiedenen desmotropen Zuständen, d. h. sie entsprechen den aus dem Verhalten des Körpers ableitbaren Konstitutionsformeln, welche sich durch verschiedene Vertheilung der Wasserstoffatome innerhalb des Moleküls des Körpers von einander unterscheiden (vgl. JACOBSON, B. 21, 2628).

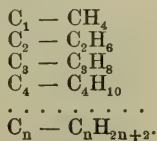
Ueber Pseudomerie s. LAAR, B. 19, 730.

## Struktur der Kohlenstoffverbindungen.

Gesättigte Verbindungen. Gesetz der paaren Atomzahl (KEKULÉ, A. 106, 129). Untersucht man, wie viel Atome irgend eines Elementes sich mit einem Kohlenstoffatome höchstens verbinden können, so kommt man zu der Ueberzeugung, dass der Kohlenstoff ein vierwerthiges Element ist:

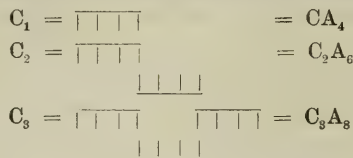
$\text{CH}_4, \text{CH}_3\text{Cl}, \text{CH}_2\text{Cl}_2, \text{CHCl}_3, \text{CCl}_4, \text{CBr}_4, \text{CJ}_4, \text{CO}_2, \text{COCl}_2, \text{CS}_2, \text{CSCl}_2, \text{COS} \dots$

Das Sumpfgas  $\text{CH}_4$  ist der wasserstoffreichste Kohlenwasserstoff; Kohlensäureanhydrid  $\text{CO}_2$  ist das Produkt der totalen Verbrennung von Kohlenstoff u. s. f. Daraus folgt aber noch nicht, dass zwei Kohlenstoffatome achtwerthig, drei Kohlenstoffatome zwölfwerthig sind u. s. w. Bis jetzt ist es nicht gelungen, mit zwei Kohlenstoffatomen ( $\text{C}_2$ ) mehr als sechs Atome Wasserstoff, Chlor u. s. w. zu verbinden, mit  $\text{C}_3$  mehr als acht Atome, mit  $\text{C}_4$  — mehr als zehn Atome Wasserstoff. Oder allgemein, die wasserstoffreichsten Kohlenwasserstoffe sind bei:



Man bezeichnet die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  als Grenzkohlenwasserstoffe oder gesättigte Kohlenwasserstoffe. Derselbe Ausdruck („gesättigte“) wird für

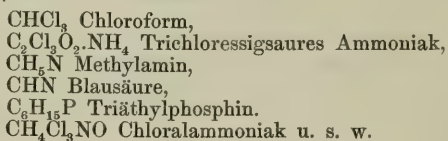
alle anderen wasserstoffreichsten, organischen Verbindungen (Alkohole Säuren u. s. w.) gebraucht. Die Grenze der Kohlenstoffverbindungen folgt daraus, dass beim Aneinanderlagern von Kohlenstoffatomen jedes Atom je eine Affinität einbüßt. Dadurch entsteht die „Kohlenstoffkette“ oder das „Kohlenstoffskelett“ einer organischen Verbindung. Am anschaulichsten ergibt sich das Gesagte aus der graphischen Darstellung. Bezeichnet man die Verwandtschaftseinheiten (Affinitäten) eines Kohlenstoffatoms durch Striche, so bleiben beim Aneinanderfügen zweier Kohlenstoffatome nur sechs Affinitäten übrig u. s. w.:



Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom steigt die Summe der Affinitäten nur um zwei Einheiten. Die zusammenhängenden Kohlenstoffatome bilden eine „Kette“; sie sind das, was man als das Kohlenstoffskelett der organischen Verbindungen bezeichnet hat. In der Kohlenstoffkette unterscheiden wir mittelständige und endständige Kohlenstoffatome.

Die freien Affinitäten im Kohlenstoffskelett können durch Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Metalle u. s. w. vertreten werden. In dieser Weise erhält man die Formeln aller denkbaren, gesättigten Kohlenstoffverbindungen.

Weil ein Atom von ungerader Werthigkeit nur eine ungerade Anzahl von Affinitäten binden kann, oder — wenn von Kohlenwasserstoffen ausgegangen wird — weil ein ungeradatomes Element stets eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen ersetzt, so muss nothwendig in jeder organischen Verbindung die Summe der Wasserstoffatome und der sie ersetzenden ungeradatomen Elemente stets eine gerade sein (Gesetz der paaren Atomzahl). Dass in jedem gesättigten Kohlenwasserstoff die Summe der Wasserstoffatome stets eine gerade ist, folgt schon aus der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  für diese Kohlenwasserstoffe.

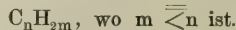


In den aufgeführten Beispielen ist die Summe der Wasserstoff- und Chloratome, der Wasserstoff-, Chlor- und Stickstoffatome u. s. w. stets eine gerade.

Das Gesetz der paaren Atomzahl erlaubt, das Ergebniss der Elementaranalyse zu kontrolliren, resp. zu ergänzen. Die Analyse der Weinsäure z. B. ergibt das einfachste Atomverhältniss  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3$ , eine Formel, die wegen der ungeraden Anzahl von Wasserstoffatomen unmöglich ist. Die Formel muss daher mindestens verdoppelt werden.

Ungesättigte Verbindungen. Ausser den gesättigten Kohlenstoffverbindungen existirt noch die weit zahlreichere Klasse der ungesättigten Verbindungen, d. h. solcher, welche weniger Wasserstoff enthalten, als der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  entspricht.

Bleiben wir zunächst bei den Kohlenwasserstoffen, als den Stammsubstanzen aller übrigen Kohlenstoffverbindungen, stehen, so zeigt die Erfahrung, dass alle bisher bekannten Kohlenwasserstoffe sich in Reihen mit abnehmendem Wasserstoffgehalt ordnen lassen nach der Formel;



Für  $\text{C}_6$  haben wir z. B.:



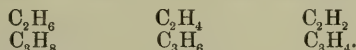
Auch hier gilt ausnahmslos das Gesetz der paaren Atomzahl: es giebt nur Kohlenwasserstoffe mit gerader Anzahl von Wasserstoffatomen, und in ihren Derivaten ist immer die Summe der Wasserstoffatome und der den Wasserstoff ersetzenden ungeradatomen Elemente eine gerade. Wir erklären die Bildung der ungesättigten Verbindungen aus einer dichteren Bindung der Kohlenstoffatome. Während bei den gesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome durch je eine Affinität an einander gebunden sind, werden in den ungesättigten Verbindungen die Kohlenstoffatome durch je zwei oder drei Affinitäten an einander gehalten.





Büßt jedes Kohlenstoffatom bei seiner Bindung zwei oder drei Affinitäten ein, so bleibt nothwendig eine gerade Zahl von Affinitäten übrig.

Je mehr Kohlenstoffatome sich an einander lagern, um so mehr wächst natürlich die Zahl der wasserstoffärmeren Verbindungen. Bei den Verbindungen mit zwei oder drei Atomen Kohlenstoff giebt es nur je drei Kohlenwasserstoffe:



Bei  $C_6$  sind jedoch schon mindestens fünf Kohlenwasserstoffe bekannt:



Aber es wächst nicht nur die Zahl der wasserstoffärmeren Körper überhaupt, sondern auch in jeder Körperklasse steigt die Zahl der Isomeriefälle. Der Kohlenwasserstoff  $C_2H_4$  existirt nur in einer Form:



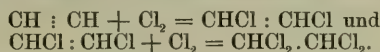
Auch für den Kohlenwasserstoff  $C_3H_4$  ist nur eine Form möglich,  $CH : CH$ .

Die Struktur eines Kohlenwasserstoffes  $C_3H_4$  kann aber in zweifacher Weise gedeutet werden:



Im ersten Falle ist das mittlere Kohlenstoffatom zweimal mit zwei Kohlenstoffatomen durch je zwei Affinitäten gebunden; im anderen Falle ist dasselbe Kohlenstoffatom einmal durch einfache und dann durch dreifache Bindung mit den anderen Kohlenstoffatomen verknüpft. Die Erfahrung bestätigt durchaus diesen theoretischen Schluss. Es giebt in der That zwei Kohlenwasserstoffe  $C_3H_4$ , welche sich sehr auffallend in ihrem Verhalten unterscheiden.

Eine allgemeine Eigenschaft der ungesättigten Verbindungen ist ihre Fähigkeit, in gesättigte Verbindungen überzugehen. Am bequemsten läßt sich dies durch Brom nachweisen. Fast alle ungesättigten Verbindungen von der im Bisherigen erläuterten Konstitution verbinden sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Druck, leicht mit Brom. Es genügt, einen solchen Körper mit Brom zusammenzubringen, um sofort die Farbe des letzteren verschwinden zu sehen. Natürlich gehen die ungesättigten Verbindungen auch vollkommen analoge Verbindungen mit dem Chlor ein. Aber einmal ist die Handhabung dieses gasförmigen Elementes eine minder bequeme, und zweitens wirkt das Chlor oft zu heftig ein und bewirkt eine Zerstörung der Substanz. Das Jod endlich ist viel zu schwach in seinen Affinitäten: es verbindet sich nur träge mit den ungesättigten Verbindungen, und die gebildeten Additionsprodukte sind von geringer Beständigkeit. Die ungesättigten Verbindungen nehmen auch direkt, aber nicht immer leicht, Wasserstoff auf. Auch Haloïdsäuren ( $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$ ),  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $HClO$ , u. a. Körper können an ungesättigte Verbindungen angelagert werden. In allen diesen Fällen geht die mehrfache Bindung der Kohlenstoffatome in eine einfache über:



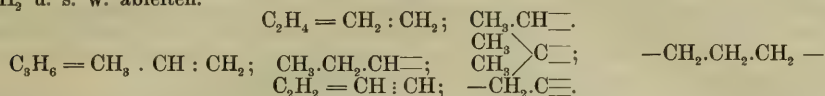
Je inniger die Bindung der Kohlenstoffatome ist, d. h. mit je mehr Affinitäten die Kohlenstoffatome an einander hängen, um so leichter läßt sich diese Bindung lösen, um so leichter erfolgt eine direkte Addition von Haloiden, Wasserstoff u. s. w. Während z. B. das Aethan  $C_2H_6 = CH_3 \cdot CH_3$  von Chlor nur schwer angegriffen wird, verbindet sich das Aethylen  $C_2H_4 = CH_2 : CH_2$  lebhaft und unter Wärmeentwicklung mit Chlor. Das Acetylen  $C_2H_2 = CH : CH$  endlich nimmt so begierig Chlor auf, daß beim Zusammentreffen beider Körper, selbst bei diffusum Tageslicht, Verpuffung eintritt.

In den bisher aufgeführten Beispielen der Kohlenstoffbindung haben wir es nur mit Formeln zu thun gehabt, welche eine offene Kette bilden, d. h. solchen, bei denen jedesmal ein neues Kohlenstoffatom mit den schon vorhandenen Kohlenstoffatomen in



desselben, z. B. bei der Elimination des Jodes aus Methylenjodid:  $2\text{CH}_2\text{J}_2 + 4\text{Cu} = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{Cu}_2\text{J}_2$ .

Unter Zuhilfenahme freier Affinitäten lässt sich die Möglichkeit zweier isomerer Kohlenwasserstoffe  $C_2H_4$ , von vier Kohlenwasserstoffen  $C_3H_6$ , zweier Kohlenwasserstoffe  $C_4H_8$  u. s. w. ableiten.



Wir kennen aber nur je einen Kohlenwasserstoff  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ; zwei Kohlenwasserstoffe  $C_3H_6$ .

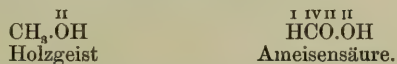
Giebt man die Möglichkeit von freien Affinitäten im Allgemeinen auf, so vermindert man dadurch in ganz außerordentlicher Weise die Zahl der existenzfähigen Kohlenstoffverbindungen. Eine solche Erkenntniß ist zu werthvoll, um sie leichten Kaufes zu verlassen.

Kohlenstoff und mehrwerthige Elemente. In den bisherigen Auseinandersetzungen ist zunächst wesentlich nur die Bindung der Kohlenstoffatome unter einander besprochen worden. Die freien Affinitäten dachten wir uns durch Wasserstoff gebunden oder durch gleichwerthige (äquivalente) Vertretung von Wasserstoff durch andere Elemente. Treten einwerthige Elemente, wie Chlor, Brom u. s. w. an, die Stelle von Wasserstoff, so bietet die Konstruktion und das Verständniß der rationellen Formeln keine Schwierigkeiten dar. Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man es mit mehrwerthigen Elementen zu thun hat. Als Regel hat man sich hier zu merken, daß die Kohlenstoffatome mit mehrwerthigen Elementen sich eben so verbinden, wie die Kohlenstoffatome unter sich, d. h. ein mehrwerthiges Element lagert sich an Kohlenstoff nicht nur mit seiner vollen Werthigkeit, sondern auch mit einer geringeren Anzahl von Werthigkeiten.

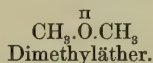
Ein zweiwerthiges Element (Sauerstoff, Schwefel, Zink . . .) bindet nicht bloß zwei Affinitäten des Kohlenstoffes, wie z. B. in den Aldehyden und Ketonen:



Der Sauerstoff u. s. w. vermag auch blofs durch eine Affinität mit dem Kohlenstoff verbunden zu sein, wie in den Alkoholen, Säuren . . . .



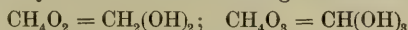
Endlich ist noch der Fall möglich, daß der Sauerstoff mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verknüpft ist, z. B. in den Aethern.



Auf diese Weise erklärt sich die Existenz von Körpern wie  $\text{CH}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ , die weit außerhalb der Grenze  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  zu liegen scheinen. Wasserstoffreichere Kohlenwasserstoffe als  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  . . . sind nicht möglich, und eine direkte An-

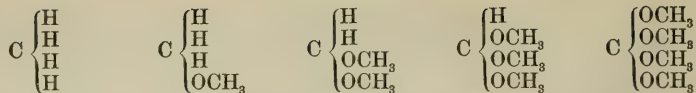
lagerung von Sauerstoff an dieselben ist auch nicht möglich, der Körper  $\text{CH}_3\text{O}$  erschiene sonst als ein Derivat von sechswerthigem Kohlenstoffe. Indem aber das Sauerstoffatom im Methan  $\text{CH}_4$  ein Wasserstoffatom verdrängt und sich an dessen Stelle setzt, entsteht der Rest  $\text{CH}_3\text{O}-$  mit einer freien Affinität am Sauerstoffe, welche natürlich durch Wasserstoff, Kohlenstoff u. s. w. gesättigt werden kann. Ist das an den Kohlenstoff gebundene Atom von noch größerer Werthigkeit, so können Verbindungen resultiren, die selbst mehr als vier Atome Wasserstoff auf ein Atom Kohlenstoff enthalten, z. B. Methylamin  $\text{CH}_5\text{N} = \text{CH}_3\text{NH}_2$ .

Dem Wasserrest HO (Hydroxyl) begegnet man häufig in den Formeln der organischen Verbindungen. Es ist sehr bemerkenswerth, dass ein Kohlenstoffatom meist nur *ein* Hydroxyl zu binden vermag. Verbindungen wie:



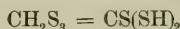
sind nicht möglich. Wohl aber existiren Derivate dieser Hydrate, gebildet durch Ersatz von Wasserstoff im Hydroxyl durch Kohlenstoffgruppen:



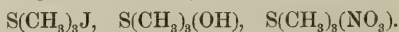


Es können also bis zu vier Atomen Sauerstoff an ein Atom Kohlenstoff geknüpft werden. Bedingung dabei ist nur, daß auch die anderen freien Affinitäten des Sauerstoffes ebenfalls an Kohlenstoff gebunden sind. Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe an mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen enthalten, sind nicht zahlreich.

Was für den Sauerstoff gilt, hat auch für den Schwefel Geltung, doch sind hier Verbindungen mit zwei Sulfhydrylresten (HS) an einem Kohlenstoffatom existenzfähig, wenngleich wenig beständig. Die Thiokohlensäure:

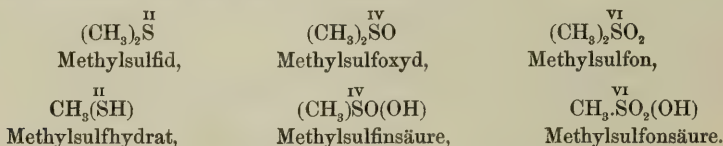


kann in freiem Zustande dargestellt werden. Der Schwefel tritt in den Kohlenstoffverbindungen auch vier- und sechswerthig auf. Im ersteren Falle vermag er bis zu drei Atomen Kohlenstoff aufzunehmen, eine vierte Affinität muss aber dann durch ein negatives Element oder eine negative Gruppe gesättigt sein.



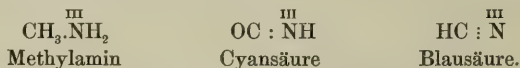
Es ist nicht möglich, mehr als drei Atome Kohlenstoff mit einem Schwefelatom zu verbinden.

Ist der Schwefel in einer organischen Verbindung zweiwerthig, so vermag die betreffende Verbindung meist Additionsprodukte zu liefern, d. h. sich direkt mit Chlor, Brom, Jod oder namentlich mit Sauerstoff zu verbinden:

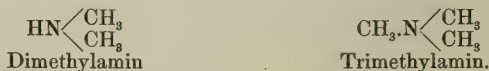


Verbindungen, wie  $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{IV}}{\text{S}}\text{Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{IV}}{\text{S}}\text{Br}_2$ , können existiren, nicht aber  $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{VI}}{\text{S}}\text{Cl}_4$ , weil es wohl eine Verbindung  $\text{S}\text{Cl}_6$  giebt, nicht aber  $\text{S}\text{Cl}_5$ . Dagegen sind die sauerstoffhaltigen Verbindungen mit sechswerthigem Schwefel:  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ ,  $(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_2\cdot(\text{OH})$  recht beständig, wie ja auch  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  beständiger sind als die Verbindung von Schwefel mit Chlor.

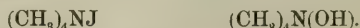
Ein dreiwerthiges Element, wie der Stickstoff, kann sich mit einer, zwei oder drei Affinitäten an Kohlenstoff anlagern:



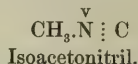
Oder das Stickstoffatom bindet zwei bis drei Atome Kohlenstoff:



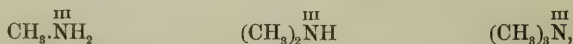
Der Stickstoff tritt aber auch fünfwerthig auf, und dann vermag er bis zu vier Atomen Kohlenstoff zu binden:



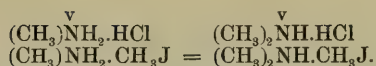
In den Isonitrilen ist der fünfwerthige Stickstoff mit vier Affinitäten an Kohlenstoff gebunden:



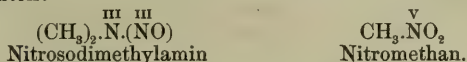
Die Fünfwerthigkeit des Stickstoffes äußert sich ferner in der Fähigkeit der Alkoholbasen:



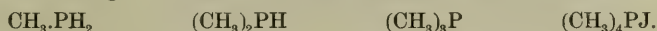
direkte Verbindungen mit Säuren und mit Alkyljodüren u. s. w. einzugehen:



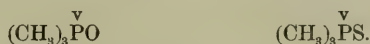
Hängt der Stickstoff vermittelt einer Affinität an Kohlenstoff, so können seine anderen Affinitäten, außer durch Kohlenstoff und Wasserstoff, auch durch Sauerstoff gebunden werden. Es resultiren dann Nitroso- (mit dreierwerthigem) und Nitroverbindungen (mit fünfwerthigem) Stickstoff:



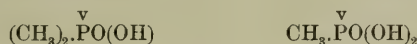
Der Phosphor verhält sich dem Kohlenstoff gegenüber im Allgemeinen wie der Stickstoff. Er vermag höchstens vier Atome Kohlenstoff zu binden:



Während aber die Stickstoffverbindung  $\text{CH}_3\text{.NH}_2$  eine starke Base ist und sich begierig mit Säuren verbindet, ist die Phosphorverbindung  $\text{CH}_3\text{.PH}_2$  kaum als Base zu betrachten. Es findet eben zwischen diesen beiden Körpern derselbe Unterschied statt, wie zwischen  $\text{NH}_3$  und  $\text{PH}_3$ . Dafür nehmen die phosphorhaltigen organischen Verbindungen ungleich leichter negative Elemente (Chlor, Schwefel, Sauerstoff) auf, als die entsprechenden stickstoffhaltigen. Trimethylphosphin,  $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ , verbindet sich zwar mit einigen Säuren, wie  $\text{HJ}$ , aber dieser Körper nimmt auch direkt Sauerstoff, Schwefel u. s. w. auf:



Analoge Stickstoffverbindungen existiren nicht. Säuren wie die folgenden:



sind ebenfalls nur für den Phosphor möglich.

### Räumliche Anordnung der Atome.

[J. WISLICENUS, *Die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen*, Leipzig, 1887.] Wie Seite 6 angeführt ist, gelingt es nicht, alle Isomeriefälle durch Strukturformeln auszudrücken, wohl aber ist dies möglich, wenn man räumliche Anschauungen zu Hülfe nimmt (VAN'T HOFF, *Die Lagerung der Atome im Raume*, Braunschweig 1877). Da die 4 Affinitäten des Kohlenstoffes als gleichwerthig zu betrachten sind, so ist die einfachste geometrische Möglichkeit die Annahme, dass die 4 Richtungen, in welchen ein Kohlenstoffatom andere Atome anzieht, mit den Richtungen der Lage der 4 Ecken des regulären Tetraeders gegen den Mittelpunkt des Letzteren zusammenfallen. Sind 2 Kohlenstoffatome durch je eine Bindung verknüpft, so werden die beiden so entstehenden Systeme um ihre gemeinsame Axe drehbar sein. (VAN'T HOFF). Eine Isomerie

ist nur für solche Körper vom Typus  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C.C.} \\ \diagdown \end{array}$  möglich, welche durch Rotation um die gemeinsame Axe nicht in dieselbe Form übergeführt werden können. Sind die 6 mit den beiden Kohlenstoffatomen verbundenen Elemente (oder Gruppen, Radikale) gleichartig, so wird die Drehung wesentlich durch Wärmestöße hervorgerufen werden. Sind aber verschiedene Atome mit den beiden Kohlenstoffatomen verbunden, z. B.  $\text{CH}_2\text{Cl. CH}_2\text{Cl}$ , so wird die gegenseitige Einwirkung der auch nicht direkt mit einander verbundenen Radikale (Atome) eine Anziehung oder Abstossung und somit eine Drehung der Kohlenstoffatome bewirken. Diese Drehung wird nun so erfolgen, dass die mit den größeren Affinitäten auf einander wirkenden Atome sich einander möglichst nähern (WISLICENUS). Sind die beiden Kohlenstoffatome doppelt gebunden, so ist keine Drehung mehr möglich, sondern höchstens eine Schwingung um die gemeinsame Axe. Bei dreifacher Bindung der Kohlenstoffatome sind räumlich verschiedene Isomere überhaupt nicht mehr möglich. (VAN'T HOFF.) Geht die dreifache Bindung der Kohlenstoffatome in zweifache Bindung über, etwa durch Anlagerung von Elementen oder Radikalen, so ist die Struktur dieser Additionsprodukte genau vorgezeichnet.

Für eine Verbindung  $\text{C}_2\text{a}_2\text{b}_2$  mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen sind strukturchemisch nur zwei isomere Formeln möglich  $\begin{array}{c} \text{Ca}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cb}_2 \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{Cab.} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cab.} \end{array}$ . Bei räumlicher Anschauung

ist aber noch eine dritte Formel  $\begin{array}{c} \text{aCb} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{bCa} \end{array}$  möglich. (Fig. 3, 4, 5).

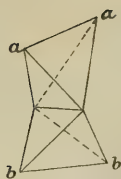


Fig. 3.

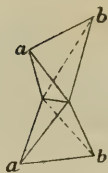


Fig. 4.

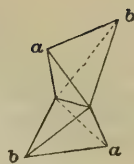


Fig. 5.

Die Figuren 4 und 5 sind dadurch von einander verschieden, dass in Fig. 4 die gleichartigen Substituenten systematisch zu einer Ebene liegen, welche durch die beiden Bindestellen der Kohlenstoffatome senkrecht zur Axe gelegt wird. In Fig. 5 sind aber jene Substituenten symmetrisch zur gemeinschaftlichen Axe beider Systeme gelagert. Die Lagerung Fig. 4 wird daher plansymmetrisch, die Lagerung Fig. 5 axialsymmetrisch genannt. Bei genügend hoher Temperatur können in einem Molekularaggregate Konfigurationen vorkommen, welche den größten Anziehungen der Elemente nicht entsprechen.

Verbindet sich ein doppelt-gebundenen Kohlenstoff enthaltendes Molekül  $C_2a_3b =$   
 $aCb$  mit einem dritten Radical  $c$  zu  $aCb$ , so entsteht ein asymmetrisches Kohlenstoffatom,  
 $aCa$  mit einem dritten Radical  $c$  zu  $aCa$ ,  
 $c$

aber eine optisch-aktive Substanz geht doch nicht daraus hervor, weil entgegengesetzt-drehende Moleküle in gleicher Menge entstehen.

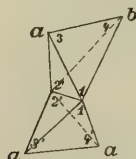


Fig. 6.

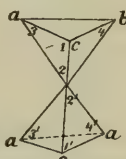


Fig. 7.

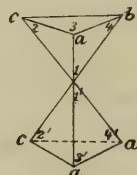


Fig. 8.

Die Folge abc ist in Fig. 7 linksläufig und in Fig. 8 rechtsläufig.

Die Anwendung der obigen Anschauungen zur Erklärung der Isomerien: siehe die betreffenden Verbindungen (Crotonsäure und Homologe, Fumarsäure und Homologe, Zimmtsäure, Cumarinsäure, Tolandichlorid u. s. w.). V. MEYER und RIECKE (B. 21, 949) erweitern die im Obigen niedergelegten Ansichten durch den Nachweis, daß die 4 Valenzen des Kohlenstoffatoms aus der regulär-tetraëdrischen Richtung abgelenkt werden können, und dass es für die einfache Bindung zweier Kohlenstoffatome 2 verschiedene Arten der Verkettung giebt: eine solche, welche freie und verschieden gerichtete Rotation gestattet, und eine zweite, welche dieselbe ausschließt.

BAEYER (A. 245, 137) bezeichnet geometrisch-isomere Körper, welche absolut asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, durch  $I_{+-}$ . Die relative Asymmetrie bei ungesättigten Verbindungen und gesättigten Ringen bezeichnet BAEYER durch cis (') und trans ('), je nachdem der eine Bestandtheil diesseits oder jenseits der Ebene des Ringes befindlich ist. Dann ist z. B. die Form der Maleinsäure durch  $I''$  und jene der Fumarsäure durch  $I'''$  ausgedrückt.

In gleicher Weise lässt sich die „geometrische“ Isomerie bei Stickstoffverbindungen erklären (HANTZSCH, WERNER, B. 23, 17). Es ist dabei nur anzunehmen, daß die 3 Valenzen des dreiwertigen Stickstoffatoms mit dem Stickstoffatome selbst nicht unter allen Umständen in einer Ebene liegen. Für einen Körper CXY: NZ sind 2 stereochemische isomere Formeln denkbar:

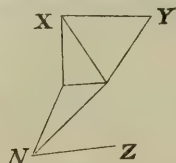


Fig. 9.

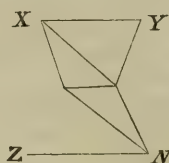


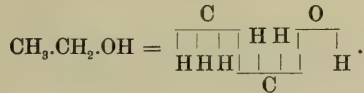
Fig. 10.

Konfiguration der Stickstoffverbindungen (Oxime): BEHREND, B. 23, 454.

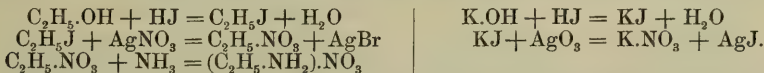


## Radikale.

Bei den verschiedenen Umsetzungen, deren die Kohlenstoffverbindungen fähig sind, gewahrt man, wie ganze Gruppen von unter einander verbundenen Elementen intakt bleiben und aus einer Verbindung in eine andere übergehen. Dergleichen zusammenhängende Gruppen (oder Reste) werden Radikale genannt. Diese Radikale erinnern an ähnliche Atomgruppen in der Mineralchemie, zuweilen aber auch geradezu an Metalle. Der Weingeist  $C_2H_5O$  enthält den Sauerstoff als Wasserrest (Hydroxyl) OH und hat daher folgende rationelle Formel:



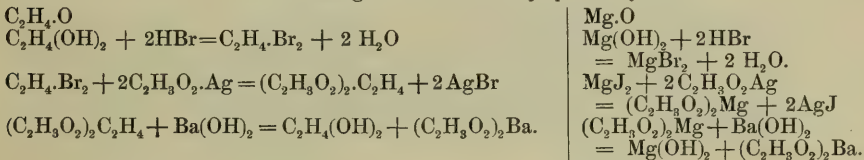
Im Weingeist bildet nun die Gruppe  $C_2H_5 = CH_3.CH_2$  — ein solches „Radikal“, das sich in die verschiedenartigsten Kombinationen bringen läßt. Es enthält eine freie Affinität, vermöge deren es mit andern Körpern in Verbindung tritt. Der Weingeist verbindet sich leicht mit HJ zu Aethyljodid,  $C_2H_5J$ ; dieses setzt sich leicht mit Silbernitrat zu Aethylnitrat und Jodsilber um. Das Aethylnitrat verbindet sich mit Ammoniak zu Aethylamminitrat. Diese Reaktionen erinnern ganz an analoge Umsetzungen in der Mineralchemie.



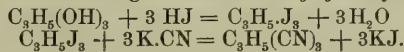
In den angeführten Fällen bleibt das „Radikal“  $C_2H_5$  (Aethyl) stets verbunden und wandert aus einer Verbindung in die andere, ganz wie das Kalium bei den analogen Reaktionen.

Wir unterscheiden einwerthige Radikale (wie das Aethyl), die nur ein Atom Wasserstoff zu ersetzen vermögen oder sich nur mit einem Atom Wasserstoff, Chlor etc. verbinden, und mehrwerthige Radikale, die mehreren Atomen Wasserstoff gleichwerthig sind.

Zweiwerthiges Radikal:  $C_2H_4$  Aethylen.



Dreiwerthiges Radikal:  $C_3H_5$  Allyl.



Aus dem Gesetz der paaren Atomzahl folgt, dass in einem Radikal von ungerader Werthigkeit stets eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten sein muss, in einem geradwerthigen Radikal eine gerade Anzahl von Wasserstoffatomen.

Die Radikale enthalten außer Kohlenstoff noch ein oder mehrere Elemente. Je weniger verschiedenartige Elemente zusammen verbunden sind, um so widerstandsfähiger ist das Radikal. Methyl  $CH_3$ , Aethyl  $C_2H_5$ , Propyl  $C_3H_7$ , und besonders Phenyl  $C_6H_5$  sind sehr fest zusammenhängende Gruppen. Es gelingt nur schwer, in denselben die Bindung der Kohlenstoffatome aufzuheben. Auch CO ist sehr beständig. Aber schon im Acetyl  $C_2H_3O = CH_3.CO$  trennen sich bei vielen Reaktionen die Kohlenstoffatome von einander. (Essigsäure  $C_2H_3O_2 = CH_3.CO.OH$  wird durch den elektrischen Strom in  $(CH_3)_2$ ,  $CO_2$ , H und, beim Glühen mit Kalk, in  $CO_2 + CH_4$  gespalten.) Noch leichter erfolgt das Zerfallen von gechlortem Acetyl. Trichloressigsäure  $C_2HCl_3O_2 = CCl_3.CO.OH$  zerlegt sich schon beim Kochen mit Natronlauge:  $CCl_3.CO.OH = CO_2 + CHCl_3$ .

Die bloß aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radikale heißen Alkoholradikale, Alkyle. Sie haben einen mehr positiven (basischen) Charakter und erinnern in ihrem Verhalten eher an Metalle, deren Oxyde schwache Basen sind. Radikale aus Kohlenstoff und Sauerstoff oder aus Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehend, heißen Säureradikale. Sie besitzen einen negativen (sauren) Charakter.

## Uebersicht einiger Alkoholradikale.

Einwerthige.				Zweierwerthige	Dreierwerthige.		
CH <sub>3</sub>	Methyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Phenyl	CH <sub>2</sub>	Methylen	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	Allyl
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Aethyl	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	= {C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Aethylen		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	Propyl		{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propylen		
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Butyl	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	Naphtyl				
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	Amyl						
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Hexyl						
.....							
C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	Cetyl.						

## Uebersicht einiger Säureradikale.

Einwerthige.		Zweierwerthige.	
CHO	= H.CO Formyl	CO	= Carbonyl
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O	= CH <sub>3</sub> .CO Acetyl	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	= —CO.CO— Oxalyl
C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O	= C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .CO Propionyl	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	= CH <sub>2</sub> .CO Glykolyl
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O	= C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .CO Butyryl	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	= C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .CO Laktyl
C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> O	= C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> .CO Valeryl	C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	= CO.CH <sub>2</sub> .CO Malonyl
—		C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	= CO.C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .CO Succinyl
C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O	= C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .CO Benzoyl	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	= CO.C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CO Phtalyl.

In allen Säureradikalen ist der Sauerstoff stets mit beiden Affinitäten an ein Kohlenstoffatom gebunden.

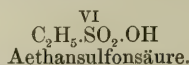
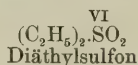
Von besonderem Interesse in der organischen Chemie sind noch folgende Radikale:  
1. Cyan CN. Dieser einwerthige Rest vermag sich mittelst des Kohlenstoffatoms  $\text{N}\equiv\text{C}-$  oder mittelst des Stickstoffes  $-\text{N}\equiv\text{C}$  an andere Kohlenstoffatome anzulagern. Im ersten Falle hält das Cyan dreierwerthigen, im zweiten Falle fünfwerthigen Stickstoff.

2. Nitro  $\text{NO}_2 = \text{O}:\text{N}:\text{O}$ . In dieser einwerthigen Gruppe sind von den fünf Affinitäten des Stickstoffes vier durch die zwei Sauerstoffatome gesättigt. Die (aus der Mineralchemie bekannte) Nitrogruppe  $\text{NO}_2$  ist von saurem Charakter.

3. Nitroso, Nitrosyl  $\text{NO}$ . Gebildet aus dreierwerthigem Stickstoff und zweierwerthigem Sauerstoff. Der Rest  $\text{NO}$  ist also einwerthig und lagert sich an den Kohlenstoff mittelst der freien Affinität des Stickstoffes an.

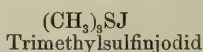
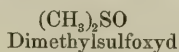
4. Amid  $\text{NH}_2$ . Einbasisches Radikal von stark basischem Charakter.

5. Sulfuryl, Sulfon =  $\text{SO}_2$ . Stark saures, zweierwerthiges Radikal, sechswerthigen Schwefel enthaltend. Ist die  $\text{SO}_2$ -Gruppe mit ihren beiden Affinitäten an Kohlenstoff gekettet, so heisst das Derivat Sulfon. Ist nur eine Affinität an Kohlenstoff, die andere an den Wasserstoff des  $\text{HO}$  (Hydroxyl) gebunden, so hat man es mit einer Sulfonsäure zu thun.



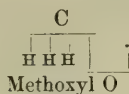
6. Sulfon =  $\text{SO}$ . Zweierwerthiger Rest mit vierwerthigem Schwefel. Hängt die Gruppe mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff, so bezeichnet man das Derivat als Sulfoxyd. (Konsequenter wäre es, solche Derivate als Sulfine zu benennen. Allein dieser Name ist schon für jene Derivate üblich, in denen vierwerthiger Schwefel mit drei Alkoholradikalen verknüpft ist.)

Derivate des Restes  $\text{SO.OH}$ . heissen Sulfinsäuren.



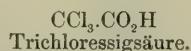
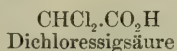
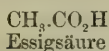
Der Annahme von Radikalen liegen rein praktische Rücksichten zu Grunde. Um nicht jede rationelle Formel bis in die letzten Einzelatome auflösen zu müssen, bedient man sich der Radikale. Es gelingt auf diese Weise, die Schreibweise der Formeln sehr erheblich abzukürzen und zu erleichtern. Die Radikale sind fingirte Reste. Ob dieselben frei existiren können (wie  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ ) oder nicht (wie  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  . . .), ist vollkommen gleichgültig. In diesem Sinne ist das Radikal ein sehr dehnbarer Begriff. Im Holzgeist  $\text{CH}_4\text{O}$  nimmt man gewöhnlich das Radikal Methyl  $\text{CH}_3$  an und betrachtet den Holzgeist als eine Verbindung von Methyl mit dem einwerthigen Hydroxyl, also =  $\text{CH}_3.\text{OH}$ . Denkt man sich nun vom Holzgeist ein Wasserstoffatom losgelöst, so bleibt ein Rest  $\text{CH}_3\text{O}$ , der ebenfalls einwerthig ist, aber sich jetzt nicht vermöge einer freien Affinität am Kohlenstoff, sondern mittelst einer freien Affinität am Sauerstoff mit anderen

Elementen verbinden kann. Wir hätten auf diese Weise ein neues Radikal, das als Methoxyl bezeichnet wird.



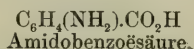
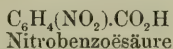
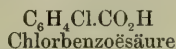
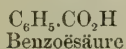
### Substitution.

Geht man von den Kohlenwasserstoffen, als den Stammsubstanzen aller übrigen organischen Verbindungen, aus, so lassen sich alle anderen Kohlenstoffverbindungen ableiten durch Vertretung des Wasserstoffes in den Kohlenwasserstoffen durch andere Elemente (oder Gruppen von Elementen). Sind diese Elemente oder Gruppen einwerthig, wie der Wasserstoff — also Cl, Br, J, Fl, CN, NO<sub>2</sub> (Nitro), Amido (NH<sub>2</sub>) — so zeigen die Derivate in ihrem Verhalten oft sehr viel Uebereinstimmung mit der Stammsubstanz und werden dann Substitutionsprodukte genannt. Ein Gleiches erfolgt, wenn der Sauerstoff durch die analogen Elemente (Schwefel, Selen, Tellur), der Stickstoff durch Phosphor, Arsen und Antimon vertreten wird. Der Begriff der Substitution (Metalepsie) schließt jenen der Analogie in den Eigenschaften (chemischen wie physikalischen) in sich. In der Essigsäure z. B. können bis zu drei Atomen Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden, und die entstandenen Produkte sind ebenfalls kräftige, einbasische Säuren, wie die Essigsäure selbst.



Die Analogie in den Eigenschaften der substituirten Essigsäuren mit denen der normalen Säure erstreckt sich nicht bloß auf eine übereinstimmende Zusammensetzung der Salze, sondern zeigt sich auch in mehreren physikalischen Eigenschaften. So sind mehrere Salze der Monochloressigsäure isomorph mit den entsprechenden Salzen der Essigsäure.

Noch auffallender zeigt sich die Uebereinstimmung zwischen Stammsubstanz und Substitutionsprodukten in der aromatischen Reihe. Dort zeigen nicht nur die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorderivate viel Analoges, sondern auch die Amido- und namentlich die sehr zahlreichen Nitroderivate.

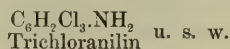
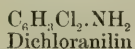


Die Nitrobenzoesäure ist eine kräftige einbasische Säure wie die Chlorbenzoesäure. Letztere ist überhaupt sehr widerstandsfähig. Sie scheidet weder beim Kochen mit Kalilauge, noch mit Silberoxyd, Chlormetall ab, während Chloressigsäure, bei gleicher Behandlung, leicht zersetzt wird. — Auch die Amidobenzoesäure verbindet sich mit Basen, freilich aber auch mit Säuren.

Das Chlor ist ein stark negatives Element, und es kann daher überraschen, daß beim Eintritt desselben an die Stelle von indifferentem Wasserstoff das gechlorte Derivat noch viele Eigenschaften der Stammsubstanz bewahren soll. In den Substitutionsprodukten sind die charakteristischen Eigenschaften des substituierenden Elementes verdeckt: alle drei gechlorten Essigsäuren bilden mit Silberoxyd ein in viel Wasser lösliches Salz, trotzdem das Chlorsilber in Wasser völlig unlöslich ist. Der Widerspruch verschwindet, wenn wir bedenken, daß die Essigsäure selbst eine starke Säure ist. Tritt nun Chlor an die Stelle von Wasserstoff, so wird dadurch der negative Charakter der Essigsäure natürlich nicht aufgehoben, sondern nur verstärkt.

Dass sich die Gegenwart des Chlors in den Substitutionsprodukten doch geltend macht, trotzdem es durch gewöhnliche Reagenzien (Silberlösung) nicht nachgewiesen werden kann, zeigt sich sehr auffallend an den Chlorderivaten der Basen.

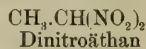
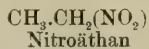
Im Anilin können fünf Atome Wasserstoff durch Chlor etc. vertreten werden.



Das Anilin ist ein Körper von ausgesprochen basischer (positiver) Natur. Das Monochloranilin ist ebenfalls ein basischer Körper, fast so positiv wie Anilin. Das Dichloranilin verbindet sich noch mit Säuren, aber die Salze geben schon an Wasser ihre Säure ab. Das Trichloranilin endlich ist bereits ein völlig neutraler, mit Säuren nicht verbindbarer Körper: durch den Eintritt von drei Atomen negativen Chlors sind die basischen Eigenschaften des Anilins völlig aufgehoben.



Die Nitrogruppe  $\text{NO}_2$  ist noch negativer als das Chlor. Während die Chlorderivate des Methans  $\text{CH}_4$  (z. B.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) oder Aethans  $\text{C}_2\text{H}_6$  etc. völlig indifferent sind, verhalten sich die Nitroderivate dieser Kohlenwasserstoffe wie Säuren:

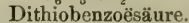
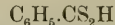
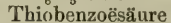
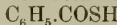
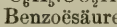
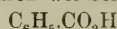
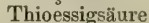
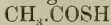
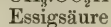
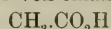
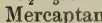
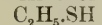
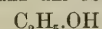


Im Nitro- und Dinitroäthan kann der neben der Nitrogruppe befindliche Wasserstoff — unter denselben Umständen wie in Säuren — durch Metalle vertreten werden.

Dass daher Mononitro- und Dinitrobenzoesäure ebenso starke Säuren sind wie Benzoesäure, kann nicht befremden. Es ist aber auch nicht zu verwundern, dass das Dinitroanilin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\cdot\text{NH}_2$  bereits keine basischen Eigenschaften mehr besitzt, während Dichloranilin sich noch mit Säuren verbindet.

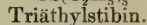
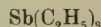
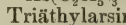
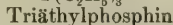
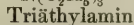
Die Amidogruppe  $\text{NH}_2$  ist basischer Natur. Ersetzen wir im indifferenten Methan  $\text{CH}_4$  ein Wasserstoffatom durch Amid, so entsteht das stark basische Methylamin  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ . Wenn auch Amidoessigsäure  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Amidobenzoesäure etc. sich noch mit Basen verbinden, so geht ihnen doch bereits die saure Reaktion der Stammsubstanzen ab (die Amidosäuren schmecken süß), und sie verbinden sich auch — wie die Basen — mit Säuren.

Ersetzen wir in den organischen Verbindungen den Sauerstoff durch die gleichwerthigen Elemente Schwefel, Selen, Tellur, so erhalten wir Derivate, die von der Stammsubstanz um eben so viel von einander differiren wie Schwefelwasserstoff etc. von Wasser.



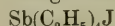
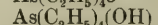
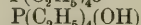
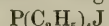
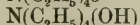
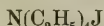
Der Schwefelwasserstoff spielt die Rolle einer schwachen Säure, und dem entsprechend sehen wir das Mercaptan sich viel leichter mit Metalloxyden (besonders  $\text{HgO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$  . .) verbinden, als den Alkohol. — Der Schwefel hat zu den schweren Metallen eine besonders starke Affinität, und dies ist der Grund, warum die Salze der Thioessigsäure mit solchen Metalloxyden nicht sehr beständig sind und leicht Schwefelmetall abscheiden.

Ersetzen wir in den organischen Verbindungen den Stickstoff durch Phosphor, Arsen oder Antimon, so unterscheiden sich wiederum die Derivate um ebenso viel von einander wie Phosphor etc. von Stickstoff.



Das Triäthylamin ist eine starke Base. Triäthylphosphin verbindet sich — obwohl schwer — mit Säuren. Dafür ist dieser Körper geneigt, direkt negative Elemente (Chlor, Sauerstoff, Schwefel . .) aufzunehmen. Triäthylarsin und Triäthylstibin verbinden sich überhaupt nicht mit Säuren. Die Affinität zu negativen Elementen ist in ihnen aber dermaßen gesteigert, dass sich das Triäthylstibin z. B. freiwillig an der Luft entzündet.

Der verschiedene Charakter der substituierenden Elemente macht sich in den Eigenschaften der vier analog zusammengesetzten Körper geltend. In den folgenden Derivaten sind aber die charakteristischen Eigenschaften der vier Elemente völlig verwischt.



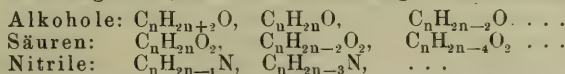
Vergleichen wir die Eigenschaften der entsprechenden Jodüre (Bromüre, Chlorüre) oder Oxyhydrate, stets finden wir eine so vollkommene Uebereinstimmung, sowohl in den physikalischen Eigenschaften (Krystallform, Löslichkeit, Farbe etc.) wie in den chemischen, dass es durch bloße qualitative Reaktionen fast kaum möglich ist, zu bestimmen, welcher von den vier Körpern jedesmal vorliegt. Diesmal ist es die Anhäufung von Alkoholradikalen  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , welche bewirkt, daß die unterscheidenden Eigenschaften der Elemente ganz verdeckt werden durch die (basischen) Eigenschaften des Radikals Aethyl  $(\text{C}_2\text{H}_5)$ .

Die angeführten Beispiele werden genügen, um zu zeigen, in wie weit es möglich ist, bei der Substitution Analogie in den Eigenschaften der Derivate vorauszusetzen.

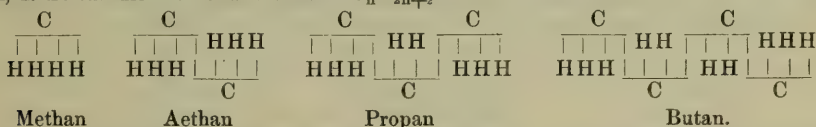
## Homologie.

Unter homologen Verbindungen versteht man solche, welche durch Vertretung des Wasserstoffes durch Methyl  $(\text{CH}_3)$  sich von einander ableiten lassen und in ihrem Verhalten übereinstimmen. Da  $\text{CH}_3$  an die Stelle von H tritt, so unterscheiden sich die empirischen Formeln homologer Verbindungen um  $n(\text{CH}_2) = n(\text{CH}_3 - \text{H})$  (SCHIEL,

A. 43, 107; 110, 141; GERHARDT, *Gr.* 1, 123). Wird in dem Sumpfgas  $\text{CH}_4$  ein Atom Wasserstoff durch Methyl vertreten, so entsteht das Aethan  $\text{CH}_3(\text{CH}_3) = \text{C}_2\text{H}_6$ . Aus diesem geht das Propan  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)$  hervor u. s. f. Wir erhalten auf diese Weise die ganze homologe Reihe der schon früher erwähnten Grenzkohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Diese Formel deutet schon an, dass jedes folgende Glied sich von dem vorhergehenden um  $\text{CH}_2$  unterscheidet. Dasselbe bemerken wir an den ungesättigten Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  etc. Aus dem Aethylen  $\text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH}_2:\text{CH}_2$  entsteht das Propylen  $\text{C}_3\text{H}_6 = \text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_3)$ ; aus dem Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2 = \text{CH}:\text{CH}$  das Allylen  $\text{C}_3\text{H}_4 = \text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)$  etc. Aber auch alle übrigen Kohlenstoffverbindungen, die sauerstoffhaltigen, stickstoffhaltigen etc., lassen sich in homologe Reihen ordnen:

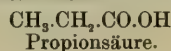
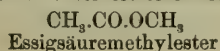
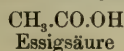


Dass bei dem systematischen Aufbau der Kohlenstoffverbindungen immer ein Methylradikal an die Stelle von Wasserstoff tritt, folgt aus der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffes. Nimmt man die graphische Darstellung zu Hülfe, so ergibt sich dies sehr augenscheinlich, z. B. für die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ :



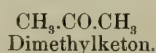
Vom Propan,  $\text{C}_3\text{H}_8$ , angefangen, sieht man, wie für jedes weitere Kohlenstoffatom sich in der Mitte die Differenz  $\text{CH}_2$  anhäuft, während an beiden Endpunkten stets zweimal der Methylrest vorhanden ist. Höchst charakteristisch für homologe Verbindungen ist, dass sie in allen ihren Eigenschaften — chemischen sowohl wie physikalischen — eine auffallende Uebereinstimmung zeigen. Hat man das Verhalten eines Gliedes einer homologen Reihe ermittelt, so kennt man damit im großen Ganzen das Verhalten aller übrigen Homologen. Durch diesen äußerst wichtigen Umstand wird das Studium der zahllosen organischen Verbindungen sehr wesentlich vereinfacht und erleichtert. Etwas Aehnliches bietet in der Mineralchemie die Klassifikation der Elemente nach dem „natürlichen“ Systeme. So bilden Lithium, Natrium, Kalium etc., — Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum etc. jedes eine Gruppe von Elementen, die man homolog nennen könnte. In der That bilden alle Elemente einer Gruppe Verbindungen mit anderen Elementen von gleicher Zusammensetzung, und diese Verbindungen (z. B.  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , oder  $\text{NaHS}$ ,  $\text{KHS}$  etc.) zeigen wieder viele Aehnlichkeiten. Zugleich nimmt vom ersten bis zum letzten Gliede das Atomgewicht immer zu. Dabei bleibt aber nicht ausgeschlossen, dass ein jedes Element sich von den übrigen derselben Gruppe durch charakteristische Eigenthümlichkeiten unterscheidet. Auch bei den homologen organischen Verbindungen gewahren wir einzelne Unterschiede, dieselben sind aber nicht so zahlreich wie die Aehnlichkeiten, und in den meisten Fällen lassen sich die Unterschiede a priori bestimmen. Ganz wie bei den analogen Elementen einer Gruppe das Atomgewicht steigt, bemerken wir, dass auch bei den homologen organischen Verbindungen das Molekulargewicht steigt, und zwar hier ganz stetig um  $n\text{CH}_2 = n \times 14$ . Bei den Elementen einer Gruppe nimmt mit wachsendem Atomgewicht die chemische Energie meistens ab, das Atom wird eben träger, seine Verbindungen weniger beständig. Dasselbe findet in den homologen Reihen statt: Ameisensäure  $\text{CH}_2\text{O}_2$  und Essigsäure sind ätzend saure Flüssigkeiten, während die homologe Stearinsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$  (man denke nur an die aus fast reiner Stearinsäure bestehende Stearinlichte) äußerlich sehr von diesen Säuren abweicht. Nichts destoweniger ist die Stearinsäure eine unzweifelhaft einbasische Säure, und von ihr leiten sich fast alle dieselben Derivate ab, die von der analogen Essigsäure bekannt sind.

Bei den Kohlenwassertoffen sind die durch eine allgemeine Formel (wie  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  . . .) ausdrückbaren Glieder einer Reihe homolog und in den Eigenschaften analog. In jenen Kohlenstoffverbindungen, in welchen außer Wasserstoff noch andere Elemente vorhanden sind, tritt aber nur dann Homologie ein, wenn diese anderen Elemente auf dieselbe Art mit dem Kohlenstoff verbunden sind. Propionsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  und Essigsäuremethylester  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  unterscheiden sich beide von der Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  um  $1\text{CH}_3$ , beide gehen aus dieser Säure durch Eintritt von  $\text{CH}_3$  an die Stelle von  $\text{H}$  hervor, und doch ist nur die Propionsäure mit der Essigsäure homolog und in den Eigenschaften mit der letzteren Säure übereinstimmend.

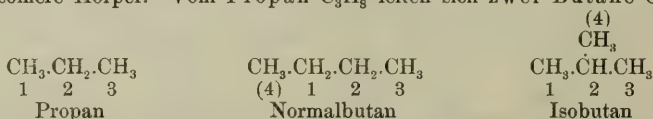


In der Propionsäure, sowie in der Essigsäure, sind beide Atome Sauerstoff an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden und die freie Affinität des Sauerstoffes durch Wasserstoff gesättigt, während im Essigsäuremethylester das eine Sauerstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen zusammenhängt.

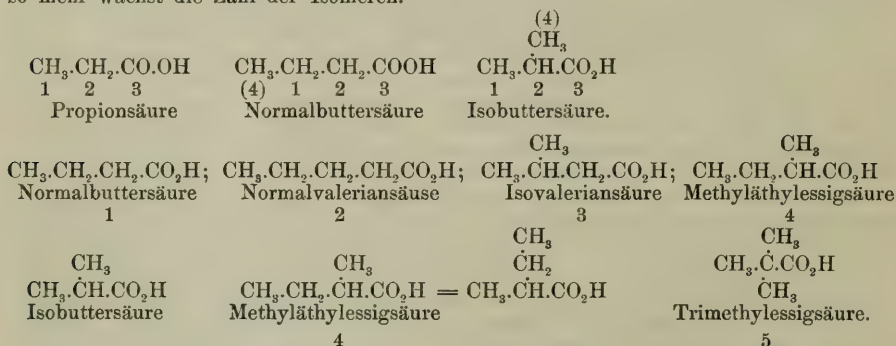
Man ersieht aus diesem Beispiel, wie nothwendig es in der organischen Chemie ist, die empirischen Formeln in rationelle aufzulösen. Noch auffallender spricht dafür das folgende Isomerieverhältniss. Durch Analyse und Dampfdichtebestimmung ist für einen Körper die Formel  $C_3H_6O$  festgestellt worden. Damit ist jedoch über die Natur des Körpers nicht sehr viel ausgesagt. Derselbe kann den Alkoholen  $C_nH_{2n}O$ , den Aldehyden  $C_nH_{2n}O$  oder den Ketonen  $C_nH_{2n}O$  angehören. Es kommt eben alles darauf an, zu ermitteln, wie in dem Körper der Sauerstoff mit den Kohlenstoff verbunden ist:



Der systematische Aufbau aller Glieder einer homologen Reihe gelingt — eine gleichartige Bindung aller übrigen Elemente mit dem Kohlenstoff vorausgesetzt —, wenn man von den einfachsten Vertretern eines jeden Typus (Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Säuren etc.) ausgeht und nun konsequent den Wasserstoff durch Methyl ersetzt. Hier stößt man sehr bald auf isomere Körper. Vom Propan  $C_3H_8$  leiten sich zwei Butane  $C_4H_{10}$  ab:

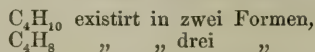


je nachdem nämlich am ersten (oder was dasselbe ist, am dritten) Kohlenstoffatom ein Atom Wasserstoff durch Methyl, oder am zweiten, d. h. mittleren, ersetzt ist. Im letzteren Falle resultirt das Isobutan, d. h. ein Kohlenwasserstoff, in welchem ein Kohlenstoffatom mit drei anderen verbunden ist. Je höher man in der Reihe hinaufsteigt, um so mehr wächst die Zahl der Isomeren.

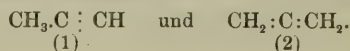


Von der Propionsäure leiten sich nur zwei Säuren  $C_4H_8O_2$  ab, von den beiden Buttersäuren  $C_4H_8O_2$  aber vier Säuren  $C_5H_{10}O_2$ . Von der Normalbuttersäure leiten sich drei Säuren  $C_5H_{10}O_2$  ab. In der Isobuttersäure führt die Vertretung von Wasserstoff in einer der beiden Methylgruppen zu einer und derselben Methyläthylelessigsäure, deren Bildung auch von der Normalbuttersäure abgeleitet werden kann. Die Ersetzung des einen Wasserstoffatoms an den Kohlenstoffatom —CH— führt aber zur vierten Säure  $C_5H_{10}O_2$ .

Noch früher tritt die Isomerie ein bei den ungesättigten Verbindungen, und zwar um so früher, je weiter die Reihe von der Grenze entfernt ist.



Vom Acetylen  $\text{CH}:\text{CH}$  scheint sich nur ein Glied  $C_3H_4$  abzuleiten, nämlich  $\text{CH}_3.\text{C}:\text{CH}$ . Es giebt aber zwei Kohlenwasserstoffe  $C_3H_4$ , weil man die Affinitäten zwischen den drei Kohlenstoffatomen auch anders vertheilen kann:

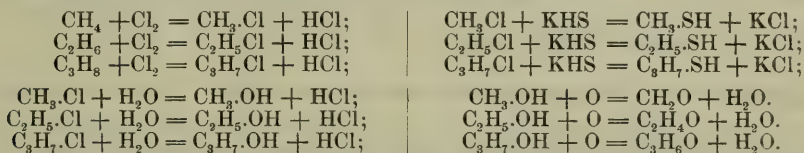




Beide Kohlenwasserstoffe sind homolog mit Acetylen, obgleich nur die Formel des ersten Isomeren eine direkte Vertretung von H durch  $\text{CH}_3$  wahrnehmen läßt. Beide Kohlenwasserstoffe verbinden sich, ganz wie das Acetylen, mit vier Atomen Chlor, Brom, Jod. Beide verhalten sich gleich gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HJ}$  etc. und zeigen nur in ihrem Verhalten gegen gewisse Metallsalzlösungen einen Unterschied. Das Allylen  $(1)\text{CH}_3\text{:C:CH}$  giebt nämlich, ganz wie das Acetylen, einen Niederschlag in den ammoniakalischen Lösungen von Silberoxyd oder Kupferoxydul. Diese Eigenschaft geht dem Allylen  $(2)\text{CH}_3\text{:C:CH}_2$  ab. Das Letztere enthält eben nicht ein an dreifach gebundenen Kohlenstoff geknüpft Wasserstoffatom, wie Acetylen  $\text{CH:CH}$  und Allylen  $(1)\text{CH}_3\text{:C:CH}$ . Diese beiden Kohlenwasserstoffe sind darum in ihren Eigenschaften besonders übereinstimmend.

Betrachten wir nun näher einzelne Umwandlungen, deren eine homologe Reihe organischer Verbindungen fähig ist. Bei der Einwirkung von Chlor auf Aethan  $\text{C}_2\text{H}_6$  entsteht gechlortes Aethan  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$ . Das gechlorte Aethan tritt leicht in doppelte Umsetzung mit Kaliumsulfhydrat etc.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{KHS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{KCl}$ . Beim Erhitzen mit viel Wasser geht es in Weingeist über.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl}$ . Der Weingeist wird von Oxydationsmitteln zunächst in Aldehyd  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ) und dann in Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) übergeführt. Ist eine solche Reihe von Umsetzungen für ein Glied der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  ermittelt, so bringt das Wesen der Homologie es mit sich, daß ähnliche Umwandlungen mit jedem anderen Gliede dieser Reihe ausführbar sein müssen, was nun auch thatsächlich der Fall ist.

Wir erhalten folgende Uebersicht von Reaktionen:



Aus den Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  sind also die Chloride  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$ , aus diesen die Mercaptane  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}$  und Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$  hervorgegangen, die Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$  gehen in die Aldehyde  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  über, letztere in die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  etc.

Aus der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe sind auf diese Weise neue Reihen von Verbindungen entstanden, die wiederum unter sich homolog sind. Diejenigen Körper nun, welche durch allgemein anwendbare Reaktionen in einander übergeführt werden können und daher im Allgemeinen eine gleiche Anzahl Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, nennt man heterologe Verbindungen. Ordnet man die Kohlenstoffverbindungen in homologe Reihen und fügt die heterologen Reihen an einander, so kommt man zu einer Totalübersicht aller organischen Verbindungen. In diesem System hat jeder Körper seinen bestimmten Platz, und ist damit der allgemeine Charakter desselben bestimmt. Die Zahl der noch nicht in das System eingereihten, natürlich vorkommenden Kohlenstoffverbindungen ist gegenüber jener der genau klassificirten Körper eine sehr geringe, und jene Zahl nimmt fortwährend ab. Aus den Umwandlungen und Spaltungen eines Körpers von unbekannter Konstitution suchen wir uns eine Anschauung über die Bindungsverhältnisse der Elemente zu verschaffen. Wir stellen also eine rationelle Formel auf und prüfen dieselbe durch synthetische Versuche. Ist die künstliche Darstellung des Körpers gelungen, so ist er damit auch in das System eingereiht. Zu den einstweilen außerhalb des Systems stehenden Körpern gehören die meisten Alkaloide.

Sehr treffend erläutert GERHARDT (*Gr.* 1, 127) die Klassificirung der organischen Verbindungen in homologe und heterologe (isologe) Reihen durch ein Kartenspiel. Man lege alle Karten von gleichem Werthe in Vertikalreihen und alle Karten von gleicher Farbe in Horizontalreihen. Fehlt nun eine Karte, so giebt die Vertikalreihe ihren Werth, die Horizontalreihe ihre Farbe an, d. h. die Karte ist a priori vollständig bestimmt. Genau so verhält es sich in dem System der organischen Chemie. Gesetzt es fehle in der obigen Tabelle (s. oben) das Glied  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , so giebt uns die Vertikalreihe an, der Körper gehöre zu den Alkoholen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$ . Er muss durch Oxydation in ein Aldehyd  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  und dann in die Säure  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  übergehen. Die Horizontalreihe giebt dann weiter an, auf welche Art der Körper  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  aus dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_3\text{H}_8$  künstlich dargestellt werden kann.

In welcher Weise die Lehre von der Homologie dazu geführt hat, neue Körper aufzufinden oder künstlich darzustellen, mögen folgende Beispiele erläutern.

I. Schon lange hatte man im Fuselöl von der Bereitung des Weingeistes einen Körper  $C_5H_{12}O$  entdeckt, der dem Weingeist  $C_2H_6O$  homolog war. Der Weingeist siedet bei  $78^\circ$ , der (Isoamyl-)Alkohol  $C_5H_{12}O$  bei  $132^\circ$ . Beim Destilliren des Fuselöles von verschiedener Abkunft beobachtet man, dass der Siedepunkt nicht sofort von  $78^\circ$  auf  $132^\circ$  steigt: es gehen erhebliche Antheile zwischen diesen Temperaturen über. Nun ist es eine bei homologen Verbindungen häufig konstatierte Erscheinung, daß der Siedepunkt der homologen Glieder regelmäßig um eine bestimmte Anzahl Grade steigt. War schon der Amylalkohol  $C_5H_{12}O$  ein homologes Glied des Weingeistes, so lag die Vermuthung nahe, dass die niedriger siedenden Antheile des Fuselöles auch aus Homologen des Weingeistes beständen. Für deren Siedepunkte hätte man, da  $\frac{133-78}{3} = 18$  ist:



Und in der That, als WÜRTZ die um etwa  $114^\circ$  siedenden Antheile der Fuselöle getrennt auffing, gelang es ihm, den (Iso-)Butylalkohol  $C_4H_{10}O$  aufzufinden. Von demselben Gesichtspunkte geleitet, hat dann später CHANCEL den Propylalkohol  $C_3H_8O$  ebenfalls im Fuselöl entdeckt.

II. Das Leucin  $C_6H_{13}NO_2$  wurde im thierischen Organismus und bei vielen Zersetzungen von Thierstoffen beobachtet. Seiner Formel und seinen Eigenschaften nach war es homolog mit dem Glycin  $C_2H_5NO_2$  und dem Alanin  $C_3H_7NO_2$ . Nun läßt sich aber Alanin darstellen durch Behandeln von Bromessigsäure  $C_2H_3BrO_2$  mit Ammoniak:  $C_2H_3BrO_2 + NH_3 = C_3H_7NO_2 + HBr$ . War das Leucin wirklich mit Alanin homolog, so brauchte man nur die analoge Reaktion mit der homologen Bromcapronsäure vorzunehmen:  $C_6H_{11}BrO_2 + NH_3 = C_6H_{13}NO_2 + HBr$ . HÜFNER (*J. pr.* [2] 1, 6) führte diese Reaktion aus und stellte so das Leucin künstlich dar.

## Physikalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

(Ich muß im Voraus bemerken, daß ich im Nachfolgenden das Kapitel der physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen nicht erschöpfend behandle. Es sind vorzugsweise solche Angaben aufgeführt, welche sich dazu eignen, Schlüsse auf die Konstitution der organischen Verbindungen ziehen zu lassen.)

In den physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen bemerkt man sehr häufig Regelmäßigkeiten und Gesetzmäßigkeiten, die oft einen Einblick in die Konstitution der Verbindungen gewähren. Am meisten beobachtet man Regelmäßigkeiten in den Eigenschaften bei homologen und isomeren Körpern.

### Farbe.

Die weitaus größte Anzahl organischer Verbindungen ist farblos. Solche Verbindungen, in denen die Nitrogruppe oder  $N_2O_2$  vorkommen, sind häufig gefärbt und verhalten sich zuweilen sogar als Farbstoffe. WITT (*B.* 9, 522) nennt jene Stoffe ( $NO_2, N_2O_2$ ) Chromophore, und Körper, in denen sie vorkommen, Chromogene. Aber erst durch Einführung von OH oder  $NH_2$  wird aus dem Chromogen ein Farbstoff. So ist das Nitrobenzol  $C_6H_5(NO_2)$  ein Chromogen, aber kein Farbstoff. Das Nitrophenol  $OH.C_6H_4(NO_2)$  und das Nitrilin  $NH_2.C_6H_4(NO_2)$  sind stark gefärbt, während Phenol  $OH.C_6H_5$  farblos ist. Die Intensität der Farbe wächst mit der Anzahl der salzbildenden Gruppen ( $OH, NH_2$ ):

Amidoazobenzol  $C_{12}H_9N_2(NH_2)$  hellgelb,

Diamidoazobenzol  $C_{12}H_8N_2(NH_2)_2$  orange,

Triamidoazobenzol  $C_{12}H_7N_2(NH_2)_3$  braun.

Auch die Salze der Farbstoffe sind meist stärker gefärbt, als die freien Säuren oder Basen. Viele Farbstoffe (Rosanilin, Aurin) gehen durch Reduktion (Aufnahme von Wasserstoff) in farblose Verbindungen über. Es wird hierbei den Verbindungen meist Sauerstoff entzogen oder Wasserstoff angelagert.

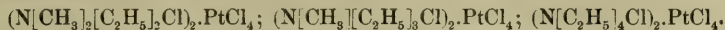
### Krystallform.

Eine vollständige Zusammenstellung der Krystallformen der organischen Verbindungen (samt anderen physikalischen Eigenschaften derselben) findet sich in: RAMMELSBURG, Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie Abth. II. Organische Verbindungen, Leipzig, 1882.

Isomorphie findet häufig statt bei homologen Verbindungen und bei Substitutionsprodukten. Die Alaune des Methyl-, Aethyl- und Isoamylamins krystallisiren sämmtlich regelmäßig (ALTH, *A.* 91, 174.)  $(CH_3.NH_2)Al.H(SO_4)_2 + 12H_2O$ ;  $(C_2H_5.NH_2).Al.H(SO_4)_2$



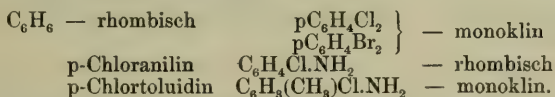
+ 12H<sub>2</sub>O; (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.NH<sub>2</sub>)Al.H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 12H<sub>2</sub>O. Die Platindoppelsalze des Tetramethyliums und Trimethyläthyliums krystallisiren regulär: (N[CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>Cl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>; (N[CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>]<sub>1</sub>Cl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>, — aber die Platinsalze von Dimethyldiäthylum, Methyltriäthylum und Tetraäthylum krystallisiren quadratisch (KLEIN, A. 181, 368):



An den Bezolderivaten beobachtete GROTH (B. 3, 449) eine gesetzmässige Aenderung der Krystallform, sobald der Wasserstoff im Benzol durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt wird. GROTH bezeichnet diese Erscheinung als *Morphotropie*. Dieselbe besteht in Folgendem.

1. Bei der Substitution von Wasserstoff durch HO oder NO<sub>2</sub> bleiben zwei Axen (a und b) ungeändert, und nur die dritte Axe (c) ändert sich: sie wird gröfser für jede neu eintretende Gruppe NO<sub>2</sub>.

2. Bei der Vertretung des Wasserstoffes durch Chlor, Brom, Jod geht das Krystallsystem in ein weniger regelmässiges über. Dasselbe scheint der Fall zu sein bei der Vertretung des Wasserstoffes durch Methyl:



Das Brom kann beliebig viel Chloratome ersetzen, ohne dafs die Isomorphie aufhört. Chlor und Brom sind also isomorphotrop. Natürlich kann dies nur stattfinden, sobald das Brom genau dieselbe Stelle im Molekül der Verbindung ersetzt, welche das Chlor inne hatte.

Regelmässigkeiten in der Krystallform von isomeren Verbindungen u. s. w.: BODEWIG, J. 1879, 4.

### Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe sind wenig oder gar nicht löslich in Wasser. Von den sauerstoffhaltigen Körpern sind jene meist leichter in Wasser löslich, die mehr Sauerstoff enthalten. — In Alkohol lösen sich die meisten organischen Körper. — In Aether lösen sich sehr viele Körper, namentlich Kohlenwasserstoffe, Säuren und Basen. Die mehratomigen Alkohole (Glycerin etc.) sind in Aether unlöslich.

Bei homologen Gliedern der Fettreihe (Alkohole, Säuren, Aldehyde etc.) nimmt die Löslichkeit in Wasser mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab.

Die Körper der aromatischen Reihe sind im Allgemeinen wenig löslich in Wasser, namentlich viel weniger als die entsprechenden Repräsentanten der Fettreihe. Von isomeren Verbindungen ist diejenige meist löslicher, welche eine weniger symmetrische Anordnung besitzt (CARNELLEY, *Phil. Mag.* [6] 13, 180). In der aromatischen Reihe sind z. B. die p-Verbindungen weniger löslich als die isomeren o- und m-Derivate.

Wird ein Körper gleichzeitig mit zwei Lösungsmitteln zusammengebracht, in denen er sich lösen kann, so theilt er sich stets zwischen beiden Lösungsmitteln nach einem einfachen Verhältnisse. Die von einem gleichen Volumen der beiden Flüssigkeiten gelösten Mengen stehen unter sich in einem konstanten Verhältniss (Theilungskoeffizient). Dieser Koeffizient ist unabhängig von dem relativen Volumen der beiden Lösungsmittel, aber abhängig von der Koncentration und Temperatur (BERTHELOT, JUNGLEISCH, J. 1869, 45.) Der Theilungskoeffizient ist konstant, wenn dem gelösten Stoffe in beiden Lösungsmitteln die gleiche Molekulargröfse zukommt (NERNST, *Ph. Ch.* 8, 110).

Als praktische Regel ergibt sich aus dieser Thatsache, dass, wenn man einen Körper aus einer wässrigen Lösung durch Aether ausschütteln will, es irrationell ist, nur einmal und mit viel Aether auszuschütteln. Rascher kommt man zum Ziele, wenn man wiederholt mit kleinen Mengen Aether schüttelt.

Hat man zwei Körper und zwei Lösungsmittel, so theilen sich die beiden Körper zwischen die Lösungsmittel gerade so, wie wenn jeder Körper allein vorhanden wäre.

Sehr beachtenswerth ist die Beobachtung, dafs Cinchonin in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform löslicher ist, als in jeder von diesen Flüssigkeiten für sich (OUDEMANS, A. 166, 74).

Löslichkeit isomerer Körper. Von 2 isomeren Körpern besitzt derjenige mit niedrigerem Schmelzpunkte die gröfste Löslichkeit; — das Verhältniss der Löslichkeit zweier isomerer Körper ist konstant und unabhängig vom Lösungsmittel (CARNELLEY, THOMSON, *Soc* 53, 801).

Dampfdruckverminderung von Lösungen. Ist  $f$  = der Dampfdruck eines Lösungsmittels (Aether)  $f_1$  derjenige der Lösung eines Stoffes in jenem Lösungsmittel, so





1. Isomere Körper haben gleiches spezifisches Volumen.

2. Bei homologen Gliedern einer Reihe wächst das spec. Volumen um 22 für jede Zusammensetzungsdifferenz  $\text{CH}_2$ .

HORSTMANN (B. 19, 1579) führt die Gründe auf, welche dagegen sprechen, die spec. Volume bei den Siedepunkten zu beobachten. KOPP (A. 250, 1) hält es für zweckmäßiger, die spec. Volume bei den Siedepunkten in Vergleich zu ziehen.

Nicht nur bei den Siedepunkten, sondern auch bei anderen bestimmten Temperaturen, z. B. bei  $0^\circ$  und bei  $100^\circ$ , entspricht, in der nämlichen homologen Reihe, der Zusammensetzungsdifferenz  $(\text{CH}_2)_n$  eine nahezu (aber nicht völlig) gleiche Differenz der spec. Vol. (LOSSEN, A. 243, 90). Ausnahmslos sind die  $\text{C}_n\text{H}_n$  entsprechenden Volumendifferenzen bei den niederen Homologen etwas größer als bei den höheren. Bei der nämlichen Temperatur entspricht der Differenz  $(\text{CH}_2)_n$  in heterologen Reihen meistens nahezu gleiche Volumendifferenz. — Bei verändertem Druck wächst das Molekularvolumen viel weniger rasch als die Dampfspannung (NEUBECK, Ph. Ch. 1, 663).

Die Molekularvolumen metamerer Körper stimmen bald bei den Siedepunkten besser überein als bei gleichen Temperaturen, bald umgekehrt. Bei isomeren Verbindungen der aromatischen Reihe haben das größte Molekularvolumen die p-Verbindungen, das kleinste die o-Verbindungen, ein mittleres die m-Verbindungen. (NEUBECK, Ph. Ch. 1, 666; FEITLER, Ph. Ch. 4, 81).

Die ungesättigten Verbindungen mit ringförmiger Atomkette besitzen ein beträchtlich kleineres Molekularvolumen als diejenigen mit offener Kette und mehrfacher Bindung der Atome (HORSTMANN, B. 20, 778).

Nach R. SCHIFF (A. 220, 316) weichen, bei den Estern  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ , die berechneten Zahlen von den beobachteten in sehr weiten Grenzen ab. Subtrahirt man das spec. Vol. der Verbindung von der Summe der spec. Volume der Komponenten, so erhält man für das spec. Vol. des Wassers Werthe von 8,85–24,26, und zwar sind diese Werthe um so kleiner, je größer das Molekulargewicht des Alkohols ist.

Das spec. Gewicht beim Siedepunkte der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  und ihrer Ester  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  läßt sich annähernd aus der Formel berechnen  $\delta_s = \frac{M}{2(n+1) \cdot 3,542}$ , wo M = das Molekulargewicht und n = die Anzahl der Atome im Molekül der Verbindung bedeutet (WIEBE, B. 13, 1265). Für Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  ist  $\delta_s = \frac{M}{2(8+1) \cdot 3,542} = 0,941$

Neuere, sorgfältig angestellte Beobachtungen von BRÜHL (A. 203, 268), THORPE (Soc. 37, 378) und WEGER (A. 221, 96) haben unzweifelhaft dargethan, daß die Regeln von KOPP keine allgemeine Geltung haben. Namentlich kommt isomeren Körpern nicht das gleiche spezifische Gewicht und daher auch nicht das gleiche spezifische Volumen zu. Im Allgemeinen wachsen bei homologen Estern  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  die Differenzen der spec. Volume mit wachsendem Kohlenstoffgehalt, während gleichzeitig die Siedepunktsdifferenzen abnehmen (SCHRÖDER, B. 13, 1561; GARTENMEISTER, A. 233, 307). Für gesättigte Verbindungen der Fettreihe findet BRÜHL: 1. daß die sogenannten „normalen“ Verbindungen eine größere Dichte haben, als die Iso- und tertiären Verbindungen, oder daß von isomeren Körpern derjenige die größte Dichte besitzt, dessen Kohlenstoffskelett sich in einer ununterbrochenen, geraden Linie erstreckt.

2. daß derjenige isomere Körper die größte Dichte besitzt, welcher aus einer ununterbrochenen Kette von Kohlenwasserstoffresten besteht.

3. In gleichem Sinne, wie das spec. Gewicht, ändern sich auch die Siedepunkte und Brechungsindices der isomeren Körper, d. h. Körper von höherem spec. Gewichte haben auch einen höheren Siedepunkt und einen größeren Brechungsindex. (Aceton  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  und Propionaldehyd  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  bilden übrigens eine Ausnahme: Aceton siedet höher als Propionaldehyd, hat aber eine kleinere Dichte und kleineren Brechungsindex als dieser.)

Durch Vergleichen der Molekularvolumen von gesättigten und ungesättigten Verbindungen findet SCHIFF (A. 220, 291), daß jede doppelte Bindung (jede „Lücke“) das Molekularvolumen um 4 erhöht (vgl. WEGER, A. 221, 102).

W. LOSSEN (A. 214, 81) hat die bis jetzt vorliegenden Bestimmungen der spec. Volume einer genauen Revision unterzogen und ist dabei zu dem Schluss gelangt, daß die Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  und Aldehyde  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  ein kleineres spec. Volumen haben, als das nach KOPP's Regeln berechnete. Bei den Fettsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  fallen aber Theorie und Versuch sehr nahe zusammen.

Nach ZANDER (A. 224, 72, 85) nimmt das spezifische Gewicht bei  $0^\circ$  der Normalfettsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  stetig ab, aber auch die Differenzen in dem spezifischen Gewicht nehmen ab. Bei den Alkoholen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  steigt zwar das spec. Gewicht, aber die Differenzen nehmen auch hier ab. Das spec. Volumen beim Siedepunkte der Alkohole

$C_nH_{2n+2}O$  und Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  steigt anfangs um 22 für 1  $CH_2$ , wächst aber dann um 0,1 für je 1  $CH_2$  (ZANDER, A. 224, 76).

Durch Vergleichen der spec. Volume der verschiedenartigsten Körper wurde Kopp darauf geführt, den Elementen in flüssigen organischen Verbindungen ein bestimmtes spec. Volumen zuzuschreiben.

Spec. Vol. des Kohlenstoffes = 11

„ „ Wasserstoffes = 5,5

„ „ Sauerstoffes = 7,8, wenn der Sauerstoff mit einer Affinität an Kohlenstoff gebunden ist,

„ „ „ = 12,2 wenn der Sauerstoff mit zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist.

„ „ Chlors = 22,8

„ „ Broms = 27,8

„ „ Jods = 37,5

„ „ Stickstoffes = 2,3 (in den Ammoniakbasen);

„ „ „ = 8,6 (in den Nitroderivaten  $NO_2 = 33$ ):

„ „ „ = 17 (in den Cyanverbindungen);

„ „ Schwefels = 22,6, wenn der Schwefel mit einer Affinität an Kohlenstoff gebunden ist.

„ „ = 28,6, wenn der Schwefel mit zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden ist.

Man erhält das theoretische spec. Volumen einer Verbindung durch Addition der spec. Volume der Elemente.

Weingeist  $C_2H_5.OH$ .

$C_2 = 22$

$H_6 = 33$

$O = 7,8$

= 62,8 (berechnet)

= 62,2 (beobachtet).

Essigsäure  $CH_3.CO.OH$ .

$C_2 = 22$

$H_4 = 22$

$O = 7,8$

$O = 12,2$

= 64,0 (berechnet)

= 63,7 (beobachtet).

Bei den aromatischen Verbindungen ist das beobachtete spec. Volumen kleiner als das nach Kopp berechnete (THORPE).

	Beob.	Ber.		Beob.	Ber.
$C_6H_6$	95,9	99,0	$C_6H_5.OH$	103,6	106,8
$C_{10}H_8$	149,2	154,0	$C_6H_5.CH_2.OH$	123,7	128,8

Die Differenz beträgt für  $C_6H_6$ ,  $C_6H_8$ ,  $C_6H_5Cl$ ,  $C_6H_5(OH)$ , Thymol, Benzoëssäure, Gaultheriaöl u. s. w. etwa 3,3, für Naphthol = 11,24, für Anthracen  $C_{14}H_{10}$  = 13,24, für Phenanthren  $C_{14}H_{10}$  = 12,3 (RAMSAY, Soc. 39, 46).

Höchst interessant ist die Thatsache, dass einigen Elementen (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) ein verschiedenes spec. Volumen zukommt, je nach der Art, wie diese Elemente mit dem Kohlenstoff verbunden sind. Es wird auf diese Weise möglich, aus dem spec. Volumen, also aus einer bloßen Bestimmung des spec. Gewichtes, die Konstitution von organischen Verbindungen zu ermitteln.

Aldehyd und Aethylenoxyd besitzen beide die Molekularformel  $C_2H_4O$ , es hat aber der Aldehyd ein spec. Vol. = 56,4, das Aethylenoxyd ein spec. Vol. = 50,6.

Je nachdem das Sauerstoffatom mit einer oder mit zwei Affinitäten an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist, berechnen sich zwei verschiedene spec. Volume:

$CH_3.CHO$

$C_2 = 22$

$H_4 = 22$

$O = 12,2$

= 56,2

$\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \\ \dot{C}H_2 > O \end{matrix}$

$C_2 = 22$

$H_4 = 22$

$O = 7,8$

= 51,8

Demnach kommt dem Aldehyd die Formel  $CH_3.CHO$  und dem Aethylenoxyd die Formel  $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \\ \dot{C}H_2 > O \end{matrix}$  zu, übereinstimmend mit der auf chemischem Wege ermittelten Konstitution dieser Körper.

Andere Werthe für das theoretische spezifische Volumen der Elemente schlugen vor: BUFF (A. Spl. 4, 155); RAMSAY (B. 12, 1024); THORPE (Soc. 37, 393); SCHRÖDER (P. [2] 14, 15; P. [2] 16, 666).



Dass das spec. Vol. des Kohlenstoffatoms gleich dem von 2 Wasserstoffatomen sei, wird durch neue Versuche nicht bestätigt. Das für ein jedes Element berechnete spec. Vol. schwankt überhaupt viel zu sehr, je nach der Art der Ableitung, als dass es möglich wäre, jedem Element ein bestimmtes spec. Vol. zuzuschreiben (LOSSEN, *A.* 233, 316).

Theoretische Betrachtungen über spec. Volume: MENDELEJEV (*J.* 1858, 29); TSCHERMAK (*A.* 112, 129 und 114, 25); PERSOZ (*J.* 1865, 29 und 33); HINRICHS (*J.* 1868, 26); R. HERMANN (*J. pr.* [2] 13, 395; 17, 49).

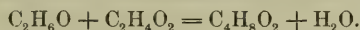
Nach LOSSEN (*A.* 254, 50) lässt sich das Molekularvolumen (beim Siedepunkte) der organischen Verbindungen a priori berechnen aus den beiden Formeln:

$$\text{I. } C_n H_m O_p (\mu) = 10,45. n + 5,225. m + 10,45. p + \frac{1}{4} (n-2)^2 + 1,5. \mu$$

$$\text{II. } C_n H_m O_p (\mu) = 10,45. n + 5,225. m + 10,45. p + \frac{1}{4} (n-4)^2 + 1,5. \mu$$

wo die Formel I für Fettkörper, Formel II für aromatische Verbindungen gilt.  $\mu$  bezeichnet die Zahl der Wasserstoffatome, welche an jedem in der Verbindung enthaltenen Alkyl  $C_n H_{2n+1}$  fehlen. Für die chlorhaltigen und andere Verbindungen gelten die Werthe: Cl = 21,8; Br = 29,1; J = 39,6; S = 23,5; N = 7; CN = 30; NO<sub>2</sub> = 32,6; P<sup>III</sup> = 25,9; P<sup>V</sup> = 19,3.

Nach BERTHELOT (*A. ch.* [3] 48, 322) lässt sich das spec. Volumen einer Verbindung aus dem spec. Volumen ihrer Komponenten berechnen. Der Weingeist  $C_2H_6O$  verbindet sich mit Essigsäure  $C_2H_4O_2$  zu Essigäther  $C_4H_8O_2$ , unter Austritt von Wasser.



Spec. Vol. des Alkohols	=	62,2
„ der Essigsäure	=	63,7
		125,9
„ des Wassers	=	18,8
„ des Essigäthers	=	107,1 (berechnet)
	=	107,6 (beobachtet).

### Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

AMAGAT (*J.* 1877, 70) hat die Zusammendrückbarkeit von Holzgeist, Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Benzol u. s. w. bestimmt. Es liegen nur die Zahlenwerthe vor: allgemeine Folgerungen sind noch nicht abgeleitet worden.

### Volumenveränderungen beim Mischen von Flüssigkeiten.

Beobachtungen an Alkohol und Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff u. s. w.: BUSSY, BUINET (*J.* 1864, 68). Die beim Mischen indifferenten Flüssigkeiten auftretenden Volumenveränderungen scheinen nur von der Konstitution der Körper abzuhängen (F. D. BROWN, *Soc.* 39, 202).

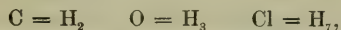
### Kohäsion.

WILHELMY (*J.* 1864, 6) bezeichnet als Kapillaritätskoeffizienten ( $a$ ) das Gewicht der Flüssigkeit, welche an einem eingetauchten festen Körper für die Längeneinheit der Kontaktlinie (1 mm) kapillar gehoben wird. Nach WILHELMY haben homologe Substanzen gleiche Kapillaritätskoeffizienten. — Isomere Verbindungen haben nur bei verwandtem, chemischem Charakter gleiche Kapillaritätskoeffizienten.

R. SCHIFF (*A.* 223, 47) hat die Kapillaritätskonstanten  $a^2$  (d. h. die Steighöhe in einem Rohre von 1 mm Radius) der Flüssigkeiten beim Siedepunkte bestimmt. Bezeichnet  $a^2$  die Kapillaritätskonstante,  $s$  = das spec. Gewicht beim Siedepunkte,  $m$  = das Molekulargewicht, so ist die gehobene Molekülzahl:

$$N = \frac{1000. a^2. s}{2m}.$$

Eine Vergleichung der Molekülzahlen  $N$  ergibt, dass in Bezug auf die Kapillaritätskonstanten äquivalent ist:



und es können also die Molekülzahlen der Verbindungen durch eine äquivalente Anzahl von Wasserstoffatomen ausgedrückt werden. Die Werthe dieser Wasserstoffatome ergeben sich aus der Gleichung:

$$\log y = 2,8155 - 0,00728 x - \log x,$$

wo  $x$  = die Anzahl der Wasserstoffatome und  $y$  = die gehobene Molekülzahl  $N$  bedeutet.

Die Kohlenwasserstoffe  $C_9H_{12}$  (Mesitylen, Propylbenzol, Aethyltoluol) und die Ester  $C_6H_{12}O_2$  (Butylacetat, Propylpropionat, Aethylbutyrat, Methylvalerianat) sind kapillaräquivalent, denn

$$C_9H_{12} = 9 \times 2 + 12 = 30 \text{ und } 6 \times 2 + 12 + 2 \times 3 = 30.$$

Bei den Kohlenwasserstoffen  $C_9H_{12}$  ist  $N = 12,6-13,0$ , und bei den Estern  $C_6H_{12}O_2$  ist  $N = 12,6-12,9$ , während nach obiger Gleichung  $H_{30} = 13,1$  ist.

VALSON (J. 1857 [2], 2; vrgl. auch MUSCULUS, J. 1864, 5) untersuchte die Kapillarität von wässrigen Lösungen. Aus einer mit verschiedenen organ. Verbindungen angestellten Untersuchung folgert J. TRAUBE (B. 17, 2303; J. pr. [2] 31, 177; 34, 292):

1. Die Steighöhe der Lösung eines Körpers nimmt ab mit wachsender Konzentration, und zwar sind bei gleichartiger Zunahme derselben die Steighöhen nicht gleich.
2. In homologen Reihen nimmt die Steighöhe ab mit wachsendem Molekulargewicht.
3. Isomere Körper, sogar von verwandter Konstitution, haben nicht nothwendig gleiche Steighöhen.

Sind  $h_\alpha$  und  $h_{\alpha'}$  die Steighöhen der Lösungen eines Körpers mit dem Molekulargewicht  $m$ , in verschiedenen Konzentrationen,  $h_\beta$  und  $h_{\beta'}$  die Steighöhen eines ihm verwandten Körpers mit dem Molekulargewicht  $m_1$ , in denselben Konzentrationen, so ist

$$\frac{h_\alpha}{m} - \frac{h_{\alpha'}}{m_1} = \frac{h_\beta}{m} - \frac{h_{\beta'}}{m_1} \text{ und also } \frac{h_\alpha}{h_\beta} - \frac{h_{\alpha'}}{h_{\beta'}} = \frac{m}{m_1},$$

d. h. die Steighöhenunterschiede der Lösungen je eines Körpers in verschiedenen, aber entsprechend gleichen Konzentrationen verhalten sich wie die Molekulargewichte der gelösten Körper. Es ist also möglich, das Molekulargewicht eines Körpers zu berechnen aus dem Molekulargewichte eines ihm homologen oder analogen Körpers und den Steighöhen der Lösungen beider Körper.

Nach TRAUBE (A. 265, 45) wächst der Druck, welchen die auf die Einheit der Fläche wirkenden gelösten Moleküle ausüben, in homologen Reihen kapillar aktiver Stoffe beim Eintritt von je  $CH_2$  im Verhältniss  $1:3:3^2:3^3 \dots$ . In homologen Reihen ist das Verhältniss der Molekülzahlen, welche gleichen Druck auf die Flächeneinheit ausüben, von der Anzahl der aufgelösten Moleküle nahezu unabhängig und konstant.

Untersuchung über die Kapillarität organ. Verbindungen: SCHALL, (B. 17, 2555). Die Steighöhe in Kapillaren nimmt bis zum Kochpunkte der aufsteigenden Flüssigkeiten ab im Verhältniss der achtdrittelsten Potenz der specifischen Gewichte, und also die Kapillaritätskonstante um die elfdrittelste Potenz (SCHALL, B. 17, 2560; 18, 2032). Kennt man die Kapillaritätskonstante des Anfangsgliedes einer homologen Reihe (Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$ , Bromide  $C_nH_{2n+1}Br$ , Jodide  $C_nH_{2n+1}J$ ), so lassen sich die Kapillaritätskonstanten der homologen Glieder berechnen (SCHALL).

### Transpiration von Flüssigkeiten und Dämpfen.

GRAHAM (A. 123, 90) bestimmte die Zeit (T), innerhalb welcher Flüssigkeiten unter dem Druck einer Atmosphäre durch eine Kapillarröhre durchfliessen, und bezog diese Transpirationszeit auf die von Wasser, unter denselben Umständen, als Einheit. Er fand, dass bei homologen Verbindungen (Alkohole und Säuren der Fettreihe) die Transpiration mit steigendem Moleküle wächst.

Experimentaluntersuchungen über Zähigkeit von Flüssigkeiten: PRIBRAM und HANDL, P., Beibl., 3, 329; GARTENMEISTER, Ph. Ch. 6, 524.

Nach BBÜHL (B. 13, 1530) brauchen isomere flüssige Körper um so mehr Zeit zum Durchfliessen durch Kapillarröhren, je höher Siedepunkt, Dichte und Brechungsindices derselben sind. Es steht somit die specifische Zähigkeit der organischen, flüssigen Verbindungen zu deren Konstitution in derselben Beziehung, wie die übrigen physikalischen Konstanten.

Nach GARTENMEISTER ist in homologen Reihen die Zähigkeit proportional dem Quadrate des Molekulargewichtes — und bei analogen Chlor-, Brom- und Jodderivaten ist die Zähigkeit proportional dem Molekulargewicht.

Innere Reibungskonstanten und spec. Zähigkeit organischer Flüssigkeiten: J. TRAUBE, B. 19, 861, 1673. Für die Volume der Maximaltropfen von Flüssigkeiten einer homologen Reihe gelten dieselben Sätze wie für deren Steighöhen (TRAUBE, B. 19, 1679).

Die innere Reibung wässriger Lösungen wird vergrößert bei den Säuren durch Substitution von H durch  $NO_2$  oder  $CH_3$ . Eine Verkleinerung der inneren Reibung tritt bei Salzen ein, wenn H durch OH ersetzt wird. Bei den Natriumsalzen der Fettreihe entspricht eine verlangsamte Zunahme der inneren Reibung einer verlangsamten Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit (REYHER, Ph. Ch. 2, 756).

Ausflusskoeffizienten homologer Alkohole: GUEROUT, *J.* 1875, 34.

STEUDEL (*P.* [2] 16, 383) hat aus der Transpiration der Dämpfe der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  und Haloäster  $C_nH_{2n+1}R$  die Reibungskoeffizienten (und daraus die Molekulargeschwindigkeit und die relativen Volume der Moleküle) dieser Körper berechnet.

Homologe Verbindungen besitzen nahezu die gleiche Reibungskonstante (LOTHAR MEYER, *P.* [2] 16, 394).

Innere Reibung verd. wässriger Lösungen von Alkoholen u. s. w.: ARRHENIUS, *Ph. Ch.* 1, 288.

Oberflächenspannung. In wässrigen Lösungen von Alkoholen oder Säuren der Fettreihe mit gleicher Oberflächenspannung stehen die Volumprocente an Alkohol und Säure in einem konstanten Verhältniss, das unabhängig ist von der Spannung (DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 100).

Transpiration von Dämpfen (Benzol): LOTHAR MEYER (*P.* [2] 8, 497). Von den Dämpfen der Ester  $C_nH_{2n}O_2$  transpiriren beim Siedepunkte und bei 760 mm nahezu gleiche Volume (L. MEYER, SCHUMANN, *P.* [2] 13, 1). Bei den Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$  und Haloästern  $C_nH_{2n+1}R$  nimmt die Transpirationszeit mit steigendem Molekulargewicht zu. Von isomeren Körpern transpiriren die normalen Derivate am langsamsten und die tertiären Derivate am schnellsten (STEUDEL, *P.* [2] 16, 382).

Bestimmung der Reibungskoeffizienten von Dämpfen der Ester  $C_nH_{2n}O_2$ : SCHUMANN, *P.* [2] 23, 387.

WINKELMANN (*P.* [2] 23, 203) untersuchte die Diffusion der Ester  $C_nH_{2n}O_2$  in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure. Er findet, dass die Diffusionskoeffizienten isomerer Ester nur geringe Unterschiede zeigen. In der Reihe der Homologen nehmen die Diffusionskoeffizienten mit wachsendem Molekulargewicht ab. Unter gleichen Umständen diffundirt in der gleichen Zeit die gleiche Gewichtsmenge der verschiedenen Dämpfe. Aus seinen Versuchen folgert WINKELMANN ferner:

1. Die mittleren Wegelängen der Dampfmoleküle nehmen mit wachsendem Molekulargewicht bedeutend ab.

2. Durch jeden Zuwachs von  $CH_2$  nimmt der Querschnitt der Molekularsphäre sehr nahe um eine konstante GröÙe zu.

3. Die Atome haben keine kugelförmige, sondern eine plattenförmige Anordnung.

Diffusion der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  und Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  in Luft u. s. w.: WINKELMANN, *P.* [2] 26, 105.

### Siedepunkt.

*Bestimmung des Siedepunktes.* Bei Siedepunktsbestimmungen darf die Kugel des Thermometers nicht in den siedenden Körper tauchen, sondern nur in den Dampf desselben. Befindet sich nicht der ganze Quecksilberfaden des Thermometers im Dampf — und dies findet bei Destillationen in Retorten gemeinlich statt —, so wird natürlich der Siedepunkt einer Substanz zu niedrig gefunden, weil der aus dem SiedefäÙ herausragende Quecksilberfaden durch die umgebende Luft abgekühlt wird. Man nimmt deshalb die Bestimmung des Siedepunktes in langen SiedeköÙchen (Fig. 11) vor, welche es gestatten, den Quecksilberfaden des Thermometers vollständig in den Dampf des siedenden Körpers einzutauchen.

Hochsiedende Körper verlangen natürlich lange SiedeköÙchen und daher auch entsprechend viel Substanz. Stehen aber von dieser nur kleine Mengen zu Gebote, und muss man in kleinen KöÙchen destilliren, so benutzt man abgekürzte Thermometer, die über dem QuecksilbergefäÙ eine Erweiterung haben, und wo die Theilung gleich mit  $100^\circ$  anfängt (ZINCKE, *A.* 161, 95).

Um den Fehler, welcher durch den aus dem SiedefäÙ herausragenden Quecksilberfaden bewirkt wird, zu eliminiren hat RIMBACH (*B.* 22, 3072) Tabellen zusammengestellt.

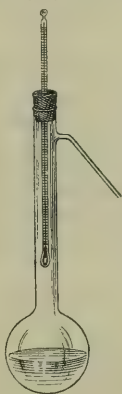


Fig. 11.

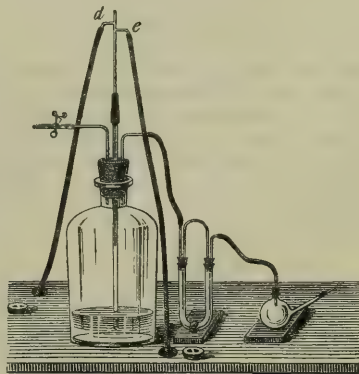


Fig. 12.



Wenn der Barometerstand nur wenig vom normalen (760 mm) verschieden ist, so kann man nach KOPF für je 2,7 mm unter 760 mm  $0,1^\circ$  dem (korrigirten) Siedepunkt hinzuaddiren. Diese Zahl gilt für Druckdifferenzen von 720–780 mm (KAHLBAUM, *B.* 19, 3101; vgl. LANDOLT, *A. Spl.* 6, 175). Tabellen und Formel zur Korrektion von Siedepunkten bei verschiedenem Druck: CRAFTS, *B.* 20, 709.

Bei größerer Abweichung vom normalen Barometerstande ist es angezeigt, bei Siedepunktsbestimmungen, den Druck im Siedegefäß zu steigern und auf die normale Höhe zu bringen. Ein dazu geeigneter Apparat ist von BUNTE (*A.* 168, 140) beschrieben worden. Derselbe besteht aus einer Druckflasche von 20 cm Durchmesser und 5–6 l Inhalt, welche durch einen dreifach durchbohrten Kautschukstöpsel verschlossen ist (Fig. 12). In die eine Oeffnung ist ein kurzes Ableitungsrohr gesteckt, das vermittelt eines dicken Kautschukschlauches mit einem Chlorcalciumrohr und dann mit der Vorlage kommuniziert. In die zweite Oeffnung passt ein anderes Ableitungsrohr, das durch Kautschuk und Klemmschraube verschlossen werden kann. In die dritte Oeffnung ist ein weites Glasrohr eingesetzt, das bis auf den Boden der Flasche reicht, 10 cm über dem Stopfen hervorragt und einen Kautschukschlauch trägt, durch den ein 60 cm langes Glasrohr luftdicht auf und ab geschoben werden kann. Dieses lange Rohr hat 6 cm von seinem oberen Ende zwei seitlich angeschmolzene Röhren d und e. In die Flasche gießt man Wasser und bringt das lange Steigrohr in eine solche Höhe, dass die seitlichen Ansätze so viele Millimeter vom dem Wasserspiegel der Flasche entfernt sind, als die Höhe einer Wassersäule betragen muss, welche den herrschenden Atmosphärendruck auf 760 mm ergänzt. Nun bläst man durch b Luft durch, bis Wasser aus den seitlichen Ansatzröhren ausfließt, und schließt dann die Klemmschraube bei b. Das Ansatzrohr e wird mit einer Wasserleitung verbunden; während der Destillation fließt fortwährend Wasser von e nach d.

LOTHAR MEYER's Druckregulator (*A.* 165, 303) gestattet, den Siedepunkt für jeden Druck unter einer Atmosphäre zu bestimmen.

STAEDEL und HAHN (*A.* 195, 218 und *B.* 13, 893) haben einen Apparat konstruirt, mit dem man Destillationen und Siedepunktsbestimmungen bei jedem beliebigen Druck, Ueberdruck und Unterdruck, vornehmen kann. Verbesserungen an diesem Apparat: SCHUMANN, *P.* [2] 12, 44.

Siedepunktsbestimmung kleiner Mengen Flüssigkeiten: SIWOLOBOV, *B.* 19, 795; durch Ermittlung der Dampfspannung: JONES, *Soc.* 33, 175.

PAWLEWSKI (*B.* 14, 89) empfiehlt, bei Siedepunktsbestimmungen ebenso wie bei Schmelzpunktsbestimmungen zu verfahren. Man bringt die Substanz in ein dünnwandiges Proberohr, auf das man ein Thermometer steckt. Das Proberohr wird hierauf in einen mit Glycerin u. s. w. gefüllten Kolben eingetaucht und der Kolben erhitzt. Trotz der geringen Menge ( $\frac{1}{2}$ – $1\frac{1}{2}$  ccm) der anzuwendenden Substanz erreicht das Thermometer bald einen konstanten Stand.

Für hochsiedende Körper benutzt man Luftthermometer (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 13, 144; 15, 413; *Bl.* 29, 4). Das von CRAFTS (*A. ch.* [5] 14, 409) beschriebene Luftthermometer ist für chemische Zwecke (Destillationen etc.) besonders geeignet. — Thermometer von L. ANDREWS: *B.* 14, 2116.

Um die Angaben des Quecksilberthermometers auf solche des Luftthermometers zu reduciren, lässt sich die bis zu  $200^\circ$  richtige Korrektion =  $0,000\ 154 \cdot (t - t_1)$ . 0,000 143 anbringen, wo  $t$  die direkt abgelesene Temperatur bedeutet und  $t_1$  die Temperatur eines Hülfsthermometers (nach KOPF) (THORPE, *Soc.* 37, 158).

Der Siedepunkt einer chemischen Verbindung wird nicht unwesentlich beeinflusst von dem Material und der Beschaffenheit des Siedegefäßes. Auch erhält man verschiedene Werthe für den Siedepunkt, wenn die Verbindung destillirt, also in fortwährendem Sieden erhalten wird, oder wenn man die Dampfspannkraft derselben im Vakuum bestimmt. Leitet man während des Siedens einen Luftstrom durch die kochende Verbindung, so wird der Siedepunkt meistens etwas niedriger gefunden, als beim Kochen ohne Luftdurchleiten (KAHLBAUM, *B.* 16, 2478; 17, 1245).

*Gesetzmäßigkeiten bei Siedepunkten.* (Bei höherem Druck treten die Regelmäßigkeiten schärfer hervor.) (STAEDEL, *B.* 13, 840.) 1. Bei homologen Verbindungen steigt der Siedepunkt mit zunehmendem Molekulargewicht. Sind die Homologen von analoger Struktur (d. h. sind die Kohlenstoffatome auf eine gleiche Art unter einander gebunden), so wächst der Siedepunkt um eine konstante Gröfse. Diese beträgt meistens  $19$ – $20^\circ$  für je  $\text{CH}_2$ .

Bei den Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$  der aromatischen Reihe steigt der Siedepunkt um  $20^\circ$  nur, wenn die Anlagerung von  $\text{CH}_2$  (d. h. die Substitution von H durch  $\text{CH}_2$ ) in der Seitenkette erfolgt. Geht die Anlagerung von  $\text{CH}_2$  im Kern vor sich, so steigt der Siedepunkt um je  $30^\circ$  (KOPF, *A. Spl.* 5, 321).

Eine Steigerung des Siedepunktes um eine bestimmte GröÙe für jedes  $\text{CH}_2$  ist nur bis zu einer gewissen Grenze möglich. Die Reihe der Fettsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  ist bis zum Gliede  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$  bekannt. Würde der Siedepunkt von der Ameisensäure an regelmäßig um  $19^\circ$  steigen, so erhielte man für die Säure  $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$  den theoretischen Siedepunkt  $100 + 29 \cdot 19 = 651^\circ$ , eine Temperatur, welche nur sehr wenige organische Substanzen, ohne Zersetzung, vertragen. Die Regelmäßigkeiten in den Siedepunkten bei homologen Substanzen gelten natürlich nur, so weit die Flüchtigkeit der Substanzen reicht. Der Siedepunkt steigt also fortwährend, bis man an eine Grenze gelangt, bei welcher die Substanzen sich unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nicht mehr unzersetzt verflüchtigen. In der Säurereihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  bildet bereits die Laurinsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$  diese Grenze: die Laurinsäure ist unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillierbar.

Untersucht man die Siedepunktdifferenzen der homologen Reihe genauer, so findet man, dass die Differenzen selten konstant sind, sondern meistens mit steigendem Kohlenstoffgehalt abnehmen (SCHORLEMMER, A. 161, 281; LINNEMANN, A. 162, 41; SCHUMANN, P. [2] 12, 43).

An den normalen Fettsäureestern  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  beobachtete GARTENMEISTER (A. 223, 298), dass die Siedepunkte metamerer Ester von einander verschieden sind. (Die Siedepunkte liegen in einer anfangs fallenden, dann steigenden Kurve.)

Siedepunkte der normalen Aether  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ : DOBRINER, A. 243, 11; der Jodide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{J}$ : DOBRINER, A. 243, 23; der Phenole  $\text{C}_n\text{H}_{n-6}\text{O}$  und ihrer Aether: PINETTE, A. 243, 32. Ganz allgemein beobachtet man, dass bei homologen Verbindungen, in denen die Alkyle an Sauerstoff gebunden sind, die Differenz zwischen einem Methyl- und Aethyl-derivat (um  $5^\circ$ ) kleiner ist, als die Differenz zwischen Aethyl- und Propyl-derivaten. (GARTENMEISTER; DOBRINER; PINETTE, A. 243, 51; LOSSEN, A. 243, 64.)

Für die normalen Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  (d. h. solche, in denen jedes Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffatomen verbunden ist) hat GOLDSTEIN (Z. 11, 154) eine allgemeine Formel berechnet, welche den Siedepunkt eines jeden Gliedes der Reihe liefert. Der (theoretische) Siedepunkt eines Kohlenwasserstoffes  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  ist:

$$= \frac{n-1}{n} \cdot 380 + (n-1) \cdot 19 - 340,0.$$

Der Siedepunkt steigt für je  $\text{CH}_2$  um  $19 + \frac{380}{n(n+1)}$ . So siedet z. B.  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  bei  $39^\circ$ , und für das folgende Glied  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  erhöht sich der Siedepunkt um  $19 + \frac{380}{5 \cdot 6} = 31,6^\circ$ .

Diese Regelmäßigkeit findet auch bei Kohlenwasserstoffen mit sekundären (aber analogen) Radikalen statt (GOLDSTEIN, Z. 14, 45).

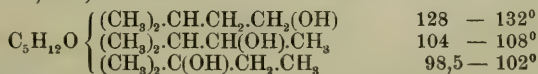
Vom Pentan  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  (Siedep.:  $30,5^\circ$ ) ausgehend, berechnet sich der Siedepunkt des analog konstituirten Hexans zu  $30,5 + 19 + \frac{380}{5 \cdot 6} = 62,6^\circ$ , und vom Hexan ausgehend jener des

Heptans  $= 62^\circ + 19 + \frac{380}{6 \cdot 7} = 90,0^\circ$ . Zwischen den isomeren Kohlenwasserstoffen von normaler und sekundärer Struktur findet eine konstante Siedepunktdifferenz von  $8,5$  bis  $8,6^\circ$  statt.

Bei homologen Verbindungen wächst die Siedepunktdifferenz mit dem Druck, bei welchem die Siedepunkte bestimmt werden (WINKELMANN, P. [2] 1, 433; SCHUMANN, P. [2] 12, 40; vgl. KAHLEBAUM, *Siedetemperatur und Druck*, Leipzig 1885, S. 115).

Isomere Körper haben verschiedene Siedepunkte. Je mehr Kohlenstoffatome unter einander gebunden sind, um so niedriger ist der Siedepunkt.

Bei sauerstoffhaltigen isomeren Körpern, von gleicher Lagerung der Kohlenstoffatome, ist der Siedepunkt um so niedriger, je mehr der Sauerstoff nach der Mitte der Atomkette rückt (NAUMANN, B. 7, 206).



Bei der Ersetzung von Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod steigt der Siedepunkt erheblich, für das erste eingetretene Chloratom meist um etwa  $60^\circ$ , dann nimmt aber die Siedepunktdifferenz rasch ab (HENRY, B. 6, 734).

$\text{CH}_3\text{Cl}$	$- 20^\circ$	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$	$118^\circ$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$	$111^\circ$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$+ 40^\circ$	$\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$	$185^\circ$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$	$176^\circ$
$\text{CHCl}_3$	$60^\circ$	$\text{CHCl}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$	$195^\circ$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}_2$	$208^\circ$
$\text{CCl}_4$	$75^\circ$	$\text{CCl}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$	$195-200^\circ$	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_3$	$214^\circ$

Eine sehr auffallende Ausnahme bilden die Chlorderivate des Acetonitrils: bei den letzten Derivaten fällt der Siedepunkt (HENRY):

$\text{CH}_3\text{.CN}$	81 — 82°
$\text{CH}_2\text{Cl.CN}$	123 — 124°
$\text{CHCl}_2\text{.CN}$	112 — 113°
$\text{CCl}_3\text{.CN}$	83 — 84°

Bei isomeren Chlorderivaten von analoger Lagerung der Kohlenstoffatome ist der Siedepunkt um so niedriger, je näher die Chloratome an einander gelagert sind.

$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CHCl}_2$	85 — 87°
$\text{CH}_3\text{.CCl}_2\text{.CH}_3$	69,7°
$\text{CH}_3\text{.CHCl.CH}_2\text{Cl}$	96,8°
$\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{.CH}_2\text{Cl}$	119°.

Von den beiden isomeren Chloriden  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CHCl}_2$  und  $\text{CH}_3\text{.CCl}_2\text{.CH}_3$  siedet dasjenige am niedrigsten, in welchem die Chloratome am meisten nach der Mitte der Atomkette gerückt erscheinen (ganz wie bei den sauerstoffhaltigen Isomeren, s. oben).

Was für das Chlor gilt, trifft natürlich auch beim Brom und Jod zu und gilt auch für die Vertretung von Wasserstoff durch einwerthige Radikale. Es ist nur eine weitere Bestätigung dieser Gesetzmäßigkeit, wenn in der aromatischen Reihe die Orthoderivate (mit benachbarter Lagerung der den Wasserstoff im Benzol vertretenden Elemente oder Atomgruppen) sich durch ihre größere Flüchtigkeit von den isomeren Paraderivaten unterscheiden. (In letzteren liegen die substituierenden Elemente oder Gruppen am weitesten auseinander.)

Die Haloidderivate des Aethans  $\text{C}_2\text{H}_6$  und Aethylens  $\text{C}_2\text{H}_4$ , mit gleicher Lagerung des Haloids, zeigen eine konstante Siedepunktsdifferenz von 30° für die Chlorderivate, 23° für die Brom- oder Chlorbromderivate und 16° für die Jodderivate (SABANEJEW, A. 216, 243).

Nach MILLS (*Phil. Mag.* [5] 17, 180, [1884]) lässt sich der Siedepunkt von Verbindungen mit x-Atomen Kohlenstoff und primären Radikalen nach der Formel:

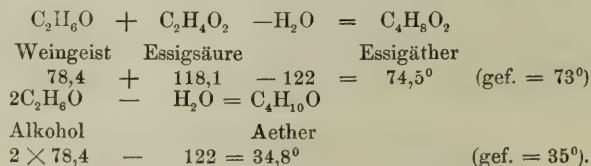
$$\frac{\beta(x - c)}{1 + \gamma(x - c)}$$

berechnen. Bei den Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  ist:

$$\begin{aligned} \text{bei geradem } x: & \beta = 39,315; \gamma = 0,070\,753; c = 3,94 \\ \text{bei ungeradem } x: & \beta = 38,992; \gamma = 0,070\,564; c = 3,92. \end{aligned}$$

Trägt man die Siedepunkte bei verschiedenem Druck in ein Koordinatennetz ein, so überzeugt man sich, daß der Ausdruck  $\frac{S-S_1}{P-P_1}$  nichts anderes ist, als die Tangente des Winkels, welchen die durch die Endpunkte der Ordinaten S u.  $S_1$  gehende gerade Linie mit der Abscissenaxe bildet. (NAUMANN, B. 18, 974). Die Siedepunktsdifferenzen zweier Körper nehmen mit steigendem Druck zu.

In vielen Fällen lässt sich der Siedepunkt einer Verbindung aus den Siedepunkten ihrer Komponenten berechnen. Geschieht die Vereinigung zweier Körper unter Wassertritt, so ist für das austretende Wassermolekül 122° (und nicht 100) in Abzug zu bringen (PERSOZ, J. 1865, 33; vgl. MENDELEJEW, J. 1858, 30).



Berechnung der Siedepunkte von Alkoholen: FLAWITZKY, B. 20, 1948.

Wie es scheint, ist die absolute Temperatur des Siedepunktes, bei gewöhnlichem Druck, dem Ausdehnungskoeffizient bei 0° umgekehrt proportional (DE HEEN; R. SCHIFF, A. 234, 349).

Für die Glieder einer homologen Reihe ist das Verhältniss der absoluten Siedetemperatur bei verschiedenem Druck ein konstantes (M. WILDERMANN, B. 23, 1258).

*Beziehung des Siedepunktes zum spezifischen Volumen.* Bedeutet M, das Molekulargewicht einer flüssigen organischen Verbindung,  $\alpha$  deren mittleren Ausdehnungskoeffizienten, d das spec. Gewicht bei 0°, n die Anzahl der Atome im Molekül der Verbindung



und  $T$  den absoluten Siedepunkt, so ist für die Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  und deren Ester  $C_nH_{2n}O_2$ :

$$\frac{A \cdot \alpha \cdot T}{d} = n. \text{ konst.}$$

wo die Konstante mit steigendem Molekulargewichte von 3,1—3,7 zunimmt (WIEBE, B. 13, 1263).

In jeder homologen Reihe, gebildet aus den Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$  oder deren Ester, ist das Produkt der absoluten Siedetemperatur mit den bei beliebiger Temperatur genommenen Ausdehnungskoeffizienten nahezu konstant (DE HEEN, P. Beibl. 1881, 106).

*Specifische Remission.* Mit diesem Namen belegt KAHLBAUM (KAHLBAUM, Siedetemperatur und Druck, Leipzig, 1885 S. 72; B. 16, 2481; 18, 2100; vgl. dagegen: RAMSAY, YOUNG, Bl. 18, 2855) das Verhältniss der Siedetemperaturabnahme zu der entsprechenden Druckabnahme. Ist der Siedepunkt einer chemischen Verbindung bei  $p$  (760 mm) =  $S$

und bei  $p_1$  mm =  $S_1$ , so ist die spec. Remission =  $\frac{S - S_1}{p - p_1}$ .

Die Versuche ergeben einen Unterschied von 0,01 der specifischen Remission für 0 mm Druck (und eine Differenz der Siedetemperaturabnahme von 7,6°) für einen Unterschied in der Zusammensetzung um  $CH_2$ . Diese Aenderung der spec. Remission kann nur eine angenäherte sein (SCHUMANN, B. 18, 2088). Die specifische Remission ändert sich direkt proportional dem Siedepunkte.

*Fraktionirte Destillation.* Unterwirft man ein homogenes Gemisch von Flüssigkeiten der Destillation aus einer Retorte, so gelingt es nur sehr allmählich, eine Trennung der Körper von verschiedenem Siedepunkte zu bewirken. Destillirt man z. B. das rohe „Benzol“ des Steinkohlentheers (ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe  $C_6H_6$  — Siedep. 80°;  $C_7H_8$  — Siedep. 110°;  $C_8H_{10}$  — Siedep. 140°;  $C_9H_{12}$  — Siedep. 170°), so steigt der Siedepunkt nicht etwa von 80° gleich auf 110° und dann wieder auf 140° etc., sondern das Thermometer steigt fortwährend und gleichmässig. Drückt man den Gang der Destillation (die von 10° zu 10° überdestillirten Antheile) graphisch aus (auf der X-Axe etwa die Siedepunkte, auf der Y-Axe die Mengen der überdestillirten Antheile), so erhält man als Kurve eine gerade Linie. Erst durch eine oft wiederholte fraktionirte Destillation sammeln sich größere Antheile bei den charakteristischen Siedepunkten.

Das Fraktioniren führt man in der Weise aus, dass man — je nach der Menge Substanz — die von 5 zu 5° oder von 10 zu 10° übergehenden Antheile getrennt aufnimmt. Für Steinkohlenbenzol würde man daher z. B. die Antheile von 80—90°, 90—100°, 100—110°, 110—120° etc. haben. Dieselben werden zu Anfang ziemlich gleich sein. Nun beginnt die zweite Destillation: man gießt die Portion von 80—90° in die Retorte und fängt wiederum auf, was bei 80—90° übergeht. Weil der Antheil von 80—90° aus Benzol (Siedep.: 80°) und Toluol (Siedep.: 110°) besteht, so bleibt natürlich bei der zweiten Destillation, wenn der Siedep. auf 90° gestiegen, noch Flüssigkeit im Siedegeßäß zurück. Zu diesem Rückstand gießt man die Portion 90—100°. Weil diese schon bei 80° siedendes Benzol enthält, wird sie nun unter 90° zu destilliren anfangen. Was unter 90° übergeht, fängt man im ersten Sammelgefäß (80—90°) auf. Dann folgt die Portion 90—100°; bei 100° unterbricht man die Destillation und gießt zum Rückstande jenen Antheil, der das erste Mal bei 100—110° übergieng etc. Dieses „Fraktioniren“ wird so oft wiederholt, bis sich größere Flüssigkeitsmengen bei bestimmten Temperaturintervallen ansammeln. Dann destillirt man in engeren Grenzen (von 5 zu 5°, von 2 zu 2° oder von 1 zu 1°), bis die in einem bestimmten Temperaturintervall übergehenden Antheile sich nicht mehr verändern.

Der Weg, welchen die gemischten Dämpfe in einer Retorte zurücklegen, ist sehr kurz, und es wird daher immer ein sehr erheblicher Antheil des höher siedenden Körpers mit den Dämpfen des niedriger siedenden fortgerissen. Daraus erklärt sich, warum das Fraktioniren aus Retorten so sehr langsam erfolgt. Um schneller zum Ziele zu gelangen, empfahl WÜRTZ (A. 93, 108), die Destillation in Kolben vorzunehmen und auf dieselben eine mit zwei Kugeln versehene Röhre aufzusetzen, an welche eine seitliche Entwicklungsröhre angelöthet ist. In den Kugeln kondensirt sich die weniger flüchtige Substanz und fließt in den Kolben zurück. Eine sehr wesentliche Verbesserung an den WÜRTZ'schen Siederöhren brachte LINNEMANN (A. 160, 195) dadurch an, daß er in die Röhre zwischen den Kugeln Stücke von Platindrahtnetz übereinander einführte. Ein Uebelstand an den LINNEMANN'schen Röhren war, dass die schwerer flüchtigen Antheile nicht rasch genug in das Siedegeßäß zurückfließen konnten und sich auf den Platinnetzen ansammelten. Dieser Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man durch die Drahtnetze eine Röhre steckt, die oben trichterförmig erweitert ist und über das oberste Drahtnetz hervorragt, unten aber sehr fein ausgezogen ist und unter dem tiefsten Drahtnetze mündet (BELOHOUBEK,

Fr. 20, 517). GLINSKY (*K.* 6, 312) wendet zu gleichem Zweck ein seitliches Abflussrohr an, in welchem ein kapillar ausgezogenes Röhrchen eingeschmolzen ist (Fig. 13).

Für Flüssigkeiten, die unter  $150^{\circ}$  siedend, ist das GLINSKY'sche Siederohr 40–50 cm lang und 1,2–2 cm breit. Es enthält fünf bis sechs Platinnäpfchen, und die kapillare Oeffnung im Seitenrohr hat  $\frac{1}{2}$  bis 1 mm im Durchmesser. — Für höher siedende Körper ist die Röhre entsprechend kleiner.

Nach dem gleichen Princip wie die GLINSKY'schen Siederöhren sind auch jene von HENNINGER und LE BEL (*B.* 7, 1084) konstruirt.

HEMPEL (*Fr.* 20, 502) empfiehlt, auf den Siedekolben eine lange und weite Glasröhre aufzusetzen, welche mit Glasperlen von 4 mm Durchmesser angefüllt ist. In das obere Ende dieser Röhre ist ein  $\neg$ -förmiges Ableitungsrohr für die Dämpfe und das Thermometer eingefügt.

Nach vergleichenden Versuchen, die KREIS (*A.* 224, 268) ausführte, gelingt die Trennung durch Fraktioniren von Körpern, die unter  $100^{\circ}$  siedend, am besten mit dem HEMPEL'schen Apparat. Bei dem WÜRTZ'schen Siederohr bewirken vier Kugeln nicht mehr als zwei Kugeln.

Zur besseren Trennung eines zu fraktionirenden Gemenges empfiehlt WINSSINGER (*B.* 16, 2640), in den Dampf des siedenden Körpers ein Rohr einzuführen, durch welches

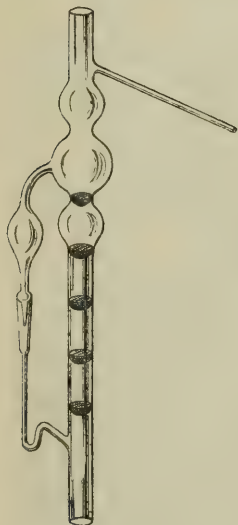


Fig. 13.

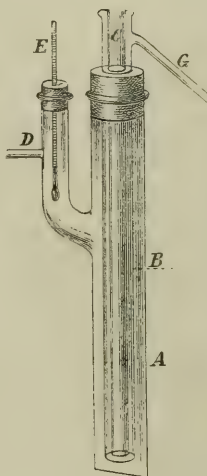


Fig. 14.

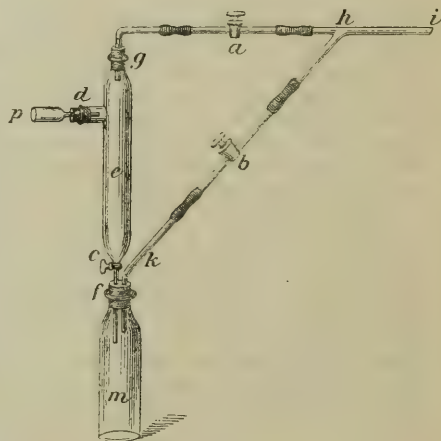


Fig. 15.

man — je nach dem Siedepunkte des Körpers — Wasser oder Quecksilber durchfließen lässt. Man regulirt den Zufluss dieser Kühlmittel durch einen Hahn und kann dadurch eine beliebige Kondensation der Dämpfe bewirken. Das Rohr A (Fig. 14) wird auf das Siedegefäß gesteckt. In diesem Rohre befindet sich das unten zugeschmolzene Rohr B, in welches man durch das Rohr C Wasser oder Quecksilber einfließen lässt. Das erwärmte Wasser fließt durch G ab. D wird mit dem Kühler verbunden; E ist ein Thermometer. Die Wirksamkeit des Apparates wird bedeutend erhöht, wenn man das Rohr mit Draht oder Drahtnetz umwickelt, so dass sich darauf Flüssigkeit ansammeln kann (CLAUDON, *Bl.* 42, 613).

Für Arbeiten in größerem Mafsstabe eignet sich der Apparat von WARREN (*A. Spl.* 4, 52). In demselben gelangen die Dämpfe aus dem Siedegefäß zunächst in ein Schlangengerohr, das sich in einem Kühlgefäß befindet, und dann erst in den Kühler und in die Vorlage. Im Schlangengerohr kondensiren sich die höher siedenden Dämpfe und fließen in das Siedegefäß zurück. Das Kühlfass wird mit Wasser oder Oel gefüllt und kann auf beliebige Temperatur erhitzt werden. Damit die kondensirten Dämpfe aus dem Schlangengerohr bequem in das Siedegefäß zurückfließen können, empfehlen PIERRE und PUCHOT (*A.* 163, 255), die Verbindungsrohre zwischen Schlangengerohr und Siedegefäß in zwei Aeste



zu theilen: der obere weitere Ast dient für den Dampf, der untere engere für die rückfließende Flüssigkeit.

Um das beim Sieden lästige Stofsen zu vermeiden, bringt man nach H. MÜLLER (*J.* 1869, 67) etwas Natriumamalgam oder (für saure Flüssigkeiten) Natriumzinn in das Siedegefäß. Auch kann man während der Destillation durch ein bis auf den Boden des Siedegefäßes reichendes kapillar ausgezogenes Rohr Gase (Luft, Wasserstoff, Kohlensäure) einleiten. — BUTLEROW empfiehlt, gepulverten Talk in das Siedegefäß zu streuen.

Beseitigung des unregelmäßigen Siedens übereinander geschichteter Flüssigkeiten: GERNEZ, *J.* 1878, 37.

Apparat zum fraktionirten Destilliren: PORRO, *G.* 11, 282.

Destillation im Vakuum. In dem Apparate von THORNE (*B.* 16, 1327) (Fig. 15) ist die Vorlage e 10—12 cm lang, 10—12 mm breit und unten zu einer 4 cm langen Röhre ausgezogen. In d wird der Apparat mit dem Siedegefäß verbunden und in i mit der Luftpumpe, doch schaltet man zwischen i und der Pumpe eine leere Flasche von 2—3 l Inhalt ein. b ist ein Dreiweghahn, welcher sowohl h mit k verbindet, als auch Luft in m eintreten lässt. Sowie der Apparat leer gepumpt ist, schließt man den Hahn c und destillirt. Das Destillat sammelt sich in e. Oeffnet man c, so fließt das Destillat nach m. Ist das Destillat sehr zähflüssig, so schließt man den Hahn a, öffnet den Hahn b und pumpt. Will man eine neue Vorlage (m) anbringen, so schließt man a und c und lässt durch b Luft in m eintreten.

Apparate von LOTHAR MEYER: *B.* 20, 1834; BRÜHL, *B.* 21, 3339; WISLICENUS, *B.* 23, 3292; H. SCHULZ, *B.* 23, 3569.

Apparat mit Druckregulator: L. GODEFROY, *A. ch.* [6] 1, 188.

Viele Körper, die sich beim Sieden an der Luft zersetzen, lassen sich, unter vermindertem Druck, unzersetzt überdestilliren. Man benutzt diesen Umstand mit Vortheil zur Abscheidung und Reindarstellung (durch Fraktioniren) sehr hochsiedender Körper. Die Siedetemperatur nimmt ausnahmslos erst für Drucke unter 50 mm bedeutend ab, so dass ein Arbeiten im luftverdünnten Raume erst dann von Vortheil ist, wenn man bis zu einem Druck von 25 mm und darunter gelangen kann (KAHLBAUM, *Siedetemperatur und Druck*, Leipzig 1885, S. 72). Im Allgemeinen ist die der Druckabnahme entsprechende Temperaturabnahme für atomreiche Moleküle größer als für atomärmere.

Unterwirft man ein Gemenge zweier Flüssigkeiten, die in jedem Verhältniss mit einander mischbar sind, der Destillation, so ist das Verhältniss, in welchem die Gemengtheile destilliren, nicht allein von ihrem Gewichtsverhältniss in der Mischung und von der Tension ihres Dampfes bei dem Siedepunkte derselben abhängig, sondern auch von der Adhäsion der Flüssigkeiten zu einander und der Dampfdichte der einzelnen Bestandtheile (WANKLYN, *A.* 128, 328; BERTHELOT, *A.* 128, 321). Werden gleiche Gewichtsmengen zweier Substanzen destillirt, so wird die übergehende Menge für jeden Bestandtheil gefunden durch Multiplikation der Tension seines Dampfes (bei dem Siedepunkte der Mischung) mit der Dampfdichte. Daher kann es kommen, dass bei der Destillation zweier verschieden flüchtiger Substanzen die weniger flüchtige Substanz rascher überdestillirt, als die flüchtigere. Ein Gemisch von 91 Thln. Schwefelkohlenstoff (Siedep.: 48°) und 9 Thln. Alkohol (Siedep.: 78°) verhält sich wie ein homogenes Gemisch: es siedet konstant bei 43—44° und behält bei der Destillation die gleiche Zusammensetzung.

BROWN (*Soc.* 39, 315) fand obige Schlüsse für das Gemenge von  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$  nicht bestätigt. Die Zusammensetzung der aus der kochenden Mischung entweichenden Dämpfe war unabhängig vom Druck beim Sieden. Die übergehenden Mengen ( $x$  und  $x_1$ ) der beiden Flüssigkeiten standen im Verhältniss  $\frac{x}{x_1} = \frac{W_1 \cdot T_1}{W \cdot T}$ , wo  $W$  und  $W_1$  die Gewichtsmengen beider Flüssigkeiten im ursprünglichen Gemisch und  $T$  und  $T_1$  die Tensionen beider Körper bei der Siedetemperatur des Gemisches bedeuten.

Lässt man die Dämpfe eines Gemisches zweier Körper, die in jedem Verhältnisse mit einander mischbar sind und chemisch nicht auf einander einwirken ( $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), unter konstantem Druck destilliren und leitet die Dämpfe durch ein auf konstanter Temperatur gehaltenes Schlangenrohr, so hat das Destillat dieselbe Zusammensetzung wie der Dampf, der aus einer Mischung entweicht, welche bei derjenigen Temperatur siedet, die das Schlangenrohr hat (Brown, *Soc.* 39, 521). Lässt man indessen die Dämpfe von wässrigem Alkohol durch das Schlangenrohr bei 78° streichen, so ist das Destillat wohl konstant zusammengesetzt, hält aber nur 90,7% Alkohol.

Aus der Thatsache, dass die Dampfdichte des Wassers klein, jene vieler hochsiedenden ätherischen Oele und festen Körper (Naphtalin u. a.) sehr hoch ist, erklärt sich auch die bekannte Erscheinung, dass ätherische Oele, Naphtalin etc. sich leicht mit Wasserdämpfen verflüchtigen.



KONOWALOW (*P. [N. F.] 14, 34*) bestimmte die Tension von Gemischen aus Wasser und von Alkoholen  $C_nH_{n+2}O$ , sowie aus Wasser und den Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ . Aus seinen Versuchen folgt, dass jedes Gemisch, dem ein Maximum oder Minimum der Spannkraft entspricht, bei der betreffenden Temperatur dieselbe Zusammensetzung hat wie sein Dampf. Solche Gemische besitzen demnach einen konstanten Siedepunkt.

Hierher gehören noch folgende Thatsachen: 1. Aus einem nahezu absoluten Alkohole geht bei der Destillation zunächst ein Theil des weniger flüchtigen Wassers über (*SOUBEIRAN, A. 30, 360*).

2. Aus einem Gemisch von Aethylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, in welchem Letzteres nicht sehr vorwiegt, destillirt zuerst das am schwersten flüchtige Triäthylamin über.

3. Ein Gemisch äquivalenter Mengen Aethylenbromid  $C_2H_4Br_2$  (Siedep.:  $131,6^\circ$ ) und Propylenbromid  $C_3H_6Br_2$  (Siedep.:  $141,6^\circ$ ) siedet konstant bei  $134^\circ$  und lässt sich nicht durch Destillation trennen (*BAUER, A. Spl. 1, 250*).

Wenn eine Mischung von verschiedenen festen und flüssigen Körpern zwei Schichten bildet, so sind Dampfspannung und Zusammensetzung der Dämpfe von beiden Schichten gleich (*KONOWALOW, P. [N. F.] 14, 224*). Ein Gemisch zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten zeigt daher bei der Destillation meist einen konstanten Siedepunkt, der niedriger ist, als jener der flüchtigen Substanz. Ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff  $CS_2$  (Siedep.:  $47^\circ$ ) und Wasser siedet bei  $43^\circ$  (*KUNDT, J. 1870, 49*). Ein Gemenge von Wasser und Isoamylalkohol (Siedep.:  $135^\circ$ ) siedet konstant bei  $96^\circ$  und geht dabei im beständigen Verhältniss von 2 Vol. Wasser auf 3 Vol. Isoamylalkohol über (*PIERRE, PUCHOT, J. 1871, 39*). Ein Gemenge von Wasser und Isobutyljodid (Siedep.:  $122,5^\circ$ ) siedet konstant bei  $96^\circ$  und liefert ein Destillat, in welchem sich jederzeit auf 21 Vol. Wasser 79 Vol. Isobutyljodid finden (*PIERRE, J. 1872, 38*). Das Gemenge von Wasser und Isobutylalkohol siedet bei  $90,5^\circ$ , und im Destillate befinden sich auf 1 Vol. Wasser 5 Vol. Isobutylalkohol. Wasser und Normalbutylalkohol sieden bei  $93^\circ$  und liefern ein Destillat mit 2 Vol. Butylalkohol auf 1 Vol. Wasser (*FRITZ, B. 11, 42*).

NAUMANN hat ähnliche Beobachtungen auf eine größere Zahl von Verbindungen ausgedehnt und gefunden, dass allgemein der konstante Siedepunkt des Gemisches niedriger liegt als jener des flüchtigeren Bestandtheiles, und dass das in Molekulargewichten ausgedrückte Mengenverhältniss der überdestillirenden Bestandtheile ein konstantes ist (*B. 10, 1421, 1819, 2014*). Dieses Mengenverhältniss ist gleich dem Verhältniss der Dampfspannung der beiden Bestandtheile bei der im Dampfgemenge gemessenen Siedetemperatur (*NAUMANN, B. 10, 2099*).

Bezeichnet  $g$  das Gewicht des einen Bestandtheils des Destillats,  $m$  sein Molekulargewicht und  $p$  seine Dampfspannung bei der Siedetemperatur  $t$  des Gemenges unter dem Barometerstande  $b$ ; ferner  $G$  das Gewicht des anderen Bestandtheiles im Destillat,  $M$  sein Molekulargewicht und  $P$  seine Dampfspannung bei  $t^\circ$  und  $b$  mm, so ist:

$$\frac{p}{P} = \frac{\frac{g}{M}}{\frac{G}{M}}$$

Ist das Molekulargewicht ( $m$ ) des einen Körpers bekannt, so lässt sich das Molekulargewicht  $M$  des anderen Körpers berechnen. Es ist:

$$M = \frac{m \cdot G \cdot p}{g \cdot P}$$

Es ist also möglich, durch eine bloße Destillation, das Molekulargewicht vieler Körper festzustellen. Am bequemsten ist es, die Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf zu bewirken; dann ist  $m = 18$ . Man bestimmt die Gewichte der beiden überdestillirten Körper und notirt die Temperatur der übergehenden Dämpfe, sowie den Barometerstand.

Beispiel. Bei der Destillation von Naphtalin im Dampfstrom gehen bei  $98,2^\circ$  (korr.) und 733 mm (korr.) über: 49,4 g Wasser und 8,9 g Naphtalin. Da  $P = b - p$  ist, so hat man: Tension des Wasserdampfes bei  $98,2^\circ = 712,4$  mm; also Tension des Naphtalindampfes =  $733 - 712,4 = 20,6$  mm. Das Molekulargewicht des Naphtalins ist demnach:

$$M = \frac{18 \cdot 8,9 \cdot 712,4}{49,4 \cdot 20,6} = 113 \text{ (ber. = 128).}$$

Die wässerigen Lösungen der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  folgen bei der Destillation dem Gesetz  $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{a+e}$ , wo  $a$  und  $e$  die Volume von Alkohol und Wasser in der zu erhitzenden Flüssigkeit,  $\alpha$  und  $\varepsilon$  die gleichen Volume in dem Destillat bezeichnen (DUCLAUX, *J.* 1878, 38).  $m$  wächst mit dem Molekulargewicht des Alkohols. — Für Ameisensäure und Essigsäure gilt die Formel  $\frac{\alpha}{\varepsilon} = m \cdot \frac{a}{e}$ . In verdünnten und konzentrierten Lösungen finden Abweichungen vom Gesetz statt.

*Apparate zur Bestimmung der Dampftension:* MAIN *Fr.* 17, 335; HANDL, PŘIBRAM; *Fr.* 17, 336; JONES, *Fr.* 19, 65.

*Dampftensionen homologer Verbindungen.* LANDOLT (*A. Spl.* 6, 139) bestimmte die Dampftension der homologen Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ ; SCHUMANN (*P.* [2] 12, 46) jene der homologen Ester  $C_nH_{2n}O_2$ . Dampftension halogensubstituierter Aethane: STAEDL, *B.* 13, 839; 14, 2559.

Die Molekulardurchmesser der Dämpfe von homologen Flüssigkeiten, beim Kochpunkte unter Atmosphärendruck, verhalten sich wie die Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten (SCHALL, *B.* 18, 3059).

*Kritische Temperatur.* Die kritischen Temperaturen ( $T$ ) homologer Verbindungen unterscheiden sich von ihren Siedepunkten ( $t$ ) um eine konstante Differenz; d. h. es ist  $T = t + \text{konst.}$  Für die Ester  $C_nH_{2n}O_2$  ist die konst. =  $182,3^\circ$  (PAWLEWSKI, *B.* 15, 460; *B.* 15, 2462; vgl. dagegen: BARTOLI, *G.* 14, 540). Isomere Ester besitzen gleiche oder nahezu gleiche kritische Temperaturen. Bei anderen isomeren Verbindungen (Alkoholen) ist dies nicht der Fall (vgl. SCHMIDT, *A.* 266, 166). Nach NADESCHDIN (*Z.* 14, [2] 620) unterscheiden sich die kritischen Temperaturen isomerer Körper um ebenso viel wie die Siedepunkte.

Körper, in denen doppelte Bindungen der Kohlenstoffatome vorkommen, besitzen erheblich höhere kritische Temperaturen, als isomere Substanzen, in denen solche Bindungen nicht vorkommen. Die kritische Temperatur  $T_m$  einer Mischung zweier Flüssigkeiten ist

$$T_m = \frac{n \cdot T + (100-n) \cdot T^1}{100}, \text{ wo } n \text{ und } (100-n) \text{ das procentische Mischungsverhältniss}$$

der Bestandtheile,  $T$  und  $T^1$  die kritischen Temperaturen derselben bedeuten. Aus dieser Formel kann die kritische Temperatur eines hoch siedenden Körpers berechnet werden, sobald die kritische Temperatur eines leichter flüchtigen Gemisches von bestimmter Zusammensetzung bekannt ist, und ebenso die kritische Temperatur des leichter flüchtigen Bestandtheils (PAWLEWSKI). Sind umgekehrt die kritischen Temperaturen zweier Körper bekannt, und ist die kritische Temperatur eines Gemisches derselben gegeben, so lässt sich die Zusammensetzung des Gemisches berechnen. Mischungen aus mehreren Körpern verhalten sich ganz gleichartig, wie solche aus zwei Bestandtheilen.

*Beziehung zwischen Verdampfungsgeschwindigkeit und Molekulargewicht bei Flüssigkeiten.* Unterwirft man zwei Flüssigkeiten einem Sieden bei der Kochtemperatur einer jeden von ihnen, unter möglichst gleichmäßigen Verhältnissen, und bestimmt die Verdampfungszeiten gleicher Volume, so findet man, dass in vielen Fällen die Verdampfungszeiten umgekehrt proportional den Molekulargewichten der Flüssigkeiten sind (SCHALL, *B.* 16, 3011; 17, 1044) (Apparat zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeiten: SCHALL, *B.* 17, 2199, 2206). Sind  $m$  und  $m_1$  die Molekulargewichte,  $t$  und  $t_1$  die Verdampfungszeiten zweier Flüssigkeiten, so ist:

$$m = \frac{m_1 \cdot t_1}{t}.$$

Es kann also durch Bestimmung der (relativen) Verdampfungszeit das Molekulargewicht von Verbindungen berechnet werden.

### Schmelzpunkt.

*Bestimmung des Schmelzpunktes.* Man zieht eine Glasröhre fadenförmig aus und saugt die geschmolzene Substanz in das ausgezogene Ende ein. Bei hochschmelzenden Substanzen tritt zu rasch Erstarren ein; man führt dann zweckmäßiger die Substanz in den weiteren Theil der Röhre ein und bewirkt durch Klopfen oder Schmelzen, dass die Substanz in das ausgezogene Ende der Röhre gelangt. Die ausgezogene Spitze wird nun zugeschmolzen und die Substanz in einem mit Wasser oder Paraffin gefüllten Bechergläschen, in welches ein Thermometer taucht, erhitzt, bis Schmelzung eintritt.

Zuweilen erstarrt die in das Kapillarrohr eingeschmolzene Substanz nur sehr langsam. Dann berührt man den flüssigen Faden der Substanz mit einem Platindraht, der vorher

in die feste Substanz eingetaucht gewesen ist. Statt eines geraden Substanzrohres benutzt PICCARD (B. 8, 687) ein U-förmig gebogenes Rohr.



Fig. 16.

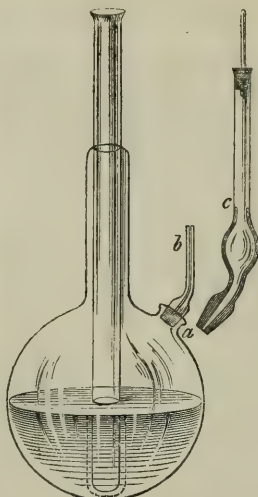


Fig. 17.

In den weiteren Schenkel desselben bringt er die Substanz und schmilzt diese, so dass sie die kapillare Röhre abschließt (bei a — Fig. 16). Dann wird der weitere Schenkel abgeschmolzen und die Substanz erhitzt. Die in b eingeschmolzene Luft treibt im Momente des Schmelzens die Substanz mit Gewalt heraus. (Das kapillare Rohr c bleibt oben offen.) Sollte sich die geschmolzene Substanz beim Erkalten stark kontrahieren, und Luft von c nach b dringen, so giebt man in b zur Substanz einen Tropfen Quecksilber.

Für hochschmelzende Körper empfehlen ANSCHÜTZ und SCHULTZ (B. 10, 1800), das mit der Substanz gefüllte Kapillarrohr in ein Probeglas zu bringen, welches in ein Kölbchen eingelöthet ist (Fig. 17). Das Kölbchen wird mit Schwefelsäure gefüllt und auf den Boden des Probeglasses etwas Asbest gelegt. Das Thermometer kommt in das Probeglas. Nach vollendetem Gebrauche verschließt man das Kölbchen durch ein Chlorcalciumrohr c. Verwendet man ein Kölbchen mit 200 mm langem Halse und füllt das Kölbchen bis zur halben Höhe des Halses mit Vitriolöl, so kann der ganze Quecksilberfaden des Thermometers auf die gleiche Temperatur erhitzt werden, und die beobachteten Schmelzpunkte sind dann korrigirt (ROTH, B. 19, 1971). Nach CRAFTS (Am. 5, 337) liefert die Bestimmung von Schmelzpunkten in Luftbädern keine zuverlässigen Resultate.

E. KOPP (B. 5, 645) bringt die zu schmelzende Substanz direkt auf, in einem Bechergläschen befindliches, Quecksilber und bedeckt sie mit einem Trichterchen.

LÖWE (Fr. 11, 211) taucht einen Platindraht in die geschmolzene Substanz und bringt den so mit Substanz überzogenen Draht in ein Quecksilberbad. Der Draht ist mit dem Zinkpol eines galvanischen Elementes verbunden, während der andere Pol mit dem Quecksilber verbunden ist. Andererseits stehen Draht und Quecksilber mit einer Lüttglocke in Verbindung. Man erhitzt das Quecksilber und beobachtet seine Temperatur durch ein in dasselbe gesetztes Thermometer. Sobald die Substanz schmilzt, wird die galvanische Leitung hergestellt, und ertönt die Glocke. — WOLFF (Fr. 15, 472) erhielt sehr übereinstimmende Resultate mit dem Apparate von LÖWE, unter Anwendung eines bogenförmig gebogenen dünnen Platindrahtes. Einen ähnlichen Apparat beschreibt CHRYSOMANOS (B. 23, 1093).

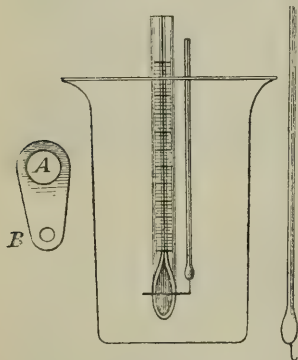


Fig. 18.

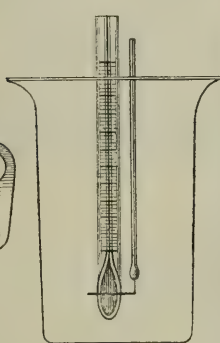


Fig. 19.



Fig. 20.

Verfahren zur Bestimmung des Schmelzpunktes: LOVITON, Bl. 44, 613. Bestimmung des Schmelzpunktes von sehr niedrig schmelzenden Körpern: GAUTHIER, A. ch. [4] 17, 173. Einfache Vorrichtung dazu: KRAFFT, B. 15, 1694. Um den Einfluss der Kapillarität bei den Schmelzpunktsbestimmungen in engen Röhren aufzuheben, bringen CROSS und BEVAN (Soc. 41, 111) die Substanz in die  $1\frac{1}{2}$  mm tiefe und 2 mm breite Ausbuchtung eines Platinbleches (Fig. 18), in das eine Oeffnung A, dem Thermometer entsprechend, eingeschnitten ist. Die Substanz wird geschmolzen und in die geschmolzene Substanz ein L-förmig gebogener, abgeplatteter feiner Platindraht eingetaucht, der in einen Glasschwimmer (Fig. 20) eingeschmolzen ist. Man steckt nun das Thermometer in die Oeffnung A, bringt das Ganze in ein mit Quecksilber gefülltes Becherglas



(Fig. 19) und erhitzt das Quecksilber. So wie die Substanz schmilzt, steigt der Glaschwimmer an die Oberfläche des Quecksilbers.

Bei Körpern, die sich, wie salzsaures Terpentinöl  $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ , beim Schmelzen zum Theil zersetzen ( $C_{10}H_{16} \cdot HCl$  verliert dabei  $HCl$ ), bestimmte RIBAN (*Bl.* 24, 14) den Schmelzpunkt dadurch, dass er die Substanz in ein geschlossenes und mit Salzsäuregas gefülltes Röhrchen einschloss.

Nach LANDOLT (*Ph. Ch.* 4, 371) liefert nur die Methode des Schmelzens und Erstarrens (von mindestens 20 g Substanz) (mit direkt eingetauchtem Thermometer) übereinstimmende Zahlen; nach den anderen Verfahren der Bestimmung werden die Schmelzpunkte meist zu hoch beobachtet.

*Schmelzpunkt der Fette.* Der Werth von Fettwaaren (Stearin, Paraffin, Talg etc.) wird sehr oft nach dem Schmelzpunkte bestimmt. Die käuflichen festen Fette sind meist Gemenge und zeigen einen sehr unregelmässigen Schmelzpunkt. RÜDORFF räth deshalb, nicht den Schmelzpunkt, sondern den Erstarrungspunkt zu bestimmen (*J.* 1870, 49; 1872, 32; — WIMMEL, *J.* 1871, 25). — Schmelzpunktsbestimmung bei Fetten: REDWOOD, *Fr.* 17, 510.

*Regelmässigkeiten bei Schmelzpunkten.* 1. Bei homologen Gliedern von gleicher Struktur (gleicher Lagerung der Kohlenstoffatome) steigt und fällt abwechselnd der Schmelzpunkt. Die Glieder mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen haben den niedrigeren Schmelzpunkt (BAEYER, *B.* 10, 1286).

2. Bei isomeren Körpern steigt der Schmelzpunkt, je mehr Methylgruppen ( $CH_3$ ) im Molekül enthalten sind (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 340).

Die obigen Regelmässigkeiten sind bis jetzt nur an einzelnen Beispielen nachgewiesen.

3. Von den isomeren Körpern der aromatischen Reihe haben die Derivate der Parareihe den höchsten Schmelzpunkt. Bei den Amiden der substituirten Benzolsulfonsäuren trifft diese Regel übrigens nicht ein (LENZ, *B.* 12, 582; LAAR, *B.* 14, 1930).

4. Je symmetrischer und kompakter das Molekül isomerer Verbindungen beschaffen ist, um so höher liegt der Schmelzpunkt (CARNELLEY, *Phil. Mag.* 1882 [5] 13, 116). Daher erstarrt Tetramethylmethan, beim Abkühlen, viel leichter als die isomeren Kohlenwasserstoffe. Trimethylcarbinol ist fest, und die isomeren Alkohole sind flüssig. Daher haben auch in der aromatischen Reihe die p-Verbindungen einen höheren Schmelzpunkt als die isomeren o- und m-Verbindungen. Auch die Verlängerung der Seitenkette bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes. So schmilzt der Terephthalsäuremethylester höher als der Aethyl ester, dieser wieder höher als der Propylester u. s. w.

5. Bei den durch Entziehung von Sauerstoff und dann durch Anlagerung von Wasserstoff aus Nitrokörpern gebildeten Reduktionsprodukten steigt der Schmelzpunkt bis zu den Azokörpern und fällt dann wieder bis zu den Amidderivaten (SCHULTZ, *A.* 207, 362).

Nach MILLS (*Phil. Mag.* 1884 [5] 17, 175) lassen sich die Schmelzpunkte von Verbindungen der Fettreihe (mit normaler Konstitution) mit x-Atomen Kohlenstoff durch die Formel berechnen:

$$\frac{\beta(x - c)}{1 + \gamma(x - c)}.$$

Im Allgemeinen sind bisher Regelmässigkeiten bei Schmelzpunkten nicht so häufig und allgemein beobachtet worden, wie bei Siedepunkten. Dafür giebt die Bestimmung des Schmelzpunktes, wozu nur sehr wenig Substanz erforderlich, ein höchst empfindliches Mittel ab, um die Reinheit von Substanzen zu prüfen. Durch die Gegenwart ganz geringer Quantitäten von Beimengungen wird der Schmelzpunkt meist erheblich erniedrigt. Namentlich in der aromatischen Reihe findet diese Erscheinung ganz allgemein statt. Sie würde zuerst an der Benzoesäure nachgewiesen (FITTIG, *A.* 120, 222; BEILSTEIN, REICHENBACH, *A.* 132, 318). Es genügt, die Benzoesäure mit so wenig Chlorbenzoesäure, Nitrobenzoesäure etc. zu versetzen, dass diese Beimengungen durch die Elementaranalyse kaum nachzuweisen sind, um den Schmelzpunkt der Benzoesäure um mehrere Grade zu erniedrigen. — Eine sehr auffallende Erniedrigung des Schmelzpunktes zeigt ein Gemisch gleicher Theile p-Oxybenzoesäure (Schmelzp.:  $210^{\circ}$ ) und m-Oxybenzoesäure (Schmelzp.:  $290^{\circ}$ ). dasselbe schmilzt bei  $143-152^{\circ}$  (L. LIEBERMANN, *B.* 10, 1038).

### Ausdehnung homologer Flüssigkeiten.

Kennt man für eine Flüssigkeit die Dichte bei  $0^{\circ}$  ( $D_0$ ) und die Ausdehnung derselben [ $V_t = 1 + (at + bt^2 + ct^3 + \dots) V_0$ ], so ist der Ausdehnungskoeffizient bei der Temperatur t:

$$\beta_t = -D_0 \frac{(a + 2bt + 3ct^2 + \dots)}{(1 + at + bt^2 + ct^3 + \dots)^2}.$$

Bei geringer GröÙe von  $t$  wird annähernd:

$$\beta t = -D_0 [a + 2(b - a^2)t + 3(c + a^3 - 2ab)t^2] \dots$$

Oder: kennt man die Dichten  $D_1$  und  $D_2$  bei den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$ , so ist der Ausdehnungskoeffizient bei der Temperatur  $\frac{t_1 + t_2}{2}$ :

$$\frac{\beta_{t_1 + t_2}}{2} = \frac{D_1 - D_2}{t_1 - t_2}.$$

Nach obigen Formeln berechnete MENDELEJEV (A. 114, 165) die Ausdehnungskoeffizienten und fand, dass in homologen Reihen mit zunehmendem Molekulargewicht der Ausdehnungskoeffizient abnimmt.

In homologen Reihen sind die Produkte aus Ausdehnungskoeffizient und Siedepunkt (vom absoluten Nullpunkt an gezählt) Multipla von Konstanten (WIEBE, B. 12, 1763).

Bei den Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$  und deren Estern ist das Produkt der molekularen Verdampfungswärme (beim Siedepunkte genommen) mit dem Ausdehnungskoeffizienten konstant, und in einer homologen Reihe ist das Produkt aus Ausdehnungskoeffizient und absoluter Siedetemperatur konstant (HEEN, J. 1885, 75).

### Specifische Wärme.

Wärmeleitungsvermögen von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren, Estern u. s. w.: WEBER, J. 1885, 121; von Alkohol, Aether, Glycerin,  $CS_2$  und Terpentinöl: GRAETZ, J. 1885, 125.

Als Molekularwärme eines Körpers bezeichnet man das Produkt aus Molekulargewicht und spezifischer Wärme. Für viele feste Körper lässt sich die Molekularwärme berechnen, wenn die Molekularwärme von  $C = 1,8$ ;  $H = 2,3$ ;  $O = 3,8$ ;  $S = 5,4$  und die der übrigen Elemente  $= 6,4$  gesetzt wird (KOPF, A. Spl. 3, 329).

Bei homologen Körpern steigt die Molekularwärme regelmäÙig: KOPF (A. 68, 179).

Für eine große Menge von Verbindungen ist die spec. Wärme, resp. Molekularwärme, von REIS bestimmt worden (P. [N. F.] 13, 459). Aus seinen Versuchen folgert REIS, dass:

1. die Differenz der Molekularwärme homologer Verbindungen bei  $20^\circ$  bis zum Siedepunkt  $= 8,0$  und bei  $20-100^\circ = 7,5$  für je  $CH_2$  beträgt. Eine Ausnahme machen nur die Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$ , bei welchen die Differenzen 9,7 und 8,5 betragen.

2. isomere Körper nur dann eine gleiche Molekularwärme haben, sobald sie von analoger Konstitution sind. So ist für Propionaldehyd und Aceton die Molekularwärme 32,61 und 32,60; für Buttersäure und Isobuttersäure  $= 47,41$  und  $47,60$ ; für Äthylenchlorid und Äthylidenchlorid  $= 31,08$  und  $30,15$ . Dagegen ist bei

Propylacetat $C_5H_{10}O_2$	$= 49,84$	Äthylalkohol $C_2H_5OH$	$= 38,08$
Isovaleriansäure $C_5H_{10}O_2$	$= 55,96$	Propionaldehyd $C_3H_6O$	$= 32,60$

R. SCHIFF, (A. 234, 300; Ph. Ch. 1, 376) bestimmte die spec. Wärme von Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ , Estern  $C_nH_{2n+2}O_2$ , Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n-6}$ , Aethern der Phenole  $C_nH_{2n-6}O$  und Benzoësäureestern. Er fand, dass die Ester  $C_nH_{2n}O_2$  bei gleichen Temperaturen gleiche spec. Wärme besitzen. Innerhalb einer Reihe homologer Glieder lässt sich die spec. Wärme durch eine einzige gerade Linie oder eine geringe Anzahl paralleler, gerader Linien darstellen.

Gleiche Gewichte der Ester  $C_nH_{2n}O_2$  haben, bei gleichen absoluten Temperaturen, gleiche Wärmekapazität, und ebenso haben gleiche Volume jener Ester, bei gleichen Bruchtheilen absoluter kritischer Temperatur, gleiche Wärmekapazität.

Nach BERTHELOT (J. 1856, 45) lässt sich die Molekularwärme einer Verbindung aus der ihrer Komponenten berechnen.

Molekularwärme des Weingeistes $C_2H_5O$	$= 28,29$
„ der Essigsäure $C_2H_4O_2$	$= 30,54$
	<hr/>
	$58,83$
„ des Wassers $H_2O$	$= 18,00$
„ des Essigäthers $C_4H_8O_2$	$= 40,83$ (ber.)
	<hr/>
	$43,65$ (gef.: KOPF).

Wärmekapazität der Mischungen von Holzgeist und Wasser: LECHER, J. 1878, 72.

Spec. Wärme der Mischungen von Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$  und Wasser: ZETTERMANN, J. 1881, 1096.

Die spec. Wärmen von Flüssigkeiten, bezogen auf die Volumeneinheit, sind proportional den Steighöhen der Flüssigkeiten in cylindrischen Röhren (BARTOLI, P. Erg. 4,

332). Oder: ist  $a^2$  die spec. Kohäsion, C die spec. Wärme, D das spec. Gewicht bei gewöhnlicher Temperatur, so ist für Flüssigkeiten  $\text{CaHbO}_c\text{Sd} : \frac{a^2}{\text{C.D.}} = \text{Konst.}$  Derselbe Ausdruck gilt auch nahezu für Flüssigkeiten, die ausserdem Chlor, Brom oder Jod enthalten.

### Verdampfungswärme.

Die Verdampfungswärmen der organischen Verbindungen sind proportional den Verdampfungszeiten (SCHALL, *B.* 17, 2207).

P. SCHIFF (*A.* 234, 343) bestimmte die Verdampfungswärme von Estern  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  und Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ . Er fand, dass mit zunehmendem Molekulargewicht die Verdampfungswärme abnimmt, und dass bei isomeren Verbindungen dem Gliede mit niedrigstem Siedepunkte auch die niedrigste Verdampfungswärme entspricht.

Die molekularen Verdampfungswärmen sind den absoluten Temperaturen, bei welchen die Verdampfung stattfindet, proportional (TROUTON, *Phil. Mag.* [1884] 18, 84).

### Lösungswärme.

Beim Mischen von Weingeist mit seinen Homologen wird um so mehr Wärme absorbiert, je höher das Molekulargewicht des Alkohols ist. Bei den mehratomigen Alkoholen ist die Wärmeabsorption bedeutender als bei den einatomigen (FAVRE, *J.* 1864, 67). Beim Mischen von Alkoholen mit Wasser wird Wärme frei, und zwar mehr bei Holzgeist  $\text{CH}_4\text{O}$  als bei Weingeist (FAVRE; vgl. *J.* 1860, 35).

### Neutralisationswärme (Wärmetönung).

Neutralisationswärme der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  durch Kali: BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1875, 70; Neutralisationswärme der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  durch  $\text{NH}_3$ , Natron, Baryt: BERTHELOT, *J.* 1875, 70; Neutralisationswärme der Citronensäure: BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1875, 68.

Die Neutralisationswärme von Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_8$  ist im Allgemeinen um 2 Cal. kleiner, als jene der entsprechenden Oxyssäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_8$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_8$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_8$  (GAL, WERNER, *Bl.* 46, 804).

Isomere Säuren (Buttersäure und Isobuttersäure — Isovaleriansäure und Trimethyl-essigsäure, Isäthionsäure und Aethylschwefelsäure) entwickeln, beim Neutralisiren, eine gleiche Menge Wärme (BERTHELOT, *Bl.* 28, 535).

Beim Neutralisiren von nicht flüchtigen Basen, wie Triäthylsulfinhydrat  $\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OH})$  und Tetramethylumhydrat  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$  mit Säuren wird ebenso viel Wärme entwickelt, wie beim Neutralisiren der äquivalenten Menge eines festen Alkalis. Flüchtige Basen der Fettreihe (wie Triäthylamin) entwickeln ebenso viel Wärme wie das Ammoniak (THOMSEN, *J. pr.* [2] 13, 246).

Wärmeentwicklung beim Lösen von Alkoholen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  in reiner Schwefelsäure: BERTHELOT, *Bl.* 9, 535. Wärmeentwicklung beim Zerlegen von Säurechloriden oder Säurebromiden mit Wasser: BERTHELOT, LUGININ, *J.* 1875, 88.

### Verbrennungswärme.

Zusammenstellung der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen: *Ph. Ch.* 6, 336. Verbrennungswärme von Chlorverbindungen: BERTHELOT, MATIGNON, *A. ch.* [6] 23, 507.

In homologen Reihen wächst die Verbrennungswärme ziemlich stetig, und zwar um 156 Cal. für jede Zusammensetzungsdivergenz von  $\text{CH}_2$ . STOHMANN (*J. pr.* [2] 34, 326) fand diese Differenz = 156,163 Cal. bei den Alkoholen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ ; = 156,356 Cal. bei den Phenolen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}$ ; = 155,90. Cal. (*J. pr.* [2] 35, 29) bei den Phenoläthern; also im Mittel = 156,356 Cal.

Isomere Körper (Kohlenwasserstoffe und deren Haloidderivate) von gleicher Konstitution haben gleiche Verbrennungswärmen. Die Verbrennungswärme des Acetons  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  ist aber = 423,574 und jene des Allylalkohols  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} = 442,650$  (LUGININ). Im Aceton ist der Sauerstoff mit zwei Affinitäten, im Allylalkohol aber nur mit einer Affinität an Kohlenstoff gebunden; die Konstitution der beiden Körper ist daher eine wesentlich verschiedene.

Die primären Alkohole haben eine grössere Verbrennungswärme als die isomeren sekundären und tertiären Alkohole.

Der Wärmewerth einer an Stickstoff gebundenen Methylgruppe liegt bedeutend höher als wenn die Methylgruppe an Kohlenstoff gebunden ist. — Amidosäuren haben einen um 26,9° höheren Wärmewerth als die entsprechenden Säuren (STOHMANN,



LANGBEIN, *J. pr.* [2] 43, 395). — Der Wärmewerth eines Säureamids liegt um 78,6 Cal. höher als der der entsprechenden Säure (STOHMANN, LANGBEIN).

Nach CARNELLEY (*Phil. Mag.* [5] 13, 183) hat diejenige isomere Verbindung die kleinste Verbrennungswärme und also die größte Bildungswärme (und damit die größte Beständigkeit), welche am meisten symmetrisch konstituiert ist.

BERTHELOT (*A. ch.* [3] 48, 341) zeigte, dass man die Verbrennungswärme von Verbindungen aus den Verbrennungswärmen ihrer Komponenten berechnen kann. Verbinden sich Körper unter Austritt von Wasser, so ist die theoretische Verbrennungswärme des Produktes gleich der Summe der Verbrennungswärmen der beiden Körper. Für das austretende Wasser braucht keine Wärmemenge in Abzug gebracht zu werden.

Die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffes  $C_nH_{2n}$  kann durch die Formel ausgedrückt werden:  $(96,960 + 38,380) \cdot a + (38,380 - 0,580) \cdot b + 14,200 \cdot n + 0,580 = 135,340 \cdot a + 37,800 \cdot b - 14,200 \cdot n + 0,580$ , wo  $n$  = die Anzahl der Bindungen der Kohlenstoffatome bedeutet (THOMSEN, *Thermochem. Unt.* 4, 275). Isomere Kohlenwasserstoffe haben also nur dann eine verschiedene Verbrennungswärme, wenn sie eine ungleiche Anzahl von Kohlenstoffbindungen enthalten.

Allgemeine Formeln für die Verbrennungswärme von Kohlenwasserstoffen, Wärmewerth der verschiedenen Kohlenstoffbindungen u. s. w.: DIEFFENBACH, *Ph. Ch.* 5, 570.

Bildungswärme. Bei der Bildung der Kohlenwasserstoffe aus den Elementen (aus isolirten Kohlenstoffatomen und Wasserstoffmolekülen) findet eine Kontraktion statt; für jedes verschwindende Molekularvolumen (Wasserstoff) wird die Wärmetönung bei 20° um 580 Cal. vermehrt. Wenn demnach ein Kohlenwasserstoff  $n$  Moleküle Wasserstoff enthält, so werden bei der Bildung desselben  $(n-1)$  Molekularvolumen verschwinden, entsprechend  $(n-1) \cdot 580$  Cal. Dieser Werth, von der Bildungswärme bei konstantem Druck abgezogen, liefert die Bildungswärme bei konstantem Volumen (THOMSEN, *Thermochem. Unt.* 4, 274).

Bildungswärme von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Aetherarten etc.: BERTHELOT, *Mécanique chimique* (Paris 1879), 1, 406.

Bildungswärme von Anilin, Pikolin, Furfurol, Glycerin etc.: RAMSAY, *B.* 12, 1359.

### Optische Eigenschaften.

I. Brechungsvermögen. Bezeichnet  $n$  den Brechungskoeffizienten und  $d$  die Dichte eines flüssigen Körpers, so ist das spezifische Brechungsvermögen desselben  $\frac{(n-1)}{d} = \text{konst.}$  (DALE, GLADSTONE, *J.* 1863, 98). Das Produkt aus spezifischem Brechungsvermögen und Molekulargewicht wird als Molekularbrechungsvermögen („Refraktionsäquivalent“) bezeichnet (LANDOLT, *J.* 1864, 103) und ist:

$$= M \cdot \frac{(n-1)}{d}.$$

Die Formel  $\frac{n-1}{d} = \text{konst.}$  ist eine empirische. Auf theoretischem Wege lässt sich eine andere Formel ableiten (H. LORENTZ, *P.* [2] 9, 641; L. LORENZ, *P.* [2] 11, 70):

$\frac{n^2-1}{(n^2+2) \cdot d} = \text{konst.}$  Diese Formel passt sich den Beobachtungen innerhalb eines größeren Temperaturumfanges an, als die empirische Formel. Die Molekularrefraktion ist dann:

$= \frac{M \cdot (n^2-1)}{(n^2+2) \cdot d}$ . Diese Formel ist gleich anwendbar für flüssige und gasförmige Körper (BRÜHL, *B.* 24, 1822). Für aromatische Verbindungen und überhaupt solche von starker Dispersion ist nur die theoretisch richtige Formel anwendbar (BRÜHL, *A.* 235, 46).

Das Brechungsvermögen eines Gemisches zweier Flüssigkeiten lässt sich a priori berechnen; Formel dazu: PULFRICH, *Ph. Ch.* 4, 563.

Das Molekularbrechungsvermögen einer großen Anzahl von Verbindungen ist von LANDOLT (*J.* 1862, 23; 1864, 102; *A. Spl.* 4, 1), HAAGEN (*J.* 1867, 100) und GLADSTONE (*J.* 1870, 166; *Soc.* 59, 295) ermittelt worden. PIERRE und PUCHOT (*J.* 1873, 136), sowie LONG (*P. Beibl.* 1881, 576) bestimmten das Molekularbrechungsvermögen der Ester  $C_nH_{2n}O_2$ . Aus seinen Versuchen zieht LANDOLT folgende Schlüsse:

1. In homologen Reihen wächst das Molekularbrechungsvermögen konstant.
2. Isomere Körper haben gleiches Molekularbrechungsvermögen (wurde auch von SCHRAUF, *J.* 1863, 98, sowie von DALE und GLADSTONE beobachtet). Dabei gilt aber als Bedingung, dass die isomeren Verbindungen eine gleiche Konstitution haben. Isomere Verbindungen von verschiedener Konstitution haben aber ein verschiedenes Molekularbrechungsvermögen, und zwar ist die Differenz annähernd konstant bei konstantem Unterschiede in der Sättigungskapazität der Elemente (BRÜHL, *Ph. Ch.* 1, 329).

3. Die Thatsache, dass gleicher procentischer Zusammensetzung ein gleiches Brechungsvermögen entspricht, findet auch bei Gemengen (homologer) Substanzen statt. Ein Gemisch von 1 Mol. Essigsäure  $C_2H_4O_2$  + 1 Mol. Buttersäure  $C_4H_8O_2$  hat die gleiche Zusammensetzung wie Propionsäure  $C_3H_6O_2$ , und ebenso ist das Molekularbrechungsvermögen des Gemenges = 28,69 ebenso groß wie das der Propionsäure = 28,57. Ein Gemisch von 1 Mol. Essigsäure  $C_2H_4O_2$  + 1 Mol. Holzgeist  $CH_4O$  hat die gleiche Zusammensetzung ( $CH_4O + C_2H_4O_2 = C_3H_8O_3$ ) und das gleiche Molekularbrechungsverm. = 34,42 wie Glycerin (= 34,32).

BERTHELOT zeigte (*A. ch.* [3] 48, 342), dass sich das Molekularbrechungsvermögen vieler Verbindungen aus jenem ihrer Komponenten berechnen lässt.

Nach BRÜHL, (*A.* 200, 139; 235, 70; *Ph. Ch.* 1, 311; 7, 191) ist nur die Molekularrefraktion von gesättigten Verbindungen unabhängig von der Gruppierung der Atome. Bei den ungesättigten Körpern ist dieselbe größer als der aus der Summe der Atome berechnete Werth, und zwar beträgt der Ueberschuss = 1,78 (unter Benutzung der Konstanten  $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d}$ ) für jede Doppelbindung des Kohlenstoffes und = 1,97 für jede dreifache Bindung der Kohlenstoffatome (vgl. GLADSTONE, *J.* 1870, 166).

Anwendung des Brechungsvermögens in der quantitativen Analyse: LANDOLT, *A. Spl.* 4, 1.

*Refraktionsäquivalente der Elemente.* Aus dem Molekularbrechungsvermögen verschiedener Substanzen lässt sich das (theoretische) Brechungsvermögen der Elemente („Refraktionsäquivalent“) in den Verbindungen berechnen. Dasselbe beträgt, bezogen auf die rothe Wasserstofflinie ( $\alpha$ ), für:

C = 2,48	N (nur als NC) = 3,02
H = 1,04	Cl = 6,02
O (in OH und in — C.O.C) = 1,58	Br = 8,95
O (in — CO) = 2,34	J = 13,99

(BRÜHL, *Ph. Ch.* 7, 191).

Refraktionsäquivalente nach GLADSTONE: *Soc.* 59, 204. Refraktionsäquivalente der Metalle: KANONNIKOW, *J.* [2] 31, 339.

Specifiche Dispersion. Sind  $n$  und  $n_1$  die Brechungsindices für zwei verschiedene Farben, so ist das spezifische Dispersionsvermögen eines Körpers =  $\frac{n_1^2 - 1}{(n_1^2 + 2) \cdot d} - \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2) \cdot d}$ . Für das Dispersionsvermögen der Elemente ergeben sich die Werthe: C = 0,039; H = 0,036; O (als OH) = 0,029; O (als — C.O.C) = 0,012; O (als C:O) = 0,086; N (nur an C gebunden) = 0,19; Cl = 0,176; Br = 0,348; J = 0,774; für jede Bindung — C:C = 0,23 (?); für jede Bindung — C:CH = 0,19 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 7, 191). Die molekulare Dispersion ist  $\frac{(n_1^2 - 1)M}{(n_1^2 + 2) \cdot d} - \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2) \cdot d}$ , wo M = das Molekulargewicht der Substanz bedeutet.

Molekulare Dispersion der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$ : BARBIER, ROUX, *Bl.* [3] 7, 11.; von Aethern, Säuren: B., R., *Bl.* [3] 4, 614, 620.

II. Cirkularpolarisation (Drehungsvermögen). *Literatur:* LANDOLT, *Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen.* Braunschweig, 1879.

Berechnung polaristrobometrischer Beobachtungen: LANDOLT, *B.* 21, 191.

Die Körper, welche die Polarisationssebene des Lichtes drehen, lassen sich in zwei Klassen theilen:

1. Körper, welche nur in krystallisirter Form das Vermögen besitzen, die Polarisationssebene zu drehen und diese Eigenschaft völlig verlieren, sowie sie in den amorphen Zustand (durch Lösung oder Schmelzung) übergeführt werden.

Beispiele: Benzil  $C_{14}H_{10}O_2$  (DESCLOIXAUX, *J.* 1870, 188), essigsäures Uranoxydnatron (MARBACH, *J.* 1655, 145).

2. Körper, welche im flüssigen oder überhaupt amorphen Zustande Drehungsvermögen zeigen. Die Substanzen dieser Klasse sind sämtlich Kohlenstoffverbindungen (Zuckerarten, Pflanzensäuren, ätherische Oele etc.). Krystallisirte Körper, wie Rohrzucker und Weinsäure, zeigen im krystallisirten Zustande keine Drehung, wohl aber, wenn sie geschmolzen und in Platten ausgegossen werden.

3. Es sind bis jetzt nur zwei Substanzen bekannt (Strychninsulfat und Amylaminalaun), welche sowohl im krystallisirten, wie gelösten Zustande, Drehungsvermögen besitzen.

Die Körper der zweiten Klasse drehen im flüssigen Zustande. Am Terpentinöl, Kampher u. a. hat GERNEZ (1864) nachgewiesen, dass sie ihr ursprüngliches Drehungsvermögen auch im Dampfzustande behalten.

Die optisch verschiedenen Modifikationen eines Körpers zeigen häufig gewisse Abweichungen, namentlich im Verhalten zu anderen aktiven Substanzen. Die Traubensäure enthält Krystallwasser; ihr Kalksalz ist erheblich schwerer löslich als das Kalksalz der isomeren Weinsäure, die überdies ohne Krystallwasser krystallisirt. Die rechtsdrehende Weinsäure liefert mit (aktivem) Asparagin eine krystallisirende Verbindung, die Linksweinsäure nicht (PASTEUR, *J.* 1853, 417).

Manche inaktive Substanzen erhöhen das Drehungsvermögen aktiver Substanzen (PASTEUR, *J.* 1860, 257), namentlich Säureamide (Acetamid, Harnstoff), arsenige Säure, Arsensäure, Antimonsäure, Molybdänsäure, wolframsaure Alkalien u. s. w. (GERNEZ, *J.* 1887, 362).

LE BEL hat zuerst (*Bl.* 22, 337) darauf aufmerksam gemacht, dass in den optisch-aktiven Substanzen ein Kohlenstoffatom enthalten ist, das mit vier verschiedenen Radikalen verbunden ist. Zu dem gleichen Resultat kam VAN'T HOFF („*Die Lagerung der Atome im Raume*“, Braunschweig 1877), und er bezeichnet dergleichen Kohlenstoffatome als asymmetrische. Denkt man sich das Kohlenstoffatom in der Mitte eines Tetraëders und die vier Radikale an den Ecken des Tetraëders, so wird, infolge ungleichartiger Anziehung, jedes der Radikale in einem anderen Abstände von Kohlenstoff sich befinden. Daraus resultirt ein irreguläres Tetraëder, welches in zwei enantiomorphen Formen auftreten kann. Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom lässt das Auftreten optischer Aktivität erwarten, wobei zwei Modifikationen mit entgegengesetztem Drehungsvermögen von gleicher Stärke auftreten können. Bei Substanzen, welche, wie die Weinsäure, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, und deren Molekül aus zwei gleich zusammengesetzten Atomgruppen besteht, wird, je nachdem diese letzteren gleiches oder entgegengesetztes Drehungsvermögen haben, außer einer rechts und links aktiven Modifikation noch eine inaktive, infolge intramolekularer Kompensation, möglich sein (VAN'T HOFF).

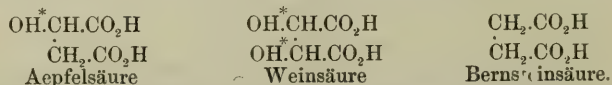
Aus der Uebersicht der aktiven Körper (LANDOLT, *Drehungsvermögen*, S. 25) ergibt sich, dass:

1. alle aktiven Substanzen ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten.
2. Körper, welchen asymmetrische Kohlenstoffatome fehlen, kein Drehungsvermögen zeigen.

3. Es giebt inaktive Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen (Methyläthylcarbinol, Aethomethoxalsäure . . .).

Die durch direkte Synthese aus inaktivem Material erhaltenen Körper sind inaktiv. Die natürlich vorkommende Aepfelsäure ist aktiv, die aus inaktiver Bernsteinsäure bereitete Aepfelsäure ist inaktiv.

Die Derivate eines aktiven Körpers bleiben aktiv, solange der Kohlenstoff asymmetrisch bleibt. Die Salze, Ester, Amide etc. einer aktiven Säure behalten daher ihr Drehungsvermögen. Geht aber, durch eine tiefere Reaktion, die Asymmetrie verloren, so hört der Körper auf, aktiv zu sein. Aepfelsäure und Weinsäure sind aktiv:



Entzieht man (durch HJ) der Aepfelsäure oder Weinsäure den Sauerstoff der Gruppe  $\text{OH}.\text{CH}.$ , so entsteht aus beiden inaktive Bernsteinsäure.

Eine Umwandlung aktiver Körper in isomere inaktive findet häufig bei Einwirkung hoher Temperatur statt. Rechtsdrehende Weinsäure geht, beim Erhitzen mit etwas Wasser auf  $160^\circ$ , wesentlich in inaktive, nicht zerlegbare Traubensäure über.

*Specifisches Drehungsvermögen.* Bezeichnet

$\alpha$  = den für einen bestimmten Strahl beobachteten Ablenkungswinkel

$l$  = die Länge der angewandten Flüssigkeitssäule in Decimetern,

$d$  = die Dichte der drehenden Flüssigkeit,

$p$  = die Gewichtsmenge aktiver Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (der Procentgehalt),

$c = p \cdot d$  = die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 ccm Lösung (die Koncentration),

so ist das spec. Drehungsvermögen  $[\alpha] = \frac{100\alpha}{l \cdot p \cdot d}$ .



Mit Erhöhung der Temperatur nimmt das spec. Drehungsvermögen meist ab, doch giebt es Substanzen (wie Weinsäure), bei denen das Drehungsvermögen mit der Temperatur zunimmt.

Die spezifische Rotation gelöster aktiver Körper hängt ab von der Natur und der Menge des Lösungsmittels (OUDEMANS, A. 166, 65). Die meisten aktiven Substanzen zeigen mit steigendem Procentgehalt an Lösungsmittel eine Vermehrung der specifischen Rotation. Bezeichnet  $q$  die Gewichtsmenge inaktiver Flüssigkeit in 100 Gewichtstheilen Lösung, so ist:

$$[\alpha] = A + B \cdot q + C \cdot q^2.$$

Um die Konstanten und damit die wahre specifische Rotation zu ermitteln, stellt man zunächst drei verschiedene, nicht zu verdünnte Lösungen (für jedes Lösungsmittel) her und beobachtet das Drehungsvermögen für einen bestimmten Strahl. (Benutzt man gelbes Natriumlicht, entsprechend der FRAUNHOFER'schen Linie D, so wird das spec. Drehungsvermögen durch  $[\alpha]_D$  bezeichnet.) Wird nun die Relation zwischen  $[\alpha]$  und  $q$  graphisch ausgedrückt, und liegen die drei Punkte auf einer geraden Linie, so genügt der Ausdruck  $[\alpha] = A + B \cdot q$ . Liegt aber der mittlere Punkt höher oder tiefer als die beiden anderen, so hat man noch eine Anzahl weiterer Lösungen zu prüfen und dann die Kurve nach der Formel  $[\alpha] = A + B \cdot q + C \cdot q^2$  zu berechnen. Indem man  $q = 0$  setzt, erhält man den Werth von  $A$ , d. h. die spec. Rotation der reinen Substanz. Die Versuche sind mit mehreren Lösungsmitteln auszuführen und daraus das Mittel der für  $A$  erhaltenen Werthe zu nehmen (LANDOLT, A. 189, 331).

Die spezifische Drehung, welche ein aktiver Körper in einer Lösung von gegebener Zusammensetzung besitzt, ist eine konstante GröÙe und kann als charakteristisches Merkmal der Substanz dienen. Damit aber die Angaben von  $[\alpha]$  diesen Werth haben, ist jedesmal anzugeben: 1. auf welchen Lichtstrahl sich die Drehung bezieht, — 2. die Natur und Zusammensetzung des Lösungsmittels, — 3. die Menge aktiver Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung ( $p$  = Procentgehalt) oder die Anzahl Gramme in 100 ccm ( $c$  = Koncentration), — 4. die Temperatur, bei welcher sowohl das Drehungsvermögen wie die Dichte oder das Volum der Lösung ermittelt wurde, — 5. die Drehungsrichtung (rechts: +; links: —).

Sehr auffallend ist, dass gewisse aktive Substanzen ein entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigen, je nach dem Lösungsmittel. Asparagin und Asparaginsäure sind in alkalischen Flüssigkeiten linksdrehend, in sauren Lösungen dagegen rechtsdrehend. Das unbedeutende Rotationsvermögen (nach links) des Mannites, in wässriger Lösung, wird verstärkt durch Zusatz von Alkalien (NaOH, KOH, MgO, BaO); bei Gegenwart von  $NH_3$  oder Alkalisalzen (NaCl,  $Na_2SO_4$ , Borax) tritt Rechtsdrehung ein. Auch die Temperatur ist zuweilen von Einfluss. Das Drehungsvermögen (nach rechts) des Traubenzuckers nimmt mit steigender Temperatur rasch ab (LANDOLT, B. 13, 2336; vgl. PASTEUR; RAMMELSBERG, B. 2, 36).

Einfluss der Säuren auf das Drehungsvermögen der China-Alkaloïden: OUDEMANS, A. 182, 51; 197, 66 u. 69.

Optische Analyse eines Gemisches von China-Alkaloïden: HESSE, A. 182, 146; OUDEMANS, A. 182, 63 u. 65.

*Molekulardrehungsvermögen.* Bezeichnet  $P$  das Molekulargewicht eines Körpers, so ist nach KRECKE (J. pr. [2] 5, 6) das Molekulardrehungsvermögen:

$$[M] = \frac{P \cdot [\alpha]}{100}.$$

Es drückt den Drehungswinkel aus, den eine gleiche Anzahl in der Volumeneinheit enthaltener Moleküle bewirkt, wenn der Strahl durch eine 1 mm dicke Schicht derselben hindurchgeht.

Die Beziehungen zwischen Rotationsvermögen und chemischer Zusammensetzung bei aktiven Substanzen (KRECKE; LANDOLT, B. 6, 1073) sind bis jetzt nur aus dem specifischen Drehungsvermögen  $[\alpha]$  abgeleitet worden. Da aber nur das der reinen Substanz zukommende Drehungsvermögen  $A$  eine konstante Zahl ist, so haben die bisherigen theoretischen Spekulationen nur einen untergeordneten Werth.

*Beziehung zwischen Drehungs- und Brechungsvermögen.* Ist  $\alpha$  = der Drehungswinkel und  $C$  = der Brechungswinkel im Minimum, so ist nach KANONNIKOW (Ж. 20, 574, 686)

$\alpha = A \cdot \varphi + B$ . Das Verhältniss  $\frac{A}{B} = C$  ist ein konstantes und nur abhängig von der Natur des Lösungsmittels, aber unabhängig von der Natur der drehenden Substanz und von der Konzentration. Werth der Konstanten  $C$  bei verschiedenen Lösungsmitteln: K., Ж. 22, 85.

PERKIN (*Soc.* 45, 421; *J. pr.* [2] 31, 488; 32, 523; *Soc.* 53, 561) untersuchte das durch den Magnet hervorgerufene Drehungsvermögen flüssiger, organischer Verbindungen.

Als „magnetisches Molekulardrehungsvermögen“ bezeichnet PERKIN den Ausdruck:

$$\frac{r \cdot M}{r_1 \cdot M_1 \cdot d}$$

wo  $r$  das magnetische Drehungsvermögen einer Substanz vom spec. Gew. =  $d$  und dem Molekulargewicht  $M$  bedeutet, und  $r_1$  und  $M_1$  Drehungsvermögen und Molekulargewicht des Wassers ist.

Das Molekulardrehungsvermögen ändert sich stetig bei homologen Verbindungen, und zwar um 1,023 für je 1  $\text{CH}_2$ . Für die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  (von der Propionsäure angefangen) beträgt dasselbe =  $0,391 + n \cdot 1,023$ .

Isomere Verbindungen haben nicht das gleiche Molekulardrehungsvermögen. Dasselbe ist z. B. beim Äthylidenchlorid etwas kleiner als beim Äthylchlorid. (Vgl. DE LA RIVE, *A. ch.* (4), 15, 57; 22, 12, 18; BECQUEREL, *A. ch.* (5) 12, 1).

Isoverbindungen haben zum Theil ein anderes, höheres Drehungsvermögen als die isomeren Verbindungen mit normaler Konstitution.

Magnetisches Drehungsvermögen des Dimethylsulfates, der wässerigen Lösungen von Äthylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure: PERKIN, *Soc.* 49, 477; von Ammoniak- und Natriumsalzen der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ : PERKIN, *Soc.* 59, 981.

Magnetische Drehung von Stickstoffverbindungen, Salpetersäureestern, Salpetrigsäureestern, Nitroderivaten, Alkoholbasen, Säurenitrilen: PERKIN, *Soc.* 55, 682. — Versuche von JAHN: *P.* [2] 43, 280.

III. Fluorescenz. Experimentaluntersuchungen: LOMMEL, *J.* 1876, 140; 1877, 177; 1878, 161.

Fluorescenz der Antracenderivate s. Anthracen.

IV. Phosphorescenz. Viele organische Verbindungen phosphoresciren, wenn sie sich, in Gegenwart von Alkali, mit aktivem Sauerstoff verbinden. Statt Kali können auch Ammoniumbasen, Cholin oder Neurin benutzt werden. Das Phosphoreszenzlicht ist identisch mit jenem der leuchtenden Organismen (RADZISZEWSKI, *A.* 203, 305).

Die phosphorescirenden Verbindungen lassen sich in zwei Gruppen theilen. 1. Solche, die auf Zusatz von Alkalien leuchten, wenn sie aktiven Sauerstoff schon enthalten. Hierher gehören: aromatische Kohlenwasserstoffe, Terpene, Calmusöl, Dillöl u. s. w. Diese Körper leuchten am schönsten, wenn sie mit trockenem KOH oder NaOH erwärmt werden. — 2. Verbindungen, welche auf Zusatz von Alkali selbst aktiven Sauerstoff bilden und sich mit ihm verbinden. Hierher gehören Aldehyde, namentlich polymerisirte, und Körper, die mit Alkalien Aldehyde erzeugen (z. B. Lophin). Alle diese Körper leuchten nicht in wässriger Lösung, sondern nur in Berührung mit alkoholischem Kali (RADZISZEWSKI, *B.* 16, 597).

V. Absorptionsspektren. Verbindungen der Fettreihe, d. h. solche, in welchen die Kohlenstoffatome eine offene Kette bilden, zeigen keine Absorptionsspektren (Banden). Solche sind aber den Verbindungen der aromatischen Reihe eigenthümlich, fehlen jedoch den Additionsprodukten der aromatischen Verbindungen, wie z. B. den Terpenen, dem  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ , Kampher und Kampfersäure (HARTLEY, *Soc.* 39, 153).

Wendet man genügend lange Flüssigkeitsschichten an (zwei bis acht englische Fufs), so zeigen fast alle flüssigen Verbindungen (auch Wasser) Absorptionsspektren, ausgenommen  $\text{CS}_2$  u.  $\text{CCl}_4$ . Die Absorptionsstreifen von homologen Substanzen bieten mancherlei Regelmäßigkeiten dar (RUSSEL, LAPRAIX, *Soc.* 39, 168).

Spektren der Azofarbstoffe: LANDAUER, *B.* 14, 391. Absorptionsspektren organischer Verbindungen: G. KRÜSS, *Ph. Ch.* 2, 328. Absorptionsspektren der Nitrosoverbindungen: KOCK, *J.* 1887, 349. — Wird im Benzol der Wasserstoff 1, 2, 3 Mal durch HO ersetzt, so erfolgt eine Verschiebung der Absorptionsbanden und zugleich eine Veränderung in der Energie der Absorption.

Absorption der ultravioletten Strahlen des Spektrums durch organische Substanzen. HARTLEY und HUNTINGTON (*P. Beibl.* 3, 357) ziehen aus ihren Versuchen folgende Schlüsse:

1. Normale Fettsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  absorbiren ultraviolette Strahlen stärker als die normalen Alkohole von gleichem Kohlenstoffgehalt.

2. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Absorption bei Säuren und Alkoholen zu.

3. Isomere Benzolderivate zeigen sehr verschiedene Spektren.

Durch Addition von Wasserstoff werden die Absorptionen gegen das blaue Ende des Spektrums hin verschoben (ALTHAUSSE, KRÜSS, *B.* 22, 2069).

### Magnetisches Verhalten.

Ist  $m$  der spec. Magnetismus und  $P$  das Molekulargewicht einer chemischen Verbindung, so ist der Molekularmagnetismus  $M = m \cdot P$ . In dieser Weise bestimmte WIEDEMANN (*Z.* 1869, 239) den Magnetismus der Cyanverbindungen des Eisens, Nickels etc., der Eisenoxalate u. s. w. HENRICHSEN, (*P.* [2] 34, 180) untersuchte eine Reihe organischer Körper und fand sie alle diamagnetisch. Er zieht aus seinen Beobachtungen folgende Schlüsse:

Für jedes  $\text{CH}_2$ , das in das Molekül eines Körpers eintritt, steigt der Molekularmagnetismus im Mittel um 163,2. Die Molekularmagnetismen isomerer und metamerer Körper sind gleich, wenn die Art der Bindung in den betreffenden Körpern dieselbe ist. Eine doppelte Bindung scheint den Molekularmagnetismus zu vermindern. Der spec. Magnetismus ist für primäre und normale Verbindungen grösser als für sekundäre und Isoverbindungen; ebenso ist er für Säuren grösser als für die isomeren Ester.

Unter gewissen Voraussetzungen können die Atommagnetismen der Elemente berechnet werden. Derselbe beträgt für C (einfach gebunden) = 145,2; C (doppelt gebunden) = 98; H = 9; O (einfach gebunden) = 129; O (doppelt gebunden) = 17; S = 284. Die Atommagnetismen der Halogene nehmen mit wachsender Anzahl der Atome ab. ( $\text{Cl}_1 = 282$ ;  $\text{Cl}_2 = 2 \times 249$ ;  $\text{Cl}_3 = 3 \times 218$ ;  $\text{Cl}_4 = 4 \times 194$ ).

### Elektrisches Verhalten.

Leitungsfähigkeit von Aether, Terpentinöl etc.: SAÏD-EFFENDI (*J.* 1869, 157).

Leitungsvermögen organischer Säuren: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 300; D. BERTHELOT, *A. ch.* [6] 23, 5.; der Basen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 352. Leitungsvermögen der Nitroverbindungen, Basen, Säureamide: BARTOLI, *G.* 15, 395. Leitungsvermögen der Phenole u. s. w.: BADER, *Ph. Ch.* 6, 289; von Gemischen organischer Verbindungen: BARTOLI, *G.* 15, 410.

Nach BARTOLI, (*G.* 14, 519) sind alle festen organischen Verbindungen Nichtleiter. Im flüssigen Zustande sind ebenfalls Nichtleiter alle Kohlenwasserstoffe sowie deren Cl-, Br-, J- und Cyanderivate. Dagegen erweisen sich als Leiter die Alkohole, Säuren, Säureanhydride, Ketone, Aldehyde, Phenole, Chinone und Alkoholbasen, sowie deren Haloïderivate. Im Allgemeinen nimmt das Leitungsvermögen mit wachsendem Molekulargewicht ab.

HARTWIG, (*P.* [2] 33, 78) untersuchte das elektrische Leitungsvermögen von Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  in Wasser und in Alkoholen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ . Er fand, dass, je kohlenstoffreicher eine Säure ist, um so früher tritt für ihre Lösungen das Maximum der Leitungsfähigkeit ein. Je kohlenstoffreicher das Lösungsmittel ist, um so später tritt das Maximum ein. Die Leitungsfähigkeit ist um so geringer, je grösser, bei gleichem Kohlenstoffgehalt des Lösungsmittels, der Kohlenstoffgehalt der Säure, und je grösser, bei demselben Kohlenstoffgehalt der Säure, der Kohlenstoffgehalt des Lösungsmittels ist.

OSTWALD (*Ph. Ch.* 2, 848) zieht aus seinen Messungen der Leitfähigkeit der Elektrolyte folgende Schlüsse: Isomere Ionen wandern gleich schnell.

Mit wachsendem Molekulargewicht nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ab, und zwar wird die Differenz immer geringer. Beträgt die Anzahl der Atome im Molekül mehr als 12, so ist die Wanderungsgeschwindigkeit fast nur noch von dieser Anzahl abhängig.

Austausch von H gegen Cl, Br,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}_2$  und OH vermindert die Wanderungsgeschwindigkeit; bloßer Austritt von H vermehrt sie dagegen.

Bei Verbindungen, die aus einer gleichen Anzahl von Atomen bestehen, nimmt mit steigendem Molekulargewicht die Schlagweite der Elektrizität in den Dämpfen jener Verbindungen und die Ausdehnung des Glimmlichtes ab, während die Leuchtkraft zunimmt (NATTERER, *M.* 10, 616.)

Elektro-optisches Verhalten der organischen Verbindungen: KERR, *Phil. Mag.* (5) 13, 154, 248; vrgl. *J.* 1879, 142.



## Allgemeines Verhalten der organischen Verbindungen.

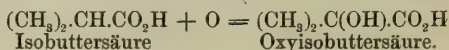
Die Reaktionen, welche die organischen Verbindungen eingehen, hängen ab von der Natur der Verbindung und von den Eigenschaften des angewandten Reagenzes. Die chemische Natur einer jeden Körperklasse wird im Folgenden einer jeden Gruppe vorangeschickt. Aus der Lehre von der Homologie ist bereits bekannt, dass das Verhalten der Glieder einer homologen Reihe ein sehr übereinstimmendes ist. Das Gleiche findet aber auch statt bei analogen Verbindungen, d. h. bei Verbindungen, welche demselben Typus (derselben Familie oder chemischen Funktion) angehören. So ist es eine allgemeine Eigenschaft der Aldehyde, direkt Sauerstoff aufzunehmen, Silberoxyd zu reduciren, sich mit Ammoniak und mit Alkalidisulfiten zu verbinden etc. Diese Eigenschaften besitzen nicht nur die Aldehyde von der Formel  $C_nH_{2n}O$ , sondern auch die von der Formel  $C_nH_{2n-2}O$  oder  $C_nH_{2n-6}O$ ,  $C_nH_{2n-10}O$  etc.

Diesen verschiedenen Typen (Familien, Funktionen) gegenüber zeigen nun die Reagenzien ebenfalls ein bestimmtes Verhalten, das sich für viele Fälle in allgemeine Formeln bringen lässt. Vermöge seiner großen Affinität zum Wasserstoff pflegt z. B. das Chlor in der Art auf organische Körper einzuwirken, dass es denselben Wasserstoff entzieht und sich an die Stelle von Wasserstoff setzt ( $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ ).

Der Zweck des Nachfolgenden ist, zu zeigen, in welcher Weise die gebräuchlichsten Reagenzien auf organische Verbindungen einwirken. Aus dem bestimmten Charakter eines jeden Reagenzes einerseits und der chemischen Natur jeder Gruppe von Verbindungen andererseits ergeben sich allgemeine Regeln, durch welche es möglich wird, eine Reaktion in bestimmter Richtung vorzunehmen. So haben wir allgemeine Regeln, nach denen wir Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff setzen, Stickstoff einführen, Kohlenstoff anlagern etc. Infolge ihrer allgemeinen Anwendbarkeit sind diese Regeln zu wahren Methoden ausgearbeitet worden. Eine solche Methode von allgemeinsten Anwendbarkeit (aber nur für Körper der aromatischen Reihe) besteht z. B. in der Anwendung von Chloraluminium (FRIEDEL, *J.* 1877, 320, 625). In Gegenwart von wenig wasserfreiem Chloraluminium gelingt es leicht, in gewissen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, direkt Sauerstoff, Schwefel anzulagern und ebenso Kohlenstoff (in der Form von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{COCl}$ ).

**Oxydationen.** Als Oxydation betrachten wir die direkte Anlagerung von Sauerstoff an eine organische Verbindung, die Entziehung von Wasserstoff und die Ersetzung von Wasserstoff durch Sauerstoff. Die Fälle, in denen infolge der Oxydation ein Theil des Kohlenstoffes sich in der Form von  $\text{CO}_2$  vom Molekül löst, bezeichnen wir als **Verbrennungen** (partielle und totale); sie haben meist ein untergeordnetes Interesse. Wichtiger sind die Reaktionen, bei denen das Molekül der zu oxydierenden Verbindung in Körper mit geringerer Anzahl von Kohlenstoffatomen zerfällt (Oxydationen der Ketone).

Als Oxydation sind folgende Reaktionen zu bezeichnen:

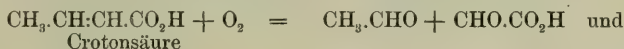


Eine theilweise Verbrennung erfolgt bei der Oxydation der Ketone:

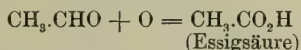


Die Natur des Oxydationsmittels ist von Einfluss auf den Verlauf der Oxydation. Naphtalin giebt z. B., beim Behandeln mit Eisessig und Chromsäureanhydrid, wesentlich Naphtochinon und sehr wenig Phtalsäure, mit Chromsäuregemisch ( $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$ ) entsteht aber umgekehrt wenig oder gar kein Naphtochinon, dafür aber mehr Phtalsäure. — o-Toluylsäure  $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$  kann nicht durch Chromsäure, wohl aber durch Kaliumpermanganat zu Phtalsäure  $C_6H_4(CO_2H)_2$  oxydirt werden.

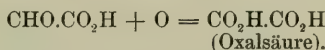
Unterwirft man ungesättigte Körper aus der Fetteihe der Oxydation mit Chromsäuregemisch oder verdünnter Salpetersäure, so tritt meistens eine Sprengung des Moleküls an der Stelle der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome ein. Jeder losgelöste Theil oxydirt sich dann weiter für sich und geht in die, unter den gegebenen Verhältnissen, beständigsten Oxydationsprodukte über (KEKULÉ, A. 162, 316). So zerfällt die Crotonsäure, bei der Oxydation, in Essigsäure und Oxalsäure (resp.  $CO_2$ ):



Crotonsäure



(Essigsäure)



(Oxalsäure).

Aus dem Allylalkohol und Allyljodid kann aber keine Essigsäure entstehen:



Allylalkohol



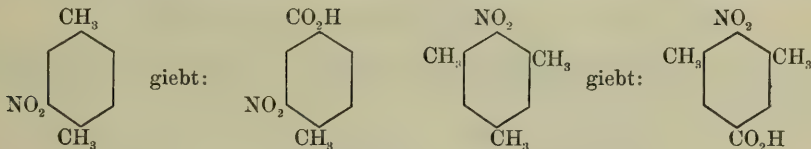
Allyljodid

denn es trennt sich jedesmal ein Kohlenstoffatom als  $CH_2$  los, und der Rest  $CH.CH_2.OH$  (oder  $CH.CH_2.J$ ) kann durch Oxydation wohl in Carboxylgruppen übergehen, es fehlt ihm aber an Wasserstoff, um eine Methylgruppe zu bilden. Allylalkohol und Allyljodid geben daher, bei der Oxydation, nur Ameisensäure  $CH_2O_2$  und Oxalsäure  $C_2H_2O_4$  (KEKULÉ, RINNE, B. 6, 387).

Ganz anders verläuft die Oxydation ungesättigter Körper durch Chamäleonlösung; hierbei erfolgt Anlagerung von  $H_2O$  und Sauerstoff.  $C_2H_4 + O + H_2O = C_2H_4(OH)_2$ .

Bei den aromatischen Verbindungen hängt der Verlauf der Oxydation von der Gegenwart stark negativer Gruppen ( $NO_2$ ,  $CO_2H$ ,  $SO_3H$ ) ab. Während Toluol  $C_6H_5.CH_3$  und selbst gechlortes Toluol  $C_6H_4Cl.CH_3$  von verdünnter Salpetersäure leicht oxydirt werden, wird Nitrotoluol  $C_6H_4(NO_2).CH_3$  von dieser Säure kaum angegriffen. Eine rasche Oxydation des Nitrotoluols ist nur durch Chromsäuremischung ausführbar, oder man muss dasselbe mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre stark erhitzen. Dinitrotoluol  $C_6H_3(NO_2)_2.CH_3$  wird auch vom Chromsäuregemisch nicht angegriffen.

Befindet sich neben der (Alkyl-)Seitenkette eine negative Gruppe ( $NO_2$ ,  $Cl$ ,  $SO_3H$ ), so wird diese Seitenkette durch Salpetersäure oder Chromsäure, unter gewöhnlichem Druck, nicht oxydirt.



Wendet man aber alkalische Oxydationsmittel an (alkalische Chamäleonlösung; Schmelzen mit Aetzkali), so wird gerade das neben der negativen Gruppe befindliche Alkyl oxydirt.



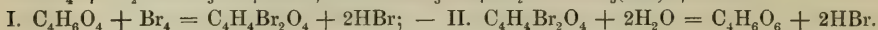
Kohlenwasserstoffe mit unsymmetrischer Lagerung der Seitenketten geben, bei der Oxydation, isomere einbasische Säuren, je nachdem welche Seitenkette zu  $CO_2H$  oxydirt wird. a-Trimethylbenzol  $C_6H_3(CH_3)_3$  giebt bei der Oxydation zwei isomere Säuren  $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$ , — s- $C_6H_3(CH_3)_3$  giebt nur eine Säure  $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$ .

Oxydationen können ausgeführt werden durch: Sauerstoff, Ozon,  $H_2O_2$ , Schwefel (siehe S. 64), Chlor (in Gegenwart von Wasser), Brom, Jod, fixe Alkalien,  $HgO$ ,  $PbO$ ,  $PbO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $CuO$ ,  $Ag_2O$ ,  $HClO$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CrO_3$ ,  $CrO_2Cl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $KMnO_4$ , rothes Blutlaugensalz und Alkali. Die Wirkungsweise dieser Reagenzien ist in den betreffenden Kapiteln abgehandelt.

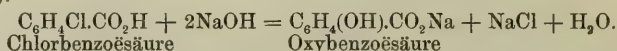
Oxydation von tertiärem Wasserstoff — s. Wirkung von  $\text{KMnO}_4$ .

Oxydation der Sulphydrate durch Jod s. S. 69.

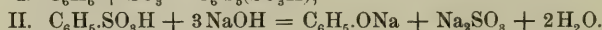
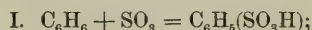
Indirekte Oxydation. Um an einen Körper ein Atom Sauerstoff anzulagern, ersetzt man in demselben zunächst ein Atom Wasserstoff durch Chlor, Brom oder Jod und tauscht dann das Haloïd gegen Hydroxyl aus. Diese Reaktion ist von allgemeiner Anwendbarkeit.



Ist das Haloïd nur locker am Kohlenstoff gebunden — wie z. B. in den Säurechloriden  $\text{R.COCl}$  —, so kocht man den Körper mit Wasser und Silberoxyd. Dadurch wird sofort alles Haloïd als unlösliches Haloïdsilber ausgeschieden. Oder man kocht mit Kali- oder Natronlauge (wässriger oder alkoholischer). In manchen Fällen genügt es, die Substanz mit viel Wasser zu kochen; Glykolsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$  stellt man z. B. am bequemsten dar, durch Kochen von Chloressigsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$  mit viel Wasser. Ist der Körper sehr resistent (z. B. gechlorte Kohlenwasserstoffe), so erhitzt man ihn mit viel Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Sehr beständige Haloïdderivate — die meisten Substitutionsprodukte der aromatischen Reihe gehören hierher — zerlegt man durch Schmelzen mit Aetzkali oder besser mit Aetznatron (da beim Schmelzen mit Aetzkali oft molekulare Umlagerungen erfolgen):



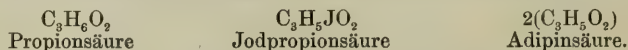
Statt den Wasserstoff im Molekül der zu oxydirenden Substanz durch ein Haloïd zu ersetzen, kann man auch den Schwefelsäurerest  $\text{SO}_3\text{H}$  einführen. (Letzteres gelingt leicht durch Behandeln der Substanz mit rauchender oder wasserfreier Schwefelsäure.) Die entstehende Sulfonsäure wird dann mit  $\text{NaOH}$  (oder  $\text{KOH}$ ) verschmolzen:



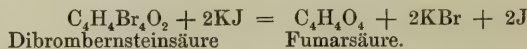
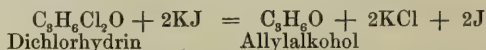
Diese Art der indirekten Anlagerung von Sauerstoff ist besonders in der aromatischen Reihe bequem ausführbar.

In der aromatischen Reihe bewirkt man auch dadurch sehr oft eine Anlagerung von Sauerstoff, dass man ein Nitroderivat darstellt, dieses in ein Amidderivat umwandelt und Letzteres mit salpetriger Säure behandelt.  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{OH}$ .

Indirekte Wasserstoffentziehung. Man ersetzt den Wasserstoff durch Jod und entzieht dann das Jod durch Erhitzen mit Silber oder mit Natrium.

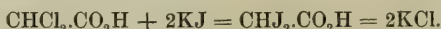


Sind zwei Atome Chlor oder Brom an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden, so können dieselben durch bloßes Erhitzen mit Jodkalium herausgenommen werden (SWARTS, Z. 1868, 257):



Steht zu befürchten, dass das frei werdende Jod eine sekundäre Reaktion bewirkt, so setzt man dem Gemenge von Substanz und Jodkalium fein zertheiltes Kupfer hinzu (BERTHELOT, A. 100, 124).

Sind beide Haloïde an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, so werden sie durch  $\text{KJ}$  nicht eliminirt:

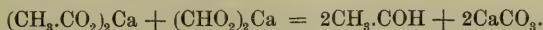


Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, namentlich solche mit 2 Phenylkernen, verlieren, beim Durchlaufen durch ein glühendes Rohr, Wasserstoff.  $2\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{12}\text{H}_{10} + \text{H}_2$ . Ebenso verhalten sich viele (Imid-)Basen.  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5 = \text{C}_{12}\text{H}_8.\text{NH} + \text{H}_2$ . Beim Schmelzen von Phenolen mit  $\text{KHO}$  (oder  $\text{NaOH}$ ) entstehen Diphenole:  $2\text{C}_6\text{H}_5.\text{OH} = \text{OH}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_4.\text{OH} + \text{H}_2$ .

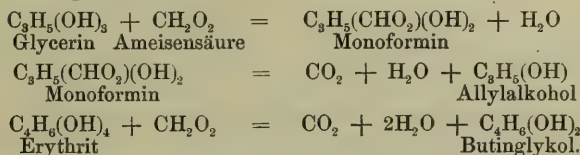
**Reduktionen.** Zu den Reduktionen rechnen wir: 1. Entziehung von Sauerstoff; — 2. Anlagerung von Wasserstoff; — 3. Austausch von Wasserstoff gegen Wasserstoff.



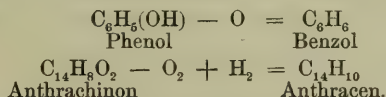
1. Entziehung von Sauerstoff. Gesättigte einbasische Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  und  $C_nH_{2n-2}O_2$  werden in Aldehyde  $C_nH_{2n}O$  und  $C_nH_{2n-2}O$  übergeführt, wenn man ihre Calciumsalze mit Calciumformiat glüht.



Die mehratomigen (gesättigten) Alkohole verlieren, beim Kochen mit Ameisensäure, die Gruppe  $H_2O_2$  (HENNINGER, B. 7, 264). Aus einem n-basischen Alkohol entsteht, dadurch ein n—2basischer Alkohol. Die Reaktion ist nur möglich, wenn der Alkohol sich zunächst mit der Ameisensäure verbindet. Der entstandene Ameisensäureester zerfällt dann unter Bildung von  $CO_2$ :



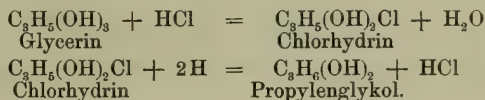
Den Phenolen, Chinonen und Oxychinonen (in der aromatischen Reihe) wird der Sauerstoff durch Glühen mit Zinkstaub entzogen (BAEYER, A. 140, 295):



Bei den Phenolen besteht die Reaktion in einer einfachen Sauerstoffverbindung. Die Chinone liefern mit Zinkstaub den zugehörigen Kohlenwasserstoff, indem sie den erforderlichen Wasserstoff einem anderen Moleküle des Chinons entnehmen.

Der Sauerstoff kann den organischen Verbindungen sehr oft durch Jodwasserstoffsäure entzogen werden. Ferner in gewissen Fällen durch Natrium,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $KCN$ , Ameisensäure (s. diese).

Indirekte Reduktion. Eine andere Methode zur Entfernung des Sauerstoffes aus der Hydroxylgruppe besteht darin, dass man die Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt und dann das Chlor gegen Wasserstoff austauscht (vermittelt Natriumamalgam). Die Ersetzung des Hydroxyls durch Chlor kann bei Alkoholen durch  $HCl$ , sonst allgemein durch  $PCl_5$  bewirkt werden.



Phenole gehen durch Erhitzen mit  $NH_3$  in Basen über, aus denen, durch Aethylnitrit, Kohlenwasserstoffe hervorgehen.  $C_6H_5.OH$ ,  $C_6H_5.NH_2$ ,  $C_6H_6$ .

2. Anlagern von Wasserstoff. Dieses geschieht: a. durch Erhitzen ungesättigter Verbindungen mit konc. Jodwasserstoffsäure (s. d.).  $CH.CO_2H + 2HJ = CH_2.CO_2H + J_2$ .

— b. durch Behandeln ungesättigter Verbindungen, aber auch von Ketonen und Aldehyden, mit Natriumamalgam (in Gegenwart von Wasser).  $CH_3.CHO + H_2 = CH_3.CH_2.OH$ .

3. Austausch von Sauerstoff gegen Wasserstoff. Ketone  $R_2.CO$  (und Aldehyde) liefern mit  $PCl_5$  Chloride  $R_2.CCl_2$ , aus denen, durch Erhitzen mit  $H_2$ , Körper  $R_2.CH_2$  entstehen.

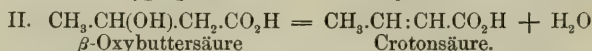
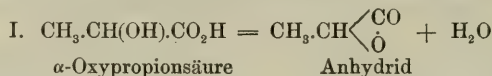
**Entziehung von Wasser.** Litteratur: EDW. HJELT, *Die intramolekulare Wasserabspaltung bei organ. Verbindungen*. Helsingfors, 1886.

Wasserabscheidung erfolgt am besten, wenn der austretende Sauerstoff und Wasserstoff durch fünf oder sechs Atome (Kohlenstoff) u. s. w. getrennt sind. Durch Erhitzen kann in manchen Fällen den organischen Verbindungen Wasser entzogen werden. So zerfällt Ammoniumacetat bei der Destillation größtenteils in Wasser und Acetamid.  $C_2H_3O_2.NH_4 = C_2H_3O.NH_2 + H_2O$ .

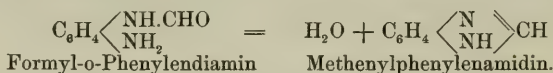
Oxysäuren der Fettreihe, d. h. Säuren, welche außer dem Carboxyl noch ein Hydroxyl enthalten, zerfallen häufig unter Verlust von Wasser. Höchst auffallend ist, dass gerade diejenigen Säuren, welche das Hydroxyl an der  $\gamma$ -Stelle enthalten, sich durch besondere Unbeständigkeit auszeichnen und oft, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in ein

säureartiges Anhydrid (Lakton) übergehen. So wandelt sich die  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , schon beim Kochen mit Wasser, in das Anhydrid

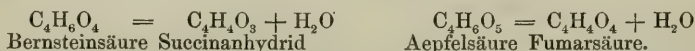
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$  um, welches sich wie eine einbasische Säure verhält und nur, beim Kochen mit Baryt, wieder in  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure übergeht. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxysäuren sind viel beständiger und verlieren nur bei der Destillation Wasser. Dabei gehen die  $\alpha$ -Oxysäuren in Anhydride, die  $\beta$ -Oxysäuren in ungesättigte Säuren über.



Aromatische Orthodiaminbasen (mit benachbarter Stellung der  $\text{NH}_2$ -Gruppen) liefern schwer Säurederivate. Bei der Bildung der Letzteren tritt leicht Wasserabscheidung ein, und es resultirt eine Amidin-(Anhydro-)Base:



Viele zwei- und mehrbasische Säuren verlieren in der Hitze Wasser (und liefern Anhydride):



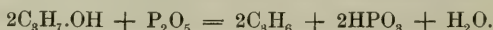
Im Allgemeinen führt aber das Erhitzen der Körper nicht zu glatten Reaktionen: es entstehen immer viele Nebenprodukte, oder es tritt Verkohlungen ein. Sind einem Körper die Elemente des Wassers zu entziehen, so pflegt man fast immer zu chemischen Reagenzien zu greifen.

Die Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  führt man in Carbüre  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  über durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure oder mit festem Chlorzink. Vermittelt Schwefelsäure gewinnt man aus Aceton  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$  Mesitylen  $\text{C}_9\text{H}_{10}$ .

Weil Schwefelsäure und ebenso  $\text{ZnCl}_2$  häufig Nebenreaktionen veranlassen, so verwendet man zweckmäßiger Kaliumdisulfat  $\text{KHSO}_4$  (WALLACH, WÜSTEN, B. 16, 149). So entsteht bei der Destillation von Glycerin  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  mit  $\text{KHSO}_4$  Akrolein  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ; aus Glycerinsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$  — Brenztraubensäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ . Namentlich für die Darstellung von Aethern mehratomiger Phenole erscheint das Verfahren mit  $\text{KHSO}_4$  geeignet. So erhält man aus Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  und 1 Mol. Holzgeist  $\text{CH}_3(\text{OH})$ , mit  $\text{KHSO}_4$ , leicht Resorcinmethyläther  $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$ .

Auch Chlormagnesium scheint geeignet zu sein, in gewissen Reaktionen die Elemente des Wassers auszuschcheiden (MAZZARA, G. 12, 167). So entsteht Isobutylphenol beim Versetzen eines Gemenges von Phenol und Isobutylalkohol mit Chlormagnesium.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH} + \text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_4\text{H}_8\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ .

Das eleganteste Entwässerungsmittel ist Phosphorsäureanhydrid. Es führt zweibasische Säuren in Anhydride über, bildet aus Amidn  $\text{R}\cdot\text{CONH}_2$  Nitrile  $\text{R}\cdot\text{CN}$  und kann auch zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus Alkoholen benutzt werden.



Campher  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  zerfällt mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  sehr glatt in Wasser und Cymol  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ .

Dem Phosphorsäureanhydrid analog wirkt Schwefelphosphor  $\text{P}_2\text{S}_3$  oder  $\text{P}_2\text{S}_5$ , nur entstehen daneben meist schwefelhaltige Körper (Alkohole und Säuren tauschen bei der Einwirkung von Schwefelphosphor Sauerstoff gegen Schwefel aus: Essigsäure geht in Thiacetsäure  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{SH}$  über [vgl.  $\text{H}_2\text{S}$ ]).

Um aus einer zweibasischen Säure das Anhydrid darzustellen, kann man auch (1 Mol.)  $\text{PCl}_5$  auf die Säure (oder ein Salz derselben) einwirken lassen.



Ein anderes Verfahren der Anhydriddarstellung beruht auf der Einwirkung von Acetylchlorid auf zweibasische Säuren (ANSCHÜTZ, B. 10, 325):



Beim Erhitzen einbasischer Säuren mit Vitriolöl oder syrupdicker Phosphorsäure entweicht CO oder CO<sub>2</sub>, aus zweibasischen Säuren entweicht ein Gemenge gleicher

Volume CO und CO<sub>2</sub> [ $\overset{K}{K}(\text{CO}_2\text{H})_2 = \overset{K}{K} + \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ], und aus dreibasischen Säuren erhält man ein Gemisch, das auf ein Volum CO zwei Volume CO<sub>2</sub> enthält.

( $\overset{K}{K}(\text{CO}_2\text{H})_3 = \text{CO} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \overset{K}{K}\text{H}$ ) (VANGEL, B. 13, 357).

Wasserentziehung kann, unter Umständen, auch bewirkt werden durch HCl, NaOH (oder KHO), CaO, CaCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub>, Zinkalkyle. (Man vergleiche die betreffenden Abschnitte; Wirkung von Zinkalkylen s. d. speciellen Theil.)

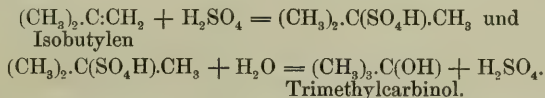
Ueber Wasserentziehung siehe auch bei Kondensationen S. 59.

**Anlagern von Wasser.** Eine glatte und rasche Anlagerung von Wasser (abgesehen von Krystallwasser oder Hydratbildung, wie bei Chloral) ist nur in wenigen Fällen ausführbar. Säureanhydride verbinden sich leicht, und schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Wasser zu Säurehydraten. Bei den Anhydriden zweibasischer Säuren erfolgt direkte Addition von Wasser.  $\text{C}_2\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Bei den Anhydriden einbasischer Säuren bewirkt die Anlagerung von Wasser zugleich eine Zersetzung.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ .

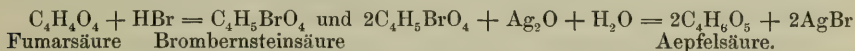
Die Alkylenoxyde nehmen leicht Wasser auf und bilden Glykole.  $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

$= \text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$  Säurenitrile, Säureamide, Säureimide und Aminsäure gehen, nur bei sehr langem Kochen mit Wasser, in Ammoniaksalze über. Schneller erfolgt diese Anlagerung beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr. Für gewöhnlich ist es aber vorzuziehen, eine solche Umwandlung von Säurenitril oder -amid u. s. w. in Ammoniaksalz durch Kochen jener Körper mit wässrigen Alkalien oder mit Salzsäure auszuführen. Hierbei ist aber zu bemerken, dass die Nitrile durch Wasseraufnahme zunächst in Amide übergehen und ebenso die Imide in Aminsäuren.  $\text{CN.CN.} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{CO.CO.NH}_2$ . —  $\text{NH.C}_4\text{H}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{OH}$ .

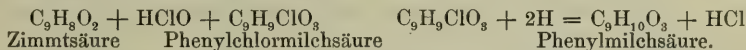
An ungesättigte Kohlenwasserstoffe läßt sich Wasser in der Weise anlagern, dass man die Kohlenwasserstoffe in concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung dann mit Wasser kocht:



Allgemein anwendbar ist folgendes Verfahren: man vereinigt die ungesättigten Körper mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff (die Anlagerung von HJ gelingt am leichtesten) und behandelt dann die Haloïdverbindungen mit Alkalien oder Silberoxyd. Dadurch wird das Haloïd gegen Hydroxyl ausgetauscht:



Oder man verbindet den ungesättigten Körper mit unterchloriger Säure und behandelt das Additionsprodukt mit Natriumamalgam:

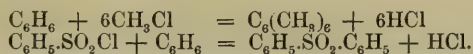


Ungesättigte Körper, welche Kohlenstoffatome in dreifacher Bindung enthalten (— C : CH), nehmen direkt Wasser auf, sobald man sie mit einer warmen Lösung von HgCl<sub>2</sub> (HgSO<sub>4</sub>, Quecksilberacetat, HgBr<sub>2</sub>, aber nicht HgJ<sub>2</sub>) zusammenbringt. Es entstehen zunächst basische Additionsprodukte von HgCl<sub>2</sub> + HgO an diese Körper, welche dann, beim Erwärmen mit HCl, zerlegt werden.  $2\text{CH}_3\text{C}:\text{CH} + 6\text{HgCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot 3\text{HgO} \cdot 3\text{HgCl}_2 + 6\text{HCl} = 2\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_3 + 6\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Aus Acetylen CH : CH entsteht, auf diese Weise, Aldehyd CH<sub>3</sub>CHO, aus Allylen CH<sub>2</sub>C : CH — Aceton CO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Nachweis von Hydroxyl.** Natrium entwickelt aus allen Hydroxylderivaten Wasserstoff. — PCl<sub>5</sub> ersetzt die Hydroxylgruppe durch Chlor. Es werden gleichzeitig Salzsäure und POCl<sub>3</sub> gebildet. Bei der Einwirkung von Säurechloriden (Benzoylchlorid C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O.Cl, Acetylchlorid C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O.Cl) wird der Wasserstoff des Hydroxyls durch Säureradikale vertreten: es entstehen zusammengesetzte Aether:







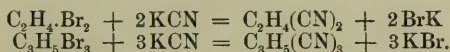
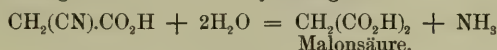
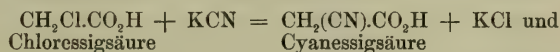
Ein allgemein anwendbares Verfahren, Kohlenstoff anzulagern, besteht darin, Cyan in das Molekül des Körpers einzuführen. Am einfachsten geschieht dies durch Behandeln eines Haloidderivates mit Cyankalium:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{KCN} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + \text{KJ}$ .

Ist einmal die Cyangruppe (vermittelt ihres Kohlenstoffes) mit Kohlenstoff in Verbindung getreten, so gelingt es für gewöhnlich nicht, das im CN angelagerte Kohlenstoffatom durch einfache Reaktionen loszulösen.

Aethylcyanid nimmt, beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure, vier Atome Wasserstoff auf:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + 4\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

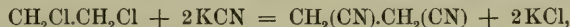
Beim Kochen mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren geht die Cyangruppe zunächst in  $\text{CONH}_2$  ( $= \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ ) und dann in Carboxyl  $\text{HCO}_2$  ( $= \text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$ ) über.

Der Austausch von Haloïd gegen Cyan gelingt bei ein- und mehrbasischen Körpern, bei indifferenten Körpern sowohl wie bei Säuren:



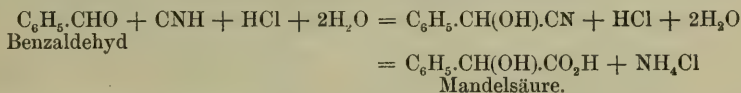
Da ein reines Cyankalium nicht immer zur Hand ist, das käufliche Salz aber meist Cyanat beigemischt enthält, welches sekundäre Reaktionen veranlasst, so verwendet man am besten getrocknetes gelbes Blutlaugensalz (Löw, Z. 1868, 533; Wirtz, B. 6, 448, 7, 1530). — Die Einführung von Cyan gelingt ebenfalls durch Schmelzen von sulfonsauren Salzen mit Cyankalium (oder besser mit Blutlaugensalz):  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + \text{KCN} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CN} + \text{K}_2\text{SO}_3$ .

Es gelingt nur eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom anzulagern (CLAUS, A. 191, 34). Während Aethylenchlorid mit KCN sich leicht umsetzt in KCl und Aethylenecyanid:



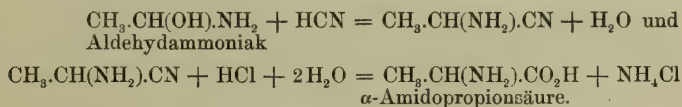
ist eine gleiche Umsetzung mit Aethylenchlorid  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  nicht ausführbar.

Die Aldehyde verbinden sich mit Blausäure zu (Additionsprodukten oder) Säurenitrilen.  $\text{R.CHO} + \text{CNH} = \text{R.CH(OH).CN}$ . Behandelt man daher ein Aldehyd mit Blausäure und Salzsäure, so wird sehr häufig eine Oxysäure erhalten:



Eine analoge Bildung von Säuren ist auch mit einigen Ketonen ( $\text{CH}_3\text{CO.CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CO.C}_2\text{H}_5$ ) gelungen.

Behandelt man die Ammoniakverbindung eines Aldehydes mit Blausäure und Salzsäure, so resultirt eine Amidosäure:

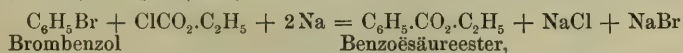


Andere Methoden zur Einführung von Carboxyl:

1. Man schmilzt sulfonsaures Alkali mit Natriumformiat (V. MEYER, A. 156, 273):



2. Man behandelt das Gemisch eines Haloïdkörpers und Chlorameisenester mit Natriumamalgam (Wurtz, A. Spl. 7, 124):

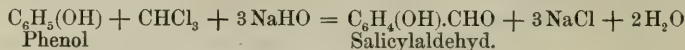


oder man leitet  $\text{CO}_2$  in ein Gemisch des Haloïdkörpers mit Natrium (KERULÉ, A. 137, 180):  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{CO}_2 + 2\text{Na} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na} + \text{NaBr}$ .

3. Beim Behandeln von Phenolen mit Chlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  und Natronlauge entstehen Oxyssäuren (TIEMANN, REIMER, *B.* 9, 2185):



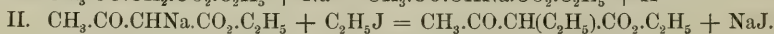
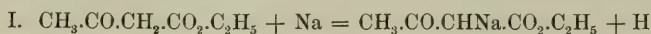
**Anlagern von CO** (Synthese von Aldehyden). Dieses geschieht durch Behandeln von Phenolen mit einem Gemisch von Chloroform  $\text{CHCl}_3$  und Natronlauge (REIMER, *B.* 9, 423):



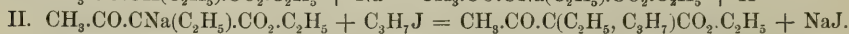
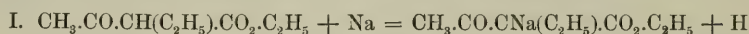
Kohlenoxyd verbindet sich, bei höherer Temperatur, mit festem KOH oder NaOH zu ameisensaurem Salz.  $\text{CO} + \text{KOH} = \text{CHO}_2\text{K}$ . In gleicher Weise vereinigen sich Natriumalkoholate bei  $160^\circ$  mit CO zu Homologen der Ameisensäure.  $\text{CH}_3\text{ONa} + \text{CO} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ . Lässt man CO bei  $200^\circ$  auf ein Natriumalkoholat einwirken, in Gegenwart von Natriumsalzen der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ , so entstehen noch kohlenstoffreichere Verbindungen. Aus Natriumalkoholat, Natriumacetat und CO gehen die Säuren:  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ , Mesitylsäure  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ , eine Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  und ferner die Ketone:  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  hervor. — Das den Natriumalkoholaten sonst nicht unähnliche Phenolnatrium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$  verbindet sich aber nicht mit CO, auch nicht in Gegenwart von Natriumacetat (M. SCHRÖDER, *A.* 221, 35). Auf ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumbenzoat wirkt CO bei  $200^\circ$  nicht ein, dagegen entstehen aus Natriumäthylat,  $\alpha$ -toluylsaurem (oder zimmtsäurem) Natrium und CO kondensierte Säuren.

Einführungen von Benzoyl  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$  in organische Verbindungen siehe Einleitung zu den aromatischen Verbindungen.

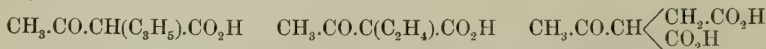
**Der direkte Aufbau von höheren Homologen** aus den Anfangsgliedern einer homologen Reihe ist bis jetzt bei Kohlenwasserstoffen und einigen Säuren ermöglicht worden. Aus Säuren, welche die Gruppe  $-\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}-$  wie z. B. Acetessigsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  oder Malonsäure  $\text{OH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$  enthalten, können Homologe so dargestellt werden, dass man die Ester dieser Säuren erst mit Natrium und dann mit einem Alkyljodid behandelt. Es resultiert dann der Ester der alkylirten Säure.



In dem erhaltenen Ester kann das in der Gruppe  $-\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}-$  befindliche Wasserstoffatom noch einmal durch ein Alkyl vertreten werden. Man verfährt genau in derselben Weise:



Der Wasserstoff in der Gruppe  $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}-$  kann durch gesättigte oder ungesättigte einwerthige Alkoholradikale, durch zweiwerthige Alkoholradikale und durch Säurereste  $-\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  vertreten werden.

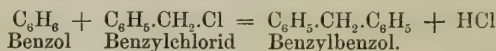


Allylacetessigsäure      Äthylenacetessigsäure      Acetylbernsteinsäure.

Der Aufbau der homologen Kohlenwasserstoffe wird derart bewirkt, dass man das Haloïdderivat (am besten Jodid) mit einem Alkyljodid vermischt und das Gemenge mit Natrium erhitzt (WÜRTZ, *J.* 1855, 574):  $\text{C}_4\text{H}_9\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{Na}_2 = \text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{NaJ}$ .

Dieses Verfahren ist einer sehr allgemeinen Anwendbarkeit fähig; es gelingt nicht nur bei Kohlenwasserstoffen der Fettreihe, sondern auch bei jenen der aromatischen Reihe. Erhitzt man die Alkyljodide für sich mit Natrium, so resultiren natürlich ebenfalls (homologe) Kohlenwasserstoffe:  $2\text{C}_4\text{H}_9\text{J} + \text{Na}_2 = \text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{C}_4\text{H}_9 + 2\text{NaJ}$ .

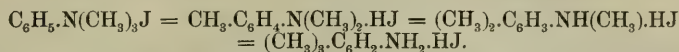
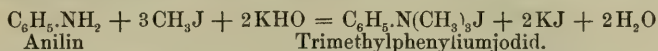
Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe können aber auch derart dargestellt werden, dass man ein niederes Glied einer Reihe, in Gegenwart von Aluminiumchlorid, mit einem Alkylchlorid zusammenbringt. So lässt sich aus Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  Hexamethylbenzol  $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$  bereiten (s. S. 54). Oder man versetzt ein Gemenge von einem Kohlenwasserstoff und einem aromatischen Alkylchlorid mit Zinkstaub:



In dieser Weise lässt sich Benzyl  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2-$  in fast alle aromatischen Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$  . . .) einführen.



Die Homologen des Anilins lassen sich dadurch herstellen, dass man aus Anilin und Methyljodid zunächst methylirte Aniline darstellt und die Hydrochloride derselben stark erhitzt.

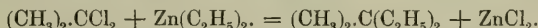


Je höher man erhitzt, um so mehr Methylgruppen lösen sich vom Stickstoff los und wandern zum Kohlenstoff im Radikale Phenyl  $\text{C}_6\text{H}_5$  (s. S. 63).

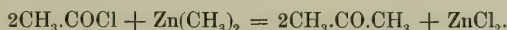
Die Darstellung von kohlenstoffreicheren (und haloïdhaltigen) organischen Verbindungen aus kohlenstoffärmeren, durch Entziehung des Haloïds, gelingt auch bei anderen Körpern als Alkyljodiden. So erhält man, beim Erhitzen von Jodpropionsäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{JO}_2$  mit Silberpulver, Adipinsäure:  $2\text{C}_3\text{H}_5\text{JO}_2 + 2\text{Ag} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{AgJ}$ .

Zur Entziehung des Haloïds sind bisher in Verwendung gekommen: Natrium, Zink und Silber.

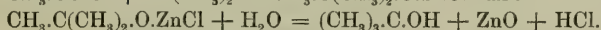
Eine andere sehr allgemein anwendbare Methode der Darstellung von kohlenstoffreicheren Verbindungen aus kohlenstoffärmeren beruht auf der Vertretung negativer Elemente (Sauerstoff, Haloïde) durch Alkoholradikale. Man verwendet dazu am besten Zinkalkyle oder Quecksilberalkyle. Der direkte Austausch von Haloïd gegen Alkyl gelingt am glattesten bei Alkylhaloïden:



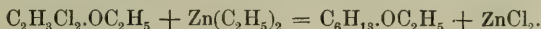
Zwar kann man auch in Säurechloriden das Haloïd gegen ein Alkyl austauschen, das Reduktionsprodukt muss aber sofort aufgearbeitet werden, sonst wird auch der Sauerstoff des Säurechlorids in Mitleidenschaft gezogen. Aus dem Säurechlorid und dem Zinkalkyl entsteht zunächst ein Keton:



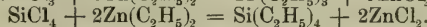
Bleibt aber das Zinkalkyl längere Zeit mit dem Säurechlorid in Berührung, so resultirt eine Verbindung, aus welcher Wasser einen tertiären Alkohol abscheidet (genaueres hierüber siehe Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  und Ketone  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ).



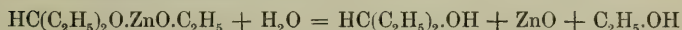
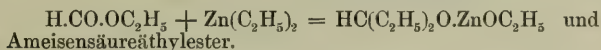
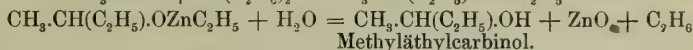
Nach diesem Schema ist es sogar gelungen höhere Homologe aus niederen Gliedern darzustellen. So erhält man bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Dichloräthyläther Aethylhexyläther:



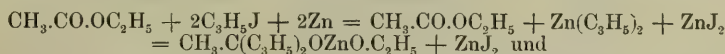
Ferner lassen sich Verbindungen von Metalloïden mit Alkylen darstellen:



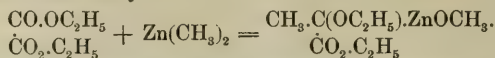
Mittelst Zinkalkyle kann der Sauerstoff in Aldehyden und in einigen Säuren gegen Alkyle ausgewechselt werden:



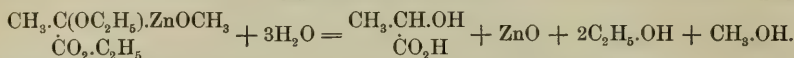
Durch diese Reaktion kann in Ameisensäure — und Essigsäureestern — der Sauerstoff sogar durch ungesättigte Alkoholradikale vertreten werden, obgleich es keine Zinkverbindungen dieser Radikale giebt. Es genügt in diesem Falle, den Säureester mit einem Gemisch von Zink und dem Alkyljodid zu behandeln. Das Gemenge der beiden letzteren Substanzen verhält sich, als bilde es ein Zinkradikal:



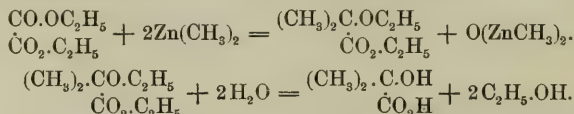
Genau in der gleichen Weise verläuft die Einwirkung von Zinkalkylen auf Oxalsäure-ester, und zwar können — je nach der Menge des angewandten Zinkalkyls — ein oder zwei Alkyle an die Stelle von Sauerstoff eingeführt werden. So entsteht aus Oxalsäure-äthylester und 1 Mol. Zinkmethyl:



Behandelt man das Einwirkungsprodukt mit Wasser, so resultirt eine Säure  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$ :

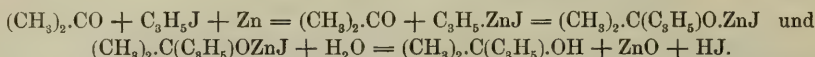


Aus 1 Mol. Oxalsäureäthylester und 2 Mol. Zinkmethyl entsteht:

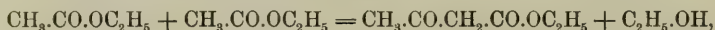


Die Reaktion ist zunächst auf die Oxalsäure beschränkt; sie gelingt nicht mit den Estern der homologen Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ .

In gleicher Weise gelingt die Ersetzung des Sauerstoffes in Ketonen durch Alkoholradikale:

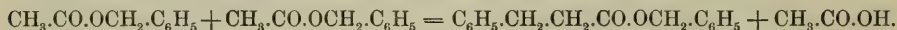


Die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  und Ketone können durch Natrium in kohlenstoffreichere Substanzen umgewandelt werden. Trägt man in den Ester eines Alkohols der Fettreihe Natrium ein, so wird Alkohol abgeschieden, und das Säureradikal aus einem Moleküle des Esters tritt in das zweite Molekül des Esters ein:

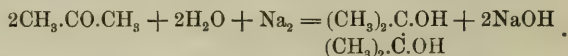


wobei das Natrium mit dem ausgeschiedenen Alkohol sofort das Salz  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{ONa}$  bildet.

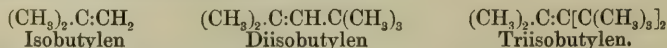
Verwendet man einen Ester, der ein Alkoholradikal der aromatischen Reihe enthält, so wird durch das Natrium Säure abgeschieden, und es tritt das Alkoholradikal aus einem Moleküle des Esters in das zweite Molekül des Esters ein.



Behandelt man Ketone, in Gegenwart von Wasser, mit Natrium, so resultiren tertiäre Glykole, welche doppelt soviel Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, wie das angewandte Keton:

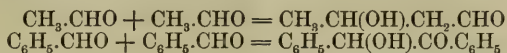


**Kondensationen.** Est ist eine sehr gewöhnliche Erscheinung, dass zwei organische Verbindungen sich mit einander zu einem complicirten zusammengesetzten, kohlenstoffreicheren Körper vereinigen. Geschieht dabei die Vereinigung durch ein mehrwerthiges Element (Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff) und nicht durch Kohlenstoff, so kann die gebildete Verbindung mehr oder weniger leicht wieder in ihre Komponenten zerlegt werden. Aus Weingeist  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  und Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  entsteht Essigäther  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ , der aber durch Kalilauge leicht wieder in Alkohol und Essigsäure zerlegt werden kann. Vereinigen sich aber zwei Körper durch Verknüpfung von Kohlenstoffatomen, so resultirt ein beständiger, kohlenstoffreicherer Körper, der für gewöhnlich sich nicht wieder in seine Komponenten spalten lässt. Verbindet sich hierbei der Körper bloß mit sich selbst, so erfolgt Polymerisation, d. h. der Körper wandelt sich in eine isomere Verbindung von höherem Molekulargewicht um. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Aldehyde sind besonders einer solchen Polymerisation fähig. Bei den Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  geschieht dies schon beim Schütteln mit Vitriolöl oder beim Stehen mit Chlorzink. Lässt man z. B. Isobutylen  $\text{C}_4\text{H}_8$  mit Schwefelsäure einige Tage stehen, so ist es in Diisobutylen  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  und Triisobutylen  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$  übergegangen:



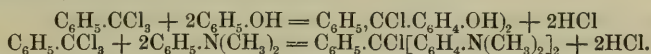
Ebenso leicht wandeln sich die Terpene  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (z. B. Terpentinöl), durch Schütteln mit wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in Polyterpene  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$  . . . um.

Acetaldehyd  $C_2H_4O$ , mit wenig Salzsäure in Berührung, polymerisirt sich zu  $\beta$ -Oxybutyraldehyd  $C_4H_8O_2$ ; Benzaldehyd  $C_7H_6O$ , mit KCy in Berührung, erzeugt bald Benzoin  $C_{14}H_{12}O_2$ :



Nitrile  $C_nH_{2n-1}N$  und  $C_nH_{2n-3}N$  verdreifachen ihr Molekül, wenn sie mit Natrium erhitzt werden. Aus Acetonitril  $CH_3.CN$  entsteht Kyanmethin  $C_6H_5N_3$ , aus Benzotrinitril  $C_6H_5N_3$  — Kyaphenin  $C_{21}H_{15}N_3$ .

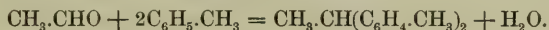
Geschieht das Aneinanderlagern von zwei organischen Verbindungen und die Verknüpfung der Kohlenstoffatome unter Austritt von Wasserstoff (meist in der Form von  $H_2O$  oder auch von  $HCl$ ), so wird der Vorgang als Kondensation bezeichnet. Hierher gehört die Synthese von Kohlenwasserstoffen, wie z. B. die von Benzylbenzol  $C_{14}H_{12}$  aus Benzol  $C_6H_6$  und Benzylchlorid  $C_7H_5Cl$ , in Gegenwart von Zinkstaub (s. S. 56). Ähnlich ist die Bildung von Kondensationsprodukten aus Benzotrichlorid  $C_6H_5.CCl_3$  und Phenolen oder Basen. Es treten hierbei stets zwei Moleküle des Phenols oder der Base in Wechselwirkung mit dem Benzotrichlorid:



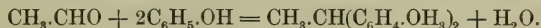
Am häufigsten geschieht die Kondensation durch Ausscheidung von Wasser, wobei der eine von den reagierenden Körpern Sauerstoff, der andere Wasserstoff verliert. Als wasserentziehendes Mittel verwendet man Vitriolöl oder Chlorzink. Auch hier sind es vorzugsweise Aldehyde, welche sich zur Ausführung von Kondensationen eignen. Erhitzt man z. B. Acetaldehyd (oder  $\beta$ -Oxybutyraldehyd) mit der wässrigen Lösung einiger Salze, so resultirt Crotonaldehyd:



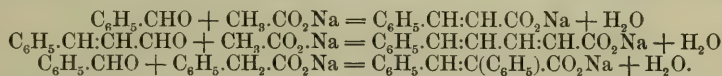
In Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln ( $H_2SO_4$ ) verbinden sich die Aldehyde  $C_nH_{2n}O$  mit aromatischen Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n-6}$ .



Dieselben Aldehyde verbinden sich auch mit Phenolen (namentlich in Gegenwart von  $SnCl_4$ ).

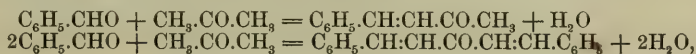


Die aromatischen Aldehyde gehen besonders leicht Kondensationen ein. So lassen sich Säuren darstellen durch Behandeln der Aldehyde mit Natriumsalzen und Säureanhydriden (als wasserentziehende Mittel) [Perkin]. Die Reaktion ist allgemein und erfolgt mit gesättigten oder ungesättigten Aldehyden der aromatischen Reihe, mit Salzen der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  oder  $C_nH_{2n-8}O_2$ .

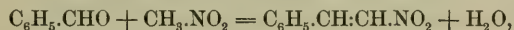


Die Aldehyde  $C_nH_{2n-8}O$  verbinden sich, unter Wasseraustritt,

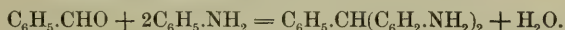
1. mit Ketonen, in Gegenwart von Natronlauge:



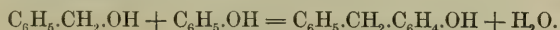
2. mit Nitrocarbären der Fettreihe, in Gegenwart von  $ZnCl_2$ :



3. mit Basen (der aromatischen Reihe), in Gegenwart von  $ZnCl_2$ :



Die primären Alkohole  $C_nH_{2n-6}O$  verbinden sich mit den Phenolen  $C_nH_{2n-6}O$ , in Gegenwart von Schwefelsäure:



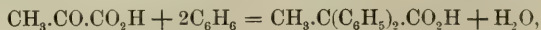
Die sekundären Alkohole  $C_nH_{2n-14}O$  verbinden sich mit den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n-6}$ , in Gegenwart von  $P_2O_5$ :



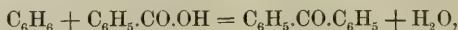


Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$  gehen ferner Kondensationen ein:

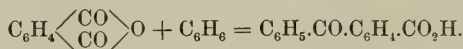
1. mit Brenztraubensäure  $CH_3.CO.CO_2H$ , in Gegenwart von  $H_2SO_4$ :



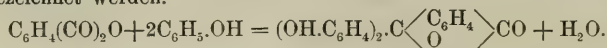
2. mit den Säuren  $C_nH_{2n-8}O_2$ , in Gegenwart von  $P_2O_5$ :



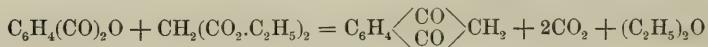
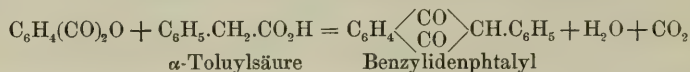
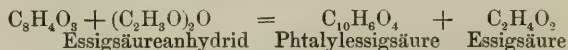
3. mit Phtalsäureanhydrid, in Gegenwart von  $AlCl_3$ :



Das Phtalsäureanhydrid ist überhaupt ein sehr zu Kondensationen geeigneter Körper. So verbindet es sich sehr leicht mit Phenolen zu Säureanhydriden, welche als Phtaleine bezeichnet werden.

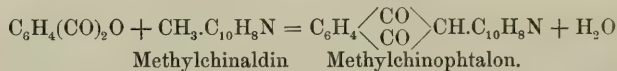
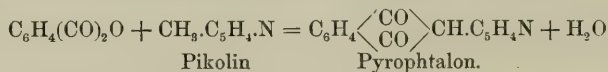


Mit den verschiedenartigsten Säuren vereinigt sich Phtalsäureanhydrid, wobei Natriumacetat als wasserentziehendes Mittel verwendet wird.

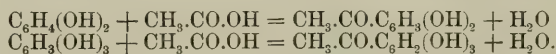


Malonsäureäthylester Methylenphtalyl.

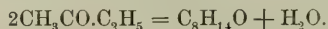
Mit Pikolin und Methylchinaldin, d. h. Basen, welche Methyl in der Seitenkette enthalten, vereinigt sich Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von  $ZnCl_2$ .



Resorcin  $C_6H_4(OH)_2$  und Pyrogallol  $C_6H_3(OH)_3$  verbinden sich mit Essigsäure, in Gegenwart von  $ZnCl_2$ .



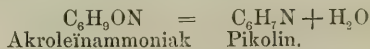
Bemerkenswerth sind noch die Kondensationen der Ketone  $C_nH_{2n}O$  durch Zinkäthyl. Die Ketone  $C_nH_{2n}O$  gehen dabei in Ketone  $C_nH_{2n-2}O$  über.



Hierher gehört auch die Bildung von Basen bei der Destillation der Ammoniakverbindungen der Aldehyde  $C_nH_{2n}O$  und  $C_nH_{2n-2}O$ :



Aldehydammoniak Kollidin

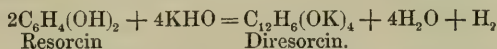


Akroleinammoniak Pikolin.

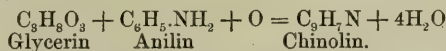
Kondensation durch Oxydation. Einatomige Phenole verlieren, beim Behandeln mit Eisenchlorid, ein Atom Wasserstoff und gehen in zweiatomige Phenole mit doppelt so großer Anzahl von Kohlenstoffatomen über:



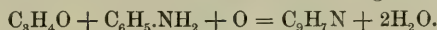
Bei den Phenolen  $C_nH_{2n-6}O$  und  $C_nH_{2n-6}O_2$  gelingt diese Reaktion auch durch Schmelzen mit Kali:



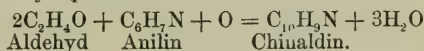
Ein sehr allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Basen (Chinolin und chinolinartige Körper) besteht darin, dass man einfacher zusammengesetzte Basen mit Glycerin, Vitriolöl und Nitrobenzol erhitzt. Das Nitrobenzol liefert hierbei den erforderlichen Sauerstoff.



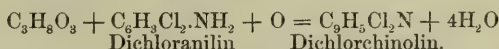
Die Reaktion beruht offenbar darauf, dass aus dem Glycerin zunächst ein Aldehyd (Akrolein) entsteht, der dann mit dem Anilin in Verbindung tritt:



In der That erhält man homologe Basen, wenn man ein Gemenge von Aldehyd, Anilin, Nitrobenzol und  $H_2SO_4$  erhitzt:

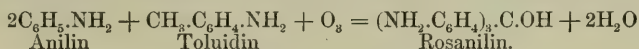


Wendet man, statt Anilin, Homologe des Anilins an, so resultiren natürlich Homologe des Chinolins; verwendet man Substitutionsprodukte des Anilins, so erhält man Substitutionsprodukte des Chinolins:



Die Reaktion gelingt ebenfalls bei Anwendung von dem Anilin analogen Basen (ein- und zweiatomigen) der aromatischen Reihe und bei Amidophenolen. So entsteht aus Naphtylamin  $C_{10}H_7.NH_2$ , Glycerin,  $H_2SO_4$  (und Nitrobenzol) Naphtochinolin  $C_{13}H_9N$ ; aus Amidophenol  $NH_2.C_6H_4.OH$ , Glycerin,  $H_2SO_4$  (und Nitrophenol) geht Oxychinolin  $OH.C_6H_4N$  hervor.

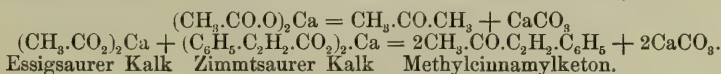
Sehr complicirte Kondensationsprodukte entstehen bei der Oxydation von aromatischen Basen. Aus Anilin entstehen Anilinschwarz und Mauvein. Merkwürdiger Weise verläuft die Reaktion aber sehr viel einfacher, wenn man ein Gemenge von Anilin und dem homologen Toluidin oxydirt. Man erhält dann Rosanilin, die Basis der Anilinfarbstoffe:



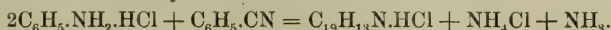
Es verliert also jedes Molekül Anilin je ein Atom Wasserstoff an dem Phenyl  $C_6H_5$ , während im Toluidin das Methyl  $CH_3$  zu  $-C.OH$  oxydirt wird. Ebenso verhält sich Dimethylanilin  $C_6H_5.N(CH_3)_2$ , welches bei der Oxydation ebenfalls Farbstoffe liefert, da auch hier Methyl zu  $-C.OH$  oxydirt wird.

Das Dymethylanilin (Typus einer tertiären aromatischen Base) verhält sich vielfach wie ein Kohlenwasserstoff. So liefert es mit Benzotrichlorid und  $ZnCl_2$  das Chlorid  $C_6H_5.CCl[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$  (S. 59). Mit Chloral reagirt es nach der Gleichung:  $CCl_3.CHO + 5C_6H_5.N(CH_3)_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_3.C.CH_3.C_6H_4.N(CH_3)_2 + 3HCl + H_2O$ . Mit Chlorkohlenoxyd erhält man das Keton  $CO[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3$ . Mit Benzylalkohol (und  $ZnCl_2$ ) entsteht Dimethylamidodiphenylmethan  $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ . Mit Aethylenbromid entsteht Tetramethyldiamidodiphenyläthan  $C_2H_4[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ , mit Benzoesäure (und  $P_2O_5$ ) Benzoyldimethylanilin  $C_6H_5.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$ , während mit Benzoesäureanhydrid (oder Benzoylchlorid) und  $ZnCl_2$  Tetramethyldiamidodiphenylcarbinol  $[N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5).OH$  gebildet wird. Das Chlorid des Letzteren entsteht auch aus Dimethylanilin, Benzotrichlorid und Chlorzink.  $C_6H_5.CCl_3 + 2C_6H_5.N(CH_3)_2 = [N(CH_3)_2.C_6H_4]_2.C(C_6H_5)Cl + 2HCl$ .

Kondensation unter Austritt von  $CO_2$ . Hierher ist die Bildung von Ketonen zu rechnen durch Glühen der Calciumsalze der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ ,  $C_nH_{2n-6}O_2$ ,  $C_nH_{2n-10}O_2$ . Aus Essigsäure entsteht, durch Glühen mit Kalk, Dimethylketon  $(CH_3)_2.CO$ :

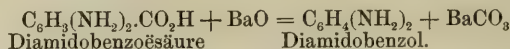


Kondensation unter Austritt von  $NH_3$ . Aus salzsaurem Anilin und Benzonitril entsteht bei  $240^\circ$  Phenylakridin:



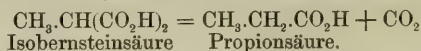
Kondensationen unter Austritt von Haloïdwasserstoff. Bildung von Benzylbenzol aus Benzol und Benzylchlorid (S. 56); Bildung von Malachitgrün aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin (s. oben) u. s. w.

**Abtrennen von  $\text{CO}_2$ .** Um einer Säure  $\text{CO}_2$  zu entziehen, glüht man ihr Kalksalz mit Natronkalk oder besser das Baryumsalz mit Baryumoxyd ( $\text{BaO}$ ) (WURSTER, AMBÜHL, B. 7, 213):



Eine ziemlich glatte Loslösung von  $\text{CO}_2$  aus aromatischen Säuren erfolgt auch beim Schmelzen mit Aetznatron.

Hängen zwei Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatom, so genügt schon ein mäßiges Erhitzen, um 1 Mol.  $\text{CO}_2$  abzulösen:



Befinden sich Haloïd und Carboxyl an einem Kohlenstoffatome, so wird schon durch kalte Sodalösung  $\text{CO}_2$  abgespalten (FRITZ, A. 195, 170):

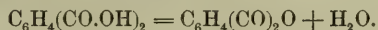




# Verhalten der organischen Körper gegen Reagenzien.

## I. Wirkung der Wärme.

Während Kohlenwasserstoffe meist eine ziemlich hohe Temperatur vertragen, ohne sich zu zersetzen, werden sauerstoffhaltige Körper mehr oder weniger leicht zerlegt, und zwar um so leichter, je mehr sie Sauerstoff enthalten. Gewöhnlich tritt hierbei ein Theil des Sauerstoffes als Wasser aus, namentlich dann sehr leicht, wenn der erhitzte Körper zwei oder mehr Hydroxylgruppen enthält:



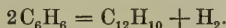
In gleicher Weise gehen Ammoniaksalze zunächst in Säureamide und dann in Nitrile über:



Ein anderer Theil des Sauerstoffes tritt oft als Kohlensäure aus. Besonders leicht erfolgt dies bei denjenigen mehrbasischen Säuren (Polycarbonsäuren), welche zwei (oder mehr) Carboxylgruppen mit einem Kohlenstoffatom verbunden enthalten:



Unterwirft man Kohlenwasserstoffe einer hohen Temperatur, indem man sie z. B. durch ein rothglühendes Rohr leitet, so verlieren sie gewöhnlich Wasserstoff:



Auf diesem Verhalten beruht die Darstellung der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus (kaukasischem) Petroleum, Braunkohlentheer u. s. w.

In hoher Temperatur erfolgen zuweilen Umlagerungen innerhalb des Moleküls von organischen Verbindungen. So geht das Isobenzonitril  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NC}$  oberhalb  $200^\circ$  in Benzonitril  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CN}$  über. Bei dem Jodür  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CH}_3)_3\text{J}$  erfolgt, in der Hitze, eine Wanderung der Methylgruppen aus der Seitenkette in den Kern, und zwar setzen sich um so mehr Methylgruppen um, je höher die Temperatur ist. Es entsteht also zunächst (bei  $220\text{--}230^\circ$ )  $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_4\text{.N(CH}_3)_2\text{.HJ}$ , dann  $(\text{CH}_3)_2\text{.C}_6\text{H}_3\text{.NH(CH}_3)_2\text{.HJ}$  und zuletzt (bei  $335^\circ$ ) das Hydrojodid  $(\text{CH}_3)_3\text{.C}_6\text{H}_2\text{.NH}_2\text{.HJ}$ .

## II. Wirkung des Lichtes.

Analog dem Chlorsilber schwärzen sich viele Silbersalze organischer Säuren am Lichte. Viele Nitroverbindungen werden am Lichte roth. Die zweibasischen Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  zerfallen, in Gegenwart von etwas Uranoxyd, an der Sonne, in  $\text{CO}_2$  und eine Säure  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ . Auch verdünnte wässrige Lösungen von Citronensäure, Aepfelsäure und Weinsäure zersetzen sich an der Sonne. Eine kleine Menge Eisenoxydhydrat (oder Eisenchlorid) beschleunigt die Oxydation der Oxalsäure zu  $\text{CO}_2$ , an der Sonne, außerordentlich. In allen diesen Reaktionen sind es die blauen Lichtstrahlen, welche die Zersetzungen bewirken, nicht aber die rothen (Vries, *R.* 3, 367).

Das Licht befördert die Einwirkung des Broms auf einige aromatische Verbindungen. Aethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}_2\text{H}_5$  und p-Bromtoluol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br.CH}_3$  werden von Brom, im Dunkeln, nicht angegriffen. Am Tageslicht und besonders rasch an der Sonne erfolgt aber eine Verdrängung des Wasserstoffes (in der Seitenkette) durch Brom; es entstehen die Verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}_2\text{H}_4\text{Br}$ , resp.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br.CH}_2\text{Br}$ .

Benzil und Phenanthrenchinon, gelöst in wasserhaltigem Aether, werden an der Sonne reducirt. Der Aether wird gleichzeitig zu Aldehyd oxydirt.  $C_6H_4.CO.CO.C_6H_4$  (Phenanthrenchinon) +  $(C_2H_5)_2O + H_2O = C_6H_4.C(OH).C(OH).C_6H_4 + CH_3.CHO + C_2H_5O$ .

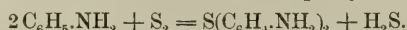
### III. Wirkung der Metalloide.

**1. Sauerstoff.** Der freie Sauerstoff (oder auch Luft) wird nur in seltenen Fällen zur Oxydation benutzt: bei niedriger Temperatur wirkt er träge ein, und bei hoher veranlasst er totale Verbrennung. Die Aldehyde ziehen direkt Sauerstoff an. Die Phenole, besonders die mehratomigen, absorbiren, bei Gegenwart von Kali oder Natron, begierig Sauerstoff (Anwendung des Pyrogallols in der Gasanalyse).

In einer wirksamen Form erhält man den freien Sauerstoff bei Anwendung von Platinmohr. Dieser Körper wirkt durch sein Anziehungsvermögen für Gase (Luft). Man verwendet ihn zuweilen zur Oxydation von primären Alkoholen, welche dabei zu Säuren oxydirt werden. Um die Wirkung des Platinmohrs zu mäßigen, werden die zu oxydirenden Alkohole vorher mit Wasser verdünnt. Ist der Alkohol leicht flüchtig, so bringt man Alkohol und Platinmohr in zwei getrennte Gefäße unter eine Glaslocke.

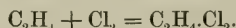
**2. Ozon** wirkt auf die wässrige Lösung von ein- oder mehratomigen Alkoholen der Fettreihe sehr langsam ein. — Verhalten des Ozons gegen Säuren u. s. w.: GORUP, A. 125, 207.

**3. Schwefel.** Wirkt bei hoher Temperatur zuweilen wasserstoffentziehend. So entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel Diamidophenylsulfid:

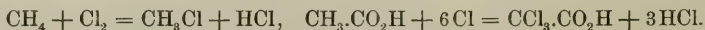


**4. Chlor.** Chlor wirkt auf die meisten organischen Verbindungen ein, und zwar verläuft die Einwirkung in dreierlei Weise.

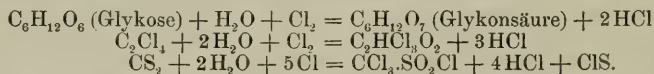
a) Das Chlor verbindet sich direkt mit ungesättigten Körpern:



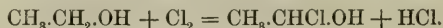
b) Am häufigsten wirkt das Chlor substituierend, und zwar ganz allgemein bei gesättigten Verbindungen der Fettreihe und der aromatischen Reihe. Es ersetzt hierbei den Wasserstoff, jedoch hauptsächlich nur den an Kohlenstoff gebundenen: eine Substitution des Wasserstoffes in der Carboxylgruppe  $CO_2H$  erfolgt niemals. In einigen wenigen Fällen (beim Phenol  $C_6H_5.OH$ ) ist es gelungen, den Wasserstoff des Hydroxyls durch Chlor zu ersetzen und auch den Wasserstoff in der Amidgruppe (bei Aethylamin  $C_2H_5.NH_2$  und einigen Chinonderivaten):



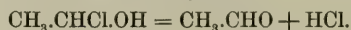
c) Das Chlor wirkt, in Gegenwart von Wasser, oxydirend:



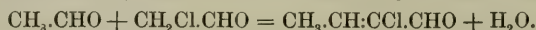
Aber auch bei Abwesenheit von Wasser kann das Chlor oxydirend einwirken, sobald nämlich zuerst gebildete Substitutionsprodukte unbeständig sind. Leitet man z. B. Chlor in absoluten Alkohol, so erfolgt zunächst Substitution:



Das hierbei gebildete Produkt ist äußerst unbeständig (wie überhaupt alle Verbindungen, welche ein Hydroxyl und ein Haloïd am selben Kohlenstoffatom enthalten), und es tritt daher Zerfall und Bildung von Aldehyd  $C_2H_4O$  ein:



Der Aldehyd geht durch weitere Chlorirung in Chloraldehyd  $CH_2Cl.CHO$  und zuletzt in Chloral  $CCl_3.CHO$  über. Der gleichzeitig entstehende Chlorwasserstoff bewirkt, dass ein Theil des Chloraldehydes mit einem Molekül noch nicht gechlortem Aldehyd in Verbindung tritt. Es erfolgt Bildung von Chlorcrotonaldehyd, unter Austritt von Wasser:



Der Chlorcrotonaldehyd, als ungesättigter Körper, nimmt direkt Chlor auf und liefert Butyrylchloral  $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$ . Vom Alkohol  $C_2H_5O$  ausgehend, gelangt man

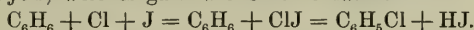
also schliesslich zu einem complicirten, kohlenstoffreichen Körper, ohne dass hierbei das Chlor anders eingewirkt hätte als unter a) und b) angeführt ist.

Das freie Chlor wirkt träge auf gesättigte organische Substanzen ein. Seine Wirkung wird sehr erheblich gesteigert, sobald man im Sonnenlicht operirt. Häufig bewirkt auch eine Erwärmung des zu chlorirenden Körpers eine Beschleunigung der Reaktion. GRIMAUZ (B. 5, 222) fand, dass mit Chlor gesättigtes Chloroform das Benzol  $C_6H_6$  in Hexachlorid  $C_6H_2Cl_6$  und Naphtalin in Tetrachlorid  $C_{10}H_6Cl_4$  umwandelt (100 g Chloroform lösen bei 0° 28 g und bei 10° 25 g Chlor).

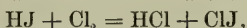
DAMOISEAU (Bl. 27, 113) beschleunigt die Substitution dadurch, dass er die zu chlorirende Substanz mit Chlor über, auf 250–400° erhitzte, Thierkohle leitet. (Letztere bereitet man durch Glühen von getrocknetem Blut mit Pottasche, Auslaugen der Masse mit Wasser und erneutes Glühen.)

Statt des freien Chlors ist es oft zweckmässig, Chlor in statu nascendi einwirken zu lassen, und dann kocht man die Substanz mit einem Gemenge von  $KClO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$  oder  $MnO_2$  und Salzsäure; ähnlich wirkt Chlorkalklösung. Auf Körper von negativer Natur (Säuren) wirkt Chlor viel schwerer ein als auf indifferente Körper oder solche von basischer Natur. Um Säuren zu chloriren, erhitzt man die Substanz mit der Chlormischung im zugeschmolzenen Rohr, oder man nimmt einen Körper zu Hülfe, der als Ueberträger des Chlors dient (Jod, Antimonchlorid, Molybdänchlorid).

H. MÜLLER (J. 1862, 414) fand, dass die Einwirkung des Chlors viel rascher und gleichmässiger erfolgt, wenn der Substanz wenig Jod zugesetzt wird. Das Chlor erzeugt dann zunächst Chlorjod, welches ganz wie Chlor einwirkt:



Der freiwerdende Jodwasserstoff wird aber sofort wieder in Chlorjod übergeführt:



und die chlorirende Wirkung des Chlorjods beginnt aufs neue. Eine kleine Menge Jod kann daher fortwährend als Chlorüberträger dienen. Lässt man das Chlorjod in höherer Temperatur (bis zu 350°) einwirken, so erfolgt eine totale Chlorirung der Substanz, meist unter Abspaltung von Chlorkohlenstoff ( $CCl_4$ ,  $C_2Cl_6$  . . .) (KRAFFT, MERZ, B. 8, 1296; RUOFF, B. 9, 1483; KRAFFT, B. 10, 801).

Ein noch wirksamerer Chlorüberträger als Jod ist das Antimonchlorür  $SbCl_3$ . Es bildet zunächst Antimonchlorid  $SbCl_3$ , und dieses wirkt sehr leicht chlorirend ein (H. MÜLLER, J. 1862, 416).  $C_6H_6 + SbCl_3 = C_6H_5Cl + SbCl_3 + HCl$ . Leitet man weiter Chlor ein, so entsteht wieder  $SbCl_3$ , dieses giebt sofort zwei Atome Chlor ab etc. Eine erschöpfende Chlorirung des Benzols, unter gewöhnlichem Druck, ist mit Jod nicht ausführbar, gelingt aber sehr leicht bei Anwendung von Antimonchlorid (vgl. RUOFF, B. 9, 1486).

Benutzt man Jod als Chlorüberträger, so bilden sich fast stets kleine Mengen jodhaltiger Nebenprodukte, die schwer aus dem gechlorten Körper zu entfernen sind. ARONHEIM (B. 8, 1400; 9, 1788) benutzt daher Molybdänchlorid  $MoCl_5$  als Chlorüberträger. Dasselbe wirkt lebhaft und rasch, bewirkt eine sehr gleichförmige, stufenweise Chlorirung und lässt sich aus dem Reaktionsprodukt leicht entfernen. Das Molybdänpentachlorid kann aber nur benutzt werden zum Chloriren von Körpern der aromatischen Reihe (PAGE, A. 225, 198). Butyrylchlorid z. B. wird sogar von freiem Chlor leichter chlorirt, als in Gegenwart von  $MoCl_5$ . Als wirksame Chlorüberträger haben sich erwiesen:  $TiCl_4$  und  $FeCl_3$  (PAGE), ebenso Tellur, Thallium, Gold, Aluminium, Eisenfeile oder Eisensalze ( $Fe_2O_3$ ,  $FeS$ ,  $FeSO_4$ ,  $FeCO_3$ ), Sb,  $Sb_2O_3$ , Sn,  $SnO_2$ , Zr, Vd, Nb, Ta,  $UCl_4$ , Ga, In (WILLGERODT, J. pr. [2] 34, 264; 35, 391).

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe sind sehr beständig: sie werden, beim Kochen mit Wasser, nur sehr langsam zersetzt und geben mit Silberlösung keinen Niederschlag von Chlorsilber. Weit unbeständiger sind jene Chlorderivate der Fettreihe, welche zugleich Sauerstoff enthalten (gechlorte Säuren, Ketone etc.). Dieselben zersetzen sich beim Kochen mit starken Basen oder Silberoxyd und häufig sogar beim Kochen mit Wasser. Bei allen diesen Zersetzungen tritt das Chlor als Chlormetall (resp. HCl) aus. Hängt das Chloratom an einem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatome, so wird der Körper schon durch kaltes Wasser zersetzt.  $CH_3.COCl + H_2O = HCl + CH_3.CO_2H$ .

Alle brennbaren chlorhaltigen Substanzen färben die Flamme grün.

Alle Chlorderivate der aromatischen Reihe, welche das Chlor im Kern enthalten, zeichnen sich durch große Beständigkeit aus und tauschen nur sehr schwer (etwa durch Schmelzen mit Aetzkali) das Chlor aus. In den Verbindungen der aromatischen Reihe lässt sich der Wasserstoff gegen Cl, Br und J austauschen, nicht nur durch direkte Einwirkung dieser Elemente, sondern auch vermittelt der Diazoderivate. Das Nähere darüber siehe bei den Diazoderivaten der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$ .



Der Eintritt von Chlor in das Molekül eines Körpers aus der aromatischen Reihe erfolgt nach bestimmten Gesetzen:

1. Wirkt das Chlor in höherer Temperatur ein, so geht es in die Seitenkette, — bei niedriger Temperatur, oder in Gegenwart von Jod, tritt es in den Kern ein (BEILSTEIN, GEITNER, A. 139, 332).

2. Der Eintritt des Chlors in den Kern erfolgt bei einem Monoderivat des Benzols, welches die Gruppen  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{NO}_2$  enthält, an der Metastelle, bei allen übrigen Monoderivaten vorzugsweise an der Parastelle und nur in kleinerer Menge an der Orthostelle.

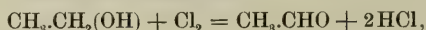
Für die Fettreihe lassen sich nicht so allgemeine Regeln aufstellen. Am häufigsten beobachtet man Folgendes:

1. Beim Chloriren einer Säure geht das Chlor an das dem Carboxyl zunächst gelagerte Kohlenstoffatom:

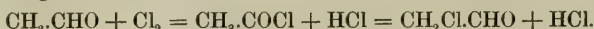


2. Etwas Aehnliches findet man beim Chloriren anderer sauerstoffhaltiger Körper: das Chlor geht vorzugsweise an das mit Sauerstoff verbundene Kohlenstoffatom.

Beim Chloriren von Aether  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  z. B. entsteht Monochloräther:  $\text{CH}_3\text{CHClO.C}_2\text{H}_5$ . Daher wirkt das Chlor auch auf Alkohole nicht chlorierend ein, indem es sich des beim Hydroxyl befindlichen Wasserstoffes bemächtigt:

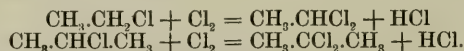


und nun erst erfolgt Substitution:

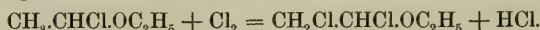


3. Bei der Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  geht das Chlor vorzugsweise an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom. Zwar erhält man beim Chloriren von Propan  $\text{C}_3\text{H}_8$  normales Propylchlorid  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , aber nebenbei entsteht auch sekundäres Propylchlorid  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ . Isobutan  $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$  giebt mit Chlor nur tertiäres Butylchlorid  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ .

4. Tritt ein zweites Chloratom in das Molekül eines Körpers ein, so lagert es sich häufig in die Nähe des ersten Chloratoms:



In anderen Fällen geht aber das zweite Chloratom vom ersten weiter weg:

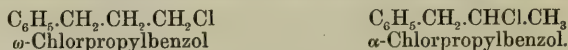


Verschieden von der Wirkungsweise des freien Chlors ist jene des Chlors bei Gegenwart von Jod, d. h. des Chlorjods oder des  $\text{SbCl}_5$ . So geht Isopropylchlorid  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ , beim Behandeln mit Chlor, in Acetonchlorid  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$  über, bei der Einwirkung von Chlorjod entsteht aber Propylenchlorid  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ .

Die isomeren Chlorderivate werden durch die Buchstaben  $\alpha$ ,  $\beta$  etc. unterschieden, indem man hierbei von rechts nach links zählt:



Bei den aromatischen Verbindungen bezeichnet man das letzte Kohlenstoffatom der Seitenkette mit  $\omega$  und fängt von diesem Atome an zu zählen (BAEYER, B. 17, 961).



**5. Brom.** Das Brom verhält sich, organischen Substanzen gegenüber, genau wie Chlor, nur wirkt es schwächer ein, und deshalb ist, zur erfolgreichen Bromirung, bei höherer Temperatur und höherem Druck zu arbeiten. Die zu bromirenden Substanzen werden mit dem Brom in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Um den hierbei entstehenden Druck (durch das Auftreten von  $\text{HBr}$  bedingt) zu vermindern, setzt man dem Gemenge von Substanz und Brom etwas Wasser hinzu. Ein Zusatz von viel Wasser könnte indessen veranlassen, dass das Brom nebenbei auch oxydirend auf die Substanz einwirkt.

Um das Einschmelzen in Röhren zu umgehen, empfiehlt DAMOISEAU (Bl. 27, 114) das Gemenge von Brom und Substanz auf, bis zu 250—400° erhitzte, Thierkohle zu tröpfeln. Häufig ist es von Vortheil, die Substanz (1 Thl.) in (4 Thln.) konz.  $\text{HCl}$  zu lösen und dann Brom einzutröpfeln (WOLFF, A. 264, 233).

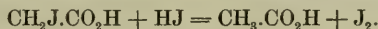
KRAFFT (B. 8, 1044) fand es, für die Darstellung von gebromtem Benzol  $C_6H_5Br$ , zweckmäßig, dem Gemenge von Brom und Benzol Bromsäure (d. h. ein Gemenge von Kaliumbromat und verdünnter Schwefelsäure) zuzusetzen, ähnlich wie man beim Jodiren (s. Jod) verfährt:  $5C_6H_6 + BrHO_3 + 4Br = 5C_6H_5Br + 3H_2O$ . Er rät, etwas mehr Bromat und etwas weniger freies Brom anzuwenden, als theoretisch erforderlich ist. Als „Bromüberträger“ kann auch  $FeBr_3$  (am einfachsten Eisendraht) dienen, oder auch Eisenchlorid, das hierbei  $HCl$  entwickelt und in  $FeBr_3$  übergeht (SCHEUFELN, A. 231, 164).

Das Verhalten der gebromten Derivate entspricht vollkommen jenem der korrespondierenden Chlorderivate, nur haben die Bromderivate einen höheren Siedepunkt, sind also weniger flüchtig und leichter zersetzbar. Sie gehen leichter doppelte Zersetzungen ein, wie die Chlorderivate.

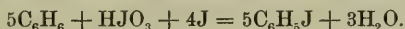
Die Vertretung des Wasserstoffs durch Brom erfolgt, wie jene durch Chlor. In Körpern der aromatischen Reihe wird also, bei höherer Temperatur, der Wasserstoff in der Seitenkette, — bei niedriger Temperatur oder bei Gegenwart von Jod — im Kern vertreten. GUSTAVSON (Z. 9, 213) beobachtete, dass, in Gegenwart von Bromaluminium, das Brom allen Wasserstoff im Kern der Carbiere  $C_nH_{2n-6}$  ersetzt, und zwar schon bei  $0^\circ$ . Aus Benzol entsteht sofort Perbrombenzol  $C_6Br_6$ , aus Toluol Pentabromtoluol  $C_6Br_5CH_3$ , aus Mesitylen Tribrommesitylen  $C_6Br_3(CH_3)_3$ .

Vermittelt Bromaluminium können einige Chlorkohlenstoffe in Bromkohlenstoff umgewandelt werden, so  $CCl_4$  in  $CBr_4$ . Wendet man nicht fertig gebildetes Bromaluminium an, sondern vermischt man die Chlorkohlenstoffe mit Brom und trägt dann Aluminium ein, so entsteht merkwürdiger Weise aus  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_4$  oder  $C_2Cl_6$  immer nur  $C_2Br_6$  (GUSTAVSON, Z. 13, 286).

**6. Jod.** Das Jod verbindet sich direkt mit ungesättigten Substanzen: die Vereinigung erfolgt aber viel träger als bei Brom oder Chlor. Jod wirkt für gewöhnlich nicht substituierend auf organische Körper ein. Es erklärt sich dies aus der Thatsache, dass die Jodderivate, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff, ihr Jod gegen Wasserstoff austauschen (KEKULÉ, A. 131, 221):



Eine Jodirung ist also nur dann möglich, wenn der beim Jodiren freiwerdende Jodwasserstoff sofort gebunden wird. Daher lässt sich Anilin direkt jodiren.  $C_6H_5.NH_2 + J_2 = C_6H_4J.NH_2.HJ$ . Man entfernt den freiwerdenden Jodwasserstoff dadurch, dass man dem Gemenge von Substanz und Jod Jodsäure zusetzt (KEKULÉ, A. 131, 231):



Speziell für Körper der aromatischen Reihe ist es bequemer, statt der Jodsäure, Quecksilberoxyd anzuwenden (HLASIWETZ, WESELSKY, A. 154, 132). Die Reaktion gelingt leicht mit Phenolen und Oxyssäuren  $C_nH_{n-6}O_3$ ; sie bleibt ganz aus bei Körpern der Fettreihe (WESELSKY, A. 174, 99). Zur Ausführung der Jodirung löst man die Substanz in Alkohol von 90 % und setzt abwechselnd Jod und Quecksilberoxyd zu. Die Reaktion erfolgt nicht nach einer einfachen Gleichung wie:  $2C_6H_5O + 4J + HgO = 2C_6H_5JO + HgJ_2 + H_2O$ . Beim Kochen von Alkohol mit Quecksilberoxyd und Jod entsteht Quecksilberjodat, und Letzteres wirkt, im Verein mit Jod, auf die organischen Substanzen jodierend ein (LIPPMANN, B. 7, 1773). Jodbenzol kann auch dargestellt werden durch Erhitzen von Benzol mit Jod, in Gegenwart von Eisenchlorid (LOTH. MEYER, A. 231, 195).

Auf manche Körper wirkt Jod, in Gegenwart von Kali, derart ein, dass Jodoform  $CHJ_3$  abgespalten wird, und man kann sich in gewissen Fällen der Bildung des (unter dem Mikroskop) leicht erkennbaren Jodoforms als einer empfindlichen Reaktion bedienen zum Nachweise von: Alkohol (in Wasser, Aether), Aceton (in Holgeist, Essigsäure), Aldehyd u. s. w. Ein allgemeines Gesetz, welche Körper mit Jod Jodoform liefern, lässt sich noch nicht aufstellen, doch darf als feststehend betrachtet werden, dass alle Körper, welche die Gruppe  $CH_3.CO.C-$  oder  $CH_3.CH(OH).C-$  enthalten, oder welche unter dem Einflusse von Kali und Jod dergleichen Gruppen zu bilden im Stande sind, die Jodoformreaktion geben (LIEBEN, A. Spl. 7, 218).

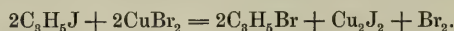
Jodderivate können aus Chlorderivaten dargestellt werden durch Erhitzen derselben mit Jodkalium. Statt des Letzteren kann oft erfolgreicher Jodwasserstoffsäure angewandt werden, doch hat man dabei zu berücksichtigen, dass bei überschüssigem Jodwasserstoff und zu hoher Temperatur beim Erhitzen das eingetretene Jod weiter gegen Wasserstoff ausgewechselt wird (LIEBEN, Z. 1868, 712). Noch leichter als  $HJ$  wirkt (z. B. auf Chlorkohlenstoffe) Jodaluminium. Man stellt dieses dar durch Vermischen von (1 Atom) Aluminium mit (3 Atomen) Jod und der dreifachen Menge  $CS_2$ . Das Gemenge bleibt einige Tage in Kolben stehen, welche man in Wasser von gewöhnlicher Temperatur hält (GUSTAVSON, Z. 13, 288). Statt Jodaluminium wendet man zweckmäßiger Jod-



calcium an (ROMBURGH, *R.* 1, 151), namentlich krystallisiertes (SPINDLER, *A.* 231, 258). Auch Borjodid kann zur Auswechslung von J gegen Cl benutzt werden (MOISSAN, *Bl.* 24 [2] 732).  $3\text{CCl}_4 + 4\text{BJ}_3 = 3\text{CJ}_4 + 4\text{BCl}_3$ .

Das Umgekehrte — Ueberführung einer Jodverbindung in eine Chlorverbindung — gelingt am häufigsten durch Erhitzen mit Sublimat  $\text{HgCl}_2$ , in wässriger oder ätherischer Lösung (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 576) oder in alkoholischer Lösung (OPPENHEIM, *A.* 140, 207). Die Jodide von Basen wandelt man gewöhnlich in Chloride um, durch Schütteln ihrer wässrigen Lösung mit Chlorsilber. Ebenso entstehen Bromide durch Behandeln der Jodide mit Bromsilber.

Die Umwandlung einer Jodverbindung in die entsprechende Bromverbindung gelingt durch Kochen der Jodverbindung mit Alkohol und dem in Alkohol löslichen Kupferbromid (OPPENHEIM, *B.* 3, 442). Quecksilberbromid wirkt nur bei Gegenwart von Aceton auf Jodverbindungen ein, weil es in Aceton löslich, in Alkohol aber unlöslich ist. Die Reaktion mit Kupferbromid erfolgt nach der Gleichung:



Es wird also Brom frei, welches sekundäre Reaktionen bewirken kann.

BRIX (*A.* 225, 146) und besonders KÖHNLEIN (*A.* 225, 171) haben das Verhalten organischer Chloride, Bromide, Jodide (Aethyljodid, Propyljodid, Isobutylchlorid, Chloressigsäureäthylester) gegen verschiedene Chloride, Bromide und Jodide von Metallen untersucht, um zu erforschen, in welcher Weise der Austausch von Cl, Br und J zwischen organischen und unorganischen Verbindungen erfolgt. Aus diesen Versuchen folgt KÖHNLEIN:

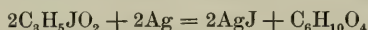
1. Chlor wird vor Brom und Jod bevorzugt und Brom vor Jod von: K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Co — doch können Ba, Sr und Co, unter Umständen, auch eine geringe Umsetzung im entgegengesetzten Sinne geben.

2. Jod wird vor Chlor und Brom bevorzugt, und Brom vor Chlor von: Hg, Pb, Sn, As, Sb, Cu, Ag.

3. Schwankend verhalten sich: Zn, Cd, Tl, Bi, Fe, Ni — gar keine Umsetzung wird erzielt bei P und Ti.

4. Man kann also allgemein sagen: die schwer reducibaren, leichten Metalle (K, Na, Ca, Ba, Sr, Mg) bevorzugen durchweg das Chlor — die leicht reducibaren, schweren Metalle ziehen meistens das Jod vor.

Den Jodderivaten kann zuweilen das Jod direkt entzogen werden, und zwar durch Erhitzen mit fein vertheiltem Silber oder mit Natrium;



Das Jod wirkt unter Umständen oxydirend. Es eignet sich besonders, um denjenigen Schwefelkörpern, welche den Rest HS enthalten, Wasserstoff zu entziehen: aus Thiohydraten entstehen dann Disulfide. Man wendet zu diesem Zweck die (Natrium-)Salze der Thiokörper an.  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa} + 2\text{J} = 2\text{NaJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{S.S.C}_2\text{H}_5$ . Die Reaktion entspricht also vollständig der bekannten Einwirkung von Jod auf Natriumhyposulfit (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 277).

Ähnlich ist die Wirkung von Jod auf alkylirte thiocarbinsäure Salze, wobei das Jod 1 Mol.  $\text{H}_2\text{S}$  abspaltet.  $\text{NH}(\text{CH}_3)_3\text{CS}_2\text{NH}_2(\text{CH}_3)_3 + \text{J}_2 = \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CS} + \text{H}_2\text{S} + \text{J}_2 + \text{NH}_2(\text{CH}_3)_3 = \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CS} + \text{S} + \text{HJ} + \text{NH}_2(\text{CH}_3)_3\text{HJ}$ .

Eine ähnliche Reaktion erfolgt beim Erwärmen der Silbersalze zweibasischer Säuren mit trockenem Jod. Es tritt dann Spaltung in  $\text{AgJ}$ , Anhydrid und Sauerstoff ein; der freiwerdende Sauerstoff bewirkt sofort eine Oxydation des Anhydrids (BIENBAUM, GAIER, *B.* 13, 1271). I.  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$  (fumarsaures Silber)  $+ \text{J}_2 = 2\text{AgJ} + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3 + \text{O}$  und II.  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3 + \text{O} = 3\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

#### IV. Wirkung der Metalle.

1. **Natrium.** Das Natrium wird benutzt, um organischen Verbindungen Haloide oder Sauerstoff zu entziehen, Haloide gegen Wasserstoff auszuwechseln, oder den Substanzen direkt Wasserstoff zuzuführen.

Das metallische Natrium wendet man hauptsächlich an:

1. um Haloïdverbindungen das Haloïd zu entziehen:  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + 2\text{Na} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{NaBr}$ . Die Reaktion gelingt sowohl mit einfachen wie mit gemischten Haloïdverbindungen.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{CH}_3\text{J} + \text{Na} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{NaBr} + \text{NaJ}$ .

2. Zum Nachweise der Hydroxylgruppe. Alle Körper, welche die Gruppe HO enthalten, entwickeln auf Zusatz von Natrium Wasserstoff. In Säuren, welche ausser dem



Carboxyl  $\text{CO.OH}$ , noch ein Hydroxyl enthalten, wird selbst durch Alkalien meist nur der Wasserstoff des Carboxyls gegen Metall ausgewechselt. Ein solches Salz [z. B. Natriumlaktat  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2.\text{Na}$ ] entwickelt aber mit Natrium Wasserstoff [unter Bildung von  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{ONa}).\text{CO}_2.\text{Na}$ ].

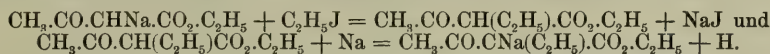
Organische Körper, welche den Schwefelwasserstoffrest  $\text{HS}$  enthalten, entwickeln mit Natrium ebenfalls Wasserstoff.

3. Säurenitrile werden durch Erhitzen mit Natrium polymerisirt.

4. Sehr eigenthümlich ist die Einwirkung von metallischem Natrium auf die Ester der Fettsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ . Es wird dadurch ein Säureradikal in das Molekül des Esters eingeschoben (s. S. 58).

Auffallend ist das Verhalten der Oxalsäureester gegen Natrium und Natriumalkoholat. Dieselben werden dadurch in  $\text{CO}$  und Kohlensäureester gespalten.  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{CO} + \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Organische Verbindungen, welche, wie Malonsäure  $\text{OH.CO.CH}_2.\text{CO.OH}$ , Acetylessigäther, die Gruppe  $\text{CO.CH}_2.\text{CO}$  enthalten, entwickeln mit Natrium Wasserstoff und bilden Natriumsalze, welche auch durch Zusatz von Natriumalkoholat zu der betreffenden Verbindung erhalten werden.  $\text{CH}_3.\text{CO.CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Na} = \text{CH}_3.\text{CO.CHNa.CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$ .  
 $-\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CH}_2.\text{CO.C}_6\text{H}_5 + \text{Na} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CHNa.CO.C}_6\text{H}_5 + \text{H}$ . Das Natrium kann durch Behandeln mit Alkyljodiden u. s. w. gegen Alkyle ausgetauscht werden, und in der entstehenden Verbindung kann der Wasserstoff wieder durch Natrium verdrängt werden.

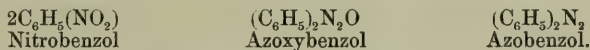


Es sind also beide Wasserstoffatome in der Gruppe  $\text{CO.CH}_2.\text{CO}$  durch Natrium (und Alkyle) vertreten worden; es gelingt aber nur je ein Atom Natrium auf einmal einzuführen.

Genau das gleiche Verhalten zeigen primäre ( $\text{R.CH}_2.\text{NO}_2$ ) oder sekundäre ( $\text{R}_2.\text{CH.NO}_2$ ) Nitroderivate. Auch hier wird, durch die Nähe der Nitrogruppe, der Wasserstoff gegen Metalle ausgewechselt, aber auch hier immer nur jedesmal ein Atom Wasserstoff  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.Na} = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{NO}_2)\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ;  $-\text{CH}_3.\text{CH}(\text{NO}_2)\text{Na} + \text{Br}_2 = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{NO}_2)\text{Br} + \text{NaBr}$ ;  $-\text{CH}_3.\text{CH}(\text{NO}_2)\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.Na} = \text{CH}_3.\text{C}(\text{NO}_2)\text{BrNa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

In den meisten Fällen ist es gerathener, statt Natrium, Natriumamalgam (100 Thle. Quecksilber, 4–5 Thle. Natrium) anzuwenden. Zu seiner Bereitung erwärmt man in einem eisernen Tiegel Quecksilber und trägt das Natrium in kleinen Stücken ein. Nach jedem Zusatz von Natrium wird gut umgerührt und die Masse aus dem Tiegel genommen, so lange sie noch warm ist.

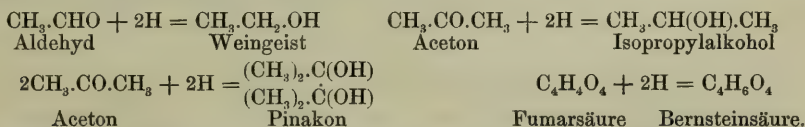
Das Natriumamalgam entzieht den Nitroverbindungen der aromatischen Reihe direkt Sauerstoff und bildet Azoxy- und Azoderivate:



Ganz besonders häufig wird Natriumamalgam, in Gegenwart von Wasser (oder von wässerigem Alkohol), angewendet, um mit Wasserstoff in statu nascendi zu operiren. Der aus Natriumamalgam und Wasser entwickelte Wasserstoff bewirkt:

1. Direkte Anlagerung von Wasserstoff an Aldehyde  $\text{R.CO.H}$ , Ketone  $\text{R.CO.R}_1$ , und viele ungesättigte Säuren.

Die Aldehyde gehen in primäre, die Ketone in sekundäre Alkohole über: daneben entstehen oft tertiäre Glykole (Pinakone):

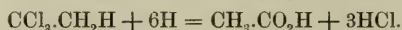


Die ungesättigten Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  nehmen zwar Brom leicht auf, nicht immer aber Wasserstoff. Crotonsäure  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$  und  $\beta$ -Crotonsäure  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  verbinden sich z. B. nicht mit Wasserstoff, wohl aber die isomere Metakrylsäure  $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{C}(\text{CO}_2\text{H})=\text{CH}_2$ . Auch die meisten Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$  nehmen, beim Behandeln mit Natriumamalgam, bloß zwei, statt vier, Atome Wasserstoff auf.

Durch Natrium, in Gegenwart von absol. Alkohol, kann Wasserstoff an aromatische Kohlenwasserstoffe, Nitrile und Basen angelagert werden (WYSCHEGRADSKY, B. 13. 2401;

LADENBURG, *B.* 17, 156, 388). So entsteht aus Pyridin  $C_5H_5N$ : Piperidin  $C_5H_{11}N$ . Nitrile der Fettreihe (LADENBURG, *B.* 19, 783) und jene der aromatischen Reihe (BAMBERGER, *B.* 20, 170) nehmen, beim Behandeln mit Alkohol und Natrium, zunächst 4 Atome Wasserstoff auf.  $CH_3.CN + H_4 = CH_3.CH_2.NH_2$ . Bei den aromatischen Nitrilen ist dann aber noch eine weitere Hydrogenisation des Alkyls möglich.  $C_{10}H_7.CN + H_8 = C_{10}H_{11}.CH_2.NH_2$ . Ebenso können aromatische Kohlenwasserstoffe hydrogenisirt werden, doch ist es in diesem Falle häufig besser, die siedende Lösung des Körpers in Isoamylalkohol (Fuselöl) auf das Natrium (das  $1\frac{1}{2}$ –2fache der theoretischen Menge und 10 Thle. Fuselöl auf 1 Thl. Natrium) zu gießen und das Gemisch zu kochen, bis alles Natrium gelöst ist (BAMBERGER, *B.* 20, 2916). Es gelingt aber trotzdem nicht, das Maximum an Wasserstoff an den Kohlenwasserstoff anzulagern, was nur mit HJ möglich ist (BAMBERGER, LODTER, *B.* 20, 3074). So nehmen, durch Natrium und Fuselöl, Naphtalin und Anthracen nur 2 Atome Wasserstoff auf; Diphenyl, Phenanthren, Acenaphten und Reten vier Atome.

## 2. Austausch von Chlor, Brom oder Jod gegen Wasserstoff.



Die Haloide in einem Substitutionsprodukte lassen sich zwar zuweilen auch durch Behandeln mit Zink und Salzsäure oder durch elektrolytisch entwickelten Wasserstoff gegen Wasserstoff auswechseln, die Reaktion erfolgt aber selten so glatt und bequem wie mit Natriumamalgam. Dasselbe gilt von der Einwirkung des Jodwasserstoffes in hoher Temperatur (S. 78).

**2. Zink.** Die Wirkungsweise des Zinkes ist vielfach eine dem Natrium analoge. Es entzieht den Haloïdadditionsprodukten direkt das Haloïd (ZININ, *Z.* 1871, 284; vgl. SABANEJEW, *B.* 9, 1810):  $C_{14}H_{12}.Br_2 + Zn = C_{14}H_{12} + ZnBr_2$ . Die Abtrennung des Haloïds scheint nur dann leicht zu erfolgen, wenn die Haloïde benachbart gelagert sind. Gewöhnliches Propylenbromid  $CH_3.CHBr.CH_2Br$  giebt an Zink leicht sein Brom ab, während normales Propylenbromid  $CH_3.Br.CH_2.CH_2.Br$  von Zink nicht angegriffen wird. Die Einwirkung des Zink auf die Additionsprodukte wird sehr erleichtert, wenn man in alkoholischer Lösung operirt und statt Zink, Zinkkupfer anwendet (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 27, 406). (Darstellung des Zinkkupfers: siehe Methan).

Ein Gemenge von Zink (Zinkstaub) und Natronlauge wirkt zuweilen sauerstoffentziehend oder wasserstoffanlagernd, wie Natriumamalgam.

Ein Gemenge von Zink und Salz- oder Schwefelsäure bewirkt Wasserstoffadditionen und vermag auch zuweilen, in Substitutionsprodukten, die Haloïde gegen Wasserstoff auszutauschen.

In allen angeführten Fällen ist das Zink um so wirksamer, je feiner vertheilt es ist. Zinkfeile reagieren daher viel schneller als granulirtcs Zink, und Zinkstaub wieder lebhafter als Zinkfeile.

Der Zinkstaub (Gemenge von Zink mit 10–20 % Zinkoxyd) wirkt auf Phenole und Chinone bei Rothgluth sauerstoffentziehend (S. 51).

Die Reduktion mit Zinkstaub wird so ausgeführt, dass man die möglichst reine (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* 162, 327) Substanz mit 30–50 Thln. Zinkstaub mischt, das Gemenge in eine an einem Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre bringt und noch Zinkstaub (einige Zoll weit) darauf giebt. Man erzeugt durch Aufklopfen der Röhre eine nicht zu enge Rinne, erhitzt erst den reinen Zinkstaub zum schwachen Rothglühen und dann nach und nach das Gemisch (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 297).

Den Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$  (s. d.) entzieht Zinkstaub bloß Wasser, unter Bildung von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$ . Vielen Sulfiden entzieht der Zinkstaub, in der Hitze, direkt Schwefel. So entsteht aus Senföl Allylsulfid.  $C_6H_5.SCN + Zn = C_6H_5.CN + ZnS$ . Der Zinkstaub kann, in Verbindung mit Kalilauge oder Säuren, vorthcilhaf't zu Reduktionen benutzt werden: so namentlich mit Essigsäure. Gewisse Reduktionen gelangen nur in saurer Lösung. Wirkt das Gemenge von Zinn oder Zink und Salzsäure zu heftig ein, oder kann die Mineralsäure sekundäre Reaktionen veranlassen, so empfiehlt es sich, Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäure zu benutzen (Darstellung der Hydrazine  $R_2.N.NH_2$  aus Nitrosoderivaten).

Zinkstaub führt die Chloride der Sulfonsäuren (in alkoholischer Lösung) in sulfinaures Salz über.  $2C_6H_5.SO_2Cl + 2Zn = (C_6H_5.SO_2)_2Zn + ZnCl_2$ .

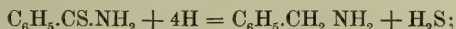
Unter Vermittelung von Zinkstaub können Synthesen von Kohlenwasserstoffen ausgeführt werden. Beim Behandeln eines Gemenges von Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub entsteht Diphenylmethan.  $C_6H_5.CH_2Cl + C_6H_6 = HCl + CH_2(C_6H_5)_2$ .

Zink und Schwefelsäure (oder Salzsäure). Obgleich das Gemenge von Zink und Salzsäure so gut Wasserstoff entwickelt, wie Natriumamalgam in Gegenwart von Wasser, ist die Wirkungsweise beider Rengenzien doch häufig eine verschiedene. In



Substitutionsprodukten (gechlorten Säuren etc.) kann das Haloïd meist viel leichter durch Natriumamalgam gegen Wasserstoff ausgewechselt werden, als durch Zink und Salzsäure. Umgekehrt nehmen Säurenitrile  $R.CN$ , bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure, vier Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholbasen über:  $CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$ , eine Reaktion, die mit Natriumamalgam nicht gelingt. Die Verschiedenheit des Verhaltens erklärt sich daraus, dass einmal (mit Natrium) die Reaktion in alkalischer, das andere Mal (Zink und Salzsäure) in saurer Lösung vor sich geht. Da nun aus dem Säurenitril ein basischer Körper entsteht, so erfolgt die Wasserstoffaddition eben leicht in saurer Lösung, weil die entstehende Base sich mit der Säure verbinden kann, aber nicht mit dem Natron. Wo es sich aber um Herausnahme eines Haloïds handelt, ist das Metall Natrium wirksamer als das saure Gemisch von Zink und Salzsäure.

Das Gemenge von Zink und Schwefelsäure: 1. ersetzt in Thioamiden —  $CS.NH_2$  — den Schwefel durch Wasserstoff:



2. reducirt die Oxyde der Sulfide  $R_2SO$  zu Sulfiden:



3. reducirt Sulfinsäuren  $R.SO_2H$  und die Chloride der Sulfonsäuren  $R.SO_2Cl$  zu Sulfhydraten:

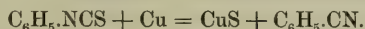


$\alpha$ -Dibrompropionsäure  $CH_3.CBr_2.CO_2H$  wird von Zink und Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt; aus  $\alpha$ - $\beta$ -Dibrompropionsäure  $CH_2Br.CHBr.CO_2H$  entsteht aber Akrylsäure  $CH_2:CH.CO_2H$ . Daraus scheint zu folgen, dass das Gemisch von Zink und Schwefelsäure nur dann substituierend einwirkt, wenn die beiden Haloïde mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind (TOLLENS, A. 171, 325). Hiermit stimmt das Verhalten der Dichlor- und Dibromderivate gegen Jodkalium überein (S. 50).

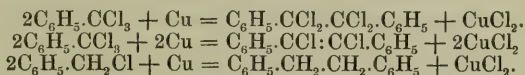
**3. Eisen.** Ein Gemisch von Eisenfeile und Essigsäure dient zur Reduktion von Nitrokörpern (s. diese), sowie zum Anlagern von Wasserstoff. Eisen als Ueberträger von Chlor und Brom s. S. 65 u. 67.

**4. Zinn.** Ein Gemenge von Zinn und Salzsäure braucht man zur Reduktion von Nitroverbindungen (s. d.), sowie zum Anlagern von Wasserstoff.

**5. Kupfer.** Entzieht, in hoher Temperatur, einigen Schwefelverbindungen den Schwefel. Auf diese Weise kann z. B. Phenylsenföhl in Benzonitril umgewandelt werden:



Manchen Chlorderivaten wird, durch Erhitzen mit Kupferpulver, Chlor entzogen:



Diazosalze werden von Kupferpulver unter Stickstoffentwicklung zerlegt.  $C_6H_5.N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2$ . Ein dazu geeignetes Präparat erhält man durch Eintragen von (nicht überschüssigem) Zinkstaub in eine kalt gesättigte, wässrige Kupfervitriollösung. Man wäscht das ausgefällte Kupfer mit Wasser und dann mit salzsäurehaltigem Wasser. Es wird in feuchtem Zustande, gut verstöpselt, aufbewahrt.

**6. Silber.** Entzieht, in hoher Temperatur, einigen Jodverbindungen das Jod: Bildung von Adipinsäure  $C_6H_{10}O_4$  aus Jodpropionsäure s. S. 50 u. 68.

## V. Wirkung der Oxyde und Basen.

**1. Wasser.** Das Wasser verbindet sich mit organischen Verbindungen direkt, oder — und das ist am häufigsten der Fall — es bewirkt Spaltungen.

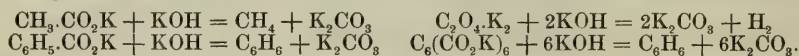
Addition von Wasser an organische Verbindungen s. S. 53. Durch Wasser werden zerlegt: zusammengesetzte Aether (Glykoside) und Haloïdverbindungen. Die zusammengesetzten Aether zerfallen mehr oder weniger leicht, beim Kochen mit Wasser, in Alkohol und Säuren.  $C_2H_5O_2.CH_3 + H_2O = C_2H_5O.OH + CH_3.OH$ . Die Spaltung wird durch Erhitzen unter Druck wesentlich beschleunigt. In der Praxis zieht man es aber doch meistens vor, nicht reines Wasser anzuwenden, sondern Alkalien, durch welche — auch unter gewöhnlichem Druck — rasch Zerlegung (Verseifung) erfolgt.



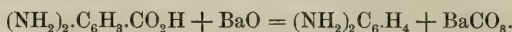
Die Haloïdverbindungen tauschen, bei anhaltendem Kochen mit viel Wasser, das Haloïd gegen Hydroxyl aus (s. S. 50 u. 65).  $\text{CH}_2\text{Cl.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H} + \text{HCl}$ .

**2. Wasserstoffsuperoxyd.** Wirkt auf Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  langsam ein und erzeugt Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ , resp. Naphtol  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}$ ; Anthracen  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$  wird davon zu Anthrachinon  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$  oxydirt. Anilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$  und p-Toluidin  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$  werden von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Azobenzol  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2$ , resp. Azotoluol  $(\text{C}_7\text{H}_7\text{N})_2$  übergeführt. Alkohole werden von  $\text{H}_2\text{O}_2$  noch langsamer angegriffen, als von Ozon (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 332). Säurenitrile werden durch kalihaltiges Wasserstoffsuperoxyd, schon in der Kälte, glatt in Amide übergeführt (RADZISZEWSKI, *B.* 18, 355).  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CN} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.NH}_2 + \text{O}$ .

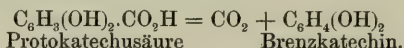
**3. Kali, Natron.** Die Alkalien verbinden sich, direkt und unter Wasseraustritt, mit Säuren, Alkoholen und Phenolen. Von den gebildeten Salzen sind jene der Säuren die beständigsten. Beim Glühen mit überschüssigem Alkali (oder praktischer mit Natronkalk, dargestellt aus 1 Thl. Natron und 3 Thln.  $\text{CaO}$ ) verlieren die Säuren Kohlensäure.



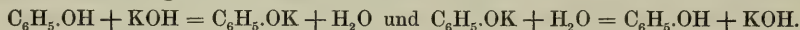
In manchen Fällen (z. B. bei Diamidosäuren) eignet sich übrigens Baryumoxyd besser zum Entziehen von  $\text{CO}_2$ .



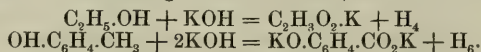
Den aromatischen Säuren (ein- und mehratomigen) wird, beim Schmelzen mit Aetznatron, glatt  $\text{CO}_2$  entzogen (BARTH, *B.* 12, 1255).



Feste Alkalien verbinden sich mit Alkoholen und noch leichter mit Phenolen zu Salzen, die aber durch viel Wasser zerlegt werden und daher unter Anwendung von verdünnter Alkalilauge nicht erhalten werden können:



In hoher Temperatur wirken Alkalien oxydirend auf primäre Alkohole und Phenole ein und erzeugen, unter Entwicklung von Wasserstoff, Säuren:



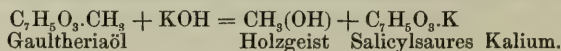
Bei Anwendung von Natronkalk werden namentlich primäre Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  (besonders die kohlenstoffreicheren) sehr glatt oxydirt.

Bei sehr starkem Erhitzen mit Kali werden übrigens auch Phenole oxydirt, welche sonst von gewöhnlichen Oxydationsmitteln nicht angegriffen werden. So entsteht z. B. aus Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ , beim Schmelzen mit Kali, Diphenol  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ; aus Resorcin — Di-resorcin (s. S. 61).

Aldehyde erleiden, unter der Einwirkung von Kalilauge, mehr oder minder weitgehende Kondensationen.

Wässrige Kalilauge oder Natronlauge spalten Säureamide, Aminsäuren und Säurenitrile in Ammoniak und Säure. Bei Anwendung von Nitrilen bleibt die Reaktion zuweilen, zum Theil, bei der Bildung von Säureamiden stehen. Meistens gelingt die völlige Spaltung von Säurenitrilen leichter mit Salzsäure als mit Alkalien.

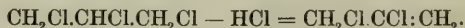
Ester werden von Alkalien „verseift“, d. h. in Alkohole und Säure gespalten. Sind die Ester in Wasser unlöslich, so nimmt man besser alkoholische Kalilauge:



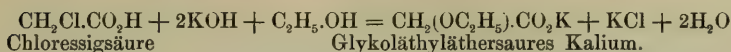
Haloïdderivate der Fettreihe reagiren mit wässriger Kalilauge derart, dass entweder das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird:



oder dass das Chlor als Salzsäure austritt. Im letzteren Falle entstehen ungesättigte Verbindungen:



Auf Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe wirkt wässrige Kalilauge meistens schwer ein. Man benutzt entweder festes, gepulvertes Aetzkali oder alkoholische Kalilauge. Mit letzterer kann aber, außer den beiden angeführten Reaktionen, noch eine dritte eintreten, nämlich Austausch von Chlor gegen Aethoxyl  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ :



Je stärker der Alkohol in der alkoholischen Kalilauge oder Natronlauge ist, um so leichter wird Chlor gegen  $\text{OC}_2\text{H}_5$  ausgewechselt, am leichtesten also mit Natriumalkoholat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.Na}$ .

Auf Haloidderivate der aromatischen Reihe wirkt wässrige oder alkoholische Kalilauge, wenn das Haloid in der Seitenkette ist. Befindet sich das Haloid im Kern, so tritt es mit der Kalilauge nur dann in Wechselwirkung, wenn es neben einer Nitrogruppe befindlich ist. Durch Schmelzen mit festem Aetzkali kann man übrigens fast immer das Chlor aus dem Kerne herausnehmen und gegen OH auswechseln.

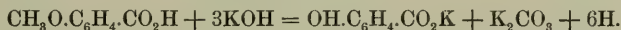
Um — besonders in der aromatischen Reihe — Haloide und den Schwefelsäurerest  $\text{HSO}_3$  gegen  $\text{OH}$  auszuwechseln, schmilzt man die betreffenden Substanzen mit Aetzkali:



Dabei finden aber vielfach Umlagerungen statt, d. h. das Hydroxyl tritt nicht immer an die Stelle, welche das Halöid oder der Rest  $\text{HSO}_3$  inne hatte. Man beobachtet dies namentlich beim Schmelzen mit Kali; weniger häufig mit Natron. So entsteht beim Schmelzen von p-Bromphenol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{OH})$  mit Aetzkali nicht p-Oxyphenol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ , sondern m-Oxyphenol.

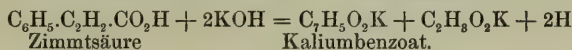
Wie verschieden Kali und Natron zuweilen einwirken, beweist Folgendes. Beim Schmelzen von Phenol  $C_6H_6O$  mit Natron entstehen Brenzkatechin  $C_8H_6O_3$ , Resorcin  $C_6H_4O_2$  und Phloroglucin  $C_6H_2O_3$ ; beim Schmelzen mit Kali werden aber gebildet Diphenol  $C_{12}H_{10}O_2$ , Salicylsäure  $C_7H_4O_3$  und m-Oxybenzoesäure  $C_7H_4O_3$ . Beim Ueberleiten von  $CO_2$  über ein erhitztes Gemenge von Phenol und Natron entsteht Salicylsäure, während aus  $CO_2$ , Phenol und Kali p-Oxybenzoesäure entsteht. Die Reaktion beruht, in diesem Falle, übrigens darauf, dass p-oxybenzoesaures Kalium, in der Hitze, sich zum Theil in Salicylsäuresalz umsetzt, zum Theil in  $CO_2$  und Phenol zerfällt.

Aromatische Aethersäuren  $\text{RO.R}_1\text{.CO}_2\text{H}$  verlieren, beim Schmelzen mit Aetzkali, das Alkoholradikal (R.); es entsteht die entsprechende Oxysäure:

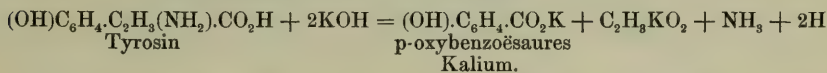
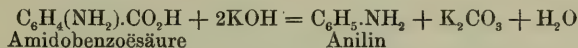


Sauerstoffreiche Säuren werden, beim Schmelzen mit Kali, gespalten. So zerfallen Wein-, Aepfel- und Citronensäure, in der Kalischmelze, in Essigsäure und Oxalsäure.

Ungesättigte Säuren zerfallen, beim Schmelzen mit Kali, in zwei Säuren mit geringerem Kohlenstoffgehalt:



Amidosäuren werden beim Schmelzen mit Kali, unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$ , zerlegt. In der aromatischen Reihe findet dabei keine Umlagerung des Stickstoffes statt. Befindet sich derselbe in der Seitenkette, so resultirt in der Kalischmelze kein aromatischer Stickstoffkörper:



Harze zerfallen, beim Schmelzen mit Kali, in einfachere Produkte [wie Phloroglucin  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ , Protokatechusäure  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ ....].

Alkoholische Kalilauge entzieht den Nitrokörpern Sauerstoff; sie wirkt in diesem Falle ähnlich wie Natriumamalgam. Die Reaktion erfolgt dadurch, dass sich der Alkohol auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe oxydiert (vgl. S. 81).

Ein Gemisch von Natronlauge (oder Kalilauge) und Chloroform dient zur Darstellung von Aldehyden aus Phenolen (s. S. 56). Ebenso entstehen aus Chlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$ , Natronlauge und Phenolen Säuren (s. S. 56).

Kallilauge vermag, unter Umständen, wasserentziehend zu wirken, wie bei den Kondensationen aus Aldehyden und Ketonen. S. 59.

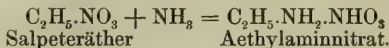
Bemerkenswerth ist die umlagernde Wirkung der Kalilauge auf Milchzucker. Bei längerem Erwärmen dieses Körpers mit wässriger Kalilauge (von 5 %) auf 40° entsteht Milchsäure:  $C_{12}H_{22}O_{11} + 4KOH = 4C_3H_5O_3.K + 3H_2O$ .

Natronlauge und Eisenvitriol s. Eisenoxydul.

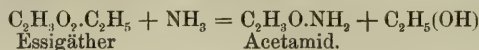
Natronlauge und Zinkstaub s. Zink.

Natronlauge und Blutlaugensalz s. rothes Blutlaugensalz.

**4. Ammoniak.** Dient zur Darstellung von Alkoholbasen (Aminen) und Säureamiden. Die Alkoholbasen entstehen beim Erhitzen der Ester der anorganischen Säuren mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr:



Säureamide entstehen bei der Wechselwirkung von Säurechloriden, Säureimiden oder von Estern organischer Säuren mit Ammoniak:

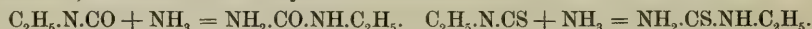


Die Reaktion zwischen  $\text{NH}_3$  und Säurechloriden erfolgt unverhältnissmässig rascher und glatter als jene zwischen  $\text{NH}_3$  und den Estern.

Die Auswechslung von Cl gegen  $\text{NH}_2$  gelingt auch bei den substituirten Säuren der Fettreihe:  $\text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{H} + 2\text{NH}_3 = \text{CH}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Es ist hierbei gerathen, alkoholisches Ammoniak und — um den Einfluss der Carboxylgruppe zu paralysiren — Ester statt der freien Säure anzuwenden:



Ammoniak verbindet sich direkt mit Alkylcarbimiden (Isocyan säureestern) zu alkylirten Harnstoffen, mit Senfölen zu alkylirten Thioharnstoffen.



Aldehyde verbinden sich direkt mit Ammoniak, meist unter Wasseraustritt, zu indifferenten Verbindungen, die, beim Erwärmen mit Säuren, wieder in ihre Bestandtheile ( $\text{NH}_3$  und Aldehyd) zerfallen. — Auch Chinone verbinden sich mit Ammoniak und ebenso Aceton  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ .

**5. Hydroxylamin** wirkt auf Aldehyde und Ketone derart ein, dass die Gruppe CO in C:N(OH) umgewandelt wird.  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{NH}_2\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{N}(\text{HO}) + \text{H}_2\text{O}$ . Brenztraubensäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  liefert mit  $\text{NH}_2\text{OH}$  Isonitrosopropionsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NO})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Da Hydroxylamin auf Aethylenoxyd und Glykol nicht einwirkt, so scheint es, dass nur dann Reaktion erfolgt, wenn der Sauerstoff der organischen Verbindungen mit zwei Affinitäten an ein Kohlenstoffatom gebunden ist (JANNY, B. 15, 2783; V. MEYER, B. 16, 167). Auf Phenol, Resorcin, organische Säuren und Harnstoff ist Hydroxylamin ohne Wirkung (JANNY); ebenso auf Laktone und ungesättigte Säuren (LACH, B. 16, 1781). Thioaldehyde verhalten sich gegen  $\text{NH}_2\text{OH}$  wie Aldehyde.  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHS} + \text{NH}_2(\text{OH}) = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{N}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{S}$ . Hydroxylamin verbindet sich direkt mit Nitrilen zu Amidoximen; z. B. mit Benzonnitril zu  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{N}(\text{OH})$  — mit Mandelsäurenitril zu  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{N}(\text{OH})$ . Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinone entstehen Nitrosophenole.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})(\text{OH}) + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

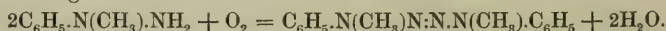
**6. Kalk.** Ein Gemisch aus 1 Thl. Natron und 3 Thln. Kalk, der sogen. Natronkalk, dient dazu, um den Säuren  $\text{CO}_2$  zu entziehen (vgl. S. 72).

Der Kalk wirkt, dem Kali analog, auf einige Zuckerarten umlagernd ein. Kocht man Glykose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  oder Lävulose mit Kalkmilch, so entsteht die isomere Saccharinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Milchsäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$  geht, beim Stehen mit Kalkmilch, in Metasaccharinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  über.

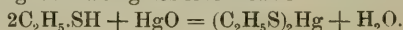
Der Kalk CaO vermag auch wasserentziehend zu wirken. Beim Stehen von Aceton  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  mit CaO werden Phoron  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  und Mesityloxyd  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  gebildet.

**7. Baryt.** Das Baryumoxyd BaO ist in vielen Fällen geeigneter als Natronkalk, um Säuren unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  zu zerlegen (S. 72).

**8. Quecksilberoxyd.** Das Quecksilberoxyd wirkt auf manche organische Verbindungen gelinde oxydirend ein. Es oxydirt z. B. Isoacetonnitril  $\text{CH}_3\cdot\text{NC}$  zu Methylcarbimid  $\text{CH}_3\cdot\text{NCO}$ , das Kakodyl  $(\text{CH}_3)_3\text{As}$  zu Kakodylsäure  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}\cdot\text{OH}$ . Sekundäre Hydrazine werden in Tetrazone übergeführt:



Mit Sulfhydraten, d. h. Verbindungen, welche den Rest SH enthalten, verbindet sich HgO direkt, unter Bildung von wenig löslichen Salzen:





Wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich Thioalkohole mit  $\text{HgO}$  verbinden, führen jene Körper sogar den Namen Mercaptane.

Quecksilberoxyd entzieht häufig Schwefelverbindungen Schwefelwasserstoff. So entsteht z. B. aus Thioharnstoff und Quecksilberoxyd Cyanamid.  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{HgO} = \text{CN.NH}_2 + \text{HgS} + \text{H}_2\text{O}$ .

Quecksilberoxyd wird ferner benutzt beim Jodiren, zur Bindung des freiwerdenden Jodwasserstoffes (S. 67).

**9. Bleioxyde.** Das Bleisuperoxyd wirkt dem Braunstein ähnlich. In höherer Temperatur und trocken angewandt, bewirkt es Verbrennungen (Abspaltung von Kohlenstoff). Bleioxyd entzieht in höherer Temperatur den (aromatischen) Kohlenwasserstoffen Wasserstoff. So entsteht beim Ueberleiten von Benzyltoluol  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$  über glühendes Bleioxyd Anthracen  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ; aus Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  entsteht Diphenyl  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ , — aus Toluol  $\text{C}_7\text{H}_8$ : Stilben  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}$  etc. (BEHR, VAN DORP, B. 6, 753). Aus Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  entsteht Diphenylenoxyd  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$ .

Eine ähnliche Wasserstoffentziehung bewirkte SMITH (B. 9, 467; 12, 720) dadurch, dass er den Kohlenwasserstoff dampfförmig mit Zinnchlorid  $\text{SnCl}_4$  oder Antimonchlorür  $\text{SbCl}_3$  durch ein glühendes Rohr leitete. Aus Naphthalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  entstand auf diese Weise Dinaphtyl  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ . Gegen Schwefelverbindungen verhält sich das Bleioxyd meist wie Quecksilberoxyd (s. d.).

**10. Eisenoxydul.** Dient als Reduktionsmittel. Meist benutzt man ein Gemenge von Eisenvitriol und Natronlauge oder besser von Eisenvitriol und Ammoniak. Durch ein solches Gemenge wird z. B. Azobenzoësäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$  in Hydrazobenzoësäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$  umgewandelt. Das Gemenge ist wesentlich da von Bedeutung, wo saure Reduktionsmittel ( $\text{Sn} + \text{HCl}$ ) nicht anwendbar sind, oder wo kräftige Reduktionsmittel eine weitere Reduktion bewirken würden. So kann man z. B. Nitrozimmtsäure nur durch Eisenvitriol und Ammoniak glatt in Amidozimmtsäure umwandeln. Durch Eisenoxydul wird Indigblau zu Indigweiß reducirt (Indigküpe).

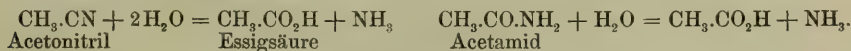
**11. Braunstein  $\text{MnO}_2$ .** Der Braunstein wirkt nur bei Glühhitze auf organische Substanzen ein und bewirkt dann leicht totale Verbrennung. Mit verdünnter Schwefelsäure gemengt, dient er zur Oxydation der primären Alkohole, d. h. also zur Darstellung von Aldehyden und Säuren. — In der aromatischen Reihe gehen die p-Derivate des Benzols, beim Kochen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, in Chinone über.

**12. Kupferoxyd.** Man verwendet eine alkalische Kupferoxydlösung als gelindes Oxydationsmittel, und zwar bereitet man dieselbe durch Vermischen von Kupfervitriol mit Weinsäure und Natronlauge (FEHLING'sche Lösung). Aus alkalischer Kupferlösung scheiden manche Zuckerarten, z. B. Glykose, beim Erwärmen, Kupferoxydul aus (quantitative Bestimmungen von Zucker). Primäre Hydrazine reduciren ebenfalls, sogar in der Kälte, FEHLING'sche Lösung.

**13. Silberoxyd.** Aldehyde reduciren ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Auf Sulfide wirkt Silberoxyd schwefelentziehend. So entsteht aus Thioharnstoff und ammoniakalischer Silberlösung Harnstoff.  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ag}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{Ag}_2\text{S}$ . In Gegenwart von Wasser bewirkt Silberoxyd Austausch von Haloïden gegen Hydroxyl.  $\text{CH}_3\text{Cl.CO}_2\text{H} + \text{Ag}_2\text{O} = \text{OH.CH}_3\text{CO}_2\text{Ag} + \text{AgCl}$ . Die Reaktion ist insofern von Vortheil, als hierbei die gebildete Haloïdwasserstoffsäure sofort aus der Lösung fortgeschafft wird. Körper, welche die Gruppe  $\text{CH:C—}$  enthalten, geben mit ammoniakalischer Silberlösung (und auch mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung) Niederschläge von Verbindungen  $\text{CAg:C—}$ , die in der Hitze explodiren.

## VI. Wirkung der Säuren und Säureanhydride.

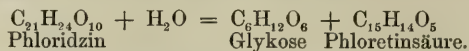
Gewisse Reaktionen können durch beliebige, kräftige Mineralsäuren ausgeführt werden. Für gewöhnlich schwankt die Wahl zwischen Salzsäure und Schwefelsäure. So zerfallen z. B. Säureamide, Säureimide, Säurenitrile und Aminsäuren, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, in  $\text{NH}_3$  und eine organische Säure.



Substituirte Säureamide, die von schwachen Basen deriviren [z. B. Dinitroacetanilid  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O.NH.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ ], werden beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur langsam zersetzt. Weit rascher erfolgt die Spaltung in Säure und Base, wenn man das Amid

mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt und dann zur Lösung Wasser hinzugefügt.

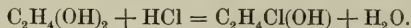
Die meisten Glykoside zerfallen, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, unter Abscheidung von Glykose:



Das Merkwürdige an der Zerlegung der Glykoside ist, dass die Schwefelsäure mit keinem der Spaltungsprodukte in Verbindung tritt. In gewissen Fällen erfolgt übrigens die Spaltung mit Salzsäure leichter als mit Schwefelsäure.

**1. Chlorwasserstoff.** Die Salzsäure lagert sich, meist aber sehr schwer, an ungesättigte Verbindungen an.

Die Salzsäure verbindet sich mit Alkoholen unter Wasseraustritt, doch pflegt, selbst bei Ueberschuss an Säure, bei mehratomigen Alkoholen zunächst nur 1 Mol. der Säure einzuwirken. Aus Alkohol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  und  $\text{HCl}$  entsteht Aethylchlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Glykol  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  liefert mit  $\text{HCl}$  zunächst nur den einfach-salzsäuren Ester (Monochlorhydrin):

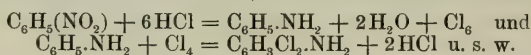


Glycerin  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$  liefert, selbst mit überschüssiger Salzsäure, nur ein Dichlorhydrin.  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 2\text{HCl} = \text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$ . Die Salzsäure verbindet sich mit einigen Aldehyden unter Wasseraustritt.  $2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{HCl} = (\text{CH}_3\text{CHCl})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

Leitet man Salzsäuregas in ein Gemenge einer Säure und eines Alkohols, so entsteht sehr bald ein zusammengesetzter Aether (s. d.).

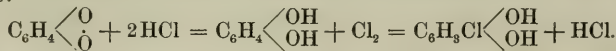
Salzsäure bewirkt Kondensationen. In Gegenwart von wenig concentrirter Salzsäure polymerisirt sich z. B. Acetaldehyd zu Oxybutyraldehyd.  $2\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ . Kleine Mengen gasförmiger Salzsäure wandeln aber den Aldehyd in Metaldehyd  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$  um. Die Salzsäure, namentlich die concentrirte, wirkt bei Kondensationen meist wasserentziehend ein. Doch vermag sie auch manchen Körpern direkt die Elemente des Wassers zu entziehen. So entstehen aus Aceton  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , beim Einleiten von Salzsäuregas, Mesityloxyd  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O} (= 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} - \text{H}_2\text{O})$  und Phoron  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O} (= 3\text{C}_3\text{H}_6\text{O} - 2\text{H}_2\text{O})$ .

Die Salzsäure vermag, analog dem Jodwasserstoff, Nitroverbindungen zu reduciren, nur erfolgt die Einwirkung bei viel höherer Temperatur. Während Nitrobenzol durch  $\text{HJ}$  schon bei  $104^\circ$  reducirt wird, erfolgt die gleiche Reaktion mit  $\text{HBr}$  bei  $185^\circ$  und mit  $\text{HCl}$  bei  $245^\circ$  (H. BAUMHAUER, A. Spl. 7, 212). Die Salzsäure wirkt hierbei durch ihren Wasserstoffgehalt. Es wird also Chlor frei, und dieses bewirkt sekundäre Reaktionen:



Hieraus erklärt sich auch, warum man bei der Reduktion von Nitrokörpern mit Zinn und Salzsäure zuweilen gechlorte Nebenprodukte erhält. BEILSTEIN und KUHLEBEG (A. 156, 81) beobachteten bei der Darstellung von o-Toluidin, aus o-Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure, die Bildung von Chlortoluidin. In diesem Falle erfolgt also die Wirkung der Salzsäure schon unter gewöhnlichem Druck und bei niedriger Temperatur.

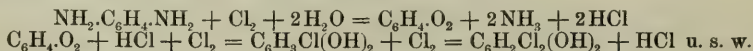
Hierher gehört auch die Bildung von Chlorhydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_6\text{ClO}_2$  aus Chinon  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  und Salzsäure:



Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher p-Amidoazobenzol beim Kochen mit concentrirter  $\text{HCl}$  zerfällt:



Das freiwerdende Chlor bewirkt sofort weitere Zersetzungen:



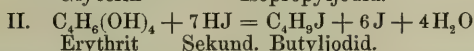
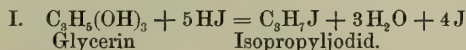
**2. Bromwasserstoff.** Verhält sich im Allgemeinen ganz wie Chlorwasserstoff, nur lagert er sich leichter als dieser an ungesättigte Verbindungen an. Auch mit Hydroxylderivaten scheint er sich leichter zu verbinden als  $\text{HCl}$ . So kann man durch Erhitzen von Milchsäure  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$  mit  $\text{HBr}$  Brompropionsäure  $\text{CH}_3\text{CHBrCO}_2\text{H}$  darstellen, eine Reaktion, die bis jetzt mit  $\text{HCl}$  nicht ausgeführt ist (vgl. KEKULÉ, A. 130, 14).

Auf Diazokörper wirkt HBr bei Siedehitze ein, was bei Salzsäure nicht stattfindet.  
 $\text{OH.N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} + \text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br.CO}_2\text{H} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . — Verhalten von HBr gegen Nitrokörper: s. Chlorwasserstoff (oben).

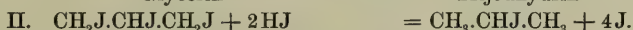
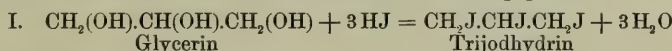
**3. Jodwasserstoff.** Vereinigt sich weit leichter als HCl oder HBr direkt mit ungesättigten Verbindungen.

Jodwasserstoff verbindet sich sehr leicht mit einatomigen Alkoholen, namentlich wenn man die Alkohole bei 0° mit Jodwasserstoffgas sättigt und dann erhitzt.

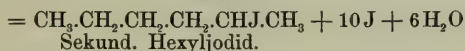
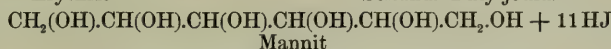
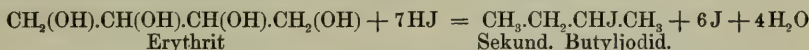
Beim Kochen von mehratomigen Alkoholen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_x$  mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure entsteht stets das Jodid eines sekundären Alkohols  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ .



Zunächst verbindet sich auch hier der Alkohol mit HJ zu dem entsprechenden Jodid, das Letztere wird aber, im Momente der Bildung, gleich weiter zerlegt, und nur das am CH haftende Jodatome wird von der Jodwasserstoffsäure nicht angegriffen:

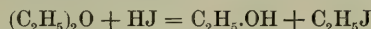


Bei vier- bis sechsatomigen Alkoholen wird nur ein, und zwar das Jodatome der vorletzten Gruppe CHJ, nicht gegen Wasserstoff ausgewechselt:



Statt der wässerigen Jodwasserstoffsäure ist es zuweilen bequemer, ein Gemenge von Jodphosphor und Wasser anzuwenden.

Chlor- und Bromderivate setzen sich mit HJ um in Jodderivate und HCl, resp. HBr. Zusammengesetzte Aether werden durch HJ leicht gespalten unter Bildung von Alkyljodid (BERTHELOT, *Bl.* 7, 58).  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  (Essigäther) + HJ =  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (Essigsäure) +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (Aethyljodid). Sogar die einfachen und gemischten Aether ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O}$ ), welche sich sehr indifferent verhalten, werden beim Einleiten von Jodwasserstoffgas (in niedriger Temperatur) gespalten (SILVA, *J.* 1875, 250):

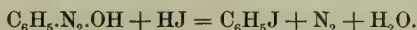


(Bei einem gemischten Aether verbindet sich das Jod mit dem kohlenstoffärmsten Alkoholradikal.)

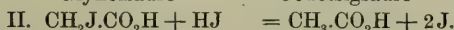
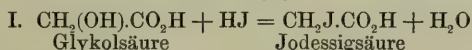
Der Jodwasserstoff reducirt Nitroverbindungen zu Amidverbindungen, und zwar werden hierbei sämtliche Nitrogruppen in Amidgruppen übergeführt:



Diazoverbindungen werden von HJ, schon in der Kälte, zerlegt:



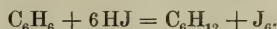
Durch Jodwasserstoffsäure wird den Körpern, welche Hydroxyl enthalten, direkt der Sauerstoff des Hydroxyls entzogen. Die Reaktion beruht darauf, dass die Hydroxylgruppe zunächst gegen Jod und das Jod dann weiter gegen Wasserstoff ausgetauscht wird:



Zur Ausführung der Reaktion benutzt man überschüssige gesättigte Jodwasserstoffsäure. Je stärker diese Säure ist, um so leichter erfolgt die Reduktion. Die Wirkung des Reagenzes wird gesteigert, wenn man der Säure noch (rothen) Phosphor zusetzt. Das frei werdende Jod geht dann wieder in HJ über, und man kann daher mit einer und derselben Menge Säure viel mehr Substanz reduciren.

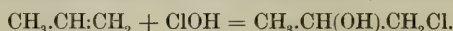


Durch Jodwasserstoff kann eine direkte Anlagerung von Wasserstoff bewirkt werden. Unter Anwendung eines großen Ueberschusses (80–100 Thle. auf 1 Thl. Substanz) an höchst konzentrierter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,026 bei 14°; 10 ccm dieser Säuren halten 13,6 g HJ) und hoher Temperatur (275–280°) hat BERTHELOT (*Bl.* 10, 436) nicht nur gesättigte Alkohole, Basen, sondern auch Säuren schliesslich in Kohlenwasserstoffe übergeführt (*Bl.* 9, 8, 91, 104, 178, 265, 455; 11, 3, 98). Das Gleiche gelang mit ungesättigten Körpern und solchen aus der aromatischen Reihe:

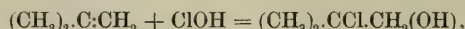


Während durch andere Reduktionsmittel (z. B. Natrium) nur eine theilweise Sättigung (z. B. der aromatischen Kohlenwasserstoffe) mit Wasserstoff bewirkt wird, gelingt mit HJ die totale Sättigung. Die Jodwasserstoffsäure wird dadurch zu einem allgemeinen Mittel, um von einem Körper mit einer beliebigen Anzahl von Kohlenstoffatomen zu einem Kohlenwasserstoff mit gleichviel Kohlenstoffatomen überzugehen.

**4. Unterchlorige Säure.** Die unterchlorige Säure lagert sich direkt an ungesättigte Körper an (CARUS, *A.* 126, 195).  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HClO} = \text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2(\text{OH})$ . Hierbei geht das Hydroxyl meist an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom (MARKOWNIKOW, *Z.* 8, 23):



Doch findet auch das Entgegengesetzte statt:



und HENRY (*B.* 9, 1033) glaubt daher, den Satz aufstellen zu können: die Gruppe  $-\text{CH}:\text{CH}_2$  verbindet sich mit HClO zu  $-\text{CHCl}.\text{CH}_2(\text{OH})$ .

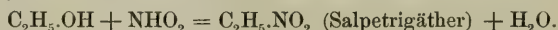
Zur Darstellung von unterchloriger Säure versetzt man eine wässrige Lösung von Chlorkalk mit überschüssiger Borsäure (LAUCH, *B.* 18, 2287).

Eine Anlagerung von HClO an ungesättigte Säuren ist auch derart ausgeführt worden, dass man die Säuren in überschüssiger Soda löste und dann Chlor einleitete.

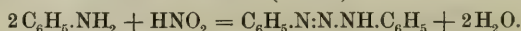
Mit Isonitrosokörpern (Oximidverbindungen) liefert unterchlorige Säure Ester (MÖHLAU, *B.* 19, 283)  $(\text{CH}_3)_2.\text{N}.\text{OH} + \text{HClO} = (\text{CH}_3)_2.\text{N}:\text{OCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

**5. Jodsäure.** Dient beim Jodiren von organischen Verbindungen als Mittel, den gleichzeitig entstandenen Jodwasserstoff zu zerstören (S 67).

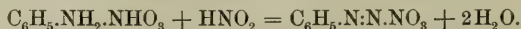
**6. Salpetrige Säure.** Dient als spezifisches Reagens zur Zerlegung von Amidokörpern. Man bereitet die Säure durch Erwärmen von Arsensäureanhydrid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,30 bis 1,35). Körper, welche die  $\text{NH}_2$ -Gruppe enthalten, werden (in wässriger Lösung) von salpetriger Säure derart zersetzt, dass die  $\text{NH}_2$ -Gruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird:  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \text{NH}_3$ . Das frei werdende Ammoniak zerfällt dann weiter, mit der salpetrigen Säure, in Stickstoff und Wasser. Auch die neuauftretende Substanz unterliegt oft einer weiteren Einwirkung der salpetrigen Säure. Im obigen Beispiel z. B.:



Abweichend verhalten sich die Amidokörper der aromatischen Reihe nur insofern, als bei ihnen, unter gewissen Umständen, die salpetrige Säure substituierend einwirkt. Lässt man salpetrige Säure auf eine alkoholische Lösung eines (aromatischen) Amidokörpers einwirken, so entsteht ein Diazoamidoderivat (GRIESS):



Leitet man salpetrige Säure über das, in Wasser vertheilte, salpetersaure Salz eines Amidokörpers, so entsteht ein Diazoderivat (GRIESS):

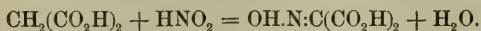


Auf tertiäre Amine  $\text{NR}_3$  [z. B. Trimethylamin  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ] ist salpetrige Säure ohne Einwirkung (HEINTZ, *A.* 138, 300).

Mit Imidkörpern ( $\text{NH} = \text{Imid}$ )  $\text{NR}_2\text{H}$  (d. h. solchen, welche nur ein Wasserstoffatom am Stickstoff enthalten) verbindet sich salpetrige Säure zu Nitrosokörpern:  $\text{NHR}_2 + \text{HNO}_2 = \text{N}(\text{NO})\text{R}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

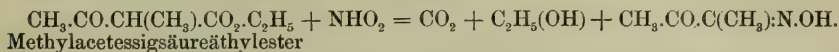
Die Nitrosokörper [z. B.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{NO})$  — Nitrosodiäthylamin] lassen sich nur aus Imiden von basischem Charakter darstellen (BAEYER, *B.* 2, 682): Succinimid  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2.\text{NH}$  und Benzanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}.\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ , Körper von mehr saurem Charakter, liefern keine Nitrosoderivate. Je stärker basisch das Imid ist, aus welchem der Nitrosokörper entstanden, um so beständiger ist auch letzterer. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure gehen die Nitrosokörper in Hydrazine  $\text{R}_2.\text{N}.\text{NH}_2$  über.

Salpetrige Säure verbindet sich auch mit solchen organischen Verbindungen, welche die Gruppe  $x\text{CH}_2y$  enthalten, wo  $x$  und  $y$  negative Radikale bedeuten. Hierbei entstehen aber Isonitrosoverbindungen (Oximidoverbindungen), d. h. solche, welche nicht die Gruppe  $\text{—CH(NO)}$  enthalten, sondern  $\text{—C:N.OH}$ . So liefert Malonsäure:



Solche Isonitrosoverbindungen werden auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin gebildet.  $(\text{OH})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{NH}_2\text{OH} = \text{OH.N:C}(\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Auch mit organischen Verbindungen vom Typus  $\text{:CH}$  verbindet sich salpetrige Säure. Ist dabei die Gruppe  $\text{CH}$  mit einem leicht verdrängbaren Radikal (etwa  $\text{CO}_2\text{H}$ ) verbunden, so entsteht ebenfalls eine Isonitrosoverbindung:



Ist aber mit der Gruppe  $\text{CH}$  kein leicht verdrängbares Radikal verbunden, so entstehen wahre Nitrosokörper:  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{NO}_2) + \text{HNO}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2) + \text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{—C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3) + \text{HNO}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})(\text{CH}_3) + \text{H}_2\text{O}$  (V. MEYER, B. 15, 3067; 16, 610).

Sehr leicht lassen sich Nitrosoketone  $\text{C}_n\text{H}_{m-1}\text{CO.C}_n\text{H}_m(\text{NO})$  darstellen, in denen aber nicht die Gegenwart von  $\text{NO}$  anzunehmen ist. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester entsteht ein Nitrosoderivat:  $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HNO}_2 = \text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{NO})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  [oder  $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{:N.OH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ] +  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus Methylacetessigester entsteht aber keine homologe Verbindung  $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{CH}_3)(\text{NO})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , weil eben die salpetrige Säure zwei Atome Wasserstoff zu verdrängen scheint. Es erfolgt also Zerfall des Moleküls, und man erhält ein Nitrosoketon  $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{CH}_3)\text{:N.OH}$  (s. oben). Auf Dimethylacetessigester  $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  ist salpetrige Säure ohne alle Wirkung.

Aus Benzylacetessigester  $\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  und salpetriger Säure resultirt ein Nitrosobenzylaceteton  $\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NO})$ , das aber verschieden ist von der Verbindung, die man aus Nitrosoaceton  $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2(\text{NO})$  durch Einführen von Benzyl erhält und ebenfalls  $\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{NO})$  zusammengesetzt ist. Dieser Widerspruch lässt sich nur lösen, wenn man annimmt, dass aus Benzylacetessigester die Verbindung  $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{:N.OH}$  resultirt. Das Nitrosoaceton ist dann  $\text{CH}_3\text{CO.CH:N.OH}$ , und behandelt man dasselbe mit Natron und dann mit Benzylchlorid, so erhält man ein isomeres Nitrosobenzylaceteton.  $\text{CH}_3\text{CO.CH:N.OH} + \text{NaOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} = \text{CH}_3\text{CO.CH:N.ONa} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO.CH:N.OC}_6\text{H}_5 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Die Isonitrosokörper (Oximidoverbindungen) verbinden sich mit Basen und lösen sich in Alkalien. Man kann diese Eigenschaft auch durch die Gegenwart von Hydroxyl in denselben erklären. Allein in einem Körper  $\text{R}_2\text{C:N.OH} = \text{R}_2\text{CH.NO}$  kann die Vertretbarkeit des Wasserstoffes auch durch die Nachbarschaft des negativen Radikals  $\text{NO}$  veranlasst sein. Die Isonitrosokörper geben nicht die LIEBERMANN'sche Reaktion der Nitrosokörper (s. S. 80).

Diejenigen Isonitrososäuren, welche die Gruppe  $\text{NOH}$  in der  $\alpha$ -Stellung enthalten, gehen durch Reduktion in Amidoverbindungen über.  $\text{OH.N:C}(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2 = \text{NH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Befindet sich aber die Gruppe  $\text{NOH}$  in einer Verbindung  $\text{C}_n\text{H}_m\text{CO.C}(\text{N.OH})\dots$ , so wird durch die Reduktion ein „Aldin“ gebildet. Aus  $\text{CH}_3\text{CO.CH}(\text{N.OH})$  entsteht das Aldin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2$ . (Dergleichen Nitrosoverbindungen lösen sich in Natronlauge mit gelber Farbe. Nitrosoverbindungen von anderer Konstitution lösen sich in Natronlauge farblos auf.) Isonitrosoverbindungen, welche weder  $\text{CO}$ , noch  $\text{CO}_2\text{H}$  enthalten, und in denen die Gruppe  $\text{N.OH}$  sich nicht in  $\alpha$ -Stellung befindet, sind keiner glatten Reduktion fähig (CERESOLE, KÖCKERT, B. 17, 819).

Mit Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  und Oxyphenolen  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  verbindet sich (wässrige) salpetrige Säure unter Bildung von Nitrosoderivaten, in welchen aber die  $\text{NO}$ -Gruppe im Kern enthalten ist: Nitrosophenol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})(\text{OH})$ . Diese Nitrosophenole sind intermediäre Produkte zwischen den Phenolen und ihren Nitroderivaten. Nitrosophenol geht durch Oxydation in Nitrophenol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{OH})$  über, und bei der Reduktion giebt es, wie Nitrophenol, Amidophenol. Nitrosophenole entstehen auch aus Chinonen und salzsaurem Hydroxylamin (s. S. 74).

Für die Darstellung der Nitrosophenole empfehlen STENHOUSE und GROVES (A. 188, 354) eine Lösung von  $\text{N}_2\text{O}_3$  in concentrirter Schwefelsäure. (200 g Salpetersäure [spec. Gew. = 1,31] werden mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  erwärmt und die Gase in 250 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aufgefangen. Man wägt die Nitritlösung und setzt so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, dass in 100 Thln. Lösung 15 Thle.  $\text{N}_2\text{O}_3$  enthalten sind.)

In ätherischer Lösung verbinden sich Resorcin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  und Orcin  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{OH})_2$  mit salpetriger Säure zu complicirten Azoverbindungen.

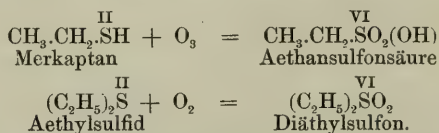


**Reaktion auf Nitrosokörper.** Man löst die Substanz in überschüssigem Phenol und giebt wenig konzentrierte Schwefelsäure hinzu. Die Masse färbt sich und nimmt, auf Zusatz von Wasser und Kalilauge, eine intensive blaue Farbe an (LIEBERMANN, B. 7, 248; BAEYER, B. 7, 966). Die Reaktion gelingt nur bei Nitrosoderivaten der aromatischen Reihe; sie bleibt aus bei Nitrosokörpern der Fettreihe mit Ausnahme der Nitrosamine (V. MEYER, JANNY, B. 15, 1529). Auch Isonitrosoverbindungen geben diese Reaktion nicht.

**7. Salpetersäure.** Die Salpetersäure eignet sich hauptsächlich in *verdünntem* Zustande (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,38 und 2 Vol. Wasser) zu Oxydationen, bei denen keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen erfolgen soll. Die konzentrierte Säure wirkt auf (aromatische) Substanzen nitrend ein, und den Körpern der Fettreihe entzieht sie leicht einen Theil des Kohlenstoffs in der Form von  $\text{CO}_2$  oder Oxalsäure.

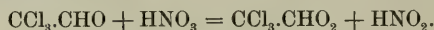
Die verdünnte Salpetersäure wirkt weniger heftig oxydierend ein, wie Chromsäure. p-Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  wird von Chromsäuremischung zu Terephtalsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$  oxydirt, giebt aber, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Toluylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})$  (BEILSTEIN, A. 133, 40; 137, 302). Auch gelang es, Substanzen der Orthoreihe zu oxydiren, welche vom Chromsäuregemisch total verbrannt werden.

**Konzentrierte Salpetersäure** oxydirt stark sauerstoffhaltige Körper der Fettreihe (Zuckerarten, Kohlehydrate u. s. w.) unter Bildung von Oxalsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Eine glatte Oxydation erfolgt nur bei schwefelhaltigen Substanzen, welche zweiwerthigen Schwefel enthalten. Merkaptane werden von starker Salpetersäure in Sulfonsäuren übergeführt und Sulfide in Sulfone. In beiden Fällen geht der zweiwerthige Schwefel in sechs-werthigen über:



Die Sulfide  $\text{R}_2\text{S}$  werden von einer schwächeren Säure erst in Oxyde übergeführt:  $\text{R}_2\text{SO}$ .

Körper mit stark negativen Elementen, z. B. Chloral, werden übrigens von konzentrierter Salpetersäure glatt oxydirt:



**Nitrokörper der aromatischen Reihe.** Es ist eine allgemeine Eigenschaft der Körper aus der aromatischen Reihe, durch Salpetersäure, in Nitroverbindungen übergeführt zu werden. Je wasserstoffärmer, im Verhältniss zum Kohlenstoff, die Substanz ist, um so leichter wird sie nitriert. Während Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  (der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$  angehörig) von rauchender Salpetersäure, selbst beim Kochen, nur in Dinitrobenzol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$  übergeführt wird, giebt Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  (aus der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-12}$ ), unter diesen Umständen, Trinitro-naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$ . Wie es scheint, werden die höheren Glieder einer homologen Reihe leichter nitriert als die niederen. Dieselbe rauchende Salpetersäure, welche, in der Kälte, Toluol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_3$  nur in Nitrotoluol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{.CH}_3$  umwandelt, erzeugt, unter denselben Verhältnissen, aus Xylol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$  viel Dinitroxylol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2(\text{CH}_3)_2$ . So groß ist die Fähigkeit der aromatischen Körper, Nitroderivate zu bilden, dass selbst stark oxydirbare Körper, wie Bittermandelöl (ein Aldehyd), beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure, zunächst nur nitriert werden.

Einfluss der Konzentration der Salpetersäure auf den Verlauf der Nitrirung: s. Nitro-derivate der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ .

Die Nitrirung, d. h. die Ersetzung von Wasserstoff durch die Nitrogruppe  $\text{NO}_2$ , erfolgt fast stets im Kern, und nur sehr selten in der Seitenkette. [Z. B. Styrol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH}_2$  liefert das Nitroderivat  $\text{C}_6\text{H}_4\text{.CH:CH(NO}_2\text{)}$ . Aus Zimmtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.CO}_2\text{H}$  entsteht  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{.CH:C(NO}_2\text{).CO}_2\text{H}$ . Phenylisocrotonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$  liefert mit Salpetersäure den Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.NO}_2$ .]

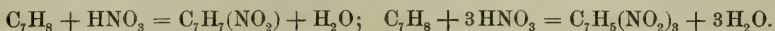
Fast alle Nitrokörper lösen sich mehr oder weniger leicht in rauchender Salpetersäure, und eine allgemeine Darstellungsweise der Nitrokörper besteht daher einfach darin, den zu nitrierenden Körper in konzentrierter Salpetersäure zu lösen, die Lösung nöthigenfalls zu erwärmen und dann mit Wasser zu versetzen. Die Nitrokörper sind in Wasser meist schwer löslich und fallen, auf Zusatz von Wasser, aus der salpetersauren Lösung aus.

Gewöhnlich benutzt man zum Nitriren rauchende Salpetersäure. Einige Körperklassen (Phenole, Oxyssäuren) nitriren sich aber so leicht, dass rauchende Salpetersäure sofort ein Di- oder Trinitroderivat liefert. (Phenol  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$  entzündet sich beim Uebergießen mit rauchender Salpetersäure.) In solchen Fällen wendet man verdünnte Salpetersäure an,



oder man löst den zu nitrirenden Körper in Eisessig (auch Vitriolöl) oder Alkohol und giebt die theoretische Menge starker Salpetersäure hinzu.

Um Di- oder Trinitroderivate zu erhalten, muss man die zu nitirenden Substanzen längere Zeit mit rauchender Salpetersäure kochen oder besser, man trägt sie in ein Gemisch von (1 Thl.) rauchender Salpetersäure und (1–2 Thln.) concentrirter (resp. rauchender) Schwefelsäure ein. Nöthigenfalls sind die Substanzen mit der Salpeter-Schwefelsäure zu kochen. Dann fällt man die Lösung mit Wasser. Die Schwefelsäure hat hierbei den Zweck, das beim Nitriren gebildete Wasser zu binden. Bei jeder Nitrirung wird, für jede eintretende Nitrogruppe, ein Molekül Wasser ausgeschieden:



Durch dieses Wasser wird natürlich die nitrirende Wirkung der Salpetersäure abgeschwächt. Setzt man nun starke Schwefelsäure zu, so zieht letztere alles Wasser an sich. Die Körper der aromatischen Reihe verbinden sich leicht mit rauchender Schwefelsäure, trotzdem überwiegt in dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure doch die Wirkungsweise der ersteren Säure. BERTHELOT (*Bl.* 31, 354) erklärt diese Thatsache aus dem Umstande, dass beim Nitriren viel mehr Wärme frei wird, als bei der Vereinigung desselben Körpers mit Schwefelsäure. Ein Mol. Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  entwickelt bei der Bildung von Nitrobenzol 36,6 Calor., bei der Vereinigung mit Schwefelsäure aber weniger als 14,4 Calor.

Eine andere Methode zur Darstellung der höher nitrirten Produkte besteht darin, dass man die Substanzen kurze Zeit mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Lange darf diese Einwirkung nicht fortgesetzt werden, weil sonst eine Verbrennung der Substanz erfolgt. (CARIUS' Methode zur Bestimmung der Haloide etc. in organischen Substanzen.)

Es ist nicht gelungen, mehr als vier Atome Wasserstoff in einer Substanz durch Nitrogruppen zu ersetzen.

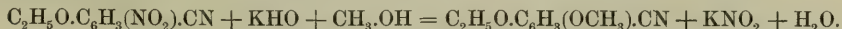
Chlor-, brom- oder jodhaltige Substitutionsprodukte aus der aromatischen Reihe lassen sich leicht nitriren, häufig leichter als die Stammsubstanz. Dafür ist aber das Chloriren u. s. w. eines Nitrokörpers sehr schwer und gelingt nur unter Anwendung eines Hilfsmittels (Zusatz von Jod oder Antimonchlorür). In den Chlornitro-, Bromnitro-derivaten u. s. w. kann das Haloïd (Cl, Br, J) mehr oder weniger leicht durch Alkalien und Basen herausgenommen werden.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl.NO}_2 + \text{KHO} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}).\text{NO}_2 + \text{KCl}$ . Je mehr Nitrogruppen sich im Kerne befinden, um so leichter erfolgt ein solcher Austausch.

Von rauchender Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure werden die Nitrokörper (z. B. Nitrobenzol) nur in sehr hoher Temperatur (190–230°) angegriffen. Es erfolgt Reduktion und Substitution (s. S. 76).  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NO}_2 + 6\text{HBr} = \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{Br}$ ; —  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}_2 + \text{Br}_6 = \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3.\text{NH}_2 + 3\text{HBr}$  . . .

Die Nitroderivate zeichnen sich durch einige allgemeine Eigenschaften aus. Sie sind gelb oder röthlich gefärbt, schwer oder nicht flüchtig. Nur Mononitroderivate destilliren zuweilen unzersetzt oder lassen sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Jedenfalls sieden die Nitroderivate erheblich höher als die entsprechenden Chlor-, Brom- oder Jod-Substitutionsprodukte. Dinitroderivate sind weder für sich, noch mit Wasserdämpfen flüchtig. Die höher nitrirten Körper verpuffen bei raschem Erhitzen.

Bei der Destillation mit Chlorkalklösung liefern Nitrokörper Chlorpikrin  $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}$ , leicht kenntlich am heftigen Geruch.

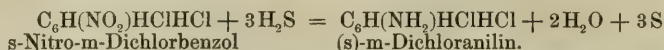
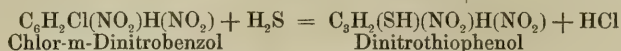
Reduktionsmittel wirken sehr leicht auf Nitrokörper ein. Eine direkte (totale oder theilweise) Entziehung des Sauerstoffs aus der Nitrogruppe wird durch Natriumamalgam bewirkt. Aehnlich wirkt alkoholische Kalilauge. Zuweilen bewirkt aber das Kali einen Austausch der Nitrogruppen. So entsteht beim Kochen von o-Dinitrobenzol mit wässriger Natronlauge o-Nitrophenol.  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + 2\text{NaHO} = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{ONa} + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Alkoholisches Kali wirkt sogar, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ein und erzeugt Nitrophenoläthyläther.  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2 + \text{KOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2).\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . In ähnlicher Weise verhält sich das Nitril der o-Nitrosalicyläthyläthersäure gegen Kali und Alkohole:



Allgemeiner ist die Ueberführung der Nitrogruppe in die Amidogruppe. Die Reaktion wurde zuerst von ZININ (*A.* 44, 283) entdeckt und vermittelst Schwefelammonium ausgeführt:  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2) + 3\text{H}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2) + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ . Meist wendet man alkoholisches Schwefelammonium an. Auf Di- oder Trinitrokörper wirkt es stufenweise ein, indem es eine Nitrogruppe nach der anderen zu Amido ( $\text{NH}_2$ ) reducirt.

Auf Nitrokörper, welche ausserdem Haloïde (Chlor, Brom, Jod) im Kern enthalten, wirkt der Schwefelwasserstoff nur dann reducirend ein, wenn die Nitrogruppe nicht neben

dem Haloïd gelagert ist. Ist letzteres der Fall, so tritt eine Umsetzung des Haloïds gegen den Rest HS ein (BEILSTEIN, KURBATOW, A. 197, 76):



Freier Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf Nitrokörper ein; erst bei Zusatz von etwas Ammoniak beginnt die Reaktion. MERZ und WEITH (Z. 1869, 242) haben gefunden, dass bei Gegenwart von Kupferpulver oder von platinirtem Kupfer der freie Schwefelwasserstoff reducirend wirkt.

Das eleganteste Reduktionsmittel ist ein Gemenge von Zinn und concentrirter Salzsäure oder besser eine salzsaure Zinnchlorürlösung (LIMPRICHT, B. 11, 35). Noch wirksamer ist häufig eine alkoholische Lösung von  $\text{SnCl}_2$  (DITTRICH, V. MEYER, A. 264, 131). Wie BEILSTEIN (A. 130, 242) zeigte, werden durch Zinn und Salzsäure sämtliche Nitrogruppen in Amidogruppen übergeführt. Es rührt dies daher, dass ein Dinitrokörper in Salzsäure nicht löslich ist, wohl aber ein Nitroamidokörper, auf welchen dann das Gemenge von Zinn und Salzsäure gleich weiter wirkt. Ist aber der Dinitrokörper von Anfang an gelöst (etwa in Alkohol), so gelingt es, unter Anwendung der theoretischen Menge Zinn, die Reduktion auf halbem Wege stehen zu lassen und einen intermediären Nitroamidokörper zu erhalten (KEKULÉ, Z. 1866, 695).

Da die Amidokörper basische Eigenschaften haben, so pflegt, bei der Reduktion mit Zinnchlorür, eine völlige Lösung einzutreten. Das in Lösung gegangene Zinn wird (aus der stark verdünnten oder durch Abdampfen von der überschüssigen Salzsäure befreiten Flüssigkeit) durch  $\text{H}_2\text{S}$  ausgefällt. — Die Reduktion mit Zinnchlorür ist besonders in jenen Fällen anzuwenden, wo das Reduktionsprodukt, in Gegenwart von  $\text{NH}_3$ , unbeständig ist (Darstellung von Amidosalicylsäure etc.).

Aehnlich wie Zinnchlorür, aber viel schwächer, wirkt ein Gemenge von Zink und Salzsäure oder Zink und Essigsäure.

Aehnlich wie Zinnchlorür wirkt das von BÉCHAMP (A. ch. [3], 42, 186) empfohlene Gemisch von Essigsäure und Eisenfeile; es reducirt ebenfalls alle Nitrogruppen. Dasselbe gilt für Jodwasserstoffsäure, die man für sich oder gemengt mit (rothem) Phosphor verwendet. Statt dieser Säure kann man auch die Substanz mit Jodphosphor ( $\text{PJ}_2$ ) und Wasser versetzen.

Cyankalium wirkt nur auf Di- und Trinitroderivate reducirend ein. Soweit die bis jetzt gesammelten Erfahrungen erkennen lassen (s. Di- und Trinitrophenol), ersetzt das Cyankalium den Sauerstoff der Nitrogruppe durch (zwei Atome) Cyan.

Ammoniumsulfid ( $\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  reducirt das Nitronaphtalin zu Amidonaphtalinsulfonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$ .

Nitrokörper der Fettreihe. In der Fettreihe werden Nitrokörper nicht so allgemein mit Salpetersäure gebildet, wie in der aromatischen Reihe. Meist dienen dazu Nitrite ( $\text{KNO}_2$ ,  $\text{AgNO}_2$ ), welche man auf Brom- oder Jodderivate einwirken lässt.  $\text{CH}_3\text{J} + \text{AgNO}_2 = \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{AgJ}$ . Aus Amylen  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  und rauchender Salpetersäure entsteht  $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2$ ; aus Trimethylcarbinol  $(\text{CH}_3)_3\text{C.OH}$  und Salpetersäure wird Nitrobutylen  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{NO}_2)$  gebildet. Die Ketone  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  liefern mit concentrirter Salpetersäure Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

Die Mononitroderivate der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  unterscheiden sich von den isomeren Salpetrigsäureestern durch eine höhere Dichte und einen bedeutend höheren Siedepunkt. Von Reduktionsmitteln (Essigsäure und Eisen) werden sie in Amidoderivate (Alkoholbasen) übergeführt.

Diejenigen Dinitroderivate, in welchen beide Nitrogruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, geben, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure, beide Stickstoffatome als Hydroxylamin  $\text{NH}_2\text{O}$  aus. (V. MEYER, B. 9, 701).  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2 + 8\text{H} = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2\text{NH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

Bei der Bildung von Nitrokörpern wird viel mehr Wärme frei, als bei der Bildung von Salpetersäureestern und selbst von Salpetersäuresalzen (wie  $\text{KNO}_3$ ) (BERTHELOT, A. ch. [5] 9, 316).

Bei der Bildung von

Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	werden 36,6 Calor.
Salpeteräther	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$	„ 6,2 „
Nitroglycerin	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$	„ 14,7 „

entwickelt. Daraus erklärt sich, warum Nitrokörper von (wässrigen) Alkalien nicht angegriffen werden, Salpeteräther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NO}_2$  aber leicht davon verseift wird (BERTHELOT, Bl. 28, 533).



*Quantitative Bestimmung von Nitrokörpern* (der aromatischen Reihe): LIMPRICT, B. 11, 35, 40.

a. Nicht flüchtige Körper. 0,2 g Substanz werden in einem 100 ccm Fläschchen mit 100 ccm Zinnchlorürlösung (150 g Zinn in konzentrierter HCl gelöst und die Lösung, nach dem Zusatz von 50 ccm konzentrierter Salzsäure, auf ein Liter verdünnt) einige Minuten lang erwärmt. Nach dem Erkalten füllt man bis zur Marke mit Wasser auf und nimmt 10 ccm zur Analyse heraus. Diese werden mit Wasser verdünnt, mit Weinsäurelösung (180 g wasserfreie Soda und 240 g Seignettesalz zu einem Liter gelöst) versetzt, bis der Niederschlag sich gelöst hat, und dann mit  $\frac{1}{10}$  Jodlösung (12,7 g Jod in Jodkalium zu einem Liter gelöst) und Stärke bis zur Blaufärbung titirt.

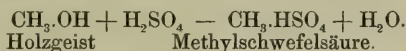
b. Flüchtige Substanzen. Die Substanz wird in einem Röhrchen von 8 mm Weite und 3 cm Länge abgewogen und in ein 13–15 mm weites und 20 cm langes Rohr eingeführt. Man giebt 10 ccm titirte Zinnchlorürlösung hinzu, schmilzt das äussere Rohr zu und erhitzt im Wasserbade. Nach dem Erkalten spült man den Röhreninhalt in das 100 ccm-Fläschchen, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und pipettirt 10 ccm zur Analyse heraus.

SPINDLER (A. 224, 289) erhielt beim Bestimmen der Nitrogruppe mit  $\text{SnCl}_2$  wenig übereinstimmende Resultate. Dieselben erwiesen sich abhängig von der Menge der angewandten Soda und Seignettesalzes. SPINDLER erhielt bessere Resultate als er die Normallösung nicht durch Auflösen von Zinn bereitete, sondern durch Auflösen von krystallisiertem Zinnchlorür in nicht zu wenig Salzsäure.

**8. Schweflige Säure.** Wirkt nur auf wenige Körper reducirend ein: Alloxan  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$  geht in Alloxantin  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_7$  über, — Chinon  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$  in Hydrochinon  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ .

**9. Schwefelsäure.** Ueber die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure vergleiche man das S. 76 Gesagte. Bei der Zerlegung von Glykosiden, Amiden u. s. w. durch verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird stets Wasser aufgenommen. Bisweilen bewirkt aber die verdünnte Schwefelsäure Spaltungen, ohne dass gleichzeitig Wasser in Reaktion tritt. So zerfällt z. B. die Milchsäure, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, in Aldehyd und Ameisensäure:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H} = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCO}_2\text{H}$ .

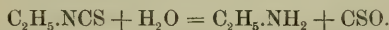
Die gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure (Vitriolöl) wirkt — im Ueberschuss in der Hitze angewandt — auf die Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  wasserentziehend ein: es entstehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Mit wenig Schwefelsäure behandelt, liefern primäre Alkohole Aetherschwefelsäuren:



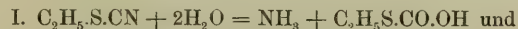
Auch anderen Körpern entzieht Vitriolöl Wasser. So entsteht aus Aceton  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  und Vitriolöl Mesitylen  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ ; Kohlenoxyd CO aus Ameisensäure (oder Blausäure) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Dass Vitriolöl Kondensationen, unter Wasserentziehung, bewirkt, ist bereits S. 59 u. 60 angeführt worden (Bildung von Diphenylmethan  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  aus Benzylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ , Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Bildung von  $\alpha$ -Diphenyläthan  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  aus Aldehyd  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt auf ungesättigte Körper (Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , Terpene  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ...) und auf Aldehyde (auch gesättigte) polymerisirend ein:  $\text{C}_6\text{H}_6$  geht in  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$  über etc. Oft ist es genügend, die Körper mit der Säure zu schütteln, um sie in polymere Verbindungen überzuführen. Die konzentrierte Schwefelsäure verbindet sich übrigens auch mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Leitet man z. B. Aethylen in erhitztes Vitriolöl, so entsteht Aethylschwefelsäure und aus dieser, durch Kochen mit Wasser, Alkohol.  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die Spaltung von Senfölen durch Vitriolöl, wobei COS und Alkoholbasen entstehen, ist eigentlich nur ein specieller Fall des allgemeinen Verhaltens der Säureimide gegen Mineral Säuren:



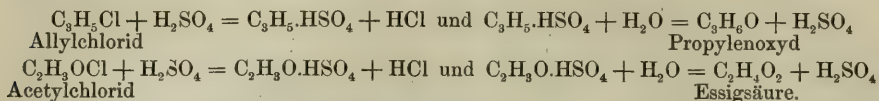
Auch die Spaltung der, mit den Senfölen isomeren, Alkylrhodanide durch Vitriolöl, wobei der Stickstoff als  $\text{NH}_3$  entweicht, kann unter denselben Gesichtspunkt gebracht werden:



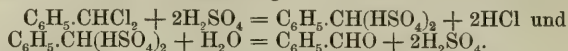
Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten von Chloriden gegen konzentrierte Schwefelsäure (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 371). Beim Erwärmen gewisser Chloride mit konzentrierter



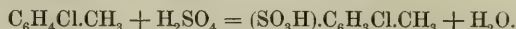
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entweicht Salzsäure; destilliert man den Rückstand mit Wasser, so erhält man einen Körper, hervorgegangen durch Eintritt von Hydroxyl an die Stelle von Chlor:



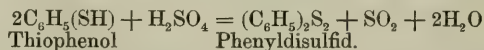
Am leichtesten erfolgt diese Reaktion, wenn das Chlorid sauerstoffhaltig ist oder auch, wenn zwei Chloratome neben einander liegen:



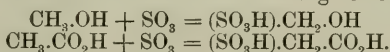
Auf Chloressigsäure CH<sub>2</sub>Cl.CO<sub>2</sub>H ist indessen die Schwefelsäure ohne Wirkung; auch Chlorderivate der aromatischen Reihe, welche das Chlor im Kern enthalten, scheiden beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure keine Salzsäure ab, sondern verbinden sich direkt mit der Schwefelsäure:



Auf Sulphydrate wirkt konzentrierte Schwefelsäure oxydirend ein: es entstehen Disulfide:



Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direkt mit fast allen organischen Substanzen; es scheidet ein Atom Wasserstoff aus und erzeugt eine Sulfonsäure:

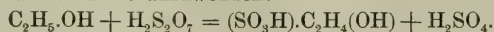


In niederer Temperatur und bei gewöhnlichem Druck bildet sich zunächst eine Mono-sulfonsäure, in höherer Temperatur und bei gesteigertem Druck entstehen Di- und sogar Trisulfonsäuren. Trisulfonsäuren bilden sich besonders leicht, wenn ein Gemenge von rauchender Schwefelsäure und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> benutzt wird.

Bei aromatischen Substanzen erfolgt die Anlagerung des Schwefelsäureanhydrides ausschließlich im Kern:



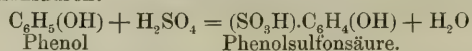
Die Anlagerung der SO<sub>3</sub>-Gruppe an Kohlenstoff erfolgt so leicht, dass man nur selten gezwungen ist, Schwefelsäureanhydrid anzuwenden. In der Mehrzahl der Fälle genügt es, rauchende Schwefelsäure anzuwenden:



Für die Zwecke der Technik kann, statt der rauchenden Schwefelsäure, Natriumpyrosulfat Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> allein oder gemengt mit Vitriolöl benutzt werden. Nur muss dann das Gemisch der Körper auf 200—250° erhitzt werden (GRARD, *B.* 25, 333).

Auf die Kohlenwasserstoffe C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> wirkt SO<sub>3</sub> sehr schwer ein. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe verbinden sich sehr lebhaft mit SO<sub>3</sub> (und sogar mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Bei der Vereinigung mit Alkoholen und Säuren (der Fettreihe) lagert sich SO<sub>3</sub> neben das hydroxylhaltige Kohlenstoffatom an. CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.OH + SO<sub>3</sub> = SO<sub>3</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OH. — CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H + SO<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>.CH(SO<sub>3</sub>H).CO<sub>2</sub>H. Die Basen der Fettreihe lagern Schwefelsäureanhydrid an das Stickstoffatom und nicht an das Kohlenstoffatom an (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1264). C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NH<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub> = NH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).SO<sub>3</sub>.OH.

Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, namentlich die relativ wasserstoffärmeren (Naphtalin C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> . .), und besonders Phenole, verbinden sich schon mit gewöhnlicher Schwefelsäure zu Sulfonsäuren:

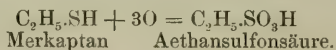


(Primäre Alkohole der Fettreihe geben nur mit rauchender Schwefelsäure oder mit SO<sub>3</sub> Sulfonsäuren.)

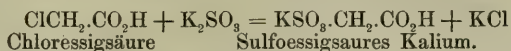
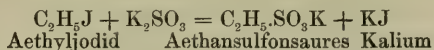
Mit Schwefelsäureanhydrid liefern die aromatischen Kohlenwasserstoffe Sulfone:



Sulfonsäuren werden außerdem gebildet: 1. durch Oxydation der Sulphydrate mit Salpetersäure:

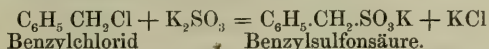


2. Beim Kochen von Chloriden, Bromiden oder Jodiden mit Alkalisulfitlösung (STRECKER, A. 148, 90):

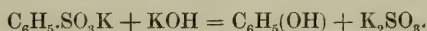


Praktisch ist es, die Reaktion mit Ammoniumsulfit auszuführen (HEMILIAN, A. 168, 145), weil dann das Nebenprodukt ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) leicht, durch Kochen mit Bleiglätte, weggeschafft werden kann.

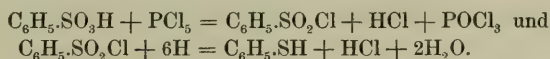
In der aromatischen Reihe gelingt diese Bildungsweise der Sulfonsäuren nur, wenn die Haloide sich in der Seitenkette befinden:



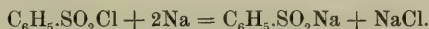
Die Sulfonsäuren sind kräftige, sehr beständige Säuren, die, beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure, unverändert bleiben und, nur beim Schmelzen mit Aetzkali, den Sulfonrest  $\text{SO}_3\text{H}$  gegen  $\text{HO}$  austauschen:



Die Salze der Sulfonsäuren sind meist in Wasser leicht löslich; sie geben daher mit  $\text{BaCl}_2$  oder Bleisalzen keine Niederschläge, wie die löslichen Sulfate der Mineralchemie. Um der Sulfongruppe  $\text{SO}_3\text{H}$  allen Sauerstoff zu entziehen, führt man die Säuren (durch Behandeln mit  $\text{PCl}_5$ ) in Chloride über und kocht dann letztere mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure:

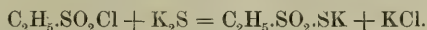


Behandelt man die Chloride der Sulfonsäuren mit Natrium oder Zinkstaub, so entstehen Salze der Sulfinsäuren:



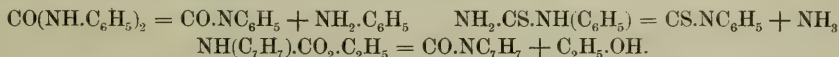
Die Sulfinsäuren sind viel weniger beständig als die Sulfonsäuren. Zwar trennt sich auch in ihnen der Schwefel nicht leicht vom Kohlenstoff los, aber sie werden von Salpetersäure leicht oxydirt und in Sulfonsäuren übergeführt. Das Gemenge von Zink und Salzsäure reducirt die Sulfinsäuren direkt zu Sulfhydraten.

Lässt man ein Sulfonsäurechlorid auf Kaliumsulfid einwirken, so erhält man ein thiosulfonsaures Salz:



Die Thiosulfonsäuren  $\text{R.SO}_2\text{SH}$  sind wenig beständig.

**10. Phosphorsäureanhydrid.** Dient ganz besonders dazu, organischen Verbindungen oder Gemischen von Körpern, die Elemente des Wassers zu entziehen (vgl. S. 52). Es wirkt, in dieser Hinsicht, kräftiger als Vitriolöl, ohne dabei, wie dieses, Nebenreaktionen zu veranlassen. Es ist daher ein ganz vorzügliches Mittel, um aus Alkoholen Kohlenwasserstoffe darzustellen. Man benutzt es ferner, um aus Säureamiden Säurenitrile darzustellen. Es wird aber auch verwendet, um aus alkylirten Harnstoffen, Thioharnstoffen und Carbaminsäureestern Alkylcarbimide und Senföle darzustellen. Hierbei spaltet das Phosphorsäureanhydrid  $\text{NH}_3$ , eine Base oder einen Alkohol ab:



Kondensationen von organischen Verbindungen, unter Abscheidung von Wasser, durch Vermittelung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  s. S. 59.

**11. Chromsäure.** Ein Oxydationsmittel von allgemeinsten Anwendbarkeit. Es dient zur Oxydation von Alkoholen (Darstellung von Aldehyden und Säuren aus primären Alkoholen, von Ketonen aus sekundären Alkoholen), Ketonen, aromatischen Kohlenwasserstoffen (Darstellung der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_2$  aus den Homologen des Benzols, Darstellung von Chinonen) etc.

Die Chromsäure wird in zweierlei Formen angewendet: entweder benutzt man ein Gemisch von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure oder von Chromsäureanhydrid und Essigsäure. Beide Mischungen wirken nicht gleichartig ein: das freie Chromsäureanhydrid reagirt gewöhnlich heftiger als das Gemisch aus  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Arbeitet man mit dem Kaliumsalz, so hat man es in seiner Gewalt, durch stärkeres oder schwächeres Verdünnen der Schwefelsäure die Wirkung des Gemisches beliebig zu reguliren. Auch scheint die Menge der Schwefelsäure von Einfluss zu sein. Wendet man mehr (verdünnte) Schwefelsäure, als theoretisch zur Zerlegung des Dichromates erforderlich ist, an, so wird die Oxydation beschleunigt.

Für die Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n-6}$  hat sich als am zweckmäßigsten folgendes Verhältniss ergeben: 10 Thle. Kohlenwasserstoff, 40 Thle.  $K_2Cr_2O_7$  und 55 Thle. Schwefelsäure mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt (BEILSTEIN, A. 133, 41). Als Oxydationsmischung für Ketone empfiehlt Porow (A. 161, 291): 3 Thle.  $K_2Cr_2O_7$ , 1 Thl.  $H_2SO_4$ , 10 Thle.  $H_2O$ .

CHAPMANN versuchte, die Konstitution von Säuren und anderen Verbindungen durch partielle Oxydation derselben mit Chromsäuregemisch zu ermitteln. Er benutzte Lösungen mit 3, 5, 8 %  $K_2Cr_2O_7$  (J. 1866, 278; Z. 1867, 308).

Bei der Darstellung von Chinonen aus Kohlenwasserstoffen löst man letztere in Eisessig und trägt Chromsäureanhydrid ein (FRITZSCHE, J. 1868, 407; vgl. GRAEBE, LIEBERMANN, A. Spl. 7, 285).

**12. Kohlensäure.** Direkte Einführungen von  $CO_2$  in organische Verbindungen: 1. Bildung von Natriumacetat aus Natriummethyl und  $CO_2$ ; 2. Bildung von Salicylsäure aus Phenol, Natron und  $CO_2$  s. S. 54; 3. Bildung von Benzoësäure aus Brombenzol, Natrium und  $CO_2$  s. S. 55).

**13. Blausäure.** Das Verhalten der Blausäure und der Cyanide gegen organische Verbindungen ist im speciellen Theil beschrieben.

## VII. Wirkung der Fluoride, Chloride, Bromide und Jodide.

**1. Fluorbor.** Wandelt Campher  $C_{10}H_{16}O$  in Cymol  $C_{10}H_{14}$  um und verbindet sich direkt mit Aldehyden und Ketonen (LANDOLPH, B. 12, 1578).

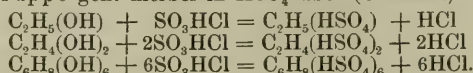
**2. Chlorjod.** Verbindet sich direkt mit ungesättigten Körpern.  $CH_2:CH_2 + ClJ = CH_2Cl.CH_2J$ . Dabei tritt aber zuweilen gleich eine weitere Zersetzung ein.  $CH_2Cl.CH_2J + ClJ = CH_2Cl.CH_2Cl + J_2$ . Es gelingt, in diesem Falle, nur dann eine Addition von  $ClJ$  zu bewirken, wenn sich dieses in wässriger Lösung befindet. Das freie Chlorjod wirkt auf gesättigte Körper vorzugsweise chlorirend ein.  $CH_3.CO_2H + ClJ = CH_2Cl.CO_2H + HJ$ . Anwendung des Chlorjods beim Chloriren s. S. 65.

**3. Stickstoffoxychlorid** (Nitrosylchlorid)  $NOCl$ . Verbindet sich direkt mit einigen ungesättigten Körpern, z. B. mit Amylen zu  $C_5H_{10}.NOCl$ ; mit einigen Terpenen  $C_{10}H_{16}$  zu  $C_{10}H_{15}.NOCl$ . Mit Quecksilberphenyl entsteht Nitrosobenzol.  $Hg(C_6H_5)_2 + NOCl = C_6H_5.HgCl + C_6H_5.NO$ .

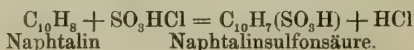
**4. Thionylchlorid**  $SOCl_2$  wirkt auf organische Säuren dem  $PCl_5$  (oder  $SO_2.Cl_2$ ) analog ein, d. h. es liefert Säurechloride.  $C_4H_9O.OH + SOCl_2 = C_4H_9O.Cl + SO_2 + HCl$ . Mit Alkohol liefert es Schwefligsäureester. Die Reaktionen erfolgen als ob Thionylchlorid sich zunächst in Chlorschwefel und Sulfuryl zerlege.  $2SOCl_2 = SCl_2 + SO_2.Cl_2$ . Acetessigester liefert mit  $SOCl_2$  dasselbe Produkt wie mit  $SCl_2$ . Mit Metallradikalen entstehen Chloride (HEUMANN, KÖCHLIN, B. 16, 1626).  $Hg(C_6H_5)_2 + SOCl_2 = C_6H_5.HgCl + \dots$ . Aromatische (tertiäre) Basen liefern Amidthiobasen und Sulfonsäuren.  $3C_6H_5.N(CH_3)_2 + 2SOCl_2 = S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + N(CH_3)_2.C_6H_4.SO_2Cl + 3HCl$ . Mit Phenylhydrazin entsteht aber ein Thionylderivat  $C_6H_5.NH.N.SO$ , und mit Benzol (und  $AlCl_3$ ) erhält man den Körper  $(C_6H_5)_2SO$ .

**5. Sulfuryloxychlorid**  $SO_3HCl = OH.SO_2.Cl$ . Zur Darstellung von Sulfuryloxychlorid leitet man Salzsäuregas in krystallisirte, rauchende Schwefelsäure (mit 38–39 %  $SO_3$ ) und destillirt. Siedepunkt von  $SO_3HCl$ :  $152^\circ$  (BECKURTS, OTTO, B. 11, 2058).

Verbindet sich mit primären Alkoholen, in der Kälte, und bildet Aetherschwefelsäuren. Jede Hydroxylgruppe geht hierbei in  $HSO_4$  über (CLAESSON, J. pr. [2] 20, 1):



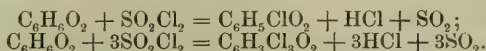
Auf Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe wirkt Sulfuryloxychlorid ähnlich wie Schwefelsäureanhydrid, aber ruhiger. Das Hauptprodukt sind Sulfonsäuren (ARMSTRONG, B. 4, 356):



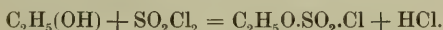


Daneben entstehen auch häufig Sulfonsäurechloride und etwas Sulfone (BECKURTS, OTTO, B. 11, 2061), infolge einer sekundären Wirkung des Sulfuryloxychlorids auf die Sulfonsäuren (HEUMANN, KÜCHLIN, B. 15, 1117).  $C_6H_5.SO_3H + SO_2Cl_2 = C_6H_5.SO_2Cl + H_2SO_4$ .

**6. Sulfurylchlorid**  $SO_2Cl_2$  wirkt vorzugsweise chlorierend ein. Es erzeugt mit Benzol (oder Phenol) Chlorbenzol (resp. Chlorphenol) (DUBOIS, Z. 1866, 705). Aus Aceton entstehen Mono- und Dichloraceton (ALLIHN, B. 11, 567), aus Anilin entsteht Trichloranilin (WENGHÖFFER, J. pr. [2] 16, 449). Im Resorcin  $C_6H_4(OH)_2$  wird durch jedes Molekül  $SO_2Cl_2$  je ein Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt (REINHARD, J. pr. [2] 17, 322):

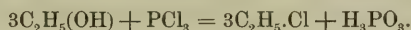


Auf primäre Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  wirkt Sulfurylchlorid ein, unter Bildung von Aetherschwefelsäurechloriden:

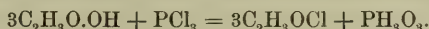


**7. Siliciumchlorid**  $SiCl_4$  wirkt auf primäre Basen nach der Gleichung:  $SiCl_4 + 4C_6H_5.NH_2 = SiCl_2(NH.C_6H_5)_2 + 2C_6H_5.NH_2.HCl$ . Mit tertiären Basen verbindet es sich direkt:  $SiCl_4 + 2C_5H_5N$ .

**8. Phosphortrichlorid.**  $PCl_3$  verhält sich gegen Hydroxylderivate dem  $PCl_5$  ähnlich:

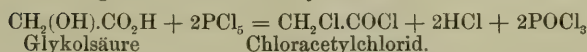
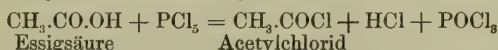
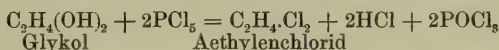
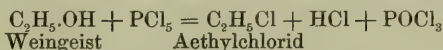


Es kann vorteilhaft zur Darstellung von Säurechloriden verwendet werden:

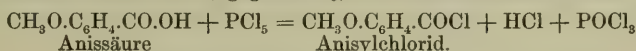


1 Mol.  $PCl_3$  liefert also 3 Mol. Säurechlorid, während 1 Mol.  $PCl_5$  nur 1 Mol. Säurechlorid erzeugt.

**9. Phosphorpentachlorid**  $PCl_5$  wird ganz allgemein benutzt, um Hydroxyl gegen Chlor auszutauschen:



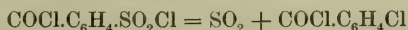
Ist der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkoholradikale vertreten, so wirkt  $PCl_5$  gar nicht oder nur sehr schwer ein. Auf Aether  $C_2H_5.O.C_2H_5$  ist  $PCl_5$ , in der Kälte, ohne Wirkung. Anissäure verhält sich, gegen  $PCl_5$ , wie eine einbasische Säure:



Anisol  $C_6H_5.O.CH_3$  liefert bei der Einwirkung von  $PCl_5$  ein Chlorsubstitutionsprodukt:

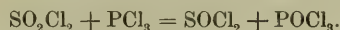
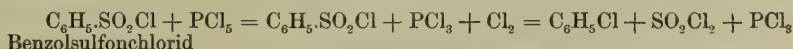


Die Chloride der aromatischen Sulfonsäuren verlieren, beim Behandeln mit überschüssigem  $PCl_5$  in der Hitze, leicht  $SO_2$ ; das Chlor der Gruppe  $SO_2Cl$  gelangt dadurch an Kohlenstoff, und es entstehen Substitutionsprodukte:



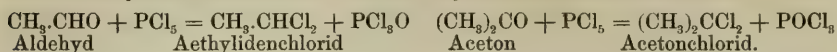
Benzoësulfonsäurechlorid Chlorbenzoylchlorid.

MICHAELIS (B. 5, 929) erklärt diese Reaktion durch ein Zerfallen des Phosphorpentachlorids:



Als Nebenprodukt wird Thionylchlorid  $SOCl_2$  (KEKULÉ, BARBAGLIA, B. 5, 876) und nicht Sulfurylchlorid  $SO_2Cl_2$  gebildet.

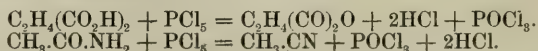
In Aldehyden und Ketonen ersetzt  $\text{PCl}_5$  den Sauerstoff durch Chlor:



In höherer Temperatur zerfällt das Phosphorpentachlorid leicht in Trichlorid und Chlor und wirkt dann chlorirend, z. B. auf Kohlenwasserstoffe:



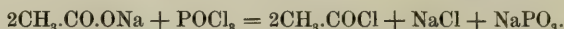
$\text{PCl}_5$  wirkt auch wasserentziehend: es wandelt Amide in Nitrile um und bildet aus zweibasischen Säuren Anhydride:



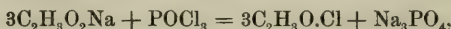
**10. Phosphoroxychlorid**  $\text{POCl}_3$  erzeugt mit Alkoholen Chloride, ist aber ohne Wirkung auf Säuren:



Dagegen wirkt Phosphoroxychlorid auf die (Natrium-) Salze der Säuren ein und erzeugt Säurechloride:



In dieser Reaktion entsteht kein orthophosphorsaures Salz, etwa nach der Gleichung:



weil bekanntlich das Trinatriumsalz sehr unbeständig ist. Im vorliegenden Falle erfolgt sofort eine sekundäre Reaktion (GEUTHER, A. 123, 114):



Es ist dies eine vorteilhafte Darstellungsweise von Säurechloriden, namentlich in Verbindung mit der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$ . Man lässt nämlich das  $\text{PCl}_5$  nicht auf die freie Säure, sondern auf das Natriumsalz der Säure einwirken:



Man erhält also von einem Molekül  $\text{PCl}_5$  drei Moleküle Säurechlorid.

Wendet man auf ein Molekül  $\text{POCl}_3$  (oder  $\text{PCl}_5$ ) die doppelte Menge Salz an, so erhält man, statt der Chloride, Säureanhydride:



Es entstehen natürlich zuerst Säurechloride; diese wirken aber, im Momente des Freiwerdens, auf die Salze ein und erzeugen Anhydride.  $\text{POCl}_3$  wirkt auch unter Umständen wasserentziehend. Säureanhydride werden sehr häufig vermitteltst  $\text{POCl}_3$  dargestellt.

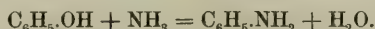
**11. Antimonchloride.** Das Antimontrichlorid dient als Chlorüberträger beim Chloriren (s. S. 65).  $\text{SbCl}_3$  wirkt, auf Kohlenwasserstoffe, wasserstoffentziehend (s. S. 75).

Antimonpentachlorid spaltet sich leicht, beim Erhitzen, in Chlor und Antimontrichlorid und wirkt dadurch chlorirend:



**12. Magnesiumchlorid.** Anwendung zu Kondensationen unter Wasseraustritt s. S. 52.

**13. Calciumchlorid.** Ist wie das Chlorzink (aber weniger erfolgreich) zu Kondensationen, unter Wasseraustritt, benutzt worden. So entsteht z. B. beim Erhitzen von Phenol mit Ammoniak und  $\text{CaCl}_2$ : Anilin.



**14. Zinkchlorid.** Dient zur Elimination von Wasser und wirkt vielfach wie Vitriolöl. So können durch  $\text{ZnCl}_2$ , aus den Alkoholen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ , die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  dargestellt werden, aus Säureamiden Nitrile u. s. w. Auch darin gleicht das Zinkchlorid dem Vitriolöl, dass es, wie dieses, Aldehyde und ungesättigte Körper (Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , Terpene...) leicht polymerisirt.

Man verwendet Zinkchlorid vielfach bei Kondensationen unter Wasseraustritt (s. S. 59).

**15. Quecksilberchlorid**  $\text{HgCl}_2$ . Dient zur Umwandlung von Jodiden in Chlorid (S. 68). Es bewirkt ferner die Anlagerung von Wasser an Körper, welche die Gruppe  $-\text{C}:\text{CH}$  enthalten (s. S. 53).

**16. Aluminiumchlorid.** Dient ganz allgemein als Vermittler bei Synthesen in der aromatischen Reihe. Es gestattet das direkte Anlagern von Sauerstoff, Schwefel, Aethylen, u. s. w. an Benzol (s. S. 48). Es dient zur Synthese von Ketonen und Säurechloriden aus Kohlenwasserstoffen und gestattet die Einführung von verschiedenen Radikalen in die aromatischen Kohlenwasserstoffe (s. Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$  und S. 54 u. 56). Verbindet sich direkt mit zusammengesetzten Aethern.

**17. Zinnchlorid**  $SnCl_4$ . Ist bei Kondensationen als wasserentziehendes Mittel benutzt worden (s. S. 53). Wirkt auf Kohlenwasserstoffe wasserstoffentziehend (s. S. 75).

**18. Chromylchlorid**  $CrO_2Cl_2$ . Wirkt auf organische Substanzen sehr heftig ein; häufig unter Verkohlungs- und sogar Entzündung. Zweckmäßig wird das Chromylchlorid mit Eisessig verdünnt. Es wirkt dann gleichzeitig oxydirend und chlorirend ein (CARSTANJEN, B. 2, 632). Benzol  $C_6H_6$  geht dadurch in Trichlorchinon  $C_6HCl_3O_2$  über, aus Naphtalin entsteht Dichlornaphtochinon  $C_{10}H_4Cl_2O_2$ , aber Toluol  $C_7H_8$  wird nur zu Benzoëlsäureanhydrid  $(C_7H_5O)_2O$  oxydirt. — Nach ETARD (A. ch. [5] 22, 218) wirkt  $CrO_2Cl_2$  besonders leicht auf Kohlenwasserstoffe ein, und zwar — bei vorsichtiger Einwirkung, in Gegenwart von viel  $CS_2$  — unter Bildung von Additionsprodukten  $C_nH_{2m-2}CrO_2Cl_2$ , die aber beim Erwärmen  $2HCl$  verlieren und in  $C_nH_{2m-2}2CrO_2Cl$  übergehen. Am eingehendsten sind die Verbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n-6}$  (s. d.) untersucht; diese Verbindungen  $C_nH_{2n-6}2CrO_2Cl_2$  liefern, beim Behandeln mit Wasser, Aldehyde (resp. Chinon). Mit Terpentinöl und Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$  verbindet sich Chromylchlorid auch direkt und werden die Additionsprodukte ebenfalls von Wasser zerlegt, unter Bildung von Aldehyden und Ketonen. Auf Phenole scheint  $CrO_2Cl_2$  nur oxydirend einzuwirken; Benzoëlsäure wird davon nur sehr schwer angegriffen, und beim Erhitzen mit Essigsäure auf  $100^\circ$  entweicht Chlor. Bemerkungen zu ETARD'S Reaktion: BORNEMANN, B. 17, 1462; V. RICHTER, B. 17, 1931; 19, 1060.

**19. Molybdänchlorid**  $MoCl_5$ . Dient als Chlorüberträger bei Chlorirungen (s. S. 65).

**20. Eisenchlorid**  $FeCl_3$ . Dient in wässriger Lösung als gelindes Oxydationsmittel. Es entzieht den (aromatischen) Diaminen und den Hydrazoderivaten direkt Wasserstoff. Man benutzt es zur Darstellung von Chinonen aus den zugehörigen Hydrochinonen.  $C_6H_4(OH)_2$  (Hydrochinon) +  $2FeCl_3 = C_6H_4O_2$  (Chinon) +  $2HCl$  +  $2FeCl_2$ . — Merkwürdig ist, dass es Phenolen [z. B. Thymol oder beiden Naphtolen  $C_{10}H_7(OH)$ ] Wasserstoff aus dem Kern entzieht und dadurch Kondensationsprodukte  $\begin{pmatrix} C_{10}H_6OH \\ C_{10}H_6OH \end{pmatrix}$  liefert.

Eisenchlorid ist ein empfindliches Reagenz auf ein- und mehrwerthige Phenole, deren wässrige Lösung es blau, grün, violett oder schwarz färbt. Eine ähnliche Färbung zeigen die Gerbstoffe und diejenigen aromatischen Oxyssäuren, welche das Hydroxyl im Verhältnis zur Carboxylgruppe, in der Orthostellung enthalten. Daher giebt nur Salicylsäure (Orthoxybenzoëlsäure)  $C_6H_4(OH)CO_2H$  mit Eisenchlorid eine violette Färbung, die isomeren Para- und Metaoxybenzoëlsäure aber nicht. Ist in den obigen Oxyssäuren und Phenolen der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten, so erzeugt Eisenchlorid keine Färbung. Eisenchlorid dient auch zum Nachweise des Hydroxyls in Verbindungen der Fettreihe (s. S. 54).

Die wässrige Lösung der Hydrochloride der o-Diaminbasen und der o-Amidophenole (in denen OH und  $NH_2$  benachbart gelagert sind) wird durch Eisenchlorid roth gefärbt (NÖLTING, KOHN, B. 17, 360).

In der Lösung von Sulfhydraten, d. h. Körpern, welche den Rest (SH) enthalten, bewirkt Eisenchlorid charakteristische Färbungen, ganz wie mit Rhodaanmetallen oder Hyposulfiten. Nach einiger Zeit verschwindet die Färbung infolge einer Reduktion des Eisenchlorids. In den Lösungen der Mercaptane ( $CH_3SH$ .), Thiophenole ( $C_6H_5SH$ ) und der Thiacetsäure  $CH_3CO_2SH$  erzeugt Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung; mit Thioglykolsäure  $CH_2(SH)CO_2H$  oder Thiomilchsäure eine dunkel rothviolette. Sulfide [ $(C_2H_5)_2S$ , Dithioglykolsäure] und Disulfide geben mit Eisenchlorid keine Färbung (CLAESSON, B. 14, 412).

Eisenchlorid als Chlorüberträger s. S. 65. In gleicher Weise kann Eisenchlorid auch als Haloidüberträger beim Bromiren oder Jodiren von aromatischen Verbindungen dienen (S. 67 u. 67).

**21. Kupferchlorür**  $Cu_2Cl_2$ . Kann benutzt werden, um in aromatischen Amidokörpern die Amidogruppe gegen Chlor auszutauschen (s. Diazokörper) (SANDMEYER, B. 17, 1635).  $C_6H_5NH_2HCl + HNO_2 = C_6H_5N:N.Cl + 2H_2O$  und  $C_6H_5N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2$ . Man kocht zu diesem Zweck das Diazochlorid mit salzsaurer Kupferchlorürlösung. Diese Lösung bereitet man durch Aufkochen einer Lösung von 25 Thln. krystallisirtem Kupfer-



vitriol und 12 Thln. NaCl in 50 Thln. H<sub>2</sub>O, Zusatz von 100 Thln. konzentrierter HCl und 13 Thln. Kupferdrehspänen. Man kocht, bis Entfärbung erfolgt, und gießt dann so viel konzentrierte Salzsäure hinzu, dass die Lösung 203,6 Thle. beträgt.

KÖHNLEIN (A. 225, 171) untersuchte das Verhalten organischer Bromide und Jodide gegen MgCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, PbCl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> (vgl. unten). — Thalliumchlorür als Chlorüberträger s. S. 65. — Chlorsilber dient zum Umwandeln von Jodiden oder Bromiden in Chloride (s. S. 68).

**22. Kupferbromide.** Kupferbromür Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> dient, um in (aromatischen) Amidoverbindungen die Amidogruppe gegen Brom auszutauschen. Man bereitet es zu diesem Zweck durch Kochen von 12,5 g krystallisiertem Kupfervitriol mit 36 g KBr, 80 g H<sub>2</sub>O, 11 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (spec. G. = 1,8) und 20 g Kupferdrehspänen, bis Entfärbung der Lösung erfolgt (SANDMEYER, B. 17, 2652).

Kupferbromid CuBr<sub>2</sub> wird benutzt zur Umwandlung von Jodiden in Bromide (s. S. 68).

**23. Aluminiumbromid.** Ist zur Umwandlung von Chloriden in Bromide benutzt worden (s. S. 67). In Gegenwart von AlBr<sub>3</sub> lassen sich manche organische Verbindungen viel leichter bromieren, als ohne diesen Zusatz. AlBr<sub>3</sub> wandelt Normalpropylbromid in Isopropylbromid um. Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub> verbindet sich Aluminiumbromid direkt; ebenso mit verschiedenen Estern. Mit Phenol entsteht Al(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.AlBr<sub>3</sub>.

KÖHNLEIN (A. 225, 171) untersuchte das Verhalten organischer Chloride und Jodide gegen AsBr<sub>3</sub> und SbBr<sub>3</sub>.

**24. Borjodid** eignet sich zur Darstellung von Jodverbindungen aus Chlorderivaten.  $\text{CHCl}_3 + \text{BJ}_3 = \text{CHJ}_3 + \text{BCl}_3$ .

**25. Kaliumjodid.** Dient zur Umwandlung von Chloriden (oder Bromiden) in Jodide (s. S. 67) und zur direkten Elimination von Chlor und Brom (s. S. 50).

**26. Calciumjodid.** Dient zur Darstellung von Jodiden aus Chloriden. Es können aber nur Chloride der Fettreihe, auf diese Weise, in Jodide umgewandelt werden. Wasserfreies Jodcalcium wirkt unverhältnismäßig langsamer ein als krystallwasserhaltiges (SPINDLER, A. 231, 280). Auf CH<sub>2</sub>Cl.CHCl<sub>2</sub>, CHCl<sub>2</sub>.CHCl<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>HCl<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> wirkt übrigens das krystallisierte Jodcalcium sehr schwer ein. Aus Chloral tritt alles Chlor als CaCl<sub>2</sub> aus.

**27. Aluminiumjodid.** Eignet sich zur Umwandlung von Chloriden in Jodide (S. 67).

**28. Phosphoniumjodid** PH<sub>4</sub>J. Verbindet sich mit Aldehyden C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O, C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>O (s. Aldehyde C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O), doch werden dabei die Aldehyde theilweise polymerisirt. Verbindet sich direkt mit Aceton C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O.

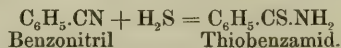
KÖHNLEIN (A. 225, 171) untersuchte das Verhalten organischer Chloride und Bromide gegen CaJ<sub>2</sub>, SrJ<sub>2</sub>, SnJ<sub>2</sub>, PbJ<sub>2</sub>, PJ<sub>3</sub>, AsJ<sub>3</sub>, SbJ<sub>3</sub>, MnJ<sub>2</sub>, FeJ<sub>2</sub>, CoJ<sub>2</sub>, NiJ<sub>2</sub>.

## VIII. Wirkung der Sulfide.

**1. Schwefelwasserstoff.** Dient ganz allgemein zur Reduktion von Nitrokörpern. Es wirkt aber auf Letztere nur bei Gegenwart eines Alkalis (meistens NH<sub>3</sub>) ein. Enthält ein Körper mehrere Nitrogruppen, so wird durch den Schwefelwasserstoff erst eine, dann eine zweite Nitrogruppe in NH<sub>2</sub> übergeführt.

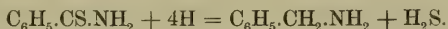
Schwefelwasserstoff wirkt auf einige andere Körper reducierend ein. Alloxan wird von H<sub>2</sub>S zu Alloxantin übergeführt. Indigblau C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wird von Alkalisulfiden in Indigweiß C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> übergeführt. Aus Azobenzol C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> und Schwefelammonium entsteht Hydrazobenzol.

Schwefelwasserstoff addirt sich direkt an die Nitrile der aromatischen Säuren und erzeugt Thioamide:

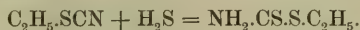


Zur Darstellung solcher Thioamide löst man das Nitril in Alkohol, giebt etwas (alkoholisches) Ammoniak hinzu und leitet H<sub>2</sub>S hindurch. Beim Behandeln der Thioamide mit Zink und Schwefelsäure wird der Schwefel gegen Wasserstoff ausgetauscht: es entstehen

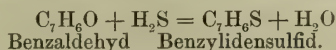
Alkoholbasen. Durch diese Reaktion gelingt es also, Säuren in Derivate der zugehörigen Alkohole überzuführen:



Die Ester der Rhodanwasserstoffsäure nehmen direkt Schwefelwasserstoff auf und bilden Dithiocarbaminsäureester.

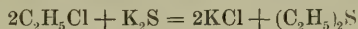


Die Aldehyde tauschen, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff, Sauerstoff gegen Schwefel aus:

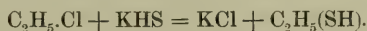


Einige Aldehyde liefern daneben Additionsprodukte mit  $\text{H}_2\text{S}$ .

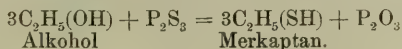
Um in einen organischen Körper (zweiwerthigen) Schwefel einzuführen, behandelt man seine Haloidderivate mit Alkalisulfiden. Wendet man Schwefelkalium an, so entsteht ein Sulfid:



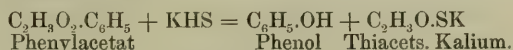
mit Kaliumsulfhydrat erhält man ein Sulfhydrat:



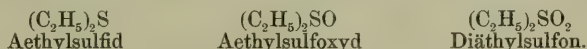
Der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel erfolgt bei den Aldehyden durch  $\text{H}_2\text{S}$ , bei Körpern, welche Hydroxyl enthalten, durch  $\text{P}_2\text{S}_3$  oder  $\text{P}_2\text{S}_5$ :



Um aus Säuren Thiosäuren zu erzeugen, d. h. die Carboxylgruppe  $\text{CO}\cdot\text{OH}$  in  $\text{CO}\cdot\text{SH}$  umzuwandeln, bindet man die Säuren an Phenol  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH}$  und zerlegt den Phenolester durch Kaliumsulfhydrat:

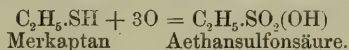


Die Sulfide besitzen sämmtlich einen unangenehmen Geruch. Alle Sulfide und Sulfhydrate werden durch Salpetersäure oxydirt. Die Sulfide  $\text{R}_2\text{S}$  gehen hierbei in indifferente Oxyde und endlich in Sulfone über:

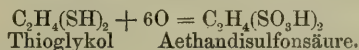


Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure werden die Oxyde wieder in Sulfide übergeführt.

Die Sulfhydrate gehen (durch Behandeln mit Salpetersäure) sofort in Sulfonsäuren über:



Dabei lagern sich an jeden Schwefelwasserstoffrest SH drei Atome Sauerstoff an:



Die Sulfonsäuren können nicht durch das Gemenge von Zink und Schwefelsäure wieder in Sulfhydrate übergeführt werden. Dies gelingt nur, wenn man aus der Sulfonsäure das Chlorid darstellt und Letzteres reducirt:



In den Sulfiden  $\text{RSR}'_1$  ist zweiwerthiger Schwefel enthalten, und deshalb verbinden sich dieselben direkt mit Brom, Jod, Metallsalzen und zuweilen mit Alkoholjodiden.

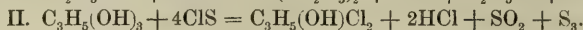
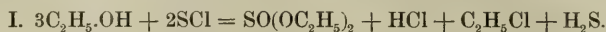
In den Sulfhydraten wird der Wasserstoff des HS-Restes leicht durch Metalle vertreten. Lässt man auf die Natriumverbindung eines Sulfhydrates Jod einwirken, so erhält man Disulfide (s. S. 68):  $2\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{SNa} + 2\text{J} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{S}\cdot\text{S}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + 2\text{NaJ}$ .

Reaktion auf Sulfhydrate mit Eisenchlorid: s. S. 89.

Den Senfölen  $\text{R}\cdot\text{SCN}$  und Thioharnstoffen  $\text{CS}(\text{NH}\cdot\text{R})_2$  kann durch Zinkstaub direkt Schwefel entzogen werden.

**2. Chlorschwefel.** Der Chlorschwefel  $\text{ClS}$  verbindet sich direkt mit einigen ungesättigten Körpern.  $2\text{C}_5\text{H}_{10} + 2\text{ClS} = \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{S}_2$ .

Chlorschwefel wirkt leicht auf Alkohole ein; die Reaktion scheint aber, je nach der Werthigkeit des Alkohols, verschieden zu verlaufen. So entsteht mit Aethylalkohol ein Schwefligsäureester, mit Glycerin aber ein Salzsäureester.



**3. Phosphortrisulfid** wirkt auf Phenole sauerstoffentziehend: aus  $\text{P}_2\text{S}_5$  und Phenol  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$  entsteht Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$ , aus Kresol  $\text{C}_7\text{H}_7\text{OH}$  und  $\text{P}_2\text{S}_5$  — Toluol  $\text{C}_7\text{H}_8$  (GEUTHER, A. 221, 59).

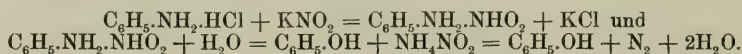
**4. Phosphorpentasulfid** wirkt auf Säureamide und einige andere Körper wasserentziehend ein und erzeugt Nitrile (s. S. 52). Es dient ferner dazu, um in Körpern, welche Hydroxyl enthalten, das Hydroxyl in SH umzuwandeln.

## IX. Wirkung der Salze von Sauerstoffsäuren.

**1. Chlorkalk.** Wirkt (in wässriger Lösung) chlorirend, namentlich auf Säuren. Benzoësäure geht, beim Kochen mit Chlorkalklösung, in gechlorte Benzoësäuren über.

Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung wird Chlorpikrin  $\text{C}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3$  gebildet.

**2. Nitrite.** Alkalinitrite benutzt man in allen Fällen, wo eine bestimmte Menge salpetriger Säure erforderlich ist, die nicht überschritten werden darf. Um z. B. aus Anilin und dessen Homologen Phenole darzustellen, versetzt man die salzsauren Salze jener Basen mit (1 Mol.) Alkalinitrit und kocht:

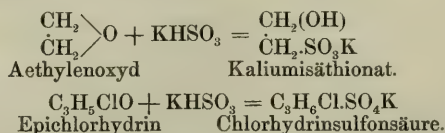


Silbernitrit dient zur Darstellung von Nitroderivaten in der Fettsäurereihe.

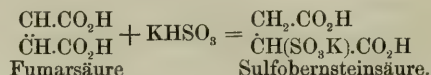
**3. Nitrate.** Bleinitrat liefert mit Säurechloriden Säureanhydride.  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O} + \text{PbCl}_2 + \text{N}_2\text{O}_5$ . —  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{O} + \text{PbCl}_2 + \text{N}_2\text{O}_5$ .

**4. Sulfite.** Ein werthvolles Reagenz auf Aldehyde sind die Alkalidisulfite  $\text{KHSO}_3$  etc. Die Aldehyde scheiden, beim Schütteln mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Alkalidisulfiten, krystallinische, schwer lösliche Additionsprodukte ab (BERTAGNINI, A. 85, 179 u. 268). Man benutzt daher die Alkalidisulfite zum Nachweise, Abscheidung und Reindarstellung der Aldehyde. Erwärmt man die Doppelverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure, so werden die Aldehyde in Freiheit gesetzt. Die gleiche Zersetzung kann durch Soda bewirkt werden; das Alkalicarbonat wirkt aber leicht verändernd auf den Aldehyd ein.

Alkalidisulfite lagern sich direkt an Körper an, die an zwei Kohlenstoffatome gebundenen Sauerstoff enthalten:



Ebenso lagern sich Alkalidisulfite leicht an ungesättigte Säuren an, damit Sulfonsäuren bildend:



Wie Aldehyde so verbinden sich einige Ketone (LIMPRICHT, A. 93, 238), wie es scheint, aber nur solche, welche eine Methylgruppe enthalten —  $\text{CO.CH}_3$ , mit Alkalidisulfiten zu schwer löslichen Additionsprodukten. Letztere werden, wie die analogen Aldehyd-derivate, durch Alkalien oder Mineralsäuren in ihre Bestandtheile zerlegt.

Ammoniumsulfid wirkt auf einige Nitrokörper reducierend ein. Es erzeugt aus Nitronaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NO}_2)$  zwei isomere Säuren  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NSO}_3$ .

Alkalidisulfite dienen zur Darstellung von Sulfonsäuren (s. S. 85).



5. **Kaliumdisulfat**  $\text{KHSO}_4$ . Wird als Entwässerungsmittel benutzt (s. S. 52).

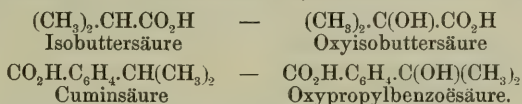
6. **Alkalidicarbonat**.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  und  $\text{KHCO}_3$  gestatten die Anlagerung von  $\text{CO}_2$  an Phenole und Phenolsäuren (s. S. 54). Ammoniumdicarbonat verwendet man, statt des wässerigen Ammoniaks, zur Darstellung von Säurechloriden.

7. **Kaliumpermanganat**  $\text{KMnO}_4$ . In saurer Lösung ist das Kaliumpermanganat ein stark oxydierendes Mittel. In alkalischer Lösung wirkt es viel ruhiger und wird mit Erfolg zur Oxydation von Orthoderivaten, in der aromatischen Reihe, benutzt. So lässt sich die o-Toluylsäure durch alkalische Kaliumpermanganatlösung in Phtalsäure überführen, während sie von Chromsäure total verbrannt wird. Als Oxydationsgemisch wendet man auf 15 ccm vierprocentiger Natronlauge 50 ccm Chamäleonlösung an (von der 32 ccm = 10 ccm Normaloxalsäure sind. WEITH, B. 7, 1057). Das Erhitzen (auf dem Wasserbade) dauert meist längere Zeit.

Ungesättigte Körper werden von  $\text{KMnO}_4$  derart oxydirt, dass sich Sauerstoff und Wasser anlagern.  $\text{C}_6\text{H}_4 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ . Dabei nimmt jedes doppelt gebundene Kohlenstoffatom ein OH auf.  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$  (Oelsäure) liefert Dioxystearinsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4 = \text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2(\text{OH})_2$ ; Leinölsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$  liefert Sativinsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4$ , Linolensäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$  liefert Linusinsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_4$ .

Um vermittelt  $\text{KMnO}_4$  ungesättigte Säuren von gesättigten zu unterscheiden, empfiehlt BAEYER (A. 245, 147), Chamäleonlösung in eine Lösung der Säure in verdünnter Sodallösung einzutropfen, wodurch die Lösung momentan kaffeebraun wird.

Das Gemisch von Natronlauge und  $\text{KMnO}_4$  lagert an tertiären Wasserstoff direkt Sauerstoff an (R. MEYER, A. 219, 234; 220, 59). (Wenn ein Kohlenstoffatom mit drei verschiedenen Gruppen oder Atomen verbunden ist und nur ein Wasserstoffatom gebunden hält, so kann letzteres als tertiäres Wasserstoffatom bezeichnet werden.) Isobuttersäure geht in Oxyisobuttersäure, — Cuminsäure in Oxypropylbenzoësäure über:

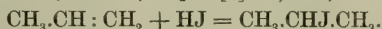


Man kann sich diese Erscheinung so erklären, dass sobald der tertiäre Wasserstoff in HO übergegangen ist, das Oxydationsmittel weiter nicht einzuwirken vermag, und die entstandenen Produkte daher sehr beständig sind (R. MEYER). Wird nämlich der Wasserstoff in einem Körper  $\text{R}\cdot\text{CH}_3$  oxydirt, so entsteht  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , eine Verbindung (primärer Alkohol), welche von Oxydationsmitteln stets sehr leicht angegriffen wird. Es lagert sich ein zweites Sauerstoffatom an:  $\text{R}\cdot\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{O} = \text{R}\cdot\text{CH}(\text{OH})_2$ ; da aber zwei Hydroxylgruppen, für gewöhnlich, mit einem Kohlenstoffatom nicht in Verbindung bleiben, so zerfällt die Verbindung:  $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{OH})_2 = \text{R}\cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ . Es resultirt ein Aldehyd, der sehr begierig Sauerstoff aufnimmt:  $\text{R}\cdot\text{CHO} + \text{O} = \text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ . — Ganz ebenso würde aus einem Körper  $\text{R}_2\cdot\text{CH}_2$  zunächst  $\text{R}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{OH}$  entstehen, ein sekundärer Alkohol, welcher sich leicht weiter oxydirt:  $\text{R}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{OH} + \text{O} = \text{R}_2\cdot\text{C}(\text{OH})_2 = \text{R}_2\cdot\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . — Bei tertiärem Wasserstoff bleibt die Oxydation beim ersten Stadium stehen.  $\text{R}_3\cdot\text{CH} + \text{O} = \text{R}_3\cdot\text{C}\cdot\text{OH}$ .

Allgemeines Verhalten von Säuren und Kohlenwasserstoffen gegen  $\text{KMnO}_4$ : BERTHELOT, J. 1867, 334.

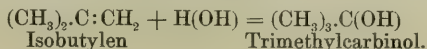
## X. Regelmäßigkeiten beim Anlagern von $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{HClO}$ , $\text{HCl}$ ...

Ungesättigte Körper verbinden sich mit Haloidsäuren, und zwar für gewöhnlich mit HJ am leichtesten, mit HCl am schwersten. Die Anlagerung der Haloidsäure an Kohlenwasserstoffe erfolgt so, dass — bei Kohlenwasserstoffen von unsymmetrischer Struktur — das Haloïd an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 29) oder mit anderen Worten: das Halogen verbindet sich mit dem relativ positivsten, ungesättigten Kohlenstoffatom (MICHAEL, J. pr. [2] 40, 179):

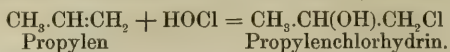


KABLUKOW (Z. 19, 573) erklärt dies daraus, dass beim Anlagern von Haloïd an ein wasserstoffärmeres Kohlenstoffatom mehr Wärme frei wird, als bei der Anlagerung an ein wasserstoffreicheres.

Wenn sich Wasser an einen ungesättigten Kohlenwasserstoff anlagert, so geht das Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom:



**Unterchlorige Säure** verbindet sich mit Carbüren so, dass das Hydroxyl an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht:

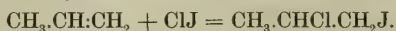
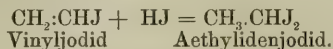


Isobutylen verbindet sich in anderer Weise mit  $\text{HClO}$ :



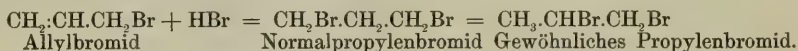
HENRY (B. 9, 1032) vermuthet, dass diese letztere Art der Anlagerung von  $\text{ClHO}$  am häufigsten eintreten wird.

MARKOWNIKOW (Z. 8, 21) behauptet, dass, wenn ein ungesättigter Körper  $\text{C}_n\text{H}_m\text{X}$  sich mit einem Körper  $\text{YZ}$  verbindet, so geht — bei verhältnissmäßig niedriger Temperatur — der negativere Bestandtheil  $\text{Y}$  an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom oder an dasjenige Kohlenstoffatom, das schon ein negatives Element (oder Gruppe) enthält. In höherer Temperatur erfolgt das Umgekehrte:



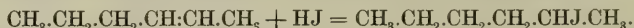
Die beobachteten Reaktionen lassen sich aus der Wärmetönung bei der Bildung der entsprechenden Verbindungen erklären (KABLUKOW, Z. 19, 574).

Die Reaktionen der direkten Anlagerung erfolgen übrigens glatt nur bei Kohlenwasserstoffen. Sind im ungesättigten Körper negative Gruppen enthalten, so verläuft die Reaktion nach beiden Richtungen:



Allylbromid giebt mit  $\text{HBr}$ , bei niedriger Temperatur, vorzugsweise Normalpropylenbromid — entgegen MARKOWNIKOW's Regel.

Besitzt der ungesättigte Kohlenwasserstoff eine symmetrische Vertheilung der Wasserstoffatome, so geht — beim Anlagern von  $\text{HJ}$  — das Jod an dasjenige Kohlenstoffatom, welches dem Methyl (wasserstoffreichsten Kohlenstoff) am nächsten ist:



Bei der Anlagerung von Haloïdwasserstoff an Oxyde geht das Hydroxyl an das wasserstoffärmere Kohlenstoffatom (KABLUKOW, Z. 19, 584).  $\text{R}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{H}:\text{CH}_2 + \text{HX} = \text{R}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{X}.$

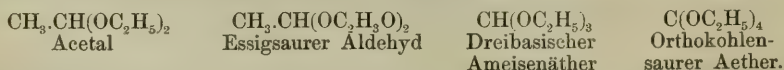
Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Fettkörper mit mehreren Hydroxylgruppen tritt wesentlich dasjenige Hydroxyl zunächst aus, welches an das relativ positivste Kohlenstoffatom gebunden ist (MICHAEL, J. pr. [2] 40, 178).

Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an Oxyde mehrwerthiger Radikale geht das Halogen an das positivste Kohlenstoffatom (MICHAEL).

Bei Verbindungen mit symmetrisch vertheilten Halogenatomen wird dasjenige, bei Umsetzungen, zunächst ausgewechselt, welches mit dem negativsten Kohlenstoffatom verbunden ist.

Ein Kohlenstoffatom vermag meist nur eine Hydroxylgruppe zu binden. Daher existirt das Hydrat der Kohlensäure  $\text{CO}(\text{OH})_2$ , unter gewöhnlichem Drucke, nicht. Chloralhydrat  $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$  ist eine der seltenen Ausnahmen von dieser Regel.

Dagegen können zwei und noch mehr Alkoholreste ( $\text{RO}$ ) oder zwei Säurereste ( $\text{R}_1\text{O}$ ) mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein.

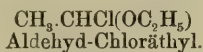


Körper, wie das Acetal, sind sehr beständig: Acetal bleibt, beim Erhitzen mit Kalilauge im Rohr, unverändert.

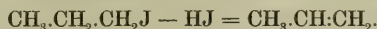
An mehrfach gebundenen Kohlenstoffatomen haftet nur selten die Hydroxylgruppe (S. 11).

**Hydroxyl und Halogene können nicht mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sein.** Ein Körper  $\text{R}\text{CR}_1(\text{OH})\text{Cl}$  würde, im Momente seiner Bildung,

sofort in  $R.C.R_1O + HCl$  zerfallen. Dagegen ist es wiederum möglich, einen Alkoholrest und ein Halogen an ein Kohlenstoffatom zu binden:



**Abtrennen von Haloïdsäuren** (resp. von Haloïden). Wenn einem Haloïdderivat — etwa durch alkoholische Kalilauge — das Haloïd in Form von  $HX$  entzogen wird, so entnimmt das Haloïd stets den Wasserstoff vom nächsten Kohlenstoffatom:



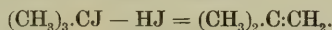
Befindet sich das Haloïd zwischen zwei hydrogenisirten Kohlenstoffatomen, so entnimmt es den Wasserstoff vom wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom (SAITZEW, A. 179, 209).



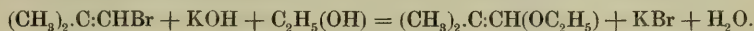
Die Haloïdester tertiärer Alkohole verlieren das Haloïd unter den gleichen Bedingungen; das am wenigsten hydrogenisirte Kohlenstoffatom giebt ein Atom Wasserstoff ab:



Die Methylgruppe wird überhaupt nur angegriffen, wenn sie allein vorhanden ist:



Einem ungesättigten Haloïdderivat, das nur Methylgruppen enthält, wird keine Haloïdsäure entzogen. Das gebromte Isobutylen  $(CH_3)_2.C:CHBr$  wird von höchst concentrirter Kalilauge bei  $130^\circ$  nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali tritt wohl eine Reaktion ein, aber es wird kein  $HBr$  herausgenommen, sondern das Brom wird gegen Aethoxyl  $OC_2H_5$  ausgetauscht:

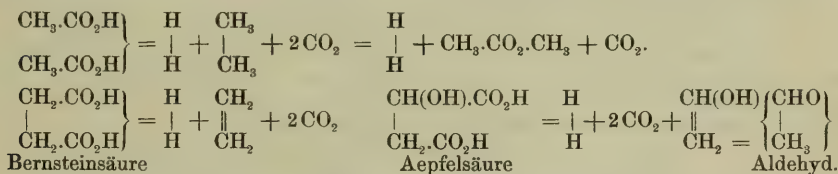


## XI. Elektrolyse organischer Körper.

Die organischen Verbindungen leiten meist nur sehr schwer die Elektrizität und werden nur schwer durch den elektrischen Strom zerlegt. Am leichtesten zerlegbar sind die Säuren und besonders deren Alkalisalze.

Experimentaluntersuchungen über die Elektrolyse von organischen Säuren: KOLBE, A. 69, 257.

Die Spaltung der Säuren durch den galvanischen Strom erfolgt derart, dass am negativen Pol der Wasserstoff (resp. das Metall) des Carboxyls auftritt, der Rest am positiven Pol. Dieser Rest zerfällt sofort weiter in  $CO_2$  und Kohlenwasserstoffe etc. (BOURGOIN, A. ch. [4] 14, 157; LASSAR-COHN, A. 251, 335).



Geht die Elektrolyse, wie gewöhnlich, in wässriger Lösung vor sich, so erfolgen sekundäre Reaktionen. Dabei wird stets ein Theil der Säure regenerirt.  $CH_3.CO_2 + H_2O = CH_3.CO_2H + HO$  und  $2CH_3.CO_2 + H_2O = 2CH_3.CO_2H + O$ . So beobachtete KOLBE, dass bei der Elektrolyse von Kaliumisovalerianat, außer Diisobutyl, noch Isobutylen entsteht. Bei der Elektrolyse von propionsaurem Kalium  $C_3H_5.CO_2.K$  entsteht viel mehr Aethylen als Butan (BUNGE, Z. 21, 551). I.  $C_2H_5.CO_2K = C_2H_5.CO_2 + K$ ; — II.  $2C_2H_5.CO_2 = C_2H_4 + CO_2 + C_2H_5.CO_2H$ .

Bei der Elektrolyse der wässrigen Lösungen von Alkalisalzen der halogensubstituirten Säuren wird zuerst das Halogen durch Wasserstoff substituiert, und dann, wenn die Flüssigkeit am + Pol sauer geworden ist, tritt freies Halogen auf (LASSAR-COHN). Ausnahmen: Brommaleinsäure und Dibrombernsteinsäure.

Elektrolyse von Cyanverbindungen: SCHLAGDENHAUFFEN, J. 1863, 305.

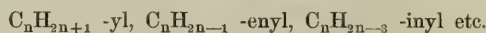


MAQUENNE (*Bl.* 39, 306; 40, 60) hat verschiedene organische Verbindungen (Weingeist, Holzgeist, Ameisensäure, Essigsäure, Aceton, Methylformiat) der Wirkung von stillen, elektrischen Entladungen unterworfen und dabei dieselben Zersetzungsprodukte erhalten, wie bei der Zerlegung jener Verbindungen durch Rothgluth.

## Nomenklatur.

Von den bis jetzt gemachten Vorschlägen zur Reformirung der arg verwirrten Nomenklatur ist nur der HOFMANN's (*J.* 1865, 413) zur allgemeinen Anwendung gelangt. HOFMANN geht von den Grenzkohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$  aus, welche er nach der Zahl der Kohlenstoffatome benennt, unter Hinzufügung der Endsilbe *an*. Diese Endung geht über in *en* für die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ , in *in* für  $C_nH_{2n-2}$ , in *on* für  $C_nH_{2n-4}$ , in *un* für  $C_nH_{2n-6}$ .

Für die Kohlenwasserstoffgruppen mit ungerader Anzahl von Wasserstoffatomen wird die Endsilbe *yl* angehängt mit Ausnahme der Gruppen  $C_nH_{2n+1}$ , bei denen *an* ohne Weiteres in *yl* umgewandelt wird:

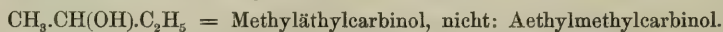


Man hat demnach:

$CH_4$ Methan	$C_2H_6$ Aethan	$C_3H_8$ Propan	$C_4H_{10}$ Quartan	$C_5H_{12}$ Pentan
$CH_3$ Methyl	$C_2H_5$ Aethyl	$C_3H_7$ Propyl	$C_4H_9$ Quartyl	$C_5H_{11}$ Pentyl
$CH_2$ Methen	$C_2H_4$ Aethen	$C_3H_6$ Propen	$C_4H_8$ Quarten	$C_5H_{10}$ Penten
$CH$ Methenyl	$C_2H_3$ Aethenyl	$C_3H_5$ Propenyl	$C_4H_7$ Quartenyl	$C_5H_9$ Pentenyl
	$C_2H_2$ Aethin	$C_3H_4$ Propin	$C_4H_6$ Quartin	$C_5H_8$ Pentin

Ungeradwerthige Alkoholradikale (Alkyle),  $Ra(=C_nH_{2m+1})$ , erhalten die Endung *yl*. Säureradikalen (Acyle)  $Ra.CO$  giebt man die Endung *oyl*. Für die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe schlägt ARMSTRONG (*B.* 15, 200) die Endung *en* vor (Fluoren, Anthracen, Benzen statt Benzol).

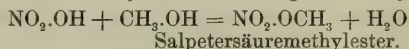
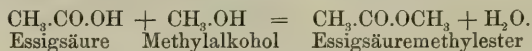
Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird, bei der Benennung, das kohlenstoffärmere stets vorangestellt:



Die Endung *ol* wird meist Hydroxylderivaten von Kohlenwasserstoffen (Alkohole, Phenole) gegeben; die entsprechenden SH-Derivate können dann die Endung *thiol* erhalten. Für Aldehyde eignet sich die Endung *al*.

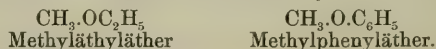
Die Endung *on* bezeichnet Ketone. Alkoholbasen erhalten die Endung *in*; Säureamide die Endung *id*.

Die Verbindungen von Säuren mit Alkoholen oder mit Phenolen bezeichnet man als Ester. In diesen ist ein Alkyl (Alkohol- oder Phenolradikal)  $C_nH_m$  mit einem Säurerest verbunden, und zwar bei den sauerstoffhaltigen Säuren vermittelt des Sauerstoffes, bei den (unorganischen) Haloïdsäuren mit dem Haloïd:



Die Ester der sauerstoffhaltigen Säuren werden durch Alkalien sehr leicht gespalten in das Alkalisalz der Säure und den Alkohol. Die Ester der (unorganischen) Haloïdsäuren erleiden die gleiche Zerlegung, aber schwerer. Die Verbindungen der Blausäure mit Alkoholen und Phenolen werden als Nitrile bezeichnet und weichen in ihrem Verhalten ganz von den Estern ab.

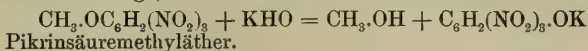
Die Verbindungen von Alkoholen und Phenolen unter sich oder mit einander bezeichnet man als Aether. In diesen sind zwei Alkyle durch Sauerstoff verbunden:



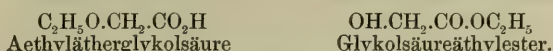
Die Aether zeichnen sich durch grofse Beständigkeit aus: sie werden durch Kochen mit Alkalien nicht gespalten; wohl aber geschieht dies durch HJ:



Ist der Wasserstoff eines Alkyls durch negative Elemente (Cl, Br) oder Gruppen ( $\text{NO}_2$ ) vertreten, so erhält das Alkyl saure Eigenschaften, und dann wird der betreffende Aether durch Alkalien leicht zerlegt; z. B. die Aether der Pikrinsäure:

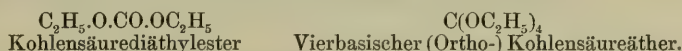


In mehratomigen Säuren, wie z. B. Glykolsäure  $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ , kann der Wasserstoff in beiden Hydroxylen durch Alkyle vertreten werden. Man erhält dann Derivate, welche entweder als Aethersäuren oder als Ester zu bezeichnen sind:



Die Aethylätherglykolsäure ist natürlich eine Säure, die sich mit Basen verbindet, durch Kochen mit Alkalilauge aber nicht zerlegt wird. Der Glykolsäureester wird hingegen von Alkalien leicht gespalten.

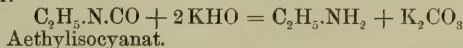
Folgende Derivate der Kohlensäure bezeichnet man als:



Die letztere Verbindung ist ein Aether, weil sie als Aethylderivat des vieratomigen Alkohols  $\text{C}(\text{OH})_4$  aufzufassen ist. Ebenso heißen folgende Derivate der Ameisensäure:

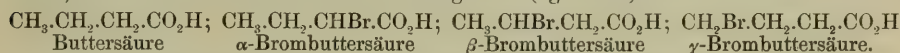


Von der Cyansäure leitet sich eine Reihe von Alkylderivaten ab, die man als Isocyan säureäther bezeichnet, welche sich aber sehr wesentlich von den Aethern und Estern unterscheiden:

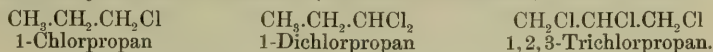


Diese „Aether“ zerfallen, weder durch Alkalien, noch durch Säuren, in Alkohole und Cyansäure, sondern liefern hierbei  $\text{CO}_2$  und Alkoholbasen. In ihnen ist das Alkyl weder mit dem Kohlenstoff, noch mit dem Sauerstoff der Cyansäure verbunden, sondern mit dem Stickstoff. Man bezeichnet sie deshalb zweckmäßiger als Alkylderivate des Carbimids  $\text{H}\cdot\text{N}\cdot\text{CO}$ .

Bei den Substitutionsprodukten der Säuren u. s. w. bezeichnet man die vom Haloid eingenommenen Stellen mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  etc. Schreibt man das Carboxyl ans Ende der Formel rechts, so wird dabei von rechts nach links gezählt (vgl. S. 66):

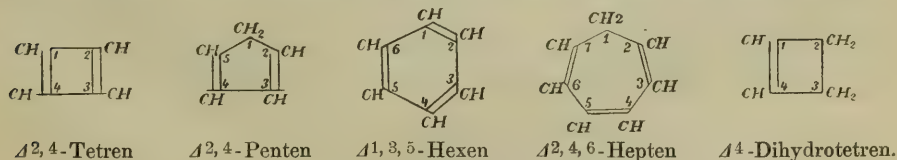


Das letzte Kohlenstoffatom (rechts) erhält das Zeichen  $\omega$  (s. S. 66). Man kann statt dessen auch jedes Kohlenstoffatom (von rechts nach links) einzeln zählen:



Geschlossene, ungesättigte Ringe bezeichnet PERKIN (Soc. 57, 213) nach der Anzahl Kohlenstoffatome durch die Endung „en“ (Tetren =  $\text{C}_4\text{H}_4$ ; Penten =  $\text{C}_5\text{H}_6$ ; Hexen =  $\text{C}_6\text{H}_8$ ; Hepten =  $\text{C}_7\text{H}_8$ ).

Die Stellen der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome deutet man durch ein  $\Delta$  an (BAEYER, A. 245, 111), wobei man von links nach rechts zählt (wie die Zeiger einer Uhr):



Abkürzungen bei aromatischen Verbindungen:  $m$  = Meta;  $o$  = Ortho;  $p$  = Para;  $s$  = symmetrisch;  $a$  = unsymmetrisch;  $v$  = benachbart.

## Litteratur.

### Ausführliche Werke über organische Chemie.

CH. GERHARDT, *Traité de chimie organique*. 4 Bände. Paris 1853—1856.

L. GMELIN, *Handbuch der organischen Chemie*. 4 Bände (der 4. Band in drei Abtheilungen). Heidelberg 1848—1870. Dazu zwei Supplementbände (Verbindungen mit  $C_1$ — $C_6$ ). Heidelberg 1867—1868.

H. KOLBE, *Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie*. 3 Bände (der 3. Band in zwei Abtheilungen). Braunschweig 1854—1876. — 2. Auflage: 1. Band 1880. 2. Band 1881—1884.

### Unvollendete Werke.

E. ERLLENMEYER, *Lehrbuch der organischen Chemie*. I. Theil. Band 1. Heidelberg and Leipzig 1867—1883. Band 2. 1885—1889. Band 3, Lief. 1 (1891). II. Theil (aromatische Verbindungen). Lief. 1—6 (1882—1887).

A. KEKULÉ, *Lehrbuch der organischen Chemie*. Erlangen. Band I (1861). II (1866). III (1867—1882). IV, Lief. 1 (1887).

---



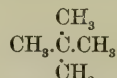
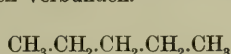
# SPEZIELLER THEIL.

## FETTREIHE.

### I. Kohlenwasserstoffe.

#### A. Grenzkohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ .

Man theilt die Kohlenwasserstoffe ein in primäre oder normale, sekundäre und tertiäre. In einem normalen Kohlenwasserstoff ist ein Kohlenstoffatom mit höchstens zwei anderen, in einem sekundären mit drei, in einem tertiären mit vier Kohlenstoffatomen verbunden.



Primäres oder normales Pentan

Sekundäres Pentan

Tertiäres Pentan.

V. Im amerikanischen Steinöl (PELOUZE, CAHOURS, *A. ch.* [4] 1, 5; WARREN, *J.* 1865, 516; 1868, 330).

B. Siehe S. 108. 1. Aus den Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$ : a) durch Glühen mit Natronkalk oder mit  $BaO$ .  $CH_3.CO_2H = CH_4 + CO_2$ . Sie entstehen auch beim Glühen der Baryumsalze jener Säuren mit Natriummethylat  $CH_3.ONa$  (oder  $C_2H_5.ONa$ ) (MAI, *B.* 22, 2133). b) Bei der Elektrolyse:  $2C_nH_4O_2 = C_nH_6 + 2CO_2 + H_2$ . c) Die (höheren) Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  lassen sich durch Reduktion der Fettsäuren mit  $HJ$  darstellen.  $C_nH_{2n}O_2 + 6HJ = C_nH_{2n+2} + 2H_2O + J_6$ . Man erhitzt zu diesem Zweck, in Röhren, je 2–4 g der Fettsäuren mit der drei- bis vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und  $\frac{1}{3}$  Thl. rothem Phosphor drei bis fünf Stunden lang auf 210 bis 240°. Dann öffnet man die Röhren, bringt etwas rothen Phosphor hinein, erhitzt wieder auf 210–240° und wiederholt das Einführen von Phosphor und Erhitzen noch zwei- bis dreimal, zuletzt unter Zusatz von etwas Wasser, um den gebildeten Jodphosphor zu zerstören. Der gebildete Kohlenwasserstoff wird mit Wasserdämpfen überdestillirt und dann mit konzentrirter Kalilauge erhitzt (KRAFFT, *B.* 15, 1689). — In gleicher Weise können die Ketone  $C_nH_{2n}O$  in Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  übergeführt werden, nur behandelt man dieselben erst mit  $PCl_5$  und erhitzt dann die erhaltenen Chloride  $C_nH_{2n}Cl_2$  mit  $HJ$  (und Phosphor).

2. Aus den zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  durch Glühen mit Baryt.  $C_6H_{14}O_4 = C_6H_{14} + 2CO_2$ .

3. Aus den Jodiden  $C_nH_{2n+1}J$ : a) durch den Austausch von Jod gegen Wasserstoff.  $CH_3J + H_2 = CH_4 + HJ$  oder  $C_4H_9J + HJ = C_4H_{10} + 2HJ$ ; b) durch Jodentziehung mittelst Silber, Zink oder Natrium.  $2C_2H_5J + Zn = C_4H_{10} + ZnJ_2$ ; wendet man hierbei verschiedene Jodüre an, so entstehen die sogenannten „gemischten Alkoholradikale“.  $C_4H_9J + C_2H_5J + 2Na = 2NaJ + C_6H_{14}$  ( $= C_6H_{14}$  Aethylbutyl; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 44, 275); c) durch Erhitzen von 3 Mol. der Alkyljodide mit 1 Mol. Aluminiumchlorid  $AlCl_3$  auf 120–140° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 560).

4. Aus Metallradikalen: a) durch Wasser.  $Zn(C_2H_5)_2 + H_2O = 2C_2H_6 + ZnO$ ; b) durch ein Alkyljodid.  $Zn(CH_3)_2 + 2C_4H_9J = 2C_4H_{10} + ZnJ_2$ .

5. Bei der trocknen Destillation von Torf, Steinkohlen u. dgl.

Grenzkohlenwasserstoffe entstehen häufig bei Zersetzungen in höherer Temperatur: durch Erhitzen von Paraffin in geschlossenen Röhren (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 1); — Erhitzen roher Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf (CAHOURS, *B.* 8, 981); — Destillation

des schwammigen Rückstandes von der Darstellung des Oenanthols (AMATO, *J.* 1872, 352); — aus Amylalkohol und Zinkchlorid, neben Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$  (WÜRTZ, *A.* 128, 225). Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  aus Petroleum: CAHOURS, PELOUZE, *A. ch.* [4] 1, 5; — WARREN, *Z.* 1865, 668; *J.* 1868, 330; WARREN, STORER, *Z.* 1868, 228; — LEFEBVRE, *Z.* 1869, 185. Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  aus den Destillationsprodukten der Bogheadkohle: WILLIAMS, *A.* 102, 126, 108, 384; 125, 106, 126, 103; aus Cannelkohle: SCHORLEMMER, *A.* 125, 103. Destillationsprodukte von Fischthran unter Druck: ENGLER, *B.* 22, 595.

6. Beim Auflösen von Gusseisen und Stahl in Säuren entstehen gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  und  $C_nH_{2n}$  (CLOËZ, *Bl.* 30, 174; 32, 405).

7. Durch Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Aethylen  $C_2H_4$  verbindet sich bei 500° mit Wasserstoff zu Aethan  $C_2H_6$ . Allgemeiner dürfte die Reaktion ausführbar sein durch Erhitzen der Kohlenwasserstoffe mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure.

Die Grenzkohlenwasserstoffe zeichnen sich durch große Indifferenz aus. Sie gehen direkt keine Verbindungen ein. Von Säuren und Alkalien werden sie, in der Kälte, nicht angegriffen. Selbst concentrirte Salpetersäure und Vitriölöl sind ohne Wirkung, ebenso rauchende Schwefelsäure. Sie sind unlöslich in Wasser, mischen sich aber mit absolutem Alkohol, Aether,  $CS_2$  u. s. w. Nur Chlor wirkt — im Sonnenlicht — ein, indem es den Wasserstoff in ihnen substituirt.

Theoretische Schmelz- und Siedepunkte der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ : HINRICHS, *Ph. Ch.* 8, 232.

**I. Methan (Sumpfgas, Formen, Methylwasserstoff)  $CH_4$ .** V. und B. Strömt an mehreren Orten (Nordamerika, Italien) aus der Erde aus, besonders in der Umgebung des kaspischen Meeres (Baku). — Es bildet sich bei der Fäulniß organischer Stoffe (z. B. von Calciumacetat [HOPPE, *H.* 11, 561], das hierbei in  $CaCO_3$  und  $CH_4$  zerfällt; vgl. auch Cellulose, s. d.) unter Wasser und entweicht in Blasen, wenn der Schlamm stehender Gewässer aufgerüttelt wird.  $C_6H_{10}O_5$  (Cellulose) +  $H_2O = 3CH_4 + 3CO_2$ . Ein solches Gas hält außerdem etwas Stickstoff. Größere Ansammlungen desselben bewirken die Entstehung von Schlammvulkanen (in Modena, Parma, Sicilien). Das Gas eines Schlammvulkans in der Krim bestand nach BUNSEN (*Gas. Meth.* S. 157) aus fast chemisch reinem Sumpfgas. Von derselben Zusammensetzung, wie das Gas aus Schlammvulkanen, ist das brennbare Gas in den Steinkohlengruben (schlagende Wetter). Vielleicht hat auch das Sumpfgas in den Darmgasen des Menschen (RUGE, *J.* 1862, 528) und in den Respirationsgasen der Kälber und Schafe (REISET, *J.* 1863, 638) einen ähnlichen Ursprung. Entsteht bei der Gährung von Milchzucker: BAGINSKY, *H.* 12, 457. — Bei der trocknen Destillation von Holz, Steinkohlen, Petroleum u. dgl. entsteht ein an Methan reiches Gas (gewöhnliches Steinkohlengas hält etwa 40 Volumproc.  $CH_4$ ). — Das Knistersalz in Wieliczka entwickelt, beim Auflösen in Wasser, nahezu reines Sumpfgas (BUNSEN). PEBAL fand (*A.* 118, 27) in einem Gase, das aus einem Spalte im Steinsalze von Wieliczka entwich, nach Abzug der beigemengten Luft,  $CH_4 = 53$ ,  $N = 44$  und  $CO_2 = 3$  Volumprocente. Aus den Chlorderivaten des Methans erhält man Sumpfgas durch Austausch des Chlors gegen Wasserstoff. Man kann zu diesem Zweck Chloroform  $CHCl_3$  oder Chlorkohlenstoff  $CCl_4$  mit überschüssigem Wasserstoff durch ein rothglühendes Rohr treiben, oder man erhitzt diese Körper mit Kupfer, Jodkalium und Wasser im Rohr (BERTHELOT, *J.* 1857, 267). REGNAULT (*Grh.* 1, 603) erhielt Methan beim Behandeln einer alkoholischen Chloroformlösung mit Kaliumamalgam. — Bei der trocknen Destillation von Baryumformiat entstehen  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  (BERTHELOT, *J.* 1857, 426). Sumpfgas bildet sich: wenn ein Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasserdampf (oder Schwefelwasserstoff) über rothglühendes Eisen geleitet wird (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 53, 69). Beim Erhitzen von  $CS_2$  mit  $PH_3J$  auf 120—140° (JAHN, *B.* 13, 127). Beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff (BRODIE, *A.* 169, 20).

Reines Methan erhält man beim Glühen von Acetaten mit Baryt (1 Thl. krystallisirtes Natriumacetat und 3—4 Thle.  $BaO$ ) (DUMAS, *A.* 33, 181) oder beim Zerlegen der Methylmetallverbindungen ( $Na(CH_3)$ ,  $Zn(CH_3)_2$ ,  $Hg(CH_3)_2$ ...) durch Wasser oder Säuren. Beim Erhitzen von Methyljodid mit Zink oder Natrium resultirt ein Gemenge von  $CH_4$  und  $C_2H_6$ . — D. Essigsäures Natrium und ein Cemenge gleicher Volume calcinirter Soda und pulverigen Kalkhydrates wird geglüht (SCHORLEMMER, *Chem. N.* 29, 7). — Man versieht einen Kolben mit einem senkrechten Steigrohre, füllt Kolben und Steigrohr mit frisch angeätztem, fein granulirtem Zink und gießt den Apparat dreimal mit zweiprocentiger Kupfervitriollösung voll, indem man jedesmal wartet, bis die Kupferlösung entfärbt ist. Dann wird der Apparat wiederholt mit Wasser und dreimal mit Alkohol (spec. Gew. = 0,805) gewaschen und durch das Steigrohr ein Gemisch gleicher Raumtheile Alkohol und Methyljodid ein-

gegossen. Die Entwicklung des Methans erfolgt langsam aber stetig und kann durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden (GLADSTONE, *TRIBE*, *Soc.* 45, 154). Das entweichende Methan leitet man durch horizontale Röhren, in denen sich mit Alkohol befeuchtetes Kupferzink befindet (WRIGHT, *Soc.* 47, 200).

Das Sumpfgas ist farb- und geruchlos. Spec. Gew. = 0,559. Verflüssigung des Methans: CAILLETET, *J.* 1877, 221. Siedepunkt des flüssigen Methans: —155 bis —160°; —130,9° bei 6,7 Atm., —113,4° bei 16,4 Atm., —98,2° bei 24,9 Atm., —73,5° bei 56,8 Atm. (S. WROBLEWSKI, *J.* 1884, 197). Spec. Gew. bei —164° (flüssig) = 0,415 (OLSZEWSKI, *J.* 1887, 72). 1 Vol. Wasser löst bei  $t^0$  = 0,054 49 — 0,001 180 7.  $t$  + 0,000 010 278.  $t^2$  Vol.  $\text{CH}_4$ ; 1 Vol. absoluter Alkohol löst bei  $t^0$  = 0,522 586 — 0,002 865 5  $t$ . + 0,000 0142.  $t^2$  Vol.  $\text{CH}_4$  (BUNSEN). Brennt mit blasser Flamme; Leuchtkraft: WRIGHT, *Soc.* 47, 200. Molekularbrechungsvermögen = 10,36 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361. Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Grammen) (bei 18°) = 211,930 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 49; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 179). Mit Luft bildet es ein explosives Gemenge. Sehr beständig. Beim Durchleiten durch ein Kaliglasrohr, das bis zum Weichwerden des Glases erhitzt wird, bleibt das meiste Sumpfgas unverändert, und es entsteht nur eine kleine Menge Naphtalin. Zerfällt, mit Wasserdampf auf 954—1054° erhitzt, z. Th. in CO und H (LANG, *Ph. Ch.* 2, 166).  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ . Daneben treten Kohlenstoff und  $\text{CO}_2$  auf. Durch den Funken eines kräftigen Induktionsapparates zerfällt Sumpfgas theilweise in Kohlenstoff und Wasserstoff, nebenbei entsteht Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$  (BERTHELOT, *A.* 123, 211). Phosphor- und Antimonpentachlorid, sowie ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure, sind ohne Wirkung. Trockenes Chlor wirkt im Dunkeln nicht ein, im Sonnenlicht tritt, nach einiger Zeit, heftige Explosion ein. Im diffusen Tageslicht bewirkt Chlor eine Vertretung des Wasserstoffes.

**2. Aethan (Aethylwasserstoff, Dimethyl)**  $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_3$ . V. Im rohen Petroleum gelöst. Aus dem Delamater „Gasbrunnen“ bei Pittsburg (Pensylvanien) entweicht  $\text{C}_2\text{H}_6$ , gemengt mit wenig CO und  $\text{CO}_2$  (L. SMITH, *A. ch.* [5] 8, 566). — B. Durch Elektrolyse der Essigsäure oder ihrer Salze.  $2\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H} = (\text{CH}_3)_2 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2$ . Hierbei entweicht am positiven Pol ein Gemenge von Kohlensäure und Aethan (KOLBE, *A.* 69, 279). Durch Erhitzen von Aethylcyanid mit Kalium (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 269). Aus Methyljodid und Zink (FRANKLAND, *A.* 71, 213) oder Natrium (WANKLYN, BUCKEISEN, *A.* 116, 329). Aus Zinkäthyl und Wasser oder Aethyljodid, Zink und Wasser bei 180° (FRANKLAND, *A.* 71, 203; 85, 360; 95, 53). Durch Erhitzen von 9 Thln. Aethyljodid mit 2,6 Thln.  $\text{AlCl}_3$  auf 140—150° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 562). Aus Quecksilberäthyl und Vitriolöl (SCHORLEMMER, *A.* 132, 234). Durch Erwärmen von überschüssigem Baryumhydroxyd mit Essigsäureanhydrid und Sand (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1865, 703).  $2(\text{CH}_3\cdot\text{CO})_2\text{O} + \text{BaO}_2 = (\text{CH}_3)_2 + 2\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . So wird ein stark verunreinigtes Aethan erhalten (DARLING, *A.* 150, 216).

D. Durch tropfenweises Uebergießen von gekühltem Zinkäthyl mit Wasser. Aus Aethyljodid, Zinkkupfer und Alkohol (*B.* 6, 203) s. Sumpfgas. Man leitet das entwickelte Gas nacheinander durch alkoholisches Kali, Bromwasser und Natronlauge (P. FRANKLAND, *Soc.* 47, 236). Wasser, anstatt Alkohol angewendet, bewirkt eine leichtere Zersetzung, liefert aber ein durch etwas Wasserstoff verunreinigtes Aethan. — Aus Aethyljodid, Alkohol und Zinkstaub (SABANEJEV, *B.* 9, 1810).

Farb- und geruchloses Gas, wird bei +4° und 46 Atmosphären Druck flüssig (CAILLETET, *J.* 1877, 68). Spec. Gew. = 1,036. 100 Vol. Wasser lösen bei  $t^0$  = 9,4556 — 0,35324.  $t$  + 0,006 278.  $t^2$  (SCHICKENDANTZ, *A.* 109, 116). BUNSEN fand (Gas. Method.) = 8,71 — 0,33242.  $t$  + 0,00603.  $t^2$ . 1 Vol. absoluten Alkohols löst  $1\frac{1}{2}$  Vol.  $\text{C}_2\text{H}_6$  (BERTHELOT, *J.* 1867, 344). Brennt mit blasser Flamme. Die Leuchtkraft ist halb so groß, wie jene des Aethylens (P. FRANKLAND, *Soc.* 47, 237). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) = 370,440 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 51); bei konstantem Druck = 389,3 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 180, 229). Chlor liefert Aethylchlorid und gechlortes Aethylchlorid (SCHORLEMMER, *A.* 121, 76; 132, 234; DARLING).

**3. Propan (Propylwasserstoff)**  $\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$ . V. Im rohen Petroleum (RONALDS, *Z.* 1865, 523; LEFEBVRE, *Z.* 1869, 185). — B. Beim Erhitzen von Aceton, Glycerin, Propionitril, Allyljodid u. s. w. mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,8) auf 280° (BERTHELOT, *Bl.* 7, 60; 9, 13, 184). Beim Erhitzen von 9,6 Thln. Propyljodid mit 2,5 Thln.  $\text{AlCl}_3$  auf 130—140° (KÖHNLEIN, *B.* 16, 561).

D. Aus Isopropyljodid  $\text{CH}_3\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}_3$  mit Zink und verdünnter Salzsäure (SCHORLEMMER, *A.* 150, 209).

Gas, unter —17° flüssig. Verbrennungswärme (für 1 Mol.) = 529,210 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 52); bei konstantem Druck = 553,5 Cal. (BERTHELOT). Die Leucht-



kraft ist  $1\frac{1}{2}$  mal so groß wie jene des Aethans (P. FRANKLAND, *Soc.* 47, 239). 1 Vol. absoluten Alkohols löst 6 Vol.  $C_2H_6$  (BERTHELOT). Durch direkte Einwirkung von Chlor können nur sechs Atome Wasserstoff darin durch Chlor vertreten werden.

**4. Butane (Butylwasserstoff)**  $C_4H_{10}$ . Durch Einführen von  $CH_3$  an die Stelle von H im Propan  $C_3H_8$  erhält man zwei Butane, je nachdem das Methyl sich an ein äußeres oder an das mittlere Kohlenstoffatom anlagert.

1. **Primäres (normales) Butan (Diäthyl, Methylpropyl)**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$ . V. Im rohen Petroleum (PELOUZE, CAHOURS, *J. pr.* 1863, 524; RONALDS, *Z.* 1865, 523; LEFEBVRE, *Z.* 1869, 185). — B. Durch Erhitzen von Aethyljodid mit Zink auf  $150^\circ$  (FRANKLAND, *A.* 71, 173; vgl. SCHÖYEN, *A.* 130, 233). Aus Aethyljodid und Quecksilber an der Sonne (FRANKLAND, *A.* 77, 224). Beim Behandeln von Methylenejodid mit Zinkäthyl (Lwow, *Ж.* 3, 170).  $2CH_3J_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_4H_{10} + C_2H_5J_2 + ZnJ_2$ . D. Aus Aethyljodid und Natriumamalgam (LÖWIG, *J.* 1860, 397).

Farbloses Gas; bei  $+1^\circ$  flüssig (BUTLEROW, *Z.* 1867, 363). Spec. Gew. = 2,046 (Luft = 1), im flüssigen Zustande =  $0,66^\circ$  bei  $0^\circ$  (RONALDS). 1 Vol. absoluter Alkohol absorbiert bei  $14,2^\circ$  und  $744,8$  mm 13,13 Vol. Butan (FRANKLAND). In Wasser unlöslich. Verhalten gegen Chlor: SCHÖYEN. Verhalten gegen Brom: FRANKLAND; CARIUS, *A.* 126, 215. Mit Brom entsteht schliesslich Tetrabromäthylen (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2244).

2. **Sekundäres Butan (2-Methylpropan, Isobutan, Trimethylformen, Trimethylmethan)**  $(CH_3)_3.CH$ . B. Tertiäres Butyljodid wird allmählich auf, mit Wasser überdecktes, Zink gegossen (BUTLEROW, *A.* 144, 10). Durch Erhitzen von 0,9 Thln. Isobutyljodid mit 2,4 Thln.  $AlCl_3$  auf  $120^\circ$  (KÖHNLEIN, *B.* 16, 562). — Wird erst bei  $-17^\circ$  flüssig. Verbrennungswärme = 687,190 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 54). Liefert, bei der Einwirkung von Chlor, zunächst tertiäres Butylchlorid. Mit Chlorjod entsteht schliesslich  $CCl_4$  und  $C_3Cl_8$  (KRAFFT, MERZ, *B.* 8, 1299).

**5. Pentane (Amylwasserstoff)**  $C_5H_{12}$ . Drei Formen möglich; vom normalen Butan lassen sich zwei, vom sekundären Butan ein drittes Pentan ableiten.

1. **Primäres (normales) Pentan**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ . V. u. B. Im Petroleum (WARREN, *Z.* 1865, 668). Im Theeröl aus Bogheadkohle (SCHORLEMMER, *A.* 125, 105) und aus Cannelkohle (WILLIAMS, *A.* 125, 107). Im Harzöl (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 225). Beim Erhitzen von Pyridin  $C_5H_5N$  mit konc. HJ oberhalb  $300^\circ$  (HOFMANN, *B.* 16, 590). Aus Acetylaceton  $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$  und konc. HJ bei  $180^\circ$  (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 233). — Flüssig, siedet bei  $36-36,5^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,63373 bei  $15^\circ$ ; = 0,62503 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 488). Ausdehnung unter Druck: GRIMALDI, *G.* 17, 19. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr entstehen:  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ , Gase  $C_nH_{2n+2}$ , neben wenig  $C_4H_8$  (NORTON, ANDREWS, *Am.* 8, 7).

2. **Sekundäres Pentan, 4-Methylbutan**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_3$ . V. Im Petroleum (WARREN, *Z.* 1865, 668). — B. Aus Isoamyljodid, Zink und Wasser bei  $140^\circ$  (FRANKLAND, *A.* 74, 53). Neben Homologen und den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$ , bei der Einwirkung von Chlorzink auf Fuselöl  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.OH$  (BAUER, *J.* 1860, 405). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von aktivem Amyljodid mit Zink und Salzsäure, in der Kälte (JUST, *A.* 220, 152). — D. Aus dem rohen käuflichen Amylen kann es, durch Zusatz von Brom, abgeschieden werden.

Wird bei  $-24^\circ$  nicht fest. Siedep.:  $30,5-31,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,6282 bei  $13,7^\circ$ ; = 0,6132 bei  $30,5^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 87). Kritische Temperatur:  $194,8^\circ$  (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633);  $193^\circ$  (SCHMIDT, *A.* 266, 287).

3. **Tertiäres Pentan (Tetramethylmethan, 2,2-Dimethylpropan)**  $C(CH_3)_4$ . B. Aus tertiärem Butyljodid und Zinkmethyl (Lwow, *Z.* 1870, 520). Aus Acetonchlorid  $(CH_3)_3.CCl_2$  und Zinkmethyl (Lwow, *Z.* 1871, 257).

Flüssig, siedet bei  $9,5^\circ$ ; erstarrt bei  $-20^\circ$  zu salmiakähnlichen Krystallen. Verbrennungswärme (bei  $18^\circ$ ) = 847,110 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 56).

**6. Hexane (Hexylwasserstoff, Caproylwasserstoff)**  $C_6H_{14}$ . Fünf Formen möglich: eine normale, drei sekundäre, eine tertiäre.

1. **Normales Hexan**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ . V. Im amerikanischen Petroleum (Hauptbestandtheil des flüchtigsten *Petroleumäthers*, *Gasolin*, *Canadol*) (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1862, 410). Im Theeröl aus Bogheadkohle (WILLIAMS, *A.* 102, 127) und aus Cannelkohle (SCHORLEMMER, *A.* 125, 107). Im Harzöl (?) (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 226). — B. Aus  $\beta$ -Hexyljodid  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2J$  mit Zink und Schwefelsäure oder

mit Zink und Alkohol (ERLENMEYER, *J.* 1863, 521). Aus Propyljodid und Natrium (SCHORLEMMER, *A.* 161, 277). Bei der Destillation von Korksäure mit Baryumoxyd (RICHE, *A.* 113, 106; DALE, *A.* 131, 245).  $C_3H_7O_4 + 2BaO = C_6H_{14} + 2BaCO_3$ . Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) mit Zn und HCl, in der Kälte (LEBEL, WASSERMANN, *J.* 1885, 1211).

Flüssig, siedet bei 68,4—68,8° bei 744 mm (BRÜHL, *A.* 200, 184); spec. Gew. = 0,6630 bei 17°. Siedep.: 69° (i. D.); spec. Gew. = 0,6583 bei 20,9°; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 165. Spec. Gew. = 0,6681 bei 10,8°/4°; = 0,61425 bei 68,6°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 87). Kritische Temperatur: 250,3° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Molekulare Verbrennungswärme = 989,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 43, 9). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte  $a^2 = 4,514$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 104). Beim Durchleiten von Hexan durch ein glühendes Rohr entstehen wesentlich:  $C_3H_4$ ,  $C_3H_6$ , und Gase  $C_nH_{2n+2}$ , neben wenig  $C_6H_{10}$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $C_4H_6$  und Benzol (NORTON, ANDREWS, *Am.* 8, 3). Chromylchlorid  $CrO_2Cl_2$  erzeugt eine Säure und eine bei 145—150° siedende Flüssigkeit  $C_6H_{11}ClO$ , die ammoniakalische Silberlösung reducirt, sich aber nicht mit Natriumdisulfid verbindet und durch Kalilauge nicht zerstört wird (ETARD, *A.* 10, 236). — Aus Hexan und Brom entsteht sofort  $C_6H_{13}Br_2$  (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1862, 411). Durch überschüssiges Brom erhält man, bei 120—125°, wesentlich krystallisiertes  $C_6H_4Br_3$ , neben  $C_6H_5Br_3$  und  $C_6H_5Br_2$ ; bei 130—140° entsteht krystallisiertes  $C_6Br_3$  (WAHL, *B.* 10, 402, 1234). Brom in siedendes Hexan getropft, erzeugt nur sekundäres Hexylbromid  $C_6H_{13}Br$  (SCHORLEMMER, *A.* 188, 250). Beim Erhitzen mit verd.  $HNO_3$  auf 120° entstehen zwei Nitrohexane,

2. **Diisopropyl(s-Tetramethyläthan, 2,3-Dimethylbutan)**  $(CH_3)_2CH.CH(CH_3)_2$ . *B.* Durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isopropyljodid (SCHORLEMMER, *A.* 144, 184). Durch überschüssigen Jodwasserstoff und Pinakon (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699).  $(CH_3)_3C(OH).C(OH).(CH_3)_2 + 4HJ = (CH_3)_2CH.CH(CH_3)_2 + 2H_2O + J_4$ .

Bei einigen Reaktionen, welche die Bildung von Normalhexan voraussehen lassen, scheint — dem Siedepunkte der gebildeten Produkte nach — Diisopropyl zu entstehen: 1. beim Glühen von önanthsaurem Baryt (RICHE, *A. ch.* [3] 59, 432).  $C_6H_{14} = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H - CO_2$ ; — 2. aus Diallyl  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$  und Jodwasserstoff [Siedep.: 60—65° (BERTHELT, *Bl.* 9, 268)]; — 3. aus Mannit und überschüssigem Jodwasserstoff (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 124; LEBEL, WASSERMANN, *J.* 1855, 1211); [Siedep.: 58—62°]. Mannit giebt mit Jodwasserstoff zunächst normales  $C_6H_{13}J$ , welches (s. o.) durch Wasserstoff in normales Hexan übergeht.

Diisopropyl ist flüssig. Siedep.: 58°; spec. Gew. = 0,6680 bei 17,5°; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 167. Verbrennungswärme (als Gas bei 18°) = 999,200 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 58). Liefert bei der Oxydation durch Chromsäure: Kohlensäure und Essigsäure.

3. **Aethylisobutyl, 4-Methylpentan**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . *V.* Im amerikanischen Petroleum (WARREN). — *B.* Aus Aethyljodid und Isobutyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *J.* 1855, 574). — Flüssig, siedet bei 62°; spec. Gew. = 0,7011 bei 0°. Beim Durchleiten von Aethylisobutyl durch ein glühendes Rohr entstehen wesentlich:  $C_3H_4$ ,  $C_3H_6$  und Gase  $C_nH_{2n+2}$ , neben wenig  $C_4H_8$ ,  $C_5H_{10}$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $C_4H_6$  (NORTON, ANDREWS, *Am.* 8, 6).

4. **Methyldiäthylmethan, 3-Aethylbutan**  $(CH_3.CH_2)_2CH.CH_3$ . *B.* Entsteht, neben  $C_6H_{12}$ , beim Behandeln einer Lösung von Methyl- $\beta$ -Butylcarbinoljodid  $CH_3.CHJ.CH(CH_3).(C_2H_5)_2$  in 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Eisessig, mit Zink (WISLICENUS, *A.* 219, 312). Nach einigen Stunden fällt man mit Wasser, fraktionirt das gefällte Oel und sättigt den bei 60—70° siedenden Antheil mit Jodwasserstoffgas. Nach mehrtägigem Stehen ist dann alles beigemengte Hexylen in Hexyljodid übergegangen. — Flüssig. Siedep.: 64°. Spec. Gew. = 0,6765 bei 20,5°/4°.

Dasselbe (?) Hexan entsteht aus dem Jodid des aktiven Amylalkohols durch Behandeln mit Methyljodid und Natrium (LE BEL, *Bl.* 25, 546; vgl. dagegen JUST, *A.* 220, 150). — Siedep.: 60°; inaktiv.

5. **Tertiäres Hexan (Trimethyläthylmethan, 3,3-Dimethylbutan)**  $(CH_3)_3C.CH_2CH_3$ . *B.* Aus tertiärem Butyljodid und Zinkäthyl (GORIAINOW, *A.* 165, 107). — Flüssig. Siedet bei 43—48°.

## 7. Heptane (Heptylwasserstoff, Oenanthylwasserstoff) $C_7H_{16}$ .

1. **Normales Heptan**  $CH_3(CH_2)_5CH_3$ . *V.* Im amerikanischen Petroleum (WARREN). Im Theeröl aus Cannelkohle (SCHORLEMMER, *A.* 125, 109). — *B.* Durch Destillation von Azelaissäure  $C_9H_{16}O_4$  mit Baryt (DALE, *A.* 132, 247). Bei der Destillation des Terpentins von Pinus sabiniana (DOUGH, Californien) mit Wasser (THORPE, *A.* 198, 364; SCHORLEMMER, THORPE, *A.* 217, 150).



Flüssig, siedet bei 98° (aus Steinöl); 100,5° (aus Azelaälsäure); 98,4° (aus Pinus sabin.). Spec. Gew. = 0,7085 bei 0° (WARREN); 0,7006 bei 0° und 0,68856 bei 14,9° (THORPE); 0,6840 bei 20,5° (aus Azelaälsäure). Brechungsindex, Zähigkeit etc.: THORPE. — Brom, in siedendes Heptan getropft, erzeugt sekundäres Heptylbromid.

2. **Aethylisoamyl, 5-Methylhexan**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Aethyljodid und Isoamyljodid mit Natrium (WÜRTZ, A. ch. [3] 44, 275) und ebenso aus den resp. Bromiden (GRIMSHAW, A. 166, 163). Wird rein erhalten durch Behandeln von Methylisoamylcarbinoljodid  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  mit Zink und Salzsäure (PURDIE, Soc. 39, 467). — Flüssig, siedet bei 90,5°; spec. Gew. = 0,6819 bei 17,5° (SCHORLEMMER, A. 136, 259). Siedep.: 90,3° (kor.); spec. Gew. = 0,69691 bei 0/4°; Ausdehnungskoeffizient u. s. w.: THORPE, Soc. 37, 216.

Offenbar kommt dasselbe Heptan im Petroleum vor und entsteht auch durch Elektrolyse eines Gemenges von essigsäurem und önanthsäurem Kali (WÜRTZ, A. 96, 372). Im letzteren Falle hätte Normalheptan gebildet werden müssen.

3. **Triäthylmethan, 3-Aethylpentan**  $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Aus Orthoameisenäther mit Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, B. 5, 752).  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 - 3\text{O} = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Flüssig, siedet bei 95–98°; spec. Gew. = 0,689 bei 27°.

4. **Methyläthylpropylmethan, 4-Aethylpentan**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . B. Beim Behandeln eines Gemenges von aktivem Amyljodid und Aethyljodid mit Natrium (JUST, A. 220, 154). — Flüssig. Siedep.: 91°; spec. Gew. = 0,6895 bei 20°.  $[\alpha] = +3,93^\circ$ .

5. **Dimethyldiäthylmethan, 3,3-Dimethylpentan**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Acetonchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$  und Zinkäthyl (FRIEDEL, LADENBURG, A. 142, 310). — Flüssig, siedet bei 86–87°; spec. Gew. = 0,7111 bei 0°.

## 8. Oktane $\text{C}_8\text{H}_{18}$ . Achtzehn Formen möglich.

1. **Normales Oktan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ . V. Im Petroleum. (Käufliches Lignoïn besteht wesentlich aus  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  und  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ). — B. Beim Glühen von Sebacylsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$  mit Baryt (RICHE, A. 117, 265). Aus normalem Butyljodid mit Natrium (SCHORLEMMER, A. 161, 280). Aus dem Jodid  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$  des Methylhexylcarbinols mit Zink und Salzsäure (SCHORLEMMER, A. 147, 227 und 152, 152; 161, 281). Aus normalem Oktyljodid mit Natriumamalgam (ZINCKE, A. 152, 15). Bei der Einwirkung von Wasser auf die Verbindung  $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (PATERNO, PERATONER, B. 22, 467).

Flüssig. Siedep.: 125,46° (kor.); spec. Gew. = 0,71883 bei 0/4°; Ausdehnungskoeffizient u. s. w.: THORPE, Soc. 37, 217.

2. **Diisobutyl, 2,5-Dimethylhexan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Isobutyljodid und Natrium (WÜRTZ, A. 96, 365). Aus Isoamyljodid und Isopropyljodid mit Natrium (SCHORLEMMER, A. 144, 188). Durch Elektrolyse von isovaleriansäurem Kali (KOLBE, A. 69, 261).

Flüssig, siedet bei 108,5°; spec. Gew. = 0,7135 bei 0° (KOPP, A. 95, 336); 0,7088 bei 0° (WILLIAMS, Soc. 35, 125). Siedep.: 108,53° (kor.); spec. Gew. = 0,71110 bei 0/4°; Ausdehnungskoeffizient u. s. w.: THORPE, Soc. 37, 219. Siedep.: 107,8–107,9° bei 751,4 mm; spec. Gew. = 0,7001 bei 12,1°/4°; = 0,61665 bei 107,8°/4° (R. SCHIFF, A. 220, 88). Kritische Temperatur: 270,8° (PAWLEWSKI, B. 16, 2634). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt  $a^2 = 3,909$  (R. SCHIFF, A. 223, 104). Giebt mit Chromsäure: Essigsäure und Kohlensäure. Beim Chlorieren entstehen ein primäres und ein sekundäres Chlorid  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$  (CARLETON, B. 10, 908).

In den höheren Gliedern der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  wächst die Zahl der Isomeren sehr bedeutend. Für  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  sind 20, für  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  75, für  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$  355 und für  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$  802 Formen möglich (CAYLEY, B. 8, 1056; SCHIFF, B. 8, 1542; F. HERMANN, B. 13, 702).

9. **Nonane**  $\text{C}_9\text{H}_{20}$ . 1. **Normalnonan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen von Pelarbonsäure  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$  mit HJ (und Phosphor) auf 240° (KRAFFT, B. 15, 1692).

Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei –51°. Siedep.: 39,5° bei 11 mm; 59° bei 30 mm; 86° bei 100 mm, 149,5° bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,733 bei 0°; 0,7228 bei 13,5°; 0,7177 bei 20°; 0,6541 bei 99,1°. — Das im Petroleum vorkommende Nonan ist wahrscheinlich das normale. Siedep.: 150,8°. (Käufliches Petroleum, Kerosene, hält  $\text{C}_9\text{H}_{20}$  bis  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ .)

Nach LEMOINE (Bl. 41, 164) finden sich im Petroleum zwei Nonane:

$\alpha$ -Nonan. Siedep.: 135–137°; spec. Gew. = 0,742 bei 12,4°.

$\beta$ -Nonan. Siedep.: 129,5–131,5° bei 751 mm; 59–60° bei 65 mm; 37,2–40° bei 22 mm. Spec. Gew. = 0,743 bei 0°; = 0,734 bei 12,7°; = 0,725 bei 24,7°.



2. **Isobutylisoamyl, 2, 6-Dimethylheptan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Isoamyljodid und Isobutyljodid mit Natrium (WÜRTZ, J. 1855, 575). — Siedep.:  $132^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7247 bei  $0^\circ$ .

3. **Dimethyldiisopropylmethan** (?)  $(\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$  erhielt SILVA (B. 5, 984) aus Isopropyljodid und Natriumamalgam bei  $140^\circ$ . — Siedep.:  $130^\circ$ .

**10. Dekane**  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ . 1. **Normaldekan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen von Caprinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  oder des Chlorids  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2$  (dargestellt aus dem Keton  $\text{C}_8\text{H}_{17}.\text{CO}.\text{CH}_3$  und  $\text{PCl}_5$ ) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf  $210\text{--}240^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1695). Beim Behandeln eines Gemenges von Normaloktylbromid und Aethyljodid mit Natrium (LACHOWICZ, A. 220, 179).

Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei  $-30$  bis  $-32^\circ$ . Siedep.:  $63^\circ$  bei 15 mm;  $90^\circ$  bei 50 mm;  $107^\circ$  bei 100 mm;  $173^\circ$  bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,7454 bei  $0^\circ$ ; = 0,7342 bei  $15^\circ$ ; = 0,7304 bei  $20^\circ$ ; = 0,6690 bei  $99,3^\circ$  (K.).

Das im Petroleum vorkommende Dekan (PELOUZE, CAHOURS) ist wahrscheinlich Normaldekan. Siedep.:  $161^\circ$ ; spec. Gew. = 0,757 bei  $16^\circ$ . (P., C.) Siedep.:  $67,5^\circ$  bei 36 mm. Spec. Gew. = 0,764 bei  $0^\circ$ ; = 0,753 bei  $15,6^\circ$ ; = 0,739 bei  $33,5^\circ$  (LEMOINE, Bl. 41, 105).

2. **Diisoamyl, 2, 7-Dimethyloktan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Entsteht aus Isoamyljodid (WÜRTZ) oder  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$  (GRIMSHAW, B. 10, 1602) und Natrium bei  $140\text{--}150^\circ$  oder durch Elektrolyse von capronsäurem Alkali (BRAZIER, GOSSLETH, A. 75, 265).

Siedep.:  $159,5^\circ$  bei 751,9 mm; spec. Gew. = 0,7358 bei  $9,8^\circ/4^\circ$ ; = 0,6126 bei  $159,4^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, A. 200, 88). Siedep.:  $157,1^\circ$  bei 732,8 mm; spec. Gew. = 0,72156 bei  $22^\circ$  (LACHOWICZ, A. 220, 172). Löslich in 12 Thln. kaltem Eisessig und in 5 Thln. Eisessig bei  $65^\circ$  (L.). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte  $a^2 = 3,579$  (R. SCHIFF, A. 223, 104).

3. **3, 6-Dimethyloktan, Aktives Diamyl**  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ . B. Beim Behandeln von aktivem Amyljonid mit Natrium (JUST, A. 220, 155). — Flüssig. Siedep.:  $159\text{--}162^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7463 bei  $22^\circ$ .  $[\alpha] = +8,69^\circ$ .

4. **Isobutylhexyl, 8-Methylnonan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ . Durch Elektrolyse eines Gemenges von isovalerian- und önanthsaurem Alkali (WÜRTZ, J. 1855, 575). — Siedep.:  $150\text{--}160^\circ$ .

5. **Ein Dekan**, bei  $155\text{--}162^\circ$  siedend, soll aus Terpentinöl ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ) und rauchender Jodwasserstoffsäure bei  $275^\circ$  entstehen (?) (BERTHELOT, J. 1869, 332).

6. **Im Steinkohlentheeröl**, neben Cumol u. s. w. (JACOBSEN, A. 184, 202). — Siedep.:  $171^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7562 bei  $15^\circ$ .

**11. Normalundekan**  $\text{C}_{11}\text{H}_{24} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen von Undecylsäure oder des Chlorids  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Cl}_2$  (aus Rautenöl und  $\text{PCl}_5$ ) mit HJ (und Phosphor) auf  $210$  bis  $240^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1697).

Schmelzp.:  $-26,5^\circ$ . Siedep.:  $81^\circ$  bei 15 mm;  $96,5^\circ$  bei 30 mm;  $127^\circ$  bei 100 mm;  $194,5^\circ$  bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,7559 bei  $0^\circ$ ; = 0,7448 bei  $15^\circ$ ; = 0,7411 bei  $20^\circ$ ; 0,6816 bei  $99^\circ$  (gegen Wasser von  $4^\circ$ ).

**12. Normaldodekan**  $\text{C}_{12}\text{H}_{26} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen von Laurinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf  $210\text{--}240^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1698).

Schmelzp.:  $-12^\circ$ . Siedep.:  $98^\circ$  bei 15 mm;  $113,8^\circ$  bei 30 mm;  $145,5^\circ$  bei 100 mm;  $214,5^\circ$  bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 0,7655 bei  $0^\circ$ ; = 0,7548 bei  $15^\circ$ ; = 0,7511 bei  $20^\circ$ ; = 0,6930 bei  $99,1^\circ$ .

Offenbar ist mit Normaldodekan identisch das Dihexyl aus  $\beta$ -Hexyljodid mit Zink und Salzsäure (neben Hexan) oder durch Elektrolyse von önanthsaurem Alkali (SCHORLEMMER, A. 161, 277). — Siedep.:  $201^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7738 bei  $17^\circ$ .

**13. Normaltridekan**  $\text{C}_{13}\text{H}_{28} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ . B. Durch Erhitzen von Tridecylsäure  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$  oder des Chlorides  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Cl}_2$  (aus dem Keton  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}.\text{CO}.\text{CH}_3$  und  $\text{PCl}_5$  dargestellt) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf  $210\text{--}240^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1699). Bei der Destillation im Vakuum von myristinsäurem Baryum mit  $\text{CH}_3\text{O}.\text{Na}$  (MAR, B. 22, 2134).

Schmilzt bei  $-6,2^\circ$ . Siedep.:  $114^\circ$  bei 15 mm;  $130^\circ$  bei 30 mm;  $142,5^\circ$  bei 50 mm;  $162,5^\circ$  bei 100 mm;  $234^\circ$  bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 0,7715 bei  $0^\circ$ ; = 0,7608 bei  $15^\circ$ ; = 0,7571 bei  $20^\circ$ ; = 0,7008 bei  $99^\circ$ .

**Karbür**  $C_{18}H_{38}$  (oder wohl eher  $C_{18}H_{26}?$ ). *B.* Beim Erhitzen von Fluoren  $C_{15}H_{10}$  mit höchst konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf  $280^{\circ}$  (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 7, 510). — Siedep.:  $240^{\circ}$ .

**14. Normaltetradekan**  $C_{14}H_{30} = CH_3(CH_2)_{12}CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Myristinsäure mit HJ und Phosphor (KRAFFT, *B.* 15, 1700). Bei längerem Kochen einer ätherischen Lösung von Normalheptyljodid mit Natrium (SORABJI, *Soc.* 47, 41).

Schmelzp.:  $+5,5^{\circ}$  (KRAFFT, *B.* 19, 2223). Siedep.:  $129,5^{\circ}$  bei 15 mm;  $145,5^{\circ}$  bei 30 mm;  $158^{\circ}$  bei 50 mm;  $178,5^{\circ}$  bei 100 mm;  $252,5^{\circ}$  bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^{\circ}$ ) = 0,7738 bei  $5,4^{\circ}$ ; = 0,7715 bei  $10^{\circ}$ ; = 0,7645 bei  $20^{\circ}$ ; = 0,7078 bei  $99,2^{\circ}$ .

**Karbür**  $C_{14}H_{30}$  (oder richtiger  $C_{14}H_{28}?$ ). *B.* Beim Erhitzen von Anthracen  $C_{14}H_{10}$  mit (100 Thln.) höchst konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf  $240^{\circ}$  (BERTHELOT, *Bl.* 8, 239). — Siedep.:  $240^{\circ}$ .

**15. Normalpentadekan**  $C_{15}H_{32} = CH_3(CH_2)_{13}CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Pentadecylsäure  $C_{15}H_{31}O_2$  oder des Chlorides  $C_{15}H_{30}Cl_2$  (aus dem Keton  $C_{13}H_{27}CO.CH_3$  und  $PCl_5$ ) mit HJ und Phosphor auf  $240^{\circ}$  (KRAFFT, *B.* 15, 1700). Bei der Destillation im Vakuum von palmitinsäurem Baryum mit  $CH_3O.Na$  (MAT, *B.* 22, 2134).

Schmelzp.:  $10^{\circ}$ . Siedep.:  $144^{\circ}$  bei 15 mm;  $160^{\circ}$  bei 30 mm;  $173^{\circ}$  bei 50 mm;  $194^{\circ}$  bei 100 mm;  $270,5^{\circ}$  bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^{\circ}$ ) = 0,7758 bei  $10^{\circ}$ ; = 0,7724 bei  $15^{\circ}$ ; = 0,7689 bei  $20^{\circ}$ ; = 0,7136 bei  $99,3^{\circ}$ .

**16. Hexadekane**  $C_{16}H_{34}$ . 1. **Normal-Hexadekan (Dioktyl, Cetan)**  $CH_3(CH_2)_{14}CH_3$ . *B.* Aus normalem Oktyljodid mit Natrium (ZINCKE, *A.* 152, 15). Bei der Destillation von Quecksilberdioktyl (EICHLE, *B.* 12, 1882).  $Hg(C_8H_{17})_2 = (C_8H_{17})_2 + Hg$ . Beim Erhitzen von Palmitinsäure mit HJ und Phosphor auf  $240^{\circ}$  (KRAFFT, *B.* 15, 1702). Bei anhaltendem Kochen einer alkoholischen Lösung von Cetyljodid mit Zink und Salzsäure (SORABJI, *Soc.* 47, 38).

Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.:  $19-20^{\circ}$  (LACHOWICZ, *A.* 220, 181). Schmelzp.:  $18^{\circ}$ ; Siedep.:  $157,5^{\circ}$  bei 15 mm;  $174^{\circ}$  bei 30 mm;  $187,5^{\circ}$  bei 50 mm;  $208,5^{\circ}$  bei 100 mm;  $287,5^{\circ}$  bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^{\circ}$ ) = 0,7754 bei  $18^{\circ}$ ; = 0,7707 bei  $25^{\circ}$ ; = 0,7197 bei  $99^{\circ}$  (K.). Mischt sich mit Alkohol und Aether.

2. **Diisooktyl, 7,8-Dimethyltetradekan**  $C_6H_{13}.CH(CH_3).CH(CH_3).C_6H_{13}$ . *B.* Beim Behandeln eines Gemisches aus sekundärem Oktylbromid oder -jodid  $C_6H_{13}.CHJ.CH_3$  mit Natrium (ALECHN, *X.* 15, 175). — Bleibt bei  $-30^{\circ}$  flüssig. Siedep.:  $267,5-269,5^{\circ}$  (kor.); spec. Gew. = 0,8022 bei  $0^{\circ}$ ; = 0,7923 bei  $14^{\circ}$  (A.). Siedep.:  $263-265^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,80011 bei  $18^{\circ}$  (LACHOWICZ, *A.* 220, 187).

**17. Normalheptadekan**  $C_{17}H_{36} = CH_3(CH_2)_{15}CH_3$ . *V.* Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, *B.* 21, 2261). — *B.* Beim Erhitzen von Margarinsäure (aus dem Keton  $C_{15}H_{31}O$  dargestellt) oder des Chlorides  $C_{17}H_{34}Cl_2$  (aus dem Keton  $C_{15}H_{31}CO.CH_3$  und  $PCl_5$ ) mit HJ und Phosphor (KRAFFT, *B.* 15, 1702). Bei der Destillation im Vakuum von stearinsäurem Baryum mit  $CH_3O.Na$  (MAT, *B.* 22, 2133). — Schmelzp.:  $22,5^{\circ}$ . Erstarrt, nach dem Schmelzen, großblättrig oder zu hexagonalen Tafeln. Siedep.:  $187,5^{\circ}$  bei 30 mm;  $201,5^{\circ}$  bei 50 mm;  $223^{\circ}$  bei 100 mm;  $303^{\circ}$  bei 760 mm; spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^{\circ}$ ) = 0,7766 bei  $22,5^{\circ}$  (flüssig); = 0,7714 bei  $30^{\circ}$ ; = 0,7245 bei  $99^{\circ}$ .

**18. Normaloktadekan**  $C_{18}H_{38} = CH_3(CH_2)_{16}CH_3$ . *V.* Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, *B.* 21, 2261). — *B.* Beim Erhitzen von Stearinsäure mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf  $240^{\circ}$  (KRAFFT, *B.* 15, 1703). Beim Behandeln von Normalnonyljodid mit Natrium (KRAFFT, *B.* 19, 2221). — Schmelzp.:  $28^{\circ}$ . Siedep.:  $181,5^{\circ}$  bei 15 mm;  $200^{\circ}$  bei 30 mm;  $214,5^{\circ}$  bei 50 mm;  $236^{\circ}$  bei 100 mm;  $317^{\circ}$  bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^{\circ}$ ) = 0,7768 bei  $28^{\circ}$  (flüssig); = 0,7754 bei  $30^{\circ}$ ; = 0,7685 bei  $40^{\circ}$ ; = 0,7288 bei  $99^{\circ}$ .

**19. Normalnonadekan**  $C_{19}H_{40} = CH_3(CH_2)_{17}CH_3$ . *V.* Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, *B.* 21, 2261). — *B.* Durch Erhitzen des Chlorides  $C_{19}H_{38}Cl_2$  (aus dem Keton  $C_{17}H_{35}CO.CH_3$  und  $PCl_5$ ) mit HJ und Phosphor auf  $240^{\circ}$  (KRAFFT, *B.* 15, 1704). — Schmelzp.:  $32^{\circ}$ . Siedep.:  $193^{\circ}$  bei 15 mm;  $212^{\circ}$  bei 30 mm;  $226,5^{\circ}$  bei 50 mm;  $248^{\circ}$  bei 100 mm;  $330^{\circ}$  bei 760 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^{\circ}$ ) = 0,7774 bei  $32^{\circ}$  (flüssig); = 0,7720 bei  $40^{\circ}$ ; = 0,7323 bei  $99,3^{\circ}$ .

**20. Normaleikosan**  $C_{20}H_{42} = CH_3(CH_2)_{18}CH_3$ . V. Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, B. 21, 2261). — B. Beim Erhitzen des Chlorides  $C_{20}H_{40}Cl_2$  (aus dem Keton  $C_{13}H_{27}CO$ ,  $C_6H_{13}$  und  $PCl_5$ ) mit HJ und Phosphor auf  $240^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1717). Beim Behandeln von Normaldekylijodid mit Natrium (KRAFFT, B. 19, 2220). — Schmelzp.:  $36,7^\circ$ . Siedep.:  $205^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 0,7779 bei  $36,7^\circ$  (flüssig); = 0,7487 bei  $80,2^\circ$ ; = 0,7363 bei  $99,2^\circ$ .

**21. Normalheneikosan**  $C_{21}H_{44} = CH_3(CH_2)_{19}CH_3$ . V. Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, B. 21, 2261). — B. Beim Erhitzen des Chlorides  $C_{21}H_{42}Cl_2$  [dargestellt aus dem Keton  $CO(C_{10}H_{21})_2$  mit  $PCl_5$ ] mit HJ und Phosphor auf  $240^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1718). Bei der Destillation im Vakuum von erukasäurem Baryum mit  $CH_3O.Na$  (MAL, B. 22, 2135). — Schmelzp.:  $40,4^\circ$ . Siedep.:  $215^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 0,7783 bei  $40,4^\circ$  (flüssig); = 0,7557 bei  $74,7^\circ$ ; = 0,7400 bei  $98,9^\circ$ . (K.R.). Siedep.:  $201-202^\circ$  bei 11 mm; spec. Gew. = 0,8048 bei  $15^\circ$ ; 0,8015 bei  $20^\circ$ ; 0,7981 bei  $25^\circ$  (M.).

**22. Normaldokosan**  $C_{22}H_{46} = CH_3(CH_2)_{20}CH_3$ . V. Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, B. 21, 2261). — B. Durch Erhitzen des Chlorides  $C_{22}H_{44}Cl_2$  (aus dem Keton  $C_{15}H_{31}CO$ ,  $C_6H_{13}$  und  $PCl_5$  dargestellt) mit HJ und Phosphor auf  $210^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1718). — Schmelzp.:  $44,4^\circ$ . Siedep.:  $224,5^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 0,7782 bei  $44,4^\circ$  (flüssig); = 0,7549 bei  $79,6^\circ$ ; = 0,7422 bei  $99,2^\circ$ .

**23. Normaltrikosan**  $C_{23}H_{48} = CH_3(CH_2)_{21}CH_3$ . V. Im Braunkohlenparaffin (KRAFFT, B. 21, 2261). — B. Durch Erhitzen des Chlorides  $C_{23}H_{46}Cl_2$  [aus Lauron ( $C_{11}H_{23}CO$ ) und  $PCl_5$  dargestellt] mit HJ und Phosphor auf  $240^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1712). — Glänzende Blättchen (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.:  $47,7^\circ$ . Siedep.:  $234^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 0,7785 bei  $47,7^\circ$  (flüssig); = 0,7570 bei  $80,8^\circ$ ; = 0,7456 bei  $98,8^\circ$ .

**24. Normaltetrakosan**  $C_{24}H_{50} = CH_3(CH_2)_{22}CH_3$ . B. Durch Erhitzen des Chlorides  $C_{24}H_{48}Cl_2$  (dargestellt aus dem Keton  $C_{17}H_{35}C_6H_{13}$  und  $PCl_5$ ) mit HJ und Phosphor auf  $240^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1718). — Schmelzp.:  $51,1^\circ$ . Siedep.:  $243^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 0,7786 bei  $51,1^\circ$  (flüssig); = 0,7628 bei  $76^\circ$ ; = 0,7481 bei  $98,9^\circ$ .

**25. Hexakosan**  $C_{26}H_{54}$ . B. Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destillation von Cerotinsäure (NAFZGER, A. 224, 236). — Paraffinartige, ziemlich weiche Masse. Schmelzp.:  $44^\circ$ .

**26. Normalheptakosan**  $C_{27}H_{56} = CH_3(CH_2)_{25}CH_3$ . V. Im Bienenwachse (SCHWALB, A. 235, 117). — B. Durch Erhitzen des Chlorides  $C_{27}H_{54}Cl_2$  [aus Myriston ( $C_{13}H_{27}CO$ ) und  $PCl_5$ ] mit HJ und Phosphor auf  $240^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1713). — Schmelzp.:  $59,5^\circ$ . Siedep.:  $270^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 0,7796 bei  $59,5^\circ$  (flüssig); = 0,7659 bei  $80,8^\circ$ ; = 0,7545 bei  $99^\circ$ . Fast unlöslich in Alkohol, ziemlich löslich in Aether.

**27. Normalhentriakontan**  $C_{31}H_{64} = CH_3(CH_2)_{29}CH_3$ . V. Im Bienenwachse (SCHWALB, A. 235, 117). — B. Durch Erhitzen des Chlorids  $C_{31}H_{62}Cl_2$  [dargestellt aus Palmiton ( $C_{15}H_{31}CO$ ) und  $PCl_5$ ] mit HJ und Phosphor auf  $240^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1714). — Schmelzp.:  $68,1^\circ$ . Siedep.:  $302^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 0,7808 bei  $68,1^\circ$  (flüssig); = 0,7730 bei  $80,8^\circ$ ; = 0,7619 bei  $98,8^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Aether.

**28. Dotriakontan (Dicetyl)**  $C_{32}H_{66}$ . B. Beim Behandeln einer Lösung von Cetyljodid  $C_{16}H_{33}J$  in Aetheralkohol mit Natriumamalgam (LEEDEW, Jk. 16 [2], 299; SORABJI, Soc. 47, 39; KRAFFT, B. 19, 2219). — Krystallisiert. Schmelzp.:  $70,5^\circ$ . Siedep.:  $310^\circ$  (i. D.) bei 15 mm (KRAFFT). Destilliert unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Alkohol und Ligroin; löslich in kochendem Aether. Leicht löslich in kochendem Eisessig.

**29. Normalpentatriakontan**  $C_{35}H_{72} = CH_3(CH_2)_{33}CH_3$ . B. Durch Erhitzen des Chlorides  $C_{35}H_{70}Cl_2$  [aus Stearon ( $C_{17}H_{35}CO$ ) und  $PCl_5$ ] mit HJ und Phosphor auf  $240^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1715). — Schmelzp.:  $74,7^\circ$ . Siedep.:  $331^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 0,7816 bei  $74,7^\circ$  (flüssig); = 0,7775 bei  $80,8^\circ$ ; = 0,7664 bei  $99,2^\circ$ . Schwer löslich in kochendem Aether.

**30. Kohlenwasserstoff**  $C_{60}H_{122}$ . B. Beim Erhitzen von (10 Thln.) Myricyljodid mit (1 Thl.) Kalium auf  $130-140^\circ$  (HELL, HÄGELE, B. 22, 504). — Pulver (aus Benzol). Schmelzp.:



101—102°. Nicht unzersetzt flüchtig. Sehr schwer löslich in heissem Alkohol und Aether, etwas leichter in Ligroin und Eisessig, am meisten in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol.

**Petroleum** (Erdöl, Naphta). Das Petroleum von Nordamerika besteht fast ausschließlich aus den Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  (s. d.). Es enthält daneben Sulfide  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S}$ . Spec. Gewicht, Siedepunkt, kritische Temperatur, Ausdehnungskoeffizienten, Kapillaritätskoeffizienten, spec. Zähigkeit, Brechungsvermögen, spec. Wärme der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ — $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  des amerikanischen Petroleums: BARTOLI, STRACCIATI, *G.* 14, 548; 15, 417.

Das Petroleum von Baku (Kaukasus) enthält die hydrogenisirten aromatischen Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  (BEILSTEIN, KURBATOW, *B.* 13, 1818, 2028). — Eigenschaften und Bestandtheile des kaukasischen Rohpetroleums: MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Z.* 15, 237, 307.

Das Petroleum von Boryslaw (Galizien) hält Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$  (FREUND, *A.* 115, 91) und die hydrogenisirten aromatischen Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  (LACHOWICZ, *A.* 220, 188).

Der Ozokerit in Galizien, Rumänien, auf der Insel Tscheleken an der Ostküste des Kaspimeeres und auf der Insel Swjatoi bei Baku (hier Nefte-gil genannt) ist ein fast reines Paraffin. Es wird destillirt und hierbei noch einiges Oel erhalten, oder man bleicht es direkt (Ceresin).

Einige natürliche Erdöle halten ansehnliche Mengen Paraffin, wie z. B. das amerikanische. Das Rangoonöl (Birma) hält 6% Paraffin und 41% Leuchtöle.

Ein Kohlenwasserstoff  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  von den Eigenschaften des Paraffins findet sich in den Blüten von *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Zucc, *G.* 19, 210). — Perlmutterglänzende Schuppen. Schmelzp.: 64°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol.

**Leken**  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  (?). *V.* Im Ozokerit von der Insel Tscheleken (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1548). — *D.* Man destillirt den Ozokerit im Vakuum, entfernt das erste ölige Destillat und krystallisirt die folgenden, festen Antheile wiederholt aus einem Gemisch von 10 Vol. Benzol und 3 Vol. absolutem Alkohol um.

Glänzende Krystalle. Schmelzp.: 79°. Spec. Gew. = 0,9392. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt. 1 Thl. löst sich bei 15° in 254,8 Thln.  $\text{CS}_2$  und in 124,3 Thln. Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; bei 16° in 9534 Thln. Alkohol von 96%, Wird von verdünnter Salpetersäure und Chromsäuregemisch kaum angegriffen. Auch Chamäleonlösung wirkt kaum ein; durch angesäuerte Chamäleonlösung erfolgt aber totale Verbrennung. Brom wirkt auf Lekenlösungen nur langsam ein; beim Erhitzen mit Brom und Wasser, im Rohr, auf 100° erfolgt Substitution.

Beziehungen des Petroleums zu den Theerölen: KRÄMER, BÖTTCHER, *B.* 20, 595.

**Paraffin, Solaröl**, werden durch Destillation von Braunkohle (auch Torf, Bogheadkohle u. a.) gewonnen. Der rohe Theer wird rektifizirt, wobei zunächst Oele übergehen und dann Paraffin. Die Oele werden durch Aetznatron von Kreosot befreit, mit Schwefelsäure und dann mit Wasser gewaschen und hierauf rektifizirt. Es geht zunächst Benzin über (spec. Gew. = 0,77—0,79), dann Solaröl (Brennöl, spec. Gew. = 0,825—0,830), hierauf schweres Oel (Schmieröl) und zuletzt Paraffin. Das Rohparaffin wird mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, mit Wasser gewaschen und dann destillirt, um noch flüchtiges Oel abzuscheiden. Das in der Kälte erstarrte Destillat wird gepresst, dann wiederholt mit Benzin zusammengeschmolzen, gepresst und endlich durch Thierkohle entfärbt. Das in den schweren Ölen enthaltene Paraffin kann daraus durch starkes Abkühlen gewonnen werden. In großer Menge wird gegenwärtig Paraffin aus (amerikanischem) Petroleum gewonnen. Es findet sich in den höher siedenden Antheilen, die als Rückstand bei der Bereitung von Leuchtölen erhalten werden. Als Vaseline bezeichnet man ein Gemenge von Paraffin und schwerem Paraffinöl.

Paraffin besteht aus einem Gemisch sehr kohlenstoffreicher Homologen des Methans. Es zeichnet sich durch eine hohe Indifferenz aus: selbst rauchende Schwefelsäure ist ohne Wirkung darauf (*parum affinis*). Chlor wirkt erst in höherer Temperatur ein. Im Braunkohlenparaffin wies KRAFFT (*B.* 21, 2256) dieselben normalen Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$  bis  $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$  und  $\text{C}_{27}\text{H}_{58}$  nach, die auch aus den Ketonen  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}$  u. s. w. (s. S. 106) dargestellt werden können.

Das Paraffin des Handels enthält zuweilen bis zu 1% Sauerstoff, der ihm aber durch Erhitzen mit Natrium, im Rohr, entzogen werden kann. Spec. Gew. des Paraffins (Schmelzp.: 38°) bei 21° = 0,874 (BEILBY, *Soc.* 43, 388). Eine Sorte des besten Handels-Paraffins ( $\text{C} = 84,9$ ;  $\text{H} = 15,0$ ) schmolz bei 64—65° und hatte ein spec. Gew. = 0,917 bei 20° (PAWLEWSKI, *B.* 23, 327). Der im Alkohol schwer lösliche Antheil des Braunkohlenparaffins schmilzt bei 37° und enthält  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ , neben anderen Kohlenwasserstoffen. Durch

Erhitzen mit  $PCl_5$  kann daraus ein Chlorid  $C_{26}H_{46}Cl_2$  dargestellt werden (LIPPMANN, HAWLICZEK, B. 12, 69).

PAWLEWSKI und FILEMONOWICZ (B. 21, 2973) bestimmten die Löslichkeit von käuflichem Paraffin in verschiedenen Lösungsmitteln. 1 Thl. Paraffin löst sich in 7,6 Thln.  $CS_2$ , in 8,5 Thln. Ligroin (Siedep.:  $75^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7233), in 50,3 Thln. Benzol, in 50,8 Thln. Aether, in 1686 Thln. Eisessig und so gut wie gar nicht in Alkohol von  $75\%$ . Um Paraffin im Petroleum u. s. w. zu bestimmen, vermischt man 5—20 ccm Petroleum mit 100—200 ccm Eisessig.

Durch Behandeln von erhitztem Paraffin mit Chlor erhielt BOLLEY (A. 106, 230) Körper, welche etwa den Formeln  $C_{25}H_{46}Cl_6$  bis  $C_{25}H_{37}Cl_{15}$  entsprechen. — GILL und MEUSEL (Z. 1869, 65) oxydirten Paraffin mit Chromsäure und mit verdünnter Salpetersäure und erhielten Cerotinsäure  $C_{27}H_{54}O_2$ , Essigsäure, Bernsteinsäure u. s. w. — Durch Salpeterschwefelsäure entsteht aus Paraffin die Paraffinsäure  $C_{13}H_{26}NO_5$  (?) ein bei  $-10^\circ$  erstarrendes Oel vom spec. Gew. = 1,14 bei  $14^\circ$ , deren Salze amorph sind (CHAMPION, PELLET, J. 1872, 352). Mit rauchender Salpetersäure liefert Paraffin Bernsteinsäure, Paraffinsäure  $C_{24}H_{48}O_2$ , aber keine Cerotinsäure (POUCHET, Bl. 23, 111).

Durch längeres Erhitzen auf  $150^\circ$ , an der Luft, färbt sich Paraffin braun, unter Sauerstoffabsorption (BOLLEY, TUCHSCHMID, Z. 1868, 500). In verschlossenen Gefäßen einer hohen Temperatur ausgesetzt, spaltet sich Paraffin, unter Abgabe von wenig Gasen, in Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  ( $C_5H_{10}$  bis  $C_{11}H_{22}$ ) und  $C_nH_{2n+2}$  ( $C_5H_{12}$  bis  $C_{11}H_{24}$ ) und noch höhere, feste, nicht unzerstört flüchtige Homologe (THORPE, YOUNG, A. 165, 1). — Verhalten des Paraffins: FILIPPUZZI, J. 1855, 630. — Steinöl und Paraffin in Lava: SILVESTRI, B. 10, 293.

## B. Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ .

(Alkylen.)

Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  gehören zu den sogenannten „ungesättigten Verbindungen“. In den ungesättigten Verbindungen erster Ordnung, d. h. solcher, welche sich von den entsprechenden gesättigten Verbindungen nur um ein Minus von  $H_2$  unterscheiden, sind zwei Kohlenstoffatome in doppelter Bindung enthalten. In den folgenden, wasserstoffärmeren Reihen kommt die doppelte Bindung mehrfach vor, oder zwei C-Atome sind durch dreifache Bindung zusammengekettet.  $C_6H_4 = CH_2:C:CH_2$  oder  $= CH_3:C:CH$ .

Eine allgemeine Eigenschaft ungesättigter Körper ist ihr Vermögen Wasserstoff, Wasser, Haloide, Haloïdsäuren u. s. w. direkt aufzunehmen. Die mehrfache Bindung der C-Atome geht hierbei in einfache über. Besonders leicht erfolgt die Anlagerung von Brom. Von den Haloïdsäuren lagert sich HJ leichter als HBr und dieses wieder leichter als HCl an ungesättigte Körper an.

Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  entstehen:

1. Aus den Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$  durch wasserentziehende Mittel ( $H_2SO_4$ ,  $P_2O_5$ ,  $ZnCl_2$ ). Sekundäre Alkohole zerfallen viel leichter, als primäre Alkohole, in  $C_nH_{2n}$  und  $H_2O$ .

2. Aus den Haloïdestern  $C_nH_{2n+1}J$  u. s. w. durch Kochen mit alkoholischem Kali, Ueberleiten über glühenden Kalk oder durch Erhitzen mit  $PbO$  auf  $220-225^\circ$  (ELTEROW, ZK. 10, 89).

Primäre Alkohole von der Form  $R_3CH.CH_2.OH$  oder  $R_3C.CH_2.OH$ , sowie Haloïdestern  $R_3CH.CH_2.J$  und  $R_3C.CH_2.J$  spalten viel leichter Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  ab, als Alkohole  $RCH_2.CH_2.OH$  oder Haloïdderivate  $R.CH_2.CH_2.J$  (E. SOKOLOW, ZK. 19, 204).

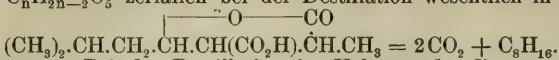
3. Aus den Haloïdderivaten  $C_nH_{2n}Br_2$  der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  durch Behandeln mit Natrium (oder Zink).  $C_3H_6Br_2 + Na_2 = C_3H_4 + 2NaBr$ . Bromide  $C_nH_{2n}Br_2$ , in denen das Brom an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden ist, verlieren alles Brom beim Erhitzen mit  $HgJ_2$  oder  $PbJ_2$  und erzeugen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ . — Aus den Haloïdderivaten  $C_nH_{2n-1}Br$ ,  $C_nH_{2n-1}J$  der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  durch Austausch des Haloïds gegen Wasserstoff oder durch Austausch des Haloïds gegen ein Alkoholradikal  $C_nH_{2n+1}$ . So erhält man beim Behandeln von Allyljodid  $CH_2:CH.CH_2J$  mit Zink und Salzsäure Propylen.  $CH_2:CH.CH_2J + H_2 = CH_3:CH.CH_3 + HJ$ . Aus Bromäthylen und Zinkäthyl entsteht Butylen.  $2C_2H_3Br + Zn(C_2H_5)_2 = 2C_2H_3.C_2H_5 + ZnBr_2$ . Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Allyljodid und Methyljodid entsteht Butylen.  $C_3H_5J + CH_3J + 2Na = C_3H_4.CH_3 + 2NaJ$ .

4.  $\beta$ -Haloïdsubstituierte Fettsäuren verlieren durch Soda, schon in der Kälte,  $CO_2$  und Haloïdwasserstoff.  $CH_3.CHBr.CH(CH_3).CO_2H = CH_3.CH:CH.CH_3 + CO_2 + HBr$ .

5. Bernsteinsäure  $C_4H_6O_4$  zerfällt, bei der Elektrolyse in alkalischer Lösung, in  $CO_2$ , Wasserstoff und Aethylen.  $C_2H_4(CO_2H)_2 = 2CO_2 + H_2 + C_2H_4$ .



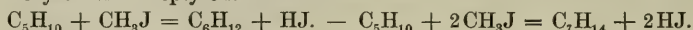
6. Die Anhydride der (aus Brenzweinsäure dargestellten) Anhydride der  $\gamma$ -Oxysäuren  $C_nH_{2n-2}O_5$  zerfallen bei der Destillation wesentlich in Karbüre  $C_nH_{2n}$  und Kohlensäure.



7. Bei der Destillation im Vakuum der Baryumsalze der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  mit Natriummethylat (MAI, B. 22, 2135).

8. Während Aethyläther  $C_2H_5.O.C_2H_5$  von  $P_2O_5$  nicht angegriffen wird, zerfällt Aethylisoamyläther durch  $P_2O_5$  leicht in Aethylen und Amylen.  $C_2H_5.O.C_5H_{11} = C_2H_4 + C_5H_{10} + H_2O$ . Dieses Verfahren wird sich wahrscheinlich auf alle höheren, gemischten Aether anwenden lassen.

9. Durch Erhitzen von Trimethyläthylen  $C_5H_{10}$  mit Methyljodid und PbO auf  $220^\circ$  entstehen Hexylen und Heptylen:



10. Beim Auflösen von Gusseisen in HCl (HAHN, A. 129, 57; vgl. WILLIAMS, B. 6, 834; CLOËZ, J. 1873, 299; 1874, 304).

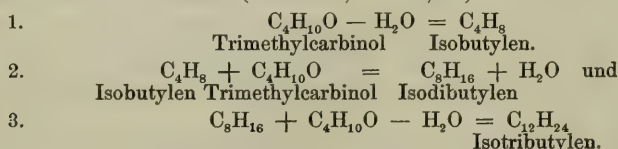
11. Bei der Zersetzung komplizirter organischer Verbindungen in der Hitze. So entsteht eine ganze Reihe Alkylene beim Erhitzen von Paraffin über den Siedepunkt desselben.

Die Darstellung der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  erfolgt am besten durch Behandeln der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  mit  $P_2O_5$  (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 15, 1498) oder durch Behandeln der Jodide  $C_nH_{2n+1}J$  mit alkoholischem Kali. Die höheren Homologen lassen sich bequem darstellen durch Destillation der Palmitinsäureester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$ . Diese Ester sind nicht unzersetzt flüchtig und zerfallen beim Destilliren in Palmitinsäure und Alkylene, welche sich durch Waschen mit Kalilauge oder durch Destillation leicht trennen lassen.  $C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{33} = C_{16}H_{32}O_2 + C_{16}H_{32}$ .

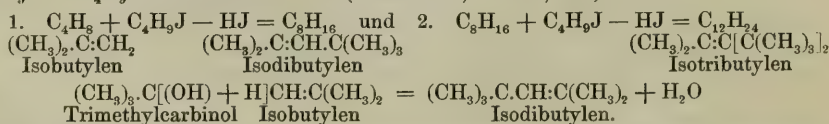
Um Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  (oder  $C_nH_{2n-2}$ ) von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$  zu trennen, bindet man sie an Brom und erwärmt dann die Bromide  $C_nH_{2n}.Br_2$  (resp.  $C_nH_{2n-2}.Br_4$ ) mit Zinkkupfer (s. Darstellung von Methan S. 100) und etwas Alkohol.

Die Anfangsglieder der Reihe sind Gase, dann folgen Flüssigkeiten, die höchsten Homologen sind fest. Die Karbüre  $C_nH_{2n}$  lösen sich kaum oder gar nicht in Wasser, leicht in Alkohol. Mit Cl, Br, J, HJ, HBr, HCl, HClO, NO<sub>2</sub>, Chlorschwefel, SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verbinden sie sich direkt. Eine Anlagerung von Wasserstoff und von Wasser gelingt nur auf indirektem Wege.

Die Alkylene  $C_nH_{2n}$  polymerisiren sich leicht, wenn sie mit Chlorzink oder starker Schwefelsäure zusammengebracht werden. Daher erhält man bei der Darstellung von Alkylenen durch Behandeln der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  mit ZnCl<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, neben den Karbüren  $C_nH_{2n}$ , auch noch isomere Körper von höherem Molekulargewicht. Es tritt hierbei eine Wechselwirkung ein zwischen dem gebildeten Alkylen und einem Theil des noch unveränderten Alkohols (BUTLEROW, A. 189, 65):



Analog ist die folgende Bildung des Isodi- und -tributylens aus Isobutylen, Trimethylcarbinoljodid  $C_4H_9J$  und Kalk bei  $100^\circ$  (LERMONTOW, A. 196, 116):



Auch die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  polymerisiren sich leicht, wie es scheint aber nur dann, wenn sie eine unsymmetrische Struktur besitzen (ANSCHÜTZ, B. 12, 2076).  $CH_2:CHBr$ ,  $CH_2:CBBr_2$  polymerisiren sich z. B. leicht, nicht aber  $CHBr:CHBr$ .

Vitriolöl löst Aethylen langsam in der Kälte, rasch bei  $160-170^\circ$ , unter Bildung von Aethylschwefelsäure.  $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4$ . Kocht man die entstandene Lösung mit Wasser, so entsteht Aethylalkohol.  $C_2H_5.HSO_4 + H_2O = C_2H_5.OH + H_2SO_4$ . Es ist also durch diese Reaktion eine Addition von Wasser an Aethylen erfolgt. Propylen wird viel leichter als Aethylen von Vitriolöl absorbiert; beim Kochen der Lösung entsteht



Isopropylalkohol.  $CH_3.CH:CH_2 + H_2SO_4 + H_2O = (CH_3)_2.CH.O.SO_2.OH + H_2O = (CH_3)_2.CH.OH + H_2SO_4$ . So verhalten sich alle Homologen des Aethylens; d. h. sie liefern bei der Vereinigung mit Wasser sekundäre oder tertiäre Alkohole. Nur das Aethylen liefert hierbei den primären Aethylalkohol. Verhalten der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  gegen organische Säuren: MIKLASCHESKY, *Ä.* 23, 497.

Die höheren Homologen des Aethylens werden durch Vitriolöl leicht polymerisirt. Dafür giebt aber das Verhalten derselben gegen verdünnte Schwefelsäure (2 Vol.  $H_2SO_4$ , 1 Vol.  $H_2O$ ) ein Mittel ab, um dieselben zu unterscheiden und zu trennen. Das Isobutylen  $(CH_3)_2.C:CH_2$  und das  $\alpha$ -Methyläthyläthylen  $(C_2H_5)C(CH_3):CH_2$  unterscheiden sich von ihren Isomeren dadurch sehr wesentlich, dass sie von jener verdünnten Schwefelsäure leicht absorbirt werden. Kocht man diese Lösungen, so entstehen die entsprechenden Alkohole  $(CH_3)_3.C.OH$  und  $(CH_3)_3.C(C_2H_5).OH$ . Wie es scheint, kommt also wesentlich den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$ , in denen die Gruppe  $R_2C:CH$ , d. h. ein wasserstoffreies Kohlenstoffatom vorhanden ist, das Vermögen zu, von der verdünnten Schwefelsäure absorbirt zu werden.

Auch durch Salzsäure können isomere Alkylenen getrennt werden, sofern manche von ihnen, schon in der Kälte, sich mit rauchender Salzsäure verbinden, andere aber erst in der Hitze. Bei der Anlagerung von  $HCl$ ,  $HBr$  und  $HJ$  an die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  (das Aethylen  $C_2H_4$  ausgenommen) entstehen Salzsäureester von sekundären oder tertiären Alkoholen.  $CH_3.CH:CH_2 + HCl = CH_3.CHCl.CH_3$ .

Die Anlagerungen von Wasserstoff an die Karbure  $C_nH_{2n}$ , d. h. also die Umwandlung dieser Karbure in Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ , gelingt durch Erhitzen der Haloadditionsprodukte  $C_nH_{2n}.Cl_2$  mit concentrirter Jodwasserstoffsäure.  $C_2H_4.Cl_2 + 4HJ = C_2H_6 + 2HCl + J_4$ .

Die niederen Glieder der Reihe  $C_nH_{2n}$  liefern, bei der Oxydation (mit  $KMnO_4$  oder  $CrO_3$ ), Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  und  $C_nH_{2n-2}O_4$ , daneben  $CO_2$  und Ketone. Kaliumpermanganat giebt vorzugsweise zweibasische, Chromsäure besonders einbasische Säuren. In beiden Fällen werden aber dieselben Säuren gebildet. Stets erfolgt der Angriff durch das Oxydationsmittel am Orte der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome (F. u. O. ZEIDLER, *A.* 197, 243). Bei der Einwirkung von  $KMnO_4$ , in der Kälte, erfolgt zunächst eine Anlagerung von  $(OH)_2$  und also Bildung von Glykolen  $C_nH_{2n+2}O_2$  (WAGNER, *B.* 21, 1230, 3346). Concentrirte Salpetersäure ist, in der Kälte, ohne Einwirkung.

Eine isomere Reihe von Karburen bilden die Additionsprodukte  $C_nH_{2n}$  der aromatischen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$ . Dieselben Kohlenwasserstoffe sind von BEILSTEIN und KURBATOW (*B.* 13, 1818) im Petroleum von Baku und in kleiner Menge auch im amerikanischen Petroleum (*B.* 13, 2028) aufgefunden worden (vgl. SCHÜTZENBERGER, JONIN, *J.* 1880, 435). Dieselben Kohlenwasserstoffe finden sich in der Harzessenz (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 228). Sie siedeln bei ähnlichen Temperaturen wie die ungesättigten Karbure  $C_nH_{2n}$ , besitzen aber ein höheres spezifisches Gewicht, liefern mit Salpeterschwefelsäure kleine Mengen von Nitroderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$  (WREDEN, *Ä.* 9, 253). Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure liefern sie Sulfonsäure der aromatischen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$ . Mit Brom (und etwas  $AlBr_3$ ) liefern sie Bromderivate dieser Kohlenwasserstoffe. Sie werden von  $HJ$  (bei  $290^\circ$ ) nicht verändert.

Ein Kohlenwasserstoff  $CH_2$  (Methylen) existirt nicht. Statt seiner tritt bei den entsprechenden Reaktionen Aethylen  $C_2H_4$  auf. So liefert Methylchlorid  $CH_3Cl$ , durch ein glühendes Rohr geleitet,  $HCl$  und Aethylen (PERROT, *A.* 101, 375).  $2CH_3Cl = C_2H_4 + 2HCl$ . Aus Methylenjodid  $CH_2J_2$  und Alkalimetall entsteht kein Methylen (BUTLEROW, *A.* 111, 250); beim Erhitzen des Jodürs  $CH_2J_2$  mit Kupfer und Wasser auf  $100^\circ$  erhält man  $CH_4$  und  $C_2H_4$  (BUTLEROW, *A.* 120, 356). Auch aus Holzgeist und  $P_2O_5$  entsteht kein Methylen.

Die Additionsprodukte der Haloide und Haloidsäuren an die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  sind bei den Haloidderivaten der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  beschrieben.

Berechnung der Konstitution von ungesättigten Kohlenwasserstoffen: WILDERMANN, *J. pr.* [2] 44, 470.

**I. Aethylen (ölbildendes Gas, Elayl)  $C_2H_4 = CH_2:CH_2$**  *B.* Beim Behandeln von Weingeist mit Vitriolöl (DEIMANN, TROOSTWYK, BONDT, LOUWRENBURGH, CRELL's chemische Annalen, 1795 [2] 195, 310, 430). Bei der trockenen Destillation organischer Substanzen, daher im Leuchtgase (4–5%). Beim Ueberleiten eines Gemenges von  $CS_2$  und  $H_2S$  (oder  $PH_3$ ) über rothglühendes Kupfer (BERTHELOT, *A.* 103, 194). Aus Aethylenchlorid  $CH_2CHCl_2$  und Natrium (TOLLENS, *A.* 137, 311).

*D.* Man bringt in einen Kolben von 2–3 l Inhalt 25 g Alkohol und 150 g Schwefelsäure, erhitzt auf  $160$ – $170^\circ$  und lässt ein Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 2 Thln.  $H_2SO_4$

nachtropfen. Das Gas wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Natronlauge und wieder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewaschen (ERLENMEYER, BUNTE, *A.* 168, 64; 192, 244). Zur Darstellung kleiner Mengen reinen Aethylens erwärmt man eine alkoholische Lösung von Aethylenbromid mit gekörntem Zink (Vorlesungsversuch, SABANEJEW, *Z.* 9, 33).

Farbloses Gas, wird bei  $-1,1^\circ$  und einem Drucke von  $42\frac{1}{2}$  Atmosphären flüssig. Erstarrt bei  $-181^\circ$  krystallinisch und schmilzt bei  $-169^\circ$  (OLSZEWSKI, *M.* 8, 72). Siedep.:  $-105^\circ$  (CAILLETET, *C. r.* 94, 1224);  $-102$  bis  $-103^\circ$  (S. WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, *M.* 4, 338). Siedep.:  $-150,4^\circ$  bei 9,8 mm;  $-139^\circ$  bei 51 mm;  $-126^\circ$  bei 170 mm;  $-115,5^\circ$  bei 246 mm;  $-108^\circ$  bei 441 mm;  $-105^\circ$  bei 546 mm;  $-103^\circ$  bei 750 mm (OLSZEWSKI, *J.* 1884, 198). Kritische Temperatur:  $13^\circ$ . Aethylen wird flüssig bei  $+1^\circ$  und 45 Atmosphären, bei  $4^\circ$  und 50 Atmosphären, bei  $8^\circ$  und 56 Atmosphären, bei  $10^\circ$  und 60 Atmosphären Druck (CAILLETET). Spec. Gew. = 0,9784 (Luft = 1). Spec. Gew. des flüssigen Aethylens = 0,414 bei  $-21^\circ$ ; = 0,353 bei  $-3,7^\circ$ ; = 0,306 bei  $+6,2^\circ$  (CAILLETET, MATHIAS, *J.* 1886, 66). Spec. Gew. des flüssigen Aethylens = 0,386 bei  $3^\circ$ ; = 0,361 bei  $6^\circ$ ; = 0,335 bei  $8^\circ$ ; Brechungsvermögen des flüssigen Aethylens: BLEEKRODE, *R.* 4, 80; und des gasförmigen Aethylens: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361. 1 Vol. Wasser absorbiert bei  $t^\circ = 0,25629 - 0,0091363 \cdot t + 0,000188108 \cdot t^2$  Vol. Aethylen (BUNSEN). 1 Vol. Alkohol (spec. Gew. = 0,792 bei  $20^\circ$ ) löst bei  $t^\circ = 3,59498 - 0,057716 \cdot t + 0,0006812 \cdot t^2$  Vol. (CARIUS, *A.* 94, 133). Brennt mit leuchtender Flamme. Verbrennungswärme (für 1 Mol.) (bei  $18^\circ$ ) = 333,350 Cal. (THOMSEN, *Therm. Unt.* 4, 64; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 180). Spektrum: WESENDONCK, *P.* [2] 17, 449.

Bildet mit Sauerstoff ein heftig explodirendes Gemenge. Detonirt heftig, selbst in der Kälte, mit stark ozonisirtem Sauerstoff (HOUZEAU, RENARD, *J.* 1873, 319). Für sich stark erhitzt, zerfällt es in Kohle,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_4$  (MARCHAND; MAGNUS), sowie in  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  (BERTHELOT, *A.* 139, 277). Bei  $350^\circ$  wird Aethylen sehr langsam verändert unter Bildung von Kondensationsprodukten  $(\text{C}_n\text{H}_{2n})_x$ ; bei  $400^\circ$  wird es rascher zerlegt in  $(\text{C}_n\text{H}_{2n})_x$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  (DOY, *Am.* 8, 159). Beim Durchleiten von Aethylen durch ein dunkelrothglühendes Rohr entstehen:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Benzol, Naphtalin und Anthracen (?) (NORTON, NOYES, *Am.* 8, 362). Durch den Induktionsfunken wird Aethylen in Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{H}$  und dann in  $\text{H}$  und Kohle zerlegt (WILDE, *Z.* 1866, 735). Aethylen verbindet sich bei Glühhitze mit Wasserstoff zu Aethan (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 431; *Bl.* 39, 145). In Gegenwart von Platinschwamm erfolgt diese Vereinigung schon in der Kälte (DE WILDE, *B.* 7, 354). Ueberschüssiges Aethylen, mit Sauerstoff durch ein auf  $400^\circ$  erhitztes Rohr geleitet, liefert viel Trioxymethylen  $(\text{CH}_2\text{O})_3$ . Aus  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{CO}_2$  entsteht bei  $400^\circ$  Aldehyd (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482).

Wird von rauchender Salpetersäure vollständig absorbirt unter Bildung von Oxalsäure. Verbindet sich mit höchst concentrirter Salpetersäure zu Aethylennitrat  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ . Chromsäurelösung oxydirt erst bei  $120^\circ$  zu Aldehyd (BERTHELOT, *A.* 150, 373). Nach O. und F. ZEIDLER (*A.* 197, 246) entstehen bei der Oxydation von Aethylen mit  $\text{KMnO}_4$  oder mit  $\text{CrO}_3$  wesentlich Essigsäure und Oxalsäure, neben  $\text{CO}_2$  und Ameisensäure. Wird von kalter Chamäleonlösung zu Aethylenglykol oxydirt; daneben entsteht etwas Ameisensäure, aber keine Essigsäure (WAGNER, *B.* 21, 1234).

Aethylen verbindet sich mit Schwefelsäureanhydrid unter starker Wärmeentwicklung zu Karbysulfat  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3)_2$ . Rauchende Schwefelsäure absorbirt leicht Aethylen. Von gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Aethylen bei  $160$ – $170^\circ$  völlig absorbirt (BUTLEROW, *B.* 6, 193). Es entsteht hierbei Aethylschwefelsäure (FARADAY, HENNEL, *P.* 9, 21 und 14, 282). Mit  $\text{SO}_3\text{HCl}$  verbindet sich Aethylen, in der Kälte, zu Aethylschwefelsäurechlorid. Zugleich entsteht, infolge einer weiteren Einwirkung von  $\text{SO}_3\text{HCl}$ , Aethionsäurechlorid  $\text{SO}_3\text{H.C}_2\text{H}_4.\text{SO}_3\text{Cl}$ . Erwärmt man das Produkt der Einwirkung, so erhält man  $\text{HCl}$  und ein Oel, das bald erstarrt und mit Wasser in die Anhydride  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$  der Isäthionsäure und  $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_5$  (das Anhydrid einer Säure  $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_6$ ) zerfällt (BAUMSTARK, *Z.* 1867, 566).

Aethylen verbindet sich mit concentrirter Jod- oder Bromwasserstoffsäure bei  $100^\circ$  zu  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , aber nicht mit  $\text{HCl}$  (BERTHELOT, *A.* 104, 184; 115, 114). In Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$  verbindet sich Aethylen, schon bei  $0^\circ$ , mit  $\text{HBr}$  zu Aethylbromid; bei  $60$ – $70^\circ$  wird daneben viel der Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{AlBr}_3$  (s. Butylen) und Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  gebildet.  $\text{C}_2\text{H}_4$  wird von  $\text{HClO}$  absorbirt unter Bildung von salzsaurem Glykol. Unterchlorigsäureanhydrid erzeugt Chloressigsäure-Chloräthylester  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClO}_2$ .  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Mit  $\text{ClO}_2$  entsteht Chloressigsäure. Aus Aethylen und Chlorschwefel entstehen  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SCl}_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2\text{S}_2$ .

**Fluorboräthylene**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{BF}_2$ . *B.* Aus Aethylen und  $\text{BF}_3$  im Sonnenlicht bei  $25$  bis  $30^\circ$  (LANDOLPH, *B.* 12, 1586). — Flüssig; Siedep.:  $124$ – $125^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0478 bei  $23^\circ$ . Zerfällt mit Wasser in Borsäure und einen leicht flüchtigen Körper (Aethylfluorid?).



**Aethyleisenchlorür**  $C_2H_4.FeCl_2 + 2H_2O$ . *B.* Aus  $FeCl_3$  und Aether bei  $150^\circ$  (KACHLER, *B.* 2, 510). — *D.* 5 g  $FeCl_3$  werden in 50 g Aether gelöst und auf je 10 cm Lösung 1 g Phosphor und 3 cm  $CS_2$  zugefügt. Man erhitzt sechs bis acht Stunden lang im Rohr auf  $100^\circ$ . — Prismen oder lange, flache Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

$C_2H_4.FeBr_2.2H_2O$ . *D.*  $C_2H_4$  wird im Sonnenlicht in eine concentrirte wässrige Lösung von  $FeBr_2$  geleitet (CHOJNACKI, *Z.* 1870, 420). — Schwach grünliche, sehr zerfließliche Krystalle.

**Aethylenplatinchlorür**  $C_2H_4.PtCl_2$ . *B.* Beim Kochen von  $PtCl_4$  mit Alkohol (ZEISE, *Pogg.* 21, 497 u. 542; 40, 234). Bei der Absorption von  $C_2H_4$  durch eine Lösung von  $PtCl_2$  in concentrirter  $HCl$  (BIRNBAUM, *A.* 145, 69). — *D.* 1 Thl.  $PtCl_4$  und 10 Thle. Weingeist (spec. Gew. = 0,823) werden bis auf  $\frac{1}{6}$  abdestillirt. Es verbleibt eine rothe Flüssigkeit, die, beim Verdunsten im Vacuum,  $C_2H_4.PtCl_2$  hinterlässt. Wird die rothe Flüssigkeit mit dem vierfachen Volumen  $H_2O$  versetzt, filtrirt und dann  $\frac{1}{6}$  Thl. Salmiak (oder  $\frac{1}{4}$  Thl.  $KCl$ ) darin aufgelöst, so erhält man, nach dem Verdampfen bis auf  $\frac{1}{3}$  des Volumens, Krystalle des  $NH_4Cl$ - (oder  $KCl$ -) Doppelsalzes, welche man durch Lösen in wenig warmen Wassers und Verdunsten im Vacuum reinigt.

Aethylenplatinchlorür ist eine gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Masse, die sich am Lichte zersetzt. Beim Kochen mit Wasser wird alles Platin metallisch gefällt. Bei Gegenwart von viel Salzsäure ist die wässrige Lösung beständig. Erwärmt man die wässrige Lösung mit überschüssigem Kali, so fällt ein schwarzes Pulver nieder, das, nach dem Trocknen erhitzt, heftig verpufft. Durch Silberlösung wird aus der Lösung von Aethylenplatinchlorür, in der Kälte, nur ein Theil des Chlors als  $AgCl$  gefällt. Verbindet sich direkt mit  $NH_3$ ,  $KCl$ ,  $NH_4Cl$ .

Salze: BIRNBAUM. —  $NH_3.C_2H_4.PtCl_2$ . Wird durch Fällen des freien Aethylenplatinchlorürs oder seiner Doppelsalze mit  $(NH_4)_2CO_3$  oder  $NH_3$  als hellgelber, wenig beständiger Niederschlag erhalten. Geht durch Salzsäure in das Doppelsalz  $NH_4Cl.C_2H_4.PtCl_2$  über. —  $NH_4Cl.C_2H_4.PtCl_2 + H_2O$ . Citronengelbe, schiefe, rhombische Säulen. —  $KCl.C_2H_4.PtCl_2 + H_2O$ . Gelbe, schiefe, rhombische Säulen, löslich in 5 Thln. mälsig warmem Wasser, weniger in Weingeist. Schwärzt sich am Licht. Entwickelt bei  $200^\circ$  Aethylen. —  $KBr.C_2H_4.PtBr_2 + H_2O$ . Hellgelbe Nadeln (CHOJNACKI, *Z.* 1870, 421).

**Aethyleniridiumchlorür**.  $NH_4Cl.C_2H_4.IrCl_2$  und  $(C_2H_4.KCl)_2.IrCl_2$  entstehen aus Iridiumchlorid und absolutem Alkohol, unter Zusatz von  $KCl$  (oder  $NH_4Cl$ ). Braunrothe, wasserhaltige Krystalle (SADTLER, *Bl.* 17, 54).

**2. Propylen, Propen**  $C_3H_6$ . 1. **Propylen**  $CH_3.CH=CH_2$ . *B.* Bei der Zersetzung vieler organischer Verbindungen in der Glühhitze. Namentlich wenn die Dämpfe von Fuselöl (REYNOLDS, *A.* 77, 118) oder Petroleumäther (Siedep.:  $60-90^\circ$ ) (PRUNIER, *J.* 1873, 347) durch eine glühende Röhre geleitet werden. Beim Glühen eines Gemenges von Calciumoxalat und Kaliumacetat (DUSART, *A.* 97, 127). Aus Perchlormethan und Zinkäthyl (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 124, 242).  $2CCl_4 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2C_3H_6 + 2C_2H_4 + 2C_2H_5Cl + 3ZnCl_2$ . Aus Bromoform und Zinkäthyl (BEILSTEIN, ALEXEJEW, *J.* 1864, 470).  $CHBr_3 + Zn(C_2H_5)_2 = C_3H_6 + C_2H_5Br + ZnBr_2$ . Aus Dichloroacetat und Zinkäthyl (PATERNO, *A.* 150, 134).  $2C_2H_5Cl(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 4C_3H_6 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5Cl + 2ZnO + ZnCl_2$ . Aus  $CH_3.CCl_2.CH_3$  und Natrium bei  $130-150^\circ$  (FRIEDEL, LADENBURG, *Z.* 1868, 48). Ebenso aus  $CH_3.CBr_2.CH_3$  und Natrium (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 488). Thymol zerfällt, beim Erwärmen mit  $P_2O_5$ , glatt in Kresol und Propylen (ENGELHARDT, LATSCHINOW, *Z.* 1869, 616). Aus Isopropyljodid (ERLENMEYER, *A.* 139, 228) oder Normalpropyljodid (FREUND, *M.* 3, 633) und alkoholischem Kali. Aus Allyljodid  $C_3H_5.J$  mit  $Zn$  und  $H_2SO_4$  oder mit  $Hg + HCl$  (BERTHELOT, LUCA, *A.* 92, 309). — *D.* Propylen wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Allyljodid (aus Glycerin und  $PJ_3$ ) gewonnen (BERTHELOT, LUCA; OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 354). Man lässt eine Lösung von Allyljodid in Eisessig auf granulirtens Zink fließen (LINNEMANN, *B.* 161, 54). Eine alkoholische Lösung von Allyljodid wird auf Zink gegossen (GLADSTONE, TRIEBE, *B.* 6, 1550: empfehlenswerthes Verfahren, NIEDERIST, *A.* 196, 358). — 200 g Isopropylalkohol bleiben mit 650 g geschmolzenem  $ZnCl_2$  24 Stunden lang stehen und werden dann erhitzt (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 322). Man tröpfelt allmählich 4 Thle. Propylalkohol auf 3 Thle.  $P_2O_5$  (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1498).

Gas; spec. Gew. = 1,498. Bleibt bei  $-40^\circ$  gasförmig; wird bei 7–8 Atmosphären Druck flüssig (MOLTSCHANOWSKI, *J.* 21, 32). Absoluter Siedepunkt:  $93^\circ$  (NADESCHDIN, *J.* 15, [2], 26). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) (bei  $18^\circ$ ) = 492,740 Cal. (THOMSEN, *Therm. Unt.* 4, 66; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5], 23, 184). Molekularbrechungsvermögen: KANONIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361. 1 Vol. Wasser absorbiert bei  $t^\circ = 0,446\ 506 - 0,022\ 075 \cdot t + 0,000\ 5388 \cdot t^2$  Vol. Propylen (THAN, *A.* 123, 187). Absoluter Alkohol löst 12–13 Vol.;



konzentrierte Schwefelsäure 200 Vol. Propylen (BERTHELOT, *J.* 1855, 611). Die Lösung in Schwefelsäure giebt, beim Kochen mit Wasser, Isopropylalkohol. Verbindet sich mit Haloidsäuren (HJ u. s. w.) zu Estern des Isopropylalkohols. Giebt, bei der Oxydation mit  $\text{KMnO}_4$  oder mit  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure (O. und F. ZEDLER, *A.* 197, 249).

Polymere Formen des Propylens bilden sich beim Reduciren von Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, *J.* 1873, 320). Man erhält ein bei 70–80° siedendes ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ?) und ein bei 330–340° ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ ?) siedendes Produkt.

Propylenkaliumplatinchlorür  $\text{KCl.C}_3\text{H}_6.\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Propylen wird in eine salzsaure Lösung von  $\text{PtCl}_2$  geleitet und dann mit KCl gefällt (BIRNBAUM, *A.* 145, 72). — Gelbe Tafeln.

2. **Trimethylen**  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Erhitzen von (28 Thln.) Trimethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br.CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  mit (1 Thl.) Natrium (FREUND, *M.* 3, 626; vgl. dagegen REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 488). — *D.* Man erwärmt ein Gemisch aus 10 g Trimethylenbromid, 15–20 g Weingeist (von 75%) und 12 g Zinkstaub auf 50–60° (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 36, 300). — Gas. Wird bei 5–6 Atmosphären Druck flüssig (MOLTSCHANOWSKI, *JK.* 21, 32). Verbrennungswärme (bei 18°) = 449,430 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 69). Chlor wirkt, an der Sonne, explosionsartig ein; im zerstreuten Tageslicht entsteht sofort Dichlortrimethylen  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Verbindet sich mit Brom (viel langsamer als Propylen) zu Trimethylenbromid. Verbindet sich mit HJ zu Normalpropyljodid. Wird von kalter Chamäleonlösung nicht angegriffen (WAGNER, *B.* 21, 1236).

### 3. Butylen, Buten $\text{C}_4\text{H}_8$ . Existirt in drei isomeren Formen.

1. **Normal-(1- $\alpha$ -)Butylen (Vinyläthyl, Äthyläthylen)**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ . *V.* Im Leuchtgase (LEBEL, *Bl.* 28, 461; COLSON, *Bl.* 48, 57). — *B.* Aus normalem Butyljodid und alkoh. Kali (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 3, 88; GRABOWSKY, SAYTZEW, *A.* 179, 330; LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 164). Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  und Zinkäthyl (WÜRTZ, *A.* 152, 21). Aus normalem Butylamin und salpetriger Säure, neben Butylalkohol (V. MEYER, *B.* 10, 136). — *D.* 100 g Normalbutyljodid, 200 g KHO und 150 g Alkohol (90%) werden im Wasserbade digerirt (S.). Gas; im Kältegemisch condensirbar. Siedep.: –5°. Verbindet sich leicht mit HJ zu sekundärem Butyljodid und mit unterchloriger Säure zu gechlortem Methyläthylcarbinol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ .

2. **2- $\beta$ -Butylen (Pseudobutylen, symmetrisches Dimethyläthylen)**  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3.\text{C}.\text{H} \\ \text{CH}_3.\text{C}.\text{H} \end{smallmatrix}$ . *V.* Im Leuchtgase (COLSON, *Bl.* 48, 57). *B.* Aus sekundärem Butyljodid und alkoholischem Kali (LUYNES, *A.* 129, 200; 132, 275; LIEBEN, *A.* 150, 108). Entsteht, neben Normalbutylen (FAWORSKY, DEBOUT, *J. pr.* [2] 42, 154), beim Eintropfen von Isobutylalkohol auf stark erhitztes Chlorzink (NEVOLE, *Bl.* 24, 122; LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 23), und ebenso, neben weniger Normalbutylen, aus Normalbutylalkohol und  $\text{ZnCl}_2$  (LE BEL, GREENE). Aus Triäthioaldehyd ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_3$ ) und Kupfer (ELTEKOW, *B.* 10, 1904). Beim Behandeln von Brommethyläthyllessigsäure  $\text{C}_5\text{H}_9\text{BrO}_2$  mit Sodalösung (PAGENSTECHER, *A.* 195, 113).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HBr} + \text{CO}_2$ . Durch Erhitzen eines Gemenges von Methyljodid und Allyljodid mit Natrium (WÜRTZ, *A.* 144, 235), neben wenig  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Butylen (GROSHEINTZ, *Bl.* 29, 201). Bei dieser Reaktion müsste eigentlich Normalbutylen entstehen. Durch eine molekulare Umlagerung geht aber das  $\alpha$ - $\text{C}_4\text{H}_8$  in  $\beta$ - $\text{C}_4\text{H}_8$  über.  $\text{CH}_3\text{J} + \text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{J} + 2\text{Na} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 (= \text{CH}_3.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3) + 2\text{NaJ}$ . (Das Gleiche findet bei der Einwirkung von  $\text{ZnCl}_2$  auf Isobutylalkohol statt.) — *D.* Man lässt Isobutylalkohol auf erhitztes Chlorzink tropfen und leitet die Gase durch Schwefelsäure, welche mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser verdünnt ist. Hier wird das Isobutylen zurückgehalten. Das unabsorbirte Gas leitet man in Brom, scheidet  $\beta$ -Butylenbromid durch Fraktioniren ab und zerlegt es durch Natrium (LE BEL, GREENE, *Bl.* 29, 306).

Siedep.: +1° bei 741,4 mm (LIEBEN). Erstarrt im Vakuum in einem Kältegemisch von Aether und fester Kohlensäure (LUYNES, *A.* 133, 198). Spec. Gew. (flüssig) = 0,635 bei –13,5° (PUCHOT, *Bl.* 30, 188). Verbindet sich leicht mit HJ zu sekundärem Butyljodid.

3.  **$\gamma$ -Butylen (Diteryl, Isobutylen, Methylpropylen,  $\alpha$ -Dimethyläthylen)**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ . *V.* Im Leuchtgase (COLSON, *Bl.* 48, 57). — *B.* Bei der trocknen Destillation der Fette (FARADAY, *P.* 5, 303). Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl durch eine glühende Röhre (WÜRTZ, *A.* 104, 249; BUTLEROW, *A.* 145, 277), neben  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Ebenso aus Ligroin (Siedep.: 60–90°), neben  $\text{C}_3\text{H}_6$  (PRUNIER, *J.* 1873, 347). Wahrscheinlich entsteht hierbei auch zugleich Pseudobutylen (WÜRTZ giebt für das Bromid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$  den Siedep.: 158°, während reines Isobutylenbromid bei 149° siedet). Aus normalem Butyl-

jodid oder Isobutyljodid und alkoholischem Kali (BUTLEROW, A. 144, 19). Beim Erhitzen von Trimethylcarbinol mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$  und 2 Vol.  $H_2O$ ) (BUTLEROW). Aus Isobutylalkohol und  $ZnCl_2$  entsteht nur wenig Isobutylene, sondern hauptsächlich Pseudobutylene (NEVOLE, Bl. 24, 122). — D. Man erhitzt Isobutylalkohol (5 Thle.) mit Schwefelsäure (5 Thle.  $H_2SO_4$ ; 1 Thl.  $H_2O$ ) und Sand (LERMONTOW, A. 196, 117). Das Verfahren von PUCHOT (A. ch. [5] 28, 508), Isobutylalkohol mit einem Gemenge von  $H_2SO_4$ ,  $K_2SO_4$  und Gyps zu erhitzen, liefert ein Gemenge von Pseudobutylene und Isobutylene (SCHESCHUKOW, Z. 16, 510). Um die beiden Butylene zu trennen, leitet man sie in, bei  $0^\circ$  gesättigte, Jodwasserstoffsäure, wobei sekundäres und tertiäres Butyljodid entstehen. 1 Thl. der erhaltenen Jodide tröpfelt man in 2 Thle. siedendes Wasser und fängt das entweichende Isobutylene auf. Zurück bleibt sekundäres Isobutyljodid (SCHESCHUKOW, Z. 18, 211). Lässt man das rohe Gemenge der Jodide 14 Tage lang kalt mit Wasser stehen, so bleibt sekundäres Butyljodid ungelöst, während Trimethylcarbinol in die wässrige Schicht übergeht und dann durch verdünnte  $H_2SO_4$  in Isobutylene übergeführt werden kann. — Man lässt in ein Gemenge von 2 Thln. KHO (4 Thln.; SAYTZEW) und 3 Thln. Weingeist (90%) allmählich 2 Thle. Isobutyljodid einfließen und erwärmt (BUTLEROW, Z. 1870, 238).

Gas; wird bei  $15-18^\circ$  unter  $2-2\frac{1}{2}$  Atmosphären Druck flüssig. Siedep.:  $-6^\circ$  (BUTLEROW, Z. 1870, 236). Absoluter Siedep.:  $150,7^\circ$  (NADESCHDIN, Z. 15, [2], 27). Verbrennungswärme (bei  $18^\circ$ ) = 650,620 Cal. (THOMSEN, Thermoch. Unt. 4, 70). Riecht unangenehm, leuchtgasartig. Beim Durchleiten von Isobutylene durch ein dunkelrothglühendes Rohr entstehen:  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ , Toluol und Naphtalin (NOYES, Privatmitth.). Verbindet sich leicht mit HJ zu tertiärem Butyljodid  $C_4H_9J$ , und ebenso mit HCl. Leitet man Isobutylene in erwärmte Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,75), so entsteht, neben tertiärem Butyljodid, Trimethylcarbinol, in Folge von Zersetzung des tertiären Butyljodids durch Wasser. Bei  $65^\circ$  wird mehr Trimethylcarbinol erhalten, als bei höherer oder niedriger Temperatur (SCHESCHUKOW, Z. 18, 208). Ein Gemenge von 3 Thln.  $H_2SO_4$  und 1 Thl.  $H_2O$  absorbirt das Butylene vollständig; bei der darauf folgenden Destillation mit Wasser geht Trimethylcarbinol über. Von Vitriolöl, das mit  $\frac{1}{5}$  seines Gewichtes an Wasser verdünnt ist, wird Isobutylene wesentlich in Triisobutylene  $C_{12}H_{24}$  (s. S. 124) umgewandelt. Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol  $(CH_3)_2CClCH_2OH$ . Giebt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ :  $CO_2$ , Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure und mit  $CrO_3$  daneben noch Aceton (F. und O. ZEIDLER, A. 197, 251). Bei der Oxydation durch kalte Chamäleonlösung entsteht wesentlich Isobutylenglykol, neben etwas Isobutyraldehyd, Oxyisobuttersäure und wenig Aceton (WAGNER, B. 21, 1232). Liefert mit Chlor kein Isobutylenchlorid, sondern Isobutenylchlorid und Isocrotylchlorid  $C_4H_7Cl$  (SCHESCHUKOW, Z. 16, 488).

**Verbindung  $C_4H_9AlCl_3$ .** B. Beim Ueberleiten eines Gemenges von Aethylen und trockenem Chlorwasserstoff über Aluminiumchlorid bei  $100^\circ$  (GUSTAVSON, J. pr. [2] 34, 164). — Gleicht der analogen Aluminiumbromidverbindung.

**Verbindung  $C_4H_9AlBr_3$ .** B. Entsteht beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in, mit  $AlBr_3$  versetztes, Petroleumhexan (Siedep.:  $67-70^\circ$ ), kauasisches Petroleum oder Paraffin; ebenso aus HBr,  $AlBr_3$  und Aethylbromid und beim Einleiten von HBr und  $C_2H_4$  in Aluminiumbromid bei  $60-70^\circ$  (GUSTAVSON, J. pr. [2] 34, 161).

Die Bildung obiger Verbindung wird durch Erwärmen (auf  $100-110^\circ$ ) wesentlich beschleunigt. Der Bromwasserstoff kann, bei der Reaktion, durch Brom oder Alkylbromide (Aethylbromid) ersetzt werden. Gleichzeitig zerfallen die angewandten Körper (Ligroin, Petroleum) unter Abgabe von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die wesentlich aus  $C_nH_{2n+2}$  bestehen und nur eine kleine Menge wasserstoffärmerer Produkte  $C_nH_{2n}$  enthalten. Lässt man indessen die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehen, so erhöht sich die Menge der Karbure  $C_nH_{2n}$ . Ein Gemisch von Sumpfgas und HBr wird beim Durchleiten durch  $AlCl_3$  oder  $AlBr_3$  bei  $150^\circ$  nicht verändert.

Orangefarbene dicke Flüssigkeit. Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig. Spec. Gew. = 2,05—2,10 bei  $0^\circ$ . Zersetzt sich oberhalb  $120^\circ$  unter Entwicklung gasförmiger Kohlenwasserstoffe. Unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin. Löslich in  $CCl_4$ ,  $CHBr_3$ ,  $C_2H_4Br_2$ ,  $C_2H_5Br$ ; diese Lösungen entwickeln aber, schon in der Kälte, HBr. Mit Aethylbromid in jedem Verhältniss mischbar. Aethylen wirkt nicht auf die Verbindung ein; ein Gemenge von  $C_2H_4$  und HBr erzeugt aber, schon bei  $0^\circ$ , Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ . Diese Kohlenwasserstoffe entstehen auch bei der Einwirkung von Aethylbromid auf die Verbindung  $C_4H_9AlBr_3$ . Methylbromid, Normal- und Isopropylbromid, sowie Isobutylbromid erzeugen mit  $AlBr_3$ ,  $C_2H_5$ : Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ , HBr und kohlenstoffreichere Aluminiumbromidverbindungen als  $C_4H_9AlBr_3$ . Verbindet sich direkt mit 3 Mol. Benzol, 3 Mol. Aether und mit  $SO_2$ . Wasser zersetzt die Verbindung unter Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_{2n-2}$  u. s. w., die bei  $150-300^\circ$  und darüber siedend und an der Luft theilweise verharzen.



#### 4. Amylen, Penten $C_5H_{10}$ .

Existirt in sieben isomeren Formen. Am leichtesten zugänglich sind die Amylene aus Fuselöl. Da dieses wesentlich aus Isobutylcarbinol  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.OH$  besteht, so sollte man erwarten, dass bei der Einwirkung von  $ZnCl_2$  auf dasselbe das Amylen  $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$  entsteht. Statt dessen erhält man aber ein Gemenge von Trimethyläthylen  $(CH_3)_3C.CH:CH_2$  und  $\alpha$ -Methyläthyläthylen  $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$  (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 192; ELTEKOW, *Ж.* 9, 222). Dies rührt vielleicht davon her, dass im Fuselöl, neben Isobutylcarbinol, der isomere Alkohol  $(CH_3)(C_2H_5)CH.CH_2.OH$  enthalten ist. Jedenfalls bewirkt aber Chlorzink eine Umlagerung. Aus Isobutylalkohol und  $ZnCl_2$  wird nur sehr wenig des korrespondirenden Isobutylens, sondern wesentlich Pseudobutylene, erhalten. Auch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isoamyljodid verläuft nicht ganz normal. Man erhält hierbei, neben dem zu erwartenden Isopropyläthylen  $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$ , auch noch das Amylen  $(CH_3)(C_2H_5)C:CH_2$ .

Die Amylene, wie überhaupt Alkylen mit vier oder mehr Kohlenstoffatomen, können dadurch leicht in isomere Formen übergeführt werden, dass man sie an HJ bindet und aus dieser Verbindung, durch Behandeln mit alkoholischem Kali, wieder abscheidet. Bei der Anlagerung von HJ geht nämlich das Jod an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom, und wird nun wieder HJ entzogen, so wird der Wasserstoff dem wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom entnommen (SAYTZEW, A. 179, 296). Isopropyläthylen giebt mit HJ das Jodid des Methylisopropylcarbinols.  $(CH_3)_2CH.CH:CH_2 + HJ = (CH_3)_2CH.CHJ.CH_2$ , und dieses zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HJ und Trimethyläthylen.  $(CH_3)_2CH.CHJ.CH_2 = HJ + (CH_3)_3C:CH:CH_2$ .

1. **Normales 1-Amylen (Propyläthylen)**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ . B. Aus Allyljodid und Zinkäthyl (?) WÜRTZ, A. 123, 203; 127, 55; 148, 131). Die Reaktion ist eine komplizierte: es entstehen zugleich  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_5H_{10}$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $C_7H_{14}$ . Das Amylen konnte nicht rein abgeschieden werden. Sein Bromid siedete bei 180°. Es ist daher möglich — obgleich nicht sehr wahrscheinlich — dass, infolge einer Umlagerung, bei dieser Reaktion nicht das normale Amylen, sondern symmetrisches Methyläthyläthylen  $CH_3.CH:CH.C_2H_5$  gebildet wurde. [Aus Methyljodid, Allyljodid und Natrium entsteht nicht Methylallyl  $CH_2=CH.CH_2$ , sondern Pseudobutylene  $CH_3.CH:CH.CH_3$  (s. oben)]. Aus normalen Amylchlorid mit Kaliumacetat und Eisessig bei 190–200°, neben Amylacetat (SCHORLEMMER, A. 161, 269). Aus Fuselöl und  $ZnCl_2$ , neben Trimethyläthylen und unsymmetrischem Methyläthyläthylen (WYSCHNEGRADSKY, *Ж.* 9, 192).

Flüssig; Siedep.: 39–40°. Verbindet sich mit HJ zu Methylpropylcarbinoljodid (Siedep.: 145°). Löst sich nicht in dem Gemenge von 2 Vol.  $H_2SO_4$  und 1 Vol.  $H_2O$  (W.). Giebt bei der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat: Ameisensäure, Buttersäure, Oxalsäure und Bernsteinsäure (O. und F. ZEIDLER, A. 197, 253).

2. **3-Methyl-1-Butylen, Isopropyläthylen**  $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$ . B. Aus Fuselöl und  $ZnCl_2$  (?) (ELTEKOW, B. 10, 1904). Aus Isoamyljodid mit alkoholischem Kali, neben unsymmetrischem Methyläthyläthylen (WYSCHNEGRADSKY, A. 190, 358; vergl. FLAWITZKY, A. 179, 340). Schüttelt man dieses Gemenge bei 0° mit Schwefelsäure (2 Vol.  $H_2SO_4$  und 1 Vol.  $H_2O$ ), so bleibt Isopropyläthylen ungelöst. Oder man leitet in das gemengte Amylen bei –20° Jodwasserstoffgas. Nur das Methyläthyläthylen verbindet sich hierbei mit HJ.

Siedep.: 21,1°–21,3°. Verbindet sich nicht mit HJ bei –20°, wohl aber nach 24 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, zu Methylisopropylcarbinoljodid. Bei der Oxydation durch kalte Chamäleonlösung entsteht wesentlich Isopropyläthylenglykol, neben sehr geringen Mengen von Essigsäure, Aceton und Isobutyraldehyd (WAGNER, B. 21, 1233).

3. **3-Penten, s-Methyläthyläthylen**  $CH_3.CH:CH.CH_2.CH_3$ . B. Aus dem Jodid des Diäthylcarbinols (WAGNER, SAYTZEW, A. 175, 373; 179, 302) oder Methylpropylcarbinols (WÜRTZ) mit alkoholischem Kali. Bromhydroäthylcrotonsäure  $C_5H_7BrO_2$  zerfällt durch Soda, schon bei 0°, in  $CO_2$ , HBr und s-Methyläthyläthylen (FRIITIG, A. 200, 30). Das Amylen aus Chloroform und Zinkäthyl (BEILSTEIN, RIETH, A. 124, 245) ist wahrscheinlich Methyläthyläthylen.  $3Zn(C_2H_5)_2 + 2CHCl_3 = 2C_2H_6 + 2C_2H_4 + 3ZnCl_2$ . — D. Man erhitzt eine Gemenge von 1 Thl. Diäthylcarbinoljodid, 1 Thl. KHO und 1½ Thl. Alkohol. — Siedep.: 36° bei 740,8 mm. Verbindet sich leicht mit HJ zu Methylpropylcarbinoljodid (Siedep.: 145°).

4. **3-Methyl-3-Penten, a-Methyläthyläthylen**  $(CH_3)_2C:CH.C_2H_5$ . B. Aus Isoamyljodid und alkoholischem Kali, neben Isopropyläthylen; aus Fuselöl (Isoamylalkohol) und  $ZnCl_2$  (WYSCHNEGRADSKY, A. 190, 366). Aus dem Jodid des aktiven Amylalkohols mit alkoholischem Kali (LEBEL, *Bl.* 25, 546). Entsteht, neben Trimethyläthylen, aus



$(CH_3)_2.CJ.C_2H_5$  und alkoholischem Kali (WAGNER, *J.* 20, 74). — Siedep.:  $31-32^\circ$ ; spec. Gew. = 0,670 bei  $0^\circ$  (LE BEL). Verbindet sich leicht mit HJ, HCl u. s. w. zu Haloidäthern des Dimethyläthylcarbinols. Werden diese mit alkoholischem Kali zerlegt, so resultirt Trimethyläthylen. Löst sich in Schwefelsäure (2 Vol.  $H_2SO_4$ , 1 Vol.  $H_2O$ ).

5. **Trimethyläthylen (Gewöhnliches Fuselölamylen)**  $(CH_3)_2.C:CH(CH_3)$ . B. Aus Fuselöl und  $ZnCl_2$  (BALARD, *A. ch.* (1844) [3] 12, 320; FRANKLAND, *A.* 74, 41), neben unsymmetrischem Methyläthyläthylen. Aus dem Jodid des Dimethyläthylcarbinols (JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 275) oder des Methylisopropylcarbinols (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 365) mit alkoholischem Kali. Aus Aethylisoamyläther und  $P_2O_5$  (FLAWITZKY, *A.* 169, 206), neben Aethylen (ZEIDLER, *A.* 186, 253). — *Darstellung des rohen Fuselölamylen*.  $1\frac{1}{2}$  Thle. grob gepulvertes, vorher geschmolzenes  $ZnCl_2$  werden mit 1 Thl. Fuselöl übergossen und unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang stehen gelassen. Dann destillirt man aus dem Sandbade (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 301). Hierbei entstehen gleichzeitig die Hydride  $C_5H_{12}$  bis  $C_6H_{12}$  und die Alkylen  $C_5H_{10}$  bis  $C_{10}H_{20}$ . — Man schüttelt, unter guter Kühlung, käufliches Amylen mit Schwefelsäure (2 Vol.  $H_2SO_4$ , 1 Vol.  $H_2O$ ), gießt die saure Schicht ab, versetzt sie mit Wasser und destillirt. In das Destillat gehen reines Trimethyläthylen und tertiärer Amylalkohol über. Dieser liefert, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile  $H_2SO_4$  und  $H_2O$ ) auf  $100^\circ$ , ebenfalls reines Trimethyläthylen (ELTEKOW, *J.* 14, 379). Reines, von isomerem Amylen freies Trimethyläthylen stellt man am besten durch Erhitzen von tertiärem Amyljodid  $(CH_3)_2.CJ(C_2H_5)$  mit alkoholischem Kali dar (KONDAKOW, *J.* 17, 294).

Siedep.:  $36,8^\circ$  bei 752,7 mm; spec. Gew. bei  $36,8^\circ$  = 0,6353; Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt  $a^2$  = 4,852 (R. SCHIFF, *A.* 223, 65). Spec. Gew. = 0,6783 bei  $0^\circ$  (LE BEL, *B.* 25, 547). Verbrennungswärme (bei  $18^\circ$ ) = 807,630 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 70). Geht durch  $ZnCl_2$  oder concentrirte Schwefelsäure leicht in polymere Formen über und ebenso durch  $BFl_3$  (LANDOLPH, *B.* 12, 1584). Ein Gemenge von 2 Vol.  $H_2SO_4$  und 1 Vol.  $H_2O$  löst das Amylen. Wird die Lösung mit Natron neutralisirt und destillirt, so geht Dimethyläthylcarbinol über. Verbindet sich mit HJ u. s. w. zu Estern des Dimethyläthylcarbinols. Beim Einleiten von Chlor in Amylen entsteht das Chlorid  $C_5H_{10}Cl_2$ , welches aber, schon in der Kälte, theilweise in HCl und  $C_5H_9Cl$  zerfällt; gleichzeitig wird etwas tertiäres Amylchlorid  $(CH_3)_2.CCl(C_2H_5)$  gebildet (KONDAKOW, *J.* 17, 295). Chlor erzeugt bei  $-17^\circ$   $C_5H_9Cl$ ,  $C_5H_{10}Cl_2$ ,  $C_5H_9Cl_3$  und  $C_5H_8Cl_4$ ;  $PCl_5$  erzeugt hauptsächlich  $C_5H_{10}Cl_2$  und  $C_5H_9Cl$  (HELL, WILDERMANN, *B.* 24, 216).

6. **Methyltetramethylen**  $\begin{matrix} CH_2.CH.CH_3 \\ | \\ CH_2.CH_2 \end{matrix}$ . B. Beim Behandeln von 1,4-Dibrompentan  $CH_2.CHBr.CH_2.CH_2.CH_2Br$  mit fein vertheiltem Natrium, in Gegenwart von Toluol (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 53, 201). — Siedep.:  $39-42^\circ$ . Verbindet sich, in der Kälte, nicht mit conc. HJ.

7. **Pentamethylen**  $CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2$ . B. Beim Erwärmen von Pentamethylen-dibromid  $CH_2Br[CH_2]_3CH_2Br$  mit Zinkstaub und Alkohol (GUSTAVSON, DEMJANOW, *J.* 21, 344). — Flüssig. Siedep.:  $35^\circ$ .

**Amylene verschiedener Abstammung.** a. Aus gechlortem Isoamylchlorid  $C_5H_{10}Cl.Cl$  und Natrium (BUFF, *A.* 148, 349). — Siedep.:  $28-30^\circ$ ; spec. Gew. = 0,679 bei  $0^\circ$ . Ist vielleicht unsymmetrisches Methyläthyläthylen.

b. Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran (WARREN, STOREE, *Z.* 1868, 229). — Siedep.:  $34,5-35,6^\circ$ .

c. Aus überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 7). — Siedep.:  $35-37^\circ$ .

d. Bei der Destillation des Erdspeches von Pechelbronn (Elsass) wird ein Gemenge zweier Amylene erhalten. Das eine derselben verbindet sich, bereits in der Kälte, mit HCl und bildet Dimethyläthylcarbinolchlorid und ist demnach  $(CH_3)_2.C:CH.CH_3$  oder  $(C_2H_5)C(CH_3).CH_2$ . Das andere verbindet sich erst in der Hitze (Salzsäuregas wird durch das Amylen und dann durch ein auf  $180^\circ$  erhitztes Schlangenrohr geleitet) mit HCl zu Methylpropylcarbinolchlorid und ist also  $CH_3.CH_2.CH:CH.CH_3$  oder  $CH_3.CH_2.CH_2.CH:CH_2$  (LE BEL, *Bl.* 17, 3; 18, 166).

e. Im Harzöl (RENARD, *A. ch.* [6] 1, 227). — Siedep.:  $35-40^\circ$ .

ZEIDLER (*A.* 186, 245) untersuchte das Verhalten des Amylens gegen Oxydationsmittel. Es wurde Amylen: a) aus Fuselöl und  $ZnCl_2$ , b) aus Amyljodid und Kali und c) aus Aethylamyläther und  $P_2O_5$  benutzt. Die Angaben beziehen sich auf das rohe Gemenge von Isomeren, wie es bei den angeführten Reaktionen erhalten wird. Kaliumhyper-manganat erzeugt, in alkalischer Lösung, mit a- oder b-Amylen:  $CO_2$ , Ameisen-, Essig- und Bernsteinsäure; mit c-Amylen:  $CO_2$ , Essig- und Oxalsäure. In saurer Lösung

entstehen aus  $a\text{-C}_5\text{H}_{10}$  oder  $b\text{-C}_5\text{H}_{10}$ : Essig-, Propion-, Butter- und Oxalsäure. Chromsäuregemisch oxydirt  $a$ - oder  $b$ -Amylen zu  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , Essig-, Propion- und Buttersäure,  $c$ -Amylen zu  $\text{CO}_2$ , Ameisen- und Propionsäure.

**Verbindungen des Amylens.** Zur Darstellung der nachfolgenden Derivate diente meistens ein aus Fuselöl und  $\text{ZnCl}_2$  bereitetes und also gemischtes Amylen. Es ist daher unentschieden, von welchem Amylen sie abstammen. In der Mehrzahl der Fälle hat man es gewiss mit einem Gemenge isomerer Körper zu thun.

**Amylennitrosat**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$  s. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

**Amylen und Nitrosylchlorid**  $\text{NOCl}$  verbinden sich direkt. Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NOCl}$  (TÖNNIES, B. 12, 169). — *D.* Man trägt langsam 10 ccm rauchende  $\text{HCl}$  in ein gut gekühltes Gemisch aus 11 ccm Amylen und 16 ccm Isoamylnitrit ein (WALLACH, A. 245, 246). — Schmelzp.:  $72\text{--}73^\circ$  (W.). Geht, bei der Reduktion, in Amylamin  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$  über.

**Amylenkaliumplatinechlorür**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{PtCl}_5\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Durch Kochen von Isoamylalkohol (Fuselöl) mit  $\text{PtCl}_4$  und Fällern mit Chlorkalkumlösung (BIENBAUM, A. 145, 73). — Gelbe Blättchen, in Wasser ungem ein leicht löslich.

**Amylenchlorosulfid**  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ClS})_2$ . *B.* Aus Amylen und  $\text{ClS}$  (GUTHRIE, A. 113, 270). — Hellgelbe dicke Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,149 bei  $12^\circ$ . Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Nicht flüchtig. Wässrige Alkalien sind ohne Wirkung, aber mit alkoholischem Kali oder Ammoniak entsteht, beim Erwärmen unter  $100^\circ$ , **Disulfamylenoxydhydrat**.  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dies ist eine orangegelbe, nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,049 bei  $8^\circ$ . Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Chlorosulfids mit  $\text{PbO}$  entsteht **Disulfamylenoxyd**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}$ , eine farblose, widerlich riechende, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,054 bei  $13^\circ$  (GUTHRIE, A. 113, 283). Ebenso wirkt Natriumalkoholat.

Beim Destillieren über Aetzkali liefert Amylenchlorosulfid Amylen und **Fusyldisulfid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S}_2$ , eine bei  $112^\circ$  siedende Flüssigkeit, unlöslich im Wasser; spec. Gew. = 0,880 bei  $13^\circ$  (G., A. 113, 286). — Beim Kochen von Amylenchlorosulfid mit Alkohol und Zink bildet sich **Amylensulfid**  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S})_2$ .

Durch Digeriren der alkoholischen Lösung des Chlorosulfids mit  $\text{KCN}$  oder  $\text{KSCN}$  entstehen **Amylendithiocyanid**  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CyS})_2$  (flüssig; spec. Gew. = 1,07 bei  $13^\circ$ ), resp. **Amylendithio-dithiocyanid**  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{CyS})_2$  (flüssig; spec. Gew. = 1,16 bei  $13^\circ$ ) (A. 121, 112).

Zinkäthyl wirkt auf die ätherische Lösung des Chlorosulfids ein unter Bildung des Sulfids  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{S}_2 = (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ , eine bei  $240\text{--}250^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Beim Erwärmen des Chlorosulfids mit concentrirter Salpetersäure destillirt eine schwere grüne, in Wasser unlösliche Flüssigkeit über, **Nitroxamylen-Nitroxysulfid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}(\text{NO})_2\text{S}$  (GUTHRIE, A. 121, 118).

Leitet man Chlorgas in Amylenisochlorid, so entsteht **Tetrachloramylenchlorosulfid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{S}_2 = (\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_4\text{S}_2)_2$ , eine hellgelbe, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,406 bei  $16^\circ$  (GUTHRIE, A. 116, 244).

**Amylendichlorosulfid**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{S}$ . *B.* Aus Amylen mit  $\text{SCl}_2$  bei  $0^\circ$  (GUTHRIE, A. 13, 272). — Nicht flüchtiges Oel; spec. Gew. = 1,138 bei  $14^\circ$ .

## 5. Hexylen, Hexen $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

1. **5- $\alpha$ - oder Normalhexylen (Butyläthylen)**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ . *B.* Aus normalem Hexylchlorid und alkoholischem Kali (MORGAN, A. 177, 305; SCHORLEMMER, A. 199, 141). — Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, erst bei  $100^\circ$ , zu Hexylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$  (Siedep.:  $122\text{--}124^\circ$ ).

Wahrscheinlich ist auch das in folgenden Reaktionen gebildete Hexylen Normalhexylen: aus zweifach-jodwasserstoffsäurem Diallyl und Zinnnatrium (WÜRTZ, A. 132, 306); bei der trocknen Destillation von Bogheadkohle (WILLIAMS, A. 108, 384); aus überhitztem Paraffin (THORPE, YOUNG, A. 165, 8).

2. **4- $\beta$ -Hexylen (s-Methylpropyläthylen)**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{CHCH}_3$  (HECHT, STRAUSS, A. 172, 62). *B.* Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) (ERLENMEYER, WANKLYN, A. 135, 141) oder sekundärem Hexylchlorid (aus Petroleum) (MORGAN, A. 177, 305; CAHOURES, PELOUZE, J. 1863, 525) und alkoholischem Kali.

Siedep.:  $67^\circ$  bei 737,9 mm; spec. Gew. = 0,6997 bei  $0^\circ$  (H., S.). Wird von Chromsäuregemisch zu  $\text{CO}_2$ , Essigsäure und Normalbuttersäure oxydirt (HECHT, B. 11, 1152; DOMAC, M. 2, 313). Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) und mit  $\text{KMnO}_4$  (DOMAC). Die Salpetersäure wirkt erst bei  $85\text{--}90^\circ$  leicht ein und erzeugt dann daneben noch Bernsteinsäure;  $\text{KMnO}_4$  wirkt schon in der Kälte ein.



Beim Behandeln von Hexylen mit  $ClO_2$  entstehen ebenfalls Essig- und Buttersäure, aber daneben als Hauptprodukt ein nur im Vakuum unzersetzt siedendes Oel  $C_6H_{11}ClO$  (?), welches, beim Behandeln mit Eisessig und Eisen, in sekundären Hexylalkohol übergeht (DOMAC, A. 213, 124). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur, zu Hexylehlorid  $C_6H_{13}Cl$ . Verbindet sich mit HJ zu sekundärem Hexyljodid (Siedep.: 167–168°) und mit  $HClO$  zu dem sekundären Alkohol  $CH_3CH_2CH_2CHClCH(OH)CH_3$ . Löst sich in einem kalten Gemisch von 3 Vol. Vitriolöl und 1 Vol.  $H_2O$ ; aus dieser Lösung wird durch Wasser sekundärer Hexylalkohol gefällt.

3. **3,3-Dimethyl-1-Butylen, Pseudobutyläthylen**  $(CH_3)_3C:CH:CH_2$ . B. Aus Pinakolinjodid und Silberacetat oder bei der Destillation dieses Jodids mit Wasser (FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 339). — Siedep.: 70°. Bildet mit Brom ein krystallisiertes Bromid  $C_6H_{12}Br_2$ . Verbindet sich in der Kälte mit HJ (zu Pinakolinjodid?).

4. **Tetramethyläthylen**  $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$ . B. Entsteht, neben Methylpseudobutyläthylen  $C_7H_{14}$ , bei 7–8stündigem Erhitzen von 10–12 g Trimethyläthylen  $C_5H_{10}$  mit (1 Mol.)  $CH_3J$  und etwas mehr als der theoretischen Menge Bleiglätte auf 220–230° (ELTEKOW, Z. 14, 980). Aus Dimethylisopropylcarbinoljodid und alkoholischem Kali (PAWLOW, A. 196, 124). — Siedep.: 73°; spec. Gew. = 0,712 bei 0° (P.). Giebt, bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäurelösung, in der Kälte, Aceton (P.) und daneben Essigsäure und etwas Trimethylelessigsäure  $C_6H_{10}O_2$  (BUTLEROW, Z. 11, 219). Beim Auflösen in Schwefelsäure (2 Vol.  $H_2SO_4$  und 1 Vol.  $H_2O$ ) bei 0° und darauf folgendem Erhitzen auf 60° entsteht Dihexylen. Liefert mit 1 Mol. Chlor Chlortetramethyläthylen.

5. **4-Methyl-3-Penten, Dimethyläthyläthylen**  $(CH_3)_2C:CH.C_2H_5$ . B. Aus dem Jodid des Dimethylpropylcarbinols und alkoholischem Kali (JAWEN, A. 195, 255). — Siedep.: 65–67° bei 757 mm; spec. Gew. = 0,702 bei 0°, = 0,687 bei 19°. Wird von Chromsäuregemisch zu Aceton, Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Giebt mit HJ ein bei 142° siedendes Jodid, welches mit  $Ag_2O$  wieder Dimethylpropylcarbinol liefert.

6. **3-Methyl-3-Penten,  $\alpha$ -Methyläthylpropylen**  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3CH_2 \end{matrix} > C:CH.CH_3$ . B. Aus Methyläthylcarbinoljodid mit alkoholischem Kali (TSCHAIKOWSKY, J. 1872, 350). Entsteht, neben  $C_6H_{14}$  und  $C_6H_{13}OH$ , beim Behandeln von Methyl- $\beta$ -Butylcarbinoljodid  $CH_3CHJ.CH(CH_3)(C_2H_5)$  mit Eisessig und Zink (WISLIGENUS, A. 219, 313). — Siedep.: 69,5–71° bei 760 mm (von 0°); spec. Gew. = 0,712 bei 0°, = 0,698 bei 19° (JAWEN, A. 195, 259). Verbindet sich mit HJ zu Methyläthylcarbinoljodid. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Ketone  $(CH_3.CO.C_2H_5)$  ?.

7. **Methylpentanmethylen**  $\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ | \\ CH_2CH_2 \end{matrix} > CH.CH_3$ . B. Beim Behandeln von 1, 5-Dibromhexan  $CH_3CHBr[CH_2]_3CH_2Br$  mit fein vertheilten Natrium, in Gegenwart von Toluol (FREER, PERKIN, Soc. 53, 214). — Flüssig. Siedep.: 70–71°. Verbindet sich, in der Kälte, mit konc.  $HJ$ .

8. **Hexylene aus Erdpech.** Behandelt man rohes gechlortes Hexan mit alkoholischem Kali, so entstehen die beiden oben beschriebenen ( $\alpha$ - und  $\beta$ -)Hexylene, die sich durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Salzsäure trennen lassen. Genau ebenso verhält sich das Gemenge von Hexylenen, welches bei der Destillation des Erdpeches von Pechelbronn gewonnen wird (LE BEL, Bl. 18, 167). Das in der Kälte mit  $HCl$  verbindbare Hexylen liefert ein Chlorid vom Siedep.: 115–117°, das andere ein Chlorid vom Siedep.: 122–124°.

9. **Hexylen aus Fuselöl und  $ZnCl_2$**  (WÜRTZ, A. 128, 228). — Siedep.: 60–70°. Derivate:  $C_6H_{12}HJ$  (Siedep.: 130–150°);  $C_6H_{12}.H_2O$  (Siedep.: 130°);  $C_6H_{12}.Br_2$  (Siedep.: 190–200°).

10. **Aus Propylen (Dipropylen).** B. Aus Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, J. 1873, 320). — Siedep.: 70–80°.

11. **Aus Fischthran, durch Destillation von dessen Kalkseife.** — Siedep.: 64–65°; spec. Gew. = 0,6938 bei 0° (WARREN, STOREE, Z. 1868, 228).

12. **Im Harzöl** (RENARD, A. ch. [6] 1, 227). — Siedep.: 67–70°.

## 6. Heptylen, Hepten $C_7H_{14}$ .

1. **Normales 6-Heptylen**  $CH_3(CH_2)_4CH:CH_2$ . B. Aus gechlortem Normalheptan durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig auf 160° (SCHORLEMMER, A. 136, 267; 166, 176), oder durch Ueberleiten über erhitzten Aetzkalk (MORGAN, A. 177, 307). Aus



rohem Chlorheptan  $C_7H_{15}Cl$  entstehen so zwei Heptylene, von denen sich eins, schon in der Kälte, mit rauchender Salzsäure verbindet. Unverbunden bleibt Normalheptylen. Aus Oenanthylidenchlorid und Natrium (LIMPRICHT, A. 103, 86) entsteht wahrscheinlich Normalheptylen. — Siedep.: 98–99°; spec. Gew. = 0,7026 bei 19,5° (SCH.). Verbindet sich bei 120°, nicht in der Kälte, mit rauchender Salzsäure. Bildet mit HJ bei 120° das Jodid des Methylamylcarbinols (M.).

2. **5-β-Heptylen**  $CH_3(CH_2)_3CH:CH.CH_3$ . B. Aus sekundärem Heptylchlorid (durch Chloriren von Normalheptan, neben dem normalen Chlorid entstanden) und Kaliumacetat (SCHORLEMMER, A. 166, 177) oder glühenden Aetzkalk (MORGAN, A. 177, 307). — Siedep.: 98°. Verbindet sich, bereits in der Kälte, mit rauchender Salzsäure zu Aethylbutylcarbinolchlorid. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Valeriansäure (SCHORLEMMER, THORPE, A. 217, 151).

3. **2, 4-Dimethyl-3-Penten, Pseudoheptylen**  $(CH_3)_2C:CH.CH(CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von α-Oxyisocaprylsäure  $(C_8H_{17})_2C(OH).CO_2H$  mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 180° (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 518; 1871, 268). Aus dem Jodid des Dimethylisobutylcarbinols mit alkoholischem Kali (PAWLOW, A. 173, 194). — Siedep.: 83 bis 84°; spec. Gew. = 0,7144 bei 0° (P.); = 0,6985 bei 14° (M.). Verbindet sich, schon in der Kälte, leicht mit HJ zu dem Jodid des Dimethylisobutylcarbinols.

4. **3, 4-Dimethyl-3-Penten, Trimethyläthyläthylen**  $(CH_3)_2C:C \begin{matrix} < CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} CH_3$  (PAWLOW, B. 9, 1311). — Siedep.: 75–80° (P.). Siedep.: 92–95° bei 757 mm; spec. Gew. = 0,7355 bei 0°; = 0,7188 bei 21° (KASCHIRSKY, Z. 13, 90). Gibt ein flüssiges Bromid.

5. **2, 3, 3-Trimethyl-1-Butylen, α-Methylpseudobutyläthylen**  $(CH_3)_3C.C(CH_3)_2CH_2$ . B. Aus Pentamethyläthyljodid und alkoholischem Kali (BUTLEROW, Z. 7, 44). Beim Erhitzen von Trimethyläthylen  $C_6H_{10}$  mit  $CH_3J$  und  $PbO$  auf 225° (s. Tetramethyläthylen) ELTEKOW, Z. 14, 382). — Siedep.: 78–80°. Riecht nach Campher und Terpentinöl. Verbindet sich begierig mit HJ zu Pentamethylätholjodid. Geht, mit Wasser, etwas Salpetersäure und Weingeist in Berührung, in Pentamethyläthol über. Das Bromid  $C_7H_{14}Br_2$  liefert, beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser, einen Aldehyd  $C_7H_{14}O$ .

6. **5-Methyl-2-Heven (?)**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:CH.CH_3$  (?) (GRIMSHAW, A. 166, 167; SCHORLEMMER, A. 166, 177). Beim Zerlegen von gechlortem Aethylisoamyl oder Heptan (Siedep.: 90°) mit Kaliumacetat und Eisessig bei 160° entstehen zwei Heptylene, von denen die Hauptmenge sich mit Salzsäure, schon in der Kälte, zu einem Chloride  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$  (?) (Siedep.: 140–142°) verbindet. Siedep. des Gemenges beider Heptylene; 91°; spec. Gew. = 0,7060 bei 16°.

Aus Methylisoamylcarbinoljodid entsteht, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, (dasselbe?) Heptylen vom Siedep.: 75–80° (ROHN, A. 190, 314). Es ist vielleicht  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ .

7. **Aus Methyläthylpropylcarbinol** (PAWLOW, B. 9, 1311). — Siedep.: 90–95°.

Derselbe (?) Kohlenwasserstoff entsteht, neben Methyläthylpropylcarbinol, aus Aethylpropylketon,  $CH_3J$  und Zink (SOKOLOW, J. pr. [2] 39, 435). — Siedep.: 97,4° (kor.): spec. Gew. = 0,71812 bei 20°/0°; = 0,70879 bei 30°/0°; Molekularbrechungsvermögen = 32,93. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Propionsäure.

Bromid  $C_7H_{14}Br_2$ . Spec. Gew. = 1,5691 bei 0°; = 1,5456 bei 20°/0° (SOKOLOW, J. pr. [2] 39, 435).

8. **Aus Fuselöl** und  $ZnCl_2$  (WÜRTZ, Bl. 5, 307 [1863]). — Siedep.: 80–85°. Das Bromid  $C_7H_{14}Br_2$  siedet bei 110° bei 20 mm.

9. **Heptylen in der Harzessenz**. D. Wird vom beigemengten Toluol u. s. w. durch Schwefeln mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und dann mit  $\frac{1}{5}$  Volumen rauchender Schwefelsäure getrennt (RENARD, Bl. 39, 540). — Siedep.: 95–98°; spec. Gew. = 0,742.

10. **Aus Fischthran, durch Destillation seiner Kalkseife** (WARREN, STORER, Z. 1868, 229). — Siedep.: 94,1° (kor.).

11. **Bei der trocknen Destillation bituminöser Schiefer** (LAURENT, A. 25, 284). — Siedep.: 80–85°.

12. **Im Steinöl von Amiano** (PELLETIER, WALTER, Berz. Jahresber. 21, 470). — Siedep.: 80–88°.

13. **Aus Oenanthol und Kalk** (FITTIG, A. 117, 77). — Siedep.: 95–100°.

14. **Aus überhitztem Paraffin** (THORPE, YOUNG, A. 165, 11). — Siedep.: 94–97°.

## 7. Oktylen (Okten, Caprylen) $C_8H_{16}$ .

1. **Normales Caprylen** (?)  $CH_3(CH_2)_5CH:CH_2$ . B. Aus normalem Oktylalkohol mit Jod und rothem Phosphor (MÖSLINGER, A. 185, 52). — Siedep.:  $122-123^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7217 bei  $17^\circ$  (M.). Siedep.:  $124,6^\circ$  bei 769,6 mm; spec. Gew. bei  $124,6^\circ$  = 0,6306; Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte  $a^2$  = 4,080 (R. SCHIFF, A. 223, 65). Kritische Temperatur:  $298,6^\circ$  (PAWLEWSKI, B. 16, 2634).

2. **s-Diisopropyläthylen**  $(CH_3)_2CH:CH:CH:CH(CH_3)_2$ . B. Diisopropylglykol  $(CH_3)_2CH:CH(OH):CH(OH):CH(CH_3)_2$  liefert, beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf  $140^\circ$ , ein Jodid, aus welchem, durch mehrstündiges Kochen mit alkoholischem Kali, Diisopropyläthylen hervorgeht (FOSSECK, M. 4, 673). — Flüssig. Siedep.:  $116-120^\circ$ .

3. **Diisobutylen**  $(CH_3)_2C:CH:C(CH_3)_3$ . B. Durch Behandeln von Isobutylen oder von Trimethylcarbinol mit Schwefelsäure (BUTLEROW, A. 189, 44). Aus Isobutylen + Trimethylcarbinoljodid und CaO bei  $100^\circ$  (LERMONTOW, A. 196, 118). — D. 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile  $H_2SO_4$  und  $H_2O$ ) und 1 Vol. flüssiges Isobutylen werden in ein Rohr eingeschmolzen, und sobald (nach einem bis zwei Tagen) Lösung eingetreten ist, einen Tag lang auf  $100^\circ$  erhitzt. — 1 Vol. Trimethylcarbinol und 2 Vol. Schwefelsäure (derselben Verdünnung) werden 24 Stunden lang auf  $100^\circ$  erwärmt. I.  $(CH_3)_2C:OH = (CH_3)_2C:CH_2 + H_2O$  und II.  $(CH_3)_2C:CH_2 + (OH)C(CH_3)_3 = H_2O + (CH_3)_2C:CH:C(CH_3)_3$ . — Siedep.:  $102,53^\circ$  (i. D.) bei 756 mm; spec. Gew. = 0,734 bei  $0^\circ$ , = 0,715 bei  $25^\circ$ . Verbindet sich leicht mit HJ und mit HCl bei  $100^\circ$  zu Estern des Isodibutols  $(CH_3)_3C:CH_2:C(OH)(CH_3)_3$ . Chromsäuregemisch oxydirt, in der Kälte, wesentlich zu Aceton und zu Trimethyllessigsäure. Daneben werden Essigsäure, Oktylsäure und ein Keton  $(CH_3)_3C:CH_2:CO:CH_3$  gebildet. Mit Kaliumpermanganat entstehen, neben etwas Trimethyllessigsäure, Oxyktenol  $C_8H_{16}O_2$  und Oxyoktylsäure  $C_8H_{16}O_3$ .

4. **Diisobutylen**. B. Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein erwärmtes Gemisch aus Isobutylalkohol  $ZnCl_2$  (MALBOT, GENTIL, B. 22, [2] 402). — Siedep.:  $110-113^\circ$ .

Dasselbe (?) **Diisobutylen** entsteht beim Erhitzen von 100 Thln. Isobutylalkohol mit 100 Thln.  $ZnCl_2$  und 4–5 Thln. Isobutylchlorid (MALBOT, GENTIL, A. ch. [6] 19, 394). — Flüssig. Siedep.:  $110-113^\circ$ . Verbrennungswärme = 1252,5 Cal. (MALBOT, Bl. [3] 2, 482). Liefert mit Chlor hauptsächlich das Chlorid  $C_8H_{16}Cl_2$ .

5. **Isobutylbutylen**  $(CH_3)_2CH:CH_2:CH:CH:CH_2:CH_3$  (?). B. Bei langsamem Destillieren von  $\alpha$ -Methylisobutylparakonsäure  $(CH_3)_2CH:CH_2:CH:CH(CO_2H):CH:CH_3$  (FEIST, A. 255, 116). — Flüssig. Siedep.:  $111,5-112,5^\circ$ . — Liefert ein flüssiges Bromid  $C_8H_{16}Br_2$ .

6. **4-Methyl-4-Hepten, Methylpropylbutylen**  $CH_3:CH_2:CH:C(CH_3):C_2H_5$ . B. Aus Butyron,  $CH_3J$  und Zink (SOKOLOW, J. pr. [2] 39, 444). — Siedep.:  $120,4^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,73138 bei  $20^\circ/0^\circ$ ; = 0,72287 bei  $30^\circ/0^\circ$ . Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Propionsäure.

7. **4-Methyl-3-Aethyl-3-Penten, s-Dimethyldiäthyläthylen**  $(CH_3)_2C:C(C_2H_5)_2$ . B. Aus Diäthylisopropylcarbinolchlorid und alkoholischem Kali (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, ZK. 23, 172). — Flüssig. Siedep.:  $114,5-116,5^\circ$  bei 741 mm.

8. **1,2-Methyläthylpentamethylen**  $\begin{matrix} CH(CH_3).CH.CH_2.CH_3 \\ | \\ CH_2.CH_2.C\dot{H}_2 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen des entsprechenden Jodids  $CH_3.CH \begin{matrix} \diagup \\ CH.CH.J.CH_3 \\ \diagdown \\ C_2H_5 \end{matrix}$  mit höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf  $240-250^\circ$  (MARSHALL, PERKIN, Soc. 57, 250). — Flüssig. Siedep.:  $124^\circ$ .

9. **Kohlenwasserstoff**  $C_8H_7:C(C_2H_5).CH:CH_3$  oder  $(C_2H_5)_2C:CH:C_2H_5$ . B. Entsteht, neben Diäthylpropylcarbinol, aus Aethylpropylketon,  $C_6H_5J$  und Zink (SOKOLOW, J. pr. [2] 39, 442). — Siedep.:  $119,4^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,73645 bei  $20^\circ/0^\circ$ ; = 0,72598 bei  $30^\circ/0^\circ$ . Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure.

10. **Aus Methylhexylcarbinol** (aus Ricinusöl) und  $ZnCl_2$  (BOUIS, A. 92, 396). Entsteht auch bei der Destillation von sekundärem Oktylbromid  $CH_3.CH(C_6H_{13})Br$  oder beim Behandeln dieses Bromids mit alkoholischem Kali (LACHOWICZ, A. 220, 185). — Siedep.:  $125^\circ$ ; spec. Gew. = 0,723 bei  $17^\circ$  (BOUIS). Siedep.:  $122,5-123,5^\circ$  bei 744 mm; spec. Gew. = 0,7197 bei  $20^\circ/4^\circ$ ; Brechungsvermögen:  $n_D = 1,41063$  (BRÜHL, A. 235, 11).

Ist vielleicht identisch mit normalem.

Bei anhaltendem Behandeln von Methylhexylcarbinol mit Vitriolöl entsteht über 250° siedendes Metaoktylen ( $C_8H_{16}$ )<sub>x</sub>; spec. Gew. = 0,814 bei 15° (BOUIS).

11. *Aus Pelargonsäure* durch Destillation mit Natronkalk (CAHOURS, *J.* 1850, 402). Siedep.: 105–110°; spec. Gew. = 0,708 bei 16°.

12. *Aus gechlortem Petroleum-Oktan* (Siedep.: 119°) mit Natrium (SCHORLEMMER, A. 125, 113) oder mit Kaliumacetat und Alkohol (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). Siedep.: 115–117° (SCH.), 118–120° (P., C.).

13. *Aus Fuselöl und ZnCl<sub>2</sub>* (WÜRTZ, A. 128, 230). — Siedep.: 120°.

14. *Oktylen in der Harzessenz* (RENARD, *Bl.* 39, 541). — Siedep.: 120–123°. Spec. Gew. = 0,764.

15. *Durch Destillation der Kalkseife aus Fischthran* (WARREN, STORER, A. 1868, 230). — Siedep.: 125,2° (kor.); spec. Gew. = 0,7396 bei 0°.

16. *Durch Lösen von Gusseisen* in HCl (CLOËZ, *B.* 7, 823). — Siedep.: 118 bis 124°.

17. *Aus gechlortem Diisobutyl* mit Kaliumacetat und Essigsäure bei 200°, neben Oktylacetat (CARLETON, *B.* 10, 908). — Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,7526 bei 16°.

18. *Aus überhitztem Paraffin* (THORPE, YOUNG, A. 165, 14). — Siedep.: 122 bis 125°.

19. *Aus Oenanthol und Kalk* (FITTIG, A. 117, 77). — Siedep.: 122–125°; spec. Gew. = 0,737 bei 20°.

20. *Aus Anethol*  $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$  und Jodwasserstoffsäure entsteht bei 260° ein bei 150° (?) siedender Kohlenwasserstoff  $C_8H_{16}$  (LANDOLPH, *B.* 9, 725).

## 8. Nonylen, Nonen $C_9H_{18}$ .

1. *Nonylen*. *B.* Aus Aethyldipropylcarbinoljodid und alkoholischem Kali (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 446). — Siedep.: 139,5° (kor.); spec. Gew. = 0,74333 bei 20°/0°; = 0,73449 bei 30°/0°.

2. *7-Methyl-7-Okten*  $CH_3.C(C_6H_{13}).CH_2$ . *B.* Entsteht, neben Nonylalkohol, beim Erhitzen des entsprechenden Nonylaminhydrochlorids mit  $AgNO_2$  (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3359). — Aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 141,5–143°.

3. *1, 2-(o-) Methyläthylhexamethylen*  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \diagdown CH.C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen des entsprechenden Alkohols  $C_7H_{13}.CH(OH).CH_3$  mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) auf 230–240° (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 25). — Flüssig. Siedep.: 150–152°.

4. *Propylhexamethylen*  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_3H_7 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$ . *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,9) und Phosphor auf 230° (BAMBERGER, LENGFELD, *B.* 23, 1158). — Flüssig. Siedep.: 146 bis 148° bei 720 mm.

5. *1, 2-Dimethylheptamethylen*  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix} \diagdown$ . *B.* Beim Erhitzen von Dioxymethylheptamethylen mit HJ (spec. Gew. = 1,96) erst auf 100° und dann 8 bis 10 Stunden lang auf 230–260°, unter Zusatz von etwas rothem Phosphor (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 59, 227). — Flüssig. Siedep.: 153°.

6. *Aus überhitztem Paraffin* (THORPE, YOUNG, A. 165, 18). — Siedep.: 145–148°.

7. *Nonylen in der Harzessenz* (RENARD, *Bl.* 39, 541). — Siedep.: 147–150°; spec. Gew. = 0,787.

8. *Aus Fischthran, durch Destillation seiner Kalkseife* (WARREN, STORER, *Z.* 1868, 230). — Siedep.: 153° (kor.); spec. Gew. = 0,7618 bei 0°.

9. *Aus Oelsäure*. Bei der Destillation von vorher mit Schwefelsäure behandelter Oelsäure (Olivenöl) erhielt FRÉMY (A. 20, 63) Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  im unreinen Zustande:  $C_8H_{16}$  (Siedep.: 55°),  $C_9H_{18}$  (Siedep.: 110°).

10. *Aus bituminösen Schiefen*, durch trockne Destillation (LAURENT, A. 25, 285). — Siedep.: 120–121°; spec. Gew. = 0,753 bei 12°.



11. *Aus Fuselöl und  $ZnCl_2$*  (WÜRTZ, A. 128, 232). — Siedep.:  $140^\circ$ .

12. *Aus Oenanthol und Kalk* (FITTIG, A. 117, 78). — Siedep.:  $144\text{--}146^\circ$ ; spec. Gew. = 0,757 bei  $20,5^\circ$ .

13. *Aus gechlortem Petroleum-Nonan* (LEMOINE, Bl. 41, 165). — Siedep.:  $133$  bis  $136^\circ$ . Spec. Gew. = 0,853 bei  $18,4^\circ$ .

## 9. Dekylen, Deken $C_{10}H_{20}$ .

1. *Normaldekylen* (?). B. Beim Destilliren, unter einem Drucke von 50 mm, von 2 Thln. getrocknetem undekylensaurem Baryum mit 1 Thl. gepulvertem Natriumäthylat (GROSJEAN, B. 25, 478). — Flüssig. Siedep.:  $172^\circ$ ;  $87\text{--}88^\circ$  bei 50 mm; spec. Gew. — 0,7630 bei  $0^\circ$ ; = 0,7398 bei  $30^\circ$ .

Dibromid  $C_{10}H_{20}Br_2$ . Flüssig. Siedep.:  $145^\circ$  bei 15 mm; spec. Gew. = 1,3841 bei  $0^\circ$ ; = 1,3512 bei  $30^\circ$  (GROSJEAN, B. 25, 479).

2. *Hexylbutylen*  $C_6H_{13}.CH:CH.C_2H_5$  (?). B. Bei der Destillation von  $\alpha$ -Methylhexyl-  
 $\begin{array}{c} \text{---} \text{O} \text{---} \\ \text{CO} \end{array}$   
 parakonsäure  $C_6H_{13}.CH.CH(CO_2H).CH.CH_3$  (RIEHELMANN, A. 255, 135). — Flüssig. Siedep.:  $160\text{--}161^\circ$ . — Liefert ein flüssiges Bromid  $C_{10}H_{20}Br_2$ .

3. *Diamylen*. B. Aus Isoamylalkohol (Fuselöl) und  $P_2O_5$  (CAHOURS, A. 30, 295) oder mit  $ZnCl_2$  (BALARD, A. 52, 316). Aus Fuselölamylen (Trimethyläthylen, WYSCHNEGRADSKY,  $\mathcal{K}$ . 7, 165) und  $ZnCl_2$  bei  $100^\circ$  (BAUER, J. 1861, 660) oder durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure (BERTHELOT, A. 128, 311). Kann aus dem Gemisch der Amylene, welche aus Isoamyljodid und Kali gewonnen werden, durch Behandlung mit Schwefelsäure abgeschieden werden (LEBEDEV,  $\mathcal{K}$ . 7, 246). — D. 1 Vol. Amylen wird mit 2 Vol. Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,64 (2 Vol.  $H_2SO_4$  und 1 Vol.  $H_2O$ ) bei  $0^\circ$  geschüttelt (ERLENMEYER, Z. 1865, 362; SCHNEIDER, A. 157, 207).

Das Diamylen aus Trimethyläthylen siedet bei  $154\text{--}156^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7845 bei  $0^\circ$ , = 0,7715 bei  $20^\circ$  (WYSCHNEGRADSKY). Die Siedepunkte:  $160^\circ$  (BALARD),  $165^\circ$  (BAUER) beziehen sich auf Diamylen, das aus rohem Fuselöldiamylen erhalten und also ein Gemenge war. Chromsäuregemisch bildet mit Diamylen: Aceton, Essigsäure, Amethensäure  $C_7H_{14}O_2$  und ein indifferentes Oel (Keton?)  $C_{10}H_{20}O$  (PAWLOW,  $\mathcal{K}$ . 9, 75), das bei  $190\text{--}195^\circ$  siedet, spec. Gew. = 0,9402 bei  $0^\circ$ , und durch weitere Oxydation in  $CO_2$ , Essigsäure und Amethensäure übergeht (SCHNEIDER). Dasselbe Oel entsteht aus Diamylenbromid, Wasser und Bleioxyd bei  $150^\circ$  (ELTEKOW,  $\mathcal{K}$ . 10, 229).

Konstitution nach BUTLEROW ( $\mathcal{K}$ . 9, 76):  $(CH_3)_2C:C(CH_3).C(CH_3)_2(C_2H_5)$ .

4. *Dekylen*. B. Findet sich unter den Destillationsprodukten von einfach-gebromtem Diisoamyl (LACHOWICZ, A. 220, 177). — Flüssig. Siedep.:  $163,7^\circ$  (kor.) bei 744 mm; spec. Gew. = 0,7387 bei  $20^\circ$ . In Eisessig beträchtlich leichter löslich als Diisoamyl. Löst sich völlig in verdünnter Schwefelsäure (1:1).

5. *Aus überhitztem Paraffin* (THORPE, YOUNG, A. 165, 22). — Siedep.: 170 bis  $172^\circ$ .

6. *Aus dem Erdöl von Burmah* (WARREN, STORER, Z. 1868, 231). — Siedep.:  $175,8^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,823 bei  $0^\circ$ .

7. *Aus Fischthran, durch Destillation seiner Kalkseife* (WARREN, STORER, Z. 1868, 231). — Siedep.:  $174,6^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,7912 bei  $0^\circ$ .

8. *Aus gechlortem (Petroleum-)Dekan*. — Siedep.:  $158\text{--}160^\circ$  (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 530). Spec. Gew. = 0,855 bei  $14^\circ$  (LEMOINE, Bl. 41, 165).

9. *Aus Campher und  $ZnCl_2$  oder Jod*: ARMSTRONG, MILLER, B. 16, 2257; vrgl. B. 11, 151.

## 10. Undekylen $C_{11}H_{22}$ .

1. *Aus Fischthran, durch Destillation seiner Kalkseife* (WARREN, STORER, Z. 1868, 230). — Siedep.:  $195,4^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,7909 bei  $0^\circ$ .

2. *Im Erdöl von Burmah* (WARREN, STORER, Z. 1868, 231). — Siedep.:  $195,9^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,8398 bei  $0^\circ$ .

3. *Aus überhitztem Paraffin* (THORPE, YOUNG, A. 165, 23). — Siedep.: 190 bis  $195^\circ$ .

4. *Aus Hendekatylylbromid*  $C_{11}H_{23}Br$  (aus Rautenöl). Bei der Destillation desselben entsteht Hendekatylen  $C_{11}H_{22}$ , das bei 192—193° siedet (GIESECKE, Z. 1870, 431).

## II. Duodekylen $C_{12}H_{24}$ .

1. *11-Normalduodekylen*  $CH_3(CH_2)_9CH:CH_2$ . *B.* Bei der Destillation von Palmitinsäureduodekylester unter einem Druck von 600 mm (KRAFFT, B. 16, 3020). — Flüssig. Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei  $-31,5^\circ$ . Siedep.:  $96^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,7732 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; = 0,7620 bei  $15^\circ/4^\circ$ ; = 0,7511 bei  $30^\circ/4^\circ$ .

2. *Triisobutylen*  $(CH_3)_2C:C(C(CH_3)_3)_2$ . *B.* Beim Behandeln von Isobutylen mit Schwefelsäure (BUTLEROW, B. 6, 561). Aus Isobutylen (oder Diisobutylen), Trimethylcarbinoljodid und Kalk bei  $100^\circ$  (LERMONTOW, Z. 10, 238; A. 196, 119). Durch Schütteln von tertiärem Butyljodid  $(CH_3)_3CJ$  mit Zinkoxyd, in der Kälte (DOBBIN, Soc. 37, 239). Dasselbe (?) Triisobutylen entsteht beim Erhitzen von 100 Thln. Isobutylalkohol mit 100 Thln.  $ZnCl_2$  und 4—5 Thln. Isobutylchlorid (MALBOT, GENTIL, A. ch. [6] 19, 394). — *D.* Man leitet Isobutylen durch Kaliapparate, welche mit Schwefelsäure (5 Thle. concentrirte Schwefelsäure, 1 Thl.  $H_2O$ ) gefüllt sind, und kühlt die Säure mäßig ab. Das meiste Triisobutylen scheidet sich ölförmig auf der Säure ab (BUTLEROW, Z. 11, 198). — Bleibt bei  $-30^\circ$  flüssig. Siedep.:  $177,5-178,5^\circ$  (L.). Spec. Gew. = 0,774 bei  $0^\circ$ , = 0,746 bei  $50^\circ$  (B.). Verbrennungswärme = 1858,9 Cal. (MALBOT, Bl. [3] 2, 482). Verschluckt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Sauerstoff. Verbindet sich träge mit Haloidsäuren. Brom wirkt lebhaft ein und erzeugt sofort Additions- und Substitutionsprodukte. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch treten Essigsäure, Trimethyllessigsäure  $C_5H_{10}O_2$ , Methylidibutyllessigsäure  $C_{11}H_{22}O_2$ , indifferente Oele ( $C_{11}H_{20}O_2$ ? u. a.) und wenig Aceton  $CO(CH_3)_2$  auf. Mit Kaliumpermanganatlösung erhält man keine Methylidibutyllessigsäure, sondern nur Essigsäure, Trimethyllessigsäure und indifferente Oele.

3. *Dihexylen*. *B.* Aus dem Hexylen (aus Methyläthylcarbinol) und Schwefelsäure (2 Thle.  $H_2SO_4$ , 1 Thl.  $H_2O$ ) im Kältegemisch (JAWIN, A. 195, 261). — Siedep.:  $196$  bis  $199^\circ$ ; spec. Gew. = 0,809 bei  $0^\circ$ , = 0,798 bei  $19^\circ$ .

4. *Dihexylen*. *B.* Aus Dimethyläthyläthylen und Schwefelsäure (JAWIN, A. 195, 261). — Siedep.:  $193-197^\circ$ ; spec. Gew. = 0,795 bei  $0^\circ$ ; = 0,786 bei  $19^\circ$ .

5. *Aus Fischthran, durch Destillation seiner Kalkseife* (WARREN, STORER, Z. 1868, 230). — Siedep.:  $212,6^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,8361 bei  $0^\circ$ .

6. *Im Erdöle von Burmah* (WARREN, STORER, Z. 1868, 231). — Siedep.:  $208,3-214,6^\circ$  (kor.).

## 12. Tridekylen $C_{13}H_{26}$ .

*V.* Im Erdöl von Burmah (WARREN, STORER, Z. 1868, 232). — Siedep.:  $232,7^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,8445 bei  $0^\circ$ .

13. *Normaltetradekylen*  $C_{14}H_{28} = CH_3(CH_2)_{11}CH:CH_2$ . *B.* Bei der Destillation von Palmitinsäuretetradekylester unter einem Druck von 500 mm (KRAFFT, B. 16, 3021). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-12^\circ$ ; Siedep.:  $127^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,7852 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; = 0,7745 bei  $15^\circ/4^\circ$ ; = 0,7638 bei  $30^\circ/4^\circ$ .

14. *Triammylen*  $C_{15}H_{30}$ . *B.* Aus Fuselöl und  $ZnCl_2$  (BAUER, J. 1861, 660). — Siedep.:  $245-248^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8139. Riecht terpeninölähnlich. Verbindet sich bei  $-17^\circ$  mit Brom zu Triammylenbromid  $C_{15}H_{30}Br_2$ , das durch alkoholisches Kali in HBr und Benylen  $C_{15}H_{28}$  (Siedep.:  $223-228^\circ$ ) zerfällt (BAUER, A. 137, 249; 147, 254). Benylen verbindet sich mit Brom, und das resultirende Bromid  $C_{15}H_{28}Br_2$  wird durch alkoholisches Kali in HBr und Bromceten  $C_{15}H_{26}$  (Siedep.:  $220^\circ$ ) gespalten.

## 15. Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{32}$ .

1. *Ceten*  $CH_3(CH_2)_{13}CH:CH_2$ . *B.* Durch Destillation von Cetylalkohol  $C_{16}H_{34}O$  mit  $P_2O_5$  (DUMAS, PELIGOT, A. 19, 292) oder von Cetylchlorid (TÜRTSCHEW, J. 1860, 406). — Erstarrt in der Kälte und schmilzt bei  $+4^\circ$  (KRAFFT, B. 16, 3022). Siedep.:  $274^\circ$  (T.). Spec. Gew. = 0,7893 bei  $15,2^\circ/4^\circ$  (MENDELEJEV, J. 1860, 7). Siedep.:  $154-155^\circ$  bei 15 mm; spec. Gew. = 0,7915 bei  $4^\circ/4^\circ$ ; = 0,7839 bei  $15^\circ/4^\circ$ ; = 0,7686 bei  $37,1^\circ/4^\circ$  (KRAFFT). Verbindet sich mit Brom zu öligem Cetenbromid  $C_{16}H_{32}Br_2$ , das durch alkoholisches Kali in HBr und Bromceten  $C_{16}H_{31}Br$  zersetzt wird. Bromceten, mit Natriumalkoholat

oder Aetzkalk destillirt, giebt Cetylen  $C_{16}H_{30}$  (Siedep.:  $283-285^\circ$ ). Dieses nimmt direkt zwei Atome Brom auf, aber beim Behandeln von Cetylenbromid  $C_{16}H_{30}Br_2$  mit alcoholischem Kali tritt wieder Ceten  $C_{16}H_{32}$  auf (CHYDENIUS, A. 143, 267).

Ceten verbindet sich mit  $SO_3$  zu Solfocetensäure  $C_{16}H_{31}.SO_3H$ , eine wasserähnliche Masse, die bei  $18^\circ$  schmilzt und sich nicht in Wasser löst. Ihr Kaliumsalz  $C_{16}H_{31}.SO_3K$  krystallisirt in Blättchen, löst sich in 98–99 Thln. Wasser und schmilzt bei  $105-106^\circ$  (LASARENKO, B. 7, 125).

2. *Aus Azeläinsäure* bei der Destillation mit Baryt, neben Heptan (SCHORLEMMER, A. 136, 265). — Nadeln. Schmelzp.:  $41-42^\circ$ ; Siedep.:  $283-285^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**16. Heptadekylen**  $C_{17}H_{34}$ . B. Beim Destilliren von elaidinsäurem Baryum mit  $CH_3O.Na$  (MAT, B. 22, 2135). — Flüssig. Siedep.:  $160^\circ$  bei 9,5 mm; spec. Gew. = 0,8042 bei  $0^\circ$ ; = 0,8006 bei  $6^\circ$ ; = 0,7977 bei  $10^\circ$ .

**17. Kohlenwasserstoffe**  $C_{18}H_{36}$ .

1. *Normaloktadekylen*  $CH_3(CH_2)_{15}CH:CH_2$ . B. Bei der Destillation von Palmitinsäureoktadekylester unter einem Druck von 120–140 mm (KRAFFT, B. 16, 3024). — Krystalle. Schmelzp.:  $18^\circ$ . Siedep.:  $179^\circ$  bei 15 mm; spec. Gew. = 0,7910 bei  $18^\circ/4^\circ$ ; = 0,7881 bei  $22,1^\circ/4^\circ$ ; = 0,7790 bei  $35,6^\circ/4^\circ$ .

2. *Anthemen*. V. In den Blüthen von Anthemis nobilis (NAUDIN, Bl. 41, 484). — D. Die Blüthen werden mit Ligroin ausgezogen, die Ligroinlösung verdunstet und der Rückstand in die Kälte gestellt. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle krystallisirt man wiederholt aus absolutem Alkohol um. — Feine, mikroskopische Nadeln. Schmelzp.:  $63-64^\circ$ . Siedep.:  $440^\circ$ . Spec. Gew. = 0,942 bei  $15^\circ$ . Geruch- und geschmacklos. 1000 Thle. absoluter Alkohol lösen bei  $25^\circ$  0,333 Thle. Löslich in Aether,  $CS_2$  u. s. w.

3. *Hexapropylen* (?). B. Aus Propylenbromid mit Zink und Essigsäure (PRUNIER, J. 1873, 320). — Siedep.:  $330-340^\circ$ .

**18. Tetraamylen**  $C_{20}H_{40}$ .

B. Aus Fuselöl und  $ZnCl_2$  (BAUER, J. 1861, 660). — Siedep.:  $390-400^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8710 bei  $0^\circ$ .

**19. Ceroten**  $C_{27}H_{54}$ .

1. *Aus Wachs*. B. Durch Destillation von chinesischem Wachs, neben Cerotinsäure (BRODIE, B. 67, 210). — Paraffinartige Masse; Schmelzp.:  $57-58^\circ$ . Giebt mit Chlor  $C_{27}H_{36}Cl_{19}$ ,  $C_{27}H_{33}Cl_{21}$ .

2. *Im Wiesenheu* (KÖNIG, KIESOW, B. 6, 500). — Krystalle; Schmelzp.:  $65-66^\circ$ . Ist vielleicht  $C_{20}H_{42}$ .

**20. Melen**  $C_{30}H_{60}$ .

B. Durch Destillation von Bienenwachs (Palmitinsäuremyricylester) (ETTLING, A. 2, 255; BRODIE, A. 71, 156). — Krystalle; Schmelzp.:  $62^\circ$ . 100 Thle. absoluten Alkohols lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,13 Thle. und beim Sieden 3,6 Thle. Melen.

**Schweres Weinöl.** Bei der Darstellung von Aether, aus Alkohol und Schwefelsäure, geht zuletzt ein bei hoher Temperatur siedendes Oel über. Dasselbe Oel entsteht bei der Destillation von ätherschwefelsäurem Calcium und bei der Einwirkung von  $SO_3$  auf Aether. Es ist ein Gemenge von Schwefelsäurediäthylester (CLAESSON, J. pr. [2] 19, 259) und Alkylenen. Wird es mit Wasser geschüttelt, so geht der Schwefelsäureester in Lösung, und es bleiben flüssige Alkylene zurück. Durch Abkühlen werden daraus säulenförmige Krystalle  $C_nH_{2n}(C_{16}H_{32}?)$  abgeschieden, die bei  $110^\circ$  schmelzen und bei  $260^\circ$  sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Das von den Krystallen abfiltrirte Oel ist auch  $C_nH_{2n}$  zusammengesetzt; es siedet bei  $280^\circ$  und wird bei  $-35^\circ$  fest. Spec. Gew. = 0,921 (SERULLAS, A. ch. [2] 39, 152; Berr. Jahresber. 9, 252).

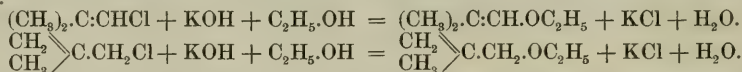
**Leichtes Weinöl.** Bei der Darstellung von Aethyläther im Großen sammelt sich in der Schwefelsäure ein Oel an, das leichter als Wasser ist (spec. Gew. = 0,90) und von  $150^\circ$  bis über  $300^\circ$  siedet. Es besteht aus Aethern, Ketonen und Kohlenwasserstoffen. Die Hauptmenge siedet bei  $150-170^\circ$  und hält Aethylamyläther, Diamylen, Aethylamylketone und Methylhexylketon (HARTWIG, J. pr. [2] 23, 449).



### C. Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-2}$ .

Den Chloriden (Bromiden, Jodiden) der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  und ebenso den Haloïdderivaten  $C_nH_{2n-1}Cl$  u. s. w. der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  kann durch überschüssiges alkoholisches Kali, bei höchstens  $120^\circ$  oder besser durch festes Kali (s. u.), sämtliches Haloïd in Form von Haloïdwasserstoffsäure entzogen werden. Am geeignetsten zu dieser Reaktion sind die Bromide.  $C_nH_{2n-1}Br = C_nH_{2n-2} + 2HBr$ . Das austretende Bromatom entzieht einem benachbarten Kohlenstoffatome Wasserstoff, und es tritt dadurch eine innigere Bindung der Kohlenstoffatome ein. Diese Bindung kann eine ein- und dreifache, oder eine zwei- und zweifache sein.  $C_3H_4 = CH_3.C:CH$  oder  $= CH_2.C:CH_2$ . Es entstehen demnach zwei Reihen von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n-2}$ , die sich durch ihr Verhalten gegen ammoniakalische Lösungen von Silberoxyd ( $AgNO_3$ ) oder Kupferchlorür von einander unterscheiden. Nur die Kohlenwasserstoffe mit dreifach gebundenem Kohlenstoff bewirken in jenen Lösungen Niederschläge von  $C_nH_{2n-3}Ag$  oder  $(C_nH_{2n-3})_2Cu$ . Mineralsäuren ( $HCl$  u. a.) und ebenso Cyankalium scheiden aus diesen Niederschlägen wieder die Kohlenwasserstoffe ab.  $C_nH_{2n-3}Ag + HCl = C_nH_{2n-2} + AgCl$ . Am vollständigsten werden die Kohlenwasserstoffe  $R.C:CH$  durch eine gesättigte Lösung von  $AgNO_3$  in Alkohol (von 95%) gefällt (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 423). Die Niederschläge sind meist krystallinisch und halten  $AgNO_3$ . Sie lösen sich in überschüssigem, alkoholischem Silbernitrat, werden aber aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

Findet sich in dem Chloride  $C_nH_{2n}Cl_2$ , Bromide u. s. w., neben dem Haloïde kein Wasserstoff, so ist natürlich auch ein Austritt von Haloïdwasserstoff nicht möglich. Eine Reaktion zwischen dem  $C_2H_{2n-1}Cl$  und alkoholischem Kali findet indessen dennoch statt, es wird  $KCl$  abgeschieden, aber statt eines Kohlenwasserstoffes entsteht ein gemischter Aether:



Den Haloïdderivaten der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  kann auch direkt das Haloïd entzogen werden. So entsteht aus Allyljodid und Natrium Diallyl.  $2C_3H_5J + Na_2 = C_6H_{10} + 2NaJ$ . Aus Chloroform entsteht, auf dieselbe Weise, Acetylen.  $2CHCl_3 + 6Na = C_2H_2 + 6NaCl$ .

Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  entstehen ferner: 1. bei der Elektrolyse der ungesättigten zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-4}O_4$ .  $C_nH_{2n-4}O_4 = H_2 + 2CO_2 + C_{n-2}H_{2n-6}$ .

2. Mehrere Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  ( $C_2H_2$ ,  $C_4H_6$ ,  $C_6H_{10}$ ,  $C_{10}H_{18}$ ) entstehen beim Zerlegen (Vergasen) organischer Substanzen in der Hitze.

3. Beim Behandeln der (tertiären) Alkohole  $C_nH_{2n}O$  mit verdünnter Schwefelsäure.  $C_3H_5.C(CH_3)_2.OH = C_6H_{10} + H_2O$ .

4. Bei der Einwirkung von  $P_2O_5$  auf Butyron ( $C_3H_7$ ),  $CO$  und Pfefferminzcampher  $C_{10}H_{18}O$  sind auch Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  erhalten worden.

Abscheidung der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  aus ihren Bromiden s. S. 109.

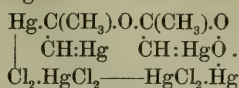
Wie in den Reihen  $C_nH_{2n+2}$  und  $C_nH_{2n}$  sind auch in der Reihe  $C_nH_{2n-2}$  die Anfangsglieder ( $C_2H_2$  und  $C_3H_4$ ) gasförmig; fast alle übrigen Homologen sind flüssig, feste Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  giebt es nur wenig:  $C_{10}H_{18}$ ,  $C_{20}H_{38}$ .

Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  verbinden sich direkt mit zwei oder vier Atomen eines Haloïds, mit 1 oder 2 Mol.  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$ ,  $HClO$  u. s. w. Lagern sich 2 Mol. Haloïdsäure an  $C_nH_{2n-2}$  an, so gehen beide Haloïdatome an dasselbe Kohlenstoffatom.  $CH_3:CH + 2HJ = CH_3:CHJ + HJ = CH_3.CHJ_2$ .

Eine Anlagerung von Wasser an die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  gelingt zuweilen ganz wie bei den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$ . Acetylen  $C_2H_2$  und Allylen  $CH_3.C:CH$  lösen sich in Vitriolöl; kocht man die Lösungen mit Wasser, so entstehen Aldehyd, resp. Aceton.  $CH_3:CH + H_2O = CH_3.CHO$ ,  $CH_3.C:CH + H_2O = CH_3.CO.CH_3$ .

Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$ , welche zwei Kohlenstoffatome in dreifacher Bindung enthalten, erzeugen in den wässerigen (und sogar sauren) Lösungen von Sublimat, Quecksilbersulfat oder Quecksilberacetat nicht explosive Niederschläge, aus welchen Säuren Additionsprodukte von Wasser an die Kohlenwasserstoffe abscheiden. Mit Acetylen entsteht hierbei Aldehyd, die Homologen des Acetylens liefern aber Ketone (KUTSCHEROW, *B.* 17, 13). I.  $CH_3:CH + H_2O = CH_3.CHO$ . — II.  $2CH_3.C:CH + 6HgCl_2 + 3H_2O = 2C_3H_4.3HgO.3HgCl_2 + 6HCl = 2CH_3.CO.CH_3 + 6HgCl_2 + H_2O$ . Leitet man Allylen  $C_3H_4$  in eine warme ( $90-95^\circ$ ) Lösung von Sublimat, so erfolgt die Bildung von Aceton sofort, und ein und dieselbe Menge Sublimat kann fort und fort Allylen in Aceton umwandeln. Der zuerst entstehende Niederschlag ist offenbar keine einfache Allylenverbin-

ung, denn er wird durch Brom zersetzt, ohne dass dabei Allylenbromid entsteht. KUTSCHEROW ertheilt diesen Niederschlägen die Konstitution:



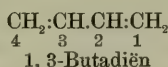
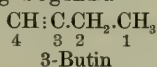
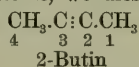
Wie Sublimat, aber schwächer, wirkt auch  $\text{HgBr}_2$  auf Allylen u. s. w. ein, während mit  $\text{HgJ}_2$  keine Reaktion erfolgt. Wendet man  $\text{HgO}$  oder alkalische Lösungen von  $\text{HgJ}_2$  u. s. w. an, so entstehen die gewöhnlichen Metallderivate, z. B.  $(C_3H_3)_2\text{Hg}$ .

Kohlenwasserstoffe von der Form  $C:C-C-C-$ , z. B. Diallyl  $\text{CH}_2:\text{CH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH:CH}_2$  werden von  $\text{KMnO}_4$  ebenso oxydirt wie die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ , d. h. an jedes doppelt gebundene Kohlenstoffatom lagert sich ein Hydroxyl an (WAGNER, B. 21, 3346). Aus Diallyl entsteht Hexylerythrit  $\text{OH.CH}_2\text{.CH(OH).CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH(OH).CH}_2\text{.OH}$ .

**Molekulare Umlagerungen.** Die Homologen des Acetylens von der Formel  $R.C:CH$ , wo R ein primäres oder sekundäres Radikal ist, wandeln sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $170^\circ$ , in isomere Kohlenwasserstoffe um (FAWORSKY, Z. 19, 427). Propylacetylen  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.C:CH}$  wandelt sich um in  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.C:C.CH}_3$ , Isopropylacetylen  $(\text{CH}_3)_2\text{.CH.C:CH}$  in  $(\text{CH}_3)_2\text{.C:C.CH}_3$ . Bei einem normalen Radikal  $R_1\text{.CH}_2-$  bleibt also die dreifache Bindung bestehen, bei einem sekundären  $R_2\text{.CH-}$  (z. B. Isopropyl) geht die dreifache Bindung der Kohlenstoffatome in die doppelte über. Ist R in  $R.C:CH$  ein tertiäres Radikal (z. B.  $(\text{CH}_3)_3\text{.C.C:CH}$ ), so findet, durch alkoholisches Kali, keine Umlagerung statt. a- oder s-Allylen liefern, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, den Aether  $C_3H_5\text{O.C}_3H_5$ . Die monosubstituierten Derivate des s-Allylens  $\text{CH}_2\text{.C:CH}_2$  wandeln sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in disubstituierte Derivate des Acetylens um.  $\text{CH}_3\text{.CH:C:CH}_2 = \text{CH}_3\text{.C:C.CH}_3$  (FAWORSKY, J. pr. [2] 44, 236).

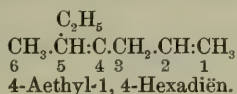
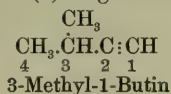
Homologe des Acetylens mit doppelter Bindung der Kohlenstoffatome liefern, beim Erhitzen mit Natrium, Natriumverbindungen von der Form  $R.C:CNa$ . So wandelt sich Dimethylallen  $(\text{CH}_3)_2\text{.C:C:CH}_2$  in Isopropylacetylnatrium  $(\text{CH}_3)_2\text{.CH.C:CNa}$  um (FAWORSKY, Z. 19, 553). Eine gleiche Umwandlung (durch Natrium) erleiden die Dialkylderivate  $R.C:CR_1$  des Acetylens (F.). Aus Methyläthylacetylen  $\text{CH}_3\text{.C:C.CH}_2\text{.CH}_3$  und Natrium entsteht Propylacetylnatrium  $\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.C:CNa}$ ; aus Methylpropylacetylen  $\text{CH}_3\text{.C:C.C}_2\text{H}_5$  (und Na): Butylacetylen  $C_4H_9\text{.C:CH}$ . Führt man die Reaktion im geschlossenen Rohr aus, so entweicht fast gar kein Wasserstoff, weil dieser offenbar zur Bildung von stärker hydrogenisirten Kohlenwasserstoffen verwendet wird.  $3\text{CH}_3\text{.C:C.C}_2\text{H}_5 + \text{Na}_2 = 2\text{C}_3\text{H}_7\text{.C:CNa} + \text{CH}_3\text{.CH:CH.C}_2\text{H}_5$ .

**Nomenklatur.** BAEYER (Privatmitth.) schlägt vor, nur jenen Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n-2}$  die Endung „*n*“ zu lassen, in welchen eine dreifache Bindung der Kohlenstoffatome vorkommt. Kohlenwasserstoffe mit zweifacher Bindung der Kohlenatome erhalten die Endung „*di*n“. Den Ort der mehrfachen Bindung bezeichnet man nach dem Kohlenstoffatome, wo diese Bindung beginnt.



Man zählt von rechts nach links und verlegt die mehrfache Bindung möglichst an das linke Ende der Reihe.

Die Homologen benennt man nach dem längsten Stammkohlenwasserstoff und verlegt die Seitenketten (k) möglichst nahe an das linke Ende der Reihe.



## I. Acetylen $C_2H_2 = \text{CH:CH}$ .

B. Beim Behandeln der schwarzen Masse (Kohlenoxydkalium), welche bei der Darstellung von Kalium (aus Potasche und Kohle) erhalten wird, mit Wasser (E. DAVY, A. 23, 144). Beim Durchleiten von Aethylen oder der Dämpfe von Weingeist, Holzgeist, Aether u. s. w. durch eine glühende Röhre; daher auch im Leuchtgase (0,06%). Bei der Einwirkung des Induktionsfunken auf Sumpfgas, Aethylen oder ein Gemenge von Cyan und Wasserstoff (BERTHELOT, A. ch. [3] 67, 52). Bei der unvollständigen Verbrennung der Dämpfe von Aether, Amylen u. s. w. (BERTHELOT, A. ch. [4] 9, 413) oder von Leuchtgas im Innern eines BUNSEN'Schen Brenners (RIETH, Z. 1867, 599). Beim Durchleiten von Wasserstoff zwischen Kohlenspitzen, welche durch den galvanischen Strom zum Glühen gebracht sind (BERTHELOT, A. ch. [4] 13, 143). Beim Behandeln von Bromäthylen  $C_2H_3\text{Br}$



oder Aethylenbromid  $C_2H_4.Br_2$  mit alkoholischem Kali oder mit Natriumisoamylat  $C_5H_{11}O.Na$  (SAWITSCH, *J.* 1861, 646). Aus Kohlenstoffcalcium  $C_2Ca$  (durch Glühen von Zinkcalcium im Kohletiegel gebildet) und Wasser (WÖHLER, *A.* 124, 220). Beim Ueberleiten von Chloroformdampf über rothglühendes Kupfer (BERTHELOT), oder aus  $CHCl_3$  und Kaliumamalgam (KLETZINSKY, *Z.* 1866, 127; vgl. FITTIG, *Z.* 1866, 127). Beim Behandeln von Jodoform mit Metallen (feuchtem Silberpulver, Zink, Eisen), besonders mit einem Gemenge aus Kupfer und Zink; auch beim Erhitzen von Jodoform oberhalb des Schmelzpunktes (CAZENEUVE, *Bl.* 41, 106). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von *s*-Tetrachloräthan  $CHCl_3.CHCl_3$  mit Zink (SABANEJEW, *A.* 216, 262). Beim Behandeln von Natriumcampher (Produkt der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Campher in Toluol) mit  $CHCl_3$  entsteht viel Acetylen (HALLER, Dissertation, Nancy 1879, p. 42). Bei der Elektrolyse von Fumar- oder Maleinsäure  $C_4H_4O_4$  (KEKULÉ, *A.* 131, 85).

*D.* Durch Verbrennen von Leuchtgas nach RIETH\* (Apparat hierzu: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 10, 365; KUNTZMANN, *Bl.* [3] 6, 422). — Man leitet die Dämpfe von Aethylenchlorid über glühenden Natronkalk (WILDE, *B.* 7, 352). — Man lässt Aethylenbromid in kochendes, concentrirtes, alkoholisches Kali tropfen und leitet die Dämpfe (um beigemengtes Bromäthylen  $C_2H_3Br$  zu entfernen) nochmals durch kochendes alkoholisches Kali (SABANEJEW, *A.* 178, 111). Die letzten Reste an Bromäthylen entfernt man durch Ueberleiten des Acetylens über mälig erhitzten Natronkalk (ZEISEL, *A.* 191, 368), oder man leitet das rohe Acetylen in eine ammoniakalische Kupferchloridlösung. Der hierbei erhaltene rothe Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und noch feucht mit concentrirter  $HCl$  gekocht. Dem Acetylen ist aber dann etwas  $C_2H_5Cl$  beigemengt. Man verdunstet die Lösung von 1 Thl. Kalium in 10–12 Thln. Isobutylalkohol zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf  $200^\circ$ , füllt das Gefäß mit Quecksilber, stülpt es dann über Quecksilber um und lässt Aethylenbromid zum Kaliumisobutylat aufsteigen. Das entwickelte Gas reinigt man durch mehrmaliges Schütteln mit Alkohol (je 1 cem Alkohol auf 200 cem Acetylen) (FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 477). — Man vermischt 20 g Bromoform mit 50 g Zinkstaub und etwas (zweiprocentige)  $CuCl_2$ -Lösung (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 7, 70).

Unangenehm riechendes Gas; spec. Gew. = 0,91. Verflüssigt sich bei  $+1^\circ$  und 48 Atmosphären, bei  $10^\circ$  und 63 Atmosphären, bei  $31^\circ$  und 103 Atmosphären Druck (CAILLETET, *J.* 1877, 68). Dampfspannungen des flüssigen Acetylens: bei  $-23^\circ$  11 Atmosphären; bei  $0^\circ$  21,5 Atmosphären; bei  $31^\circ$  103 Atmosphären. Spec. Gew. des flüssigen Acetylens: 0,460 bei  $-7^\circ$ ; = 0,451 bei  $0^\circ$ ; = 0,420 bei  $16,4^\circ$ ; = 0,364 bei  $35,8^\circ$  (ANSDALL, *J.* 1879, 68). Spektrum des Acetylens: BERTHELOT, RICHARD, *J.* 1869, 182; CIAMICIAN, *M.* 1, 638; WÜLLNER, *P.* [N. F.] 14, 360. Brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme. Verbrennungswärme (für 1 Mol. bei  $18^\circ$ ) = 310,050 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 74; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 181). Molekularbrechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361. Löslich bei  $18^\circ$  in dem gleichen Volumen Wasser. Absoluter Alkohol und Eisessig lösen (bei  $18^\circ$ ) das sechsfache Volumen (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 425).

Beim Erhitzen des Acetylen in Retorten, bis zum Weichwerden des Glases, entstehen Benzol  $C_6H_6$ , Styrol  $C_8H_8$ , Naphtalin  $C_{10}H_8$  und Reten  $C_{18}H_{18}$ . Von alkalischem  $KMnO_4$  wird Acetylen zu Oxalsäure, von verdünnter  $CrO_3$ -Lösung zu Essigsäure oxydirt. Beim Behandeln von Acetylenkupfer mit Zink und Ammoniak entsteht Aethylen. Ein Gemenge von  $C_2H_2$  und  $H_2$  mit Platinschwarz in Berührung, bildet Aethan (WILDE). Durch den elektrischen Funken zerfällt Acetylen in Kohlenstoff und Wasserstoff (BERTHELOT); daneben entsteht ein flüssiges und ein festes Polyacetylen. Das Letztere ist hornartig und unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (THÉNARD, *J.* 1874, 319). Ein Gemenge von Stickstoff und Acetylen geht durch den Induktionsfunken in Blausäure über. Acetylen wird von concentrirter  $H_2SO_4$  sehr langsam absorbirt, wahrscheinlich unter Bildung einer Sulfonsäure (ZEISEL, *A.* 191, 372). Destillirt man die Lösung mit Wasser, so entstehen Acetaldehyd und Crotonaldehyd.

*Verbindungen mit Metallen.*  $C_2HK$  und  $C_2HNa$  entstehen beim Erhitzen von K oder Na in Acetylen. Sie werden von Wasser heftig zersetzt. —  $C_2H.CuCl$  u. s. w. siehe BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 385. —  $C_2H.HgJ.HgO$ . *B.* Beim Einleiten von  $C_2H_2$  in eine Lösung von  $HgJ_2$  in  $KJ$  und  $KHO$  (BASSETT, *Z.* 1869, 314). — Heller, schwach explodirender Niederschlag. Entwickelt mit  $HCl$  Acetylen. —  $C_2H_2.Cu_2O$  (BLOCHMANN, *A.* 173, 174). Der rothbraune Niederschlag, welcher beim Einleiten von  $C_2H_2$  in eine ammoniakalische Lösung von  $Cu_2Cl_2$  niederfällt, ist unlöslich in Wasser. Im trockenen Zustande explodirt er heftig bei  $120^\circ$ . (Daher eignen sich Kupferröhren nicht zu Leuchtgasleitungen). Mit concentrirtem  $HCl$  (aber nicht durch verd.  $H_2SO_4$  — RÖMER, *A.* 233, 183) zerfällt das frisch bereitete, feuchte Acetylenkupfer in  $C_2H_2$  und  $Cu_2Cl_2$ , neben wenig Aethylenchlorid. Zersetzt sich bald beim Aufbewahren im trockenen Zustande (LIEBOWIN, *W.* 17, 252). —  $C_2H.Hg + Hg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$ . *B.* Entsteht, neben der Verbindung  $C_2H.HgO + HgCl_2$  (s. u.), beim Kochen der Quecksilberverbindung des Vinylalkohols



$CH_3:CH.OHgO + Hg_2Cl_2$  mit Kalilauge (POLECK, THÜMMEL, B. 22, 2865). — Schwarzer oder dunkelgrüner Niederschlag. Explodirt gegen  $157^{\circ}$  äusserst heftig. — Acetat  $C_2H.Hg + Hg(C_2H_3O_2)_2 + Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ . B. Beim Kochen der Verbindung  $C_2H.Hg + Hg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$  mit Eisessig (POLECK, THÜMMEL, B. 22, 2867). — Krystalle. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Essigsäure. —  $C_2H_2.HgO + HgCl_2$ . B. (s. o.) (POLECK, THÜMMEL). Amorph. Löslich in Kalilauge, unlöslich in Ammoniak, Salzsäure und Salpetersäure. —  $C_2H_2.Ag_2O$  (BLOCHMANN). Entsteht beim Einleiten von  $C_2H_2$  in eine ammoniakalische Lösung von  $AgNO_3$ . — Gelblicher, sehr explosiver Niederschlag. Entwickelt mit  $HCl$  Acetylen. Liefert mit Jod Jodacetylen.

*Mit Chlor.* Acetylen und Chlor verbinden sich nicht im Dunkeln; im diffusen Tageslicht tritt Verpuffung ein (BERTHELOT). Auch durch eine ganz kleine Leuchtgasflamme erfolgt Verpuffung (SCHLEGEL, A. 226, 155). Vollkommen reines Acetylen verbindet sich im Dunkeln nicht mit Chlor, nur an der Sonne erfolgt Vereinigung, und zwar ganz ruhig. Das Verpuffen des Acetylens mit Chlor wird durch Beimengungen veranlasst. Lässt man frisch bereitetes Acetylen einen Tag am Lichte stehen, so wird Kohle abgeschieden, und das Acetylen verbindet sich nunmehr ruhig mit Chlor, aber bloß am Lichte (RÖMER, A. 233, 183). Schwach erwärmtes Antimonchlorid  $SbCl_3$  absorbirt Acetylen unter Bildung von  $C_2H_2.SbCl_6$ . Die Verbindung krystallisirt in Blättchen und zerfällt beim Destilliren in  $SbCl_3$  und  $C_2H_2.Cl_2 = CHCl:CHCl$ . Erhitzt man die Verbindung mit überschüssigem  $SbCl_3$ , so entsteht  $CHCl_2.CHCl_2$ .

*Mit Brom.* Beim Einleiten von Acetylen in abgekühltes Brom entsteht Acetylen-tetrabromid  $C_2H_2.Br_4$ ; in der Wärme wird daneben noch Hexabromtetramethylen  $C_2H_2.Br_6$  gebildet. Brom, zu einer Lösung von  $C_2H_2$  in absolutem Alkohol gefügt, erzeugt zunächst  $C_2H_2.Br_2$ . — Acetylen Silber und Brom s. Tribromäthylen  $C_2HBr_3$ .

*Mit Jod.* Bei der Einwirkung von Acetylen auf ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol entsteht das Dijodid  $C_2H_2.J_2$ .

*Verbindungen mit Haloärsäuren.*  $C_2H_2.2HCl =$  Aethylidenchlorid (s. d.) entsteht aus Acetylenkupfer und concentrirtem  $HCl$  in kleiner Menge. —  $C_2H_2.HBr =$  Bromäthylen (s. d.). Acetylen verbindet sich bei  $100^{\circ}$  mit concentrirter Bromwasserstoffsäure zu Bromäthylen (BERTHELOT, REBOUL). — Acetylen wird bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam von concentrirtem  $HJ$  absorbirt. Es entsteht zunächst Jodäthylen  $C_2H_3J = C_2H_2.HJ$  und dann Aethylidenjodid  $CH_3.CHJ_2 = C_2H_2.2HJ$ .

## 2. Allylen $C_3H_4$ .

5. *Unsymmetrisches Allylen (Methylacetylen, Propin)*  $CH_3.C:CH$ . B. Aus Propylenbromid  $C_3H_5.Br_2$  (MARKOWNIKOW, A. 118, 332), Brompropylen  $C_3H_5.Br$  (SAWITSCH, A. 119, 186) oder  $\beta$ - $C_3H_4Cl$  (FRIEDEL, A. 134, 262) und alkoholischem Kali. Aus zweifach gechlortem Chloracetol  $C_2H_4Cl_2$  und Natrium (FITTIG, BORSCHKE, A. 133, 119).

Unangenehm riechendes Gas; wird bei 3–4 Atm. Druck flüssig (MOLTSCHANOWSKI, Z. 21, 32). Brennt mit heller, stark rufsender Flamme. Verbrennungswärme (für 1 Mol. bei  $18^{\circ}$ ) = 467,550 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 75; vgl. BERTHELOT, A. ch. [5] 23, 185). 1 Vol. Aether löst bei  $16^{\circ}$  30 Vol. und bei  $1^{\circ}$  100 Vol. Allylen (LAGERMARK, Z. 12, 288). Wird von  $KMnO_4$ , in der Kälte, zu Ameisen-, Oxal- und Malonsäure oxydirt (BERTHELOT, A. Spl. 5, 97); von wässriger  $CrO_3$  zu Propionsäure (BERTHELOT, A. Spl. 8, 47). Fällt die ammoniakalische Kupferchlorürlösung zeisiggelb und eine eben solche Silberlösung weiß.

Allylen wird von concentrirter  $H_2SO_4$  leicht absorbirt. Destillirt man die Lösung mit Wasser, so entstehen Aceton, Mesitylen und Allylensulfonsäure  $C_3H_5.SO_3H$  (SCHROHE, B. 8, 18 und 367). Die letztere giebt ein krystallisirtes, sehr leicht lösliches Baryumsalz, das beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt wird. Dieselbe Säure scheint HLASWETZ (J. 1856, 487) bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Aceton erhalten zu haben. Beim Erhitzen von Allylen mit alkoholischem Kali auf  $170^{\circ}$  entsteht Aethylisopropenyläther  $C_2H_5.O.C_3H_5$ . Allylen verbindet sich leicht, beim Schütteln, mit wässrigen Lösungen von  $HgCl_2$ ,  $HgSO_4$  oder Quecksilberacetat, schwerer mit  $HgBr$ , und gar nicht mit  $HgJ_2$ . Es entstehen (mit  $HgCl_2$  u. s. w.) Niederschläge, gebildet aus Allylen und basischen, nicht explosiven Quecksilbersalzen, welche sich leicht in  $HCl$  lösen, unter Abscheidung von Aceton. Leitet man Allylen in eine, mit  $KHO$  versetzte, Lösung von  $HgJ_2$  in  $KJ$ , so entsteht ein krystallinischer Niederschlag von  $(C_3H_3)_2Hg$  (KUTSCHEROW, B. 17, 13).

*Verbindungen mit Metallen* (BERTHELOT, A. ch. [4] 9, 395). Allylennatrium  $C_3H_3Na$ . D. Man übergießt in einer Röhre Natrium mit Aether, leitet durch den im Kältegemisch abgekühlten Aether Allylen und lässt die zugeschmolzene Röhre acht Tage

lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beim Öffnen der Röhre entweicht Propan (LAGERMARK, *℥.* 12, 288).  $5\text{C}_3\text{H}_8 + 4\text{Na} = 4\text{C}_3\text{H}_7\text{Na} + \text{C}_3\text{H}_6$ . — Farbloses Krystallpulver. Verharzt an der Luft, zuweilen unter Entzündung. Absorbirt heftig  $\text{CO}_2$  und bildet tetrolsaures Natrium  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$ .

$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Hg}$ . *B.* Beim Durchleiten von Allylen durch, mit Wasser angerührtes, Quecksilberoxyd; beim Einleiten von Allylen in eine mit Kali versetzte Lösung von  $\text{HgJ}_2$  in *KJ* (KUTSCHEROW, *B.* 17, 25). — Feine, glänzende Nadeln (aus heissem Alkohol). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Löst sich in  $\text{HCl}$  unter Entwicklung von Allylen. Explodirt nicht beim Erhitzen. Gibt mit alkoholischer Sublimatlösung einen krystallinischen Niederschlag, aus welchem Säuren Aceton abscheiden.

$2\text{C}_3\text{H}_4 \cdot 3\text{HgO} \cdot 3\text{HgCl}_2$  (s. S. 127). Fein krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Allylen in kalte Sublimatlösung (KUTSCHEROW). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Löslich in Salzsäure unter Bildung von  $\text{HgCl}_2$  und Aceton. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ruhig. Wird von Brom zersetzt, ohne dass dabei Acetylenbromid entsteht. —  $3\text{C}_3\text{H}_4 \cdot 5\text{HgO} \cdot \text{HgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag. Schwer löslich in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , leicht in Salzsäure (*K.*) —  $2\text{C}_3\text{H}_4 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Amorpher Niederschlag. Leicht zersetzbar durch Salzsäure und Essigsäure (*K.*).

Allylenkupfer  $(\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{Cu}_2$  (?). Verglimmt beim Erhitzen. Entwickelt mit  $\text{HCl}$  Allylen. Löslich in einem Gemisch von  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; daher absorbirt in  $\text{HCl}$  gelöstes und mit  $\text{NH}_3$  übersättigtes Kupferchlorür Allylen, ohne einen Niederschlag zu bilden. — Allylensilber  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Ag}$  (LIEBERMANN, *A.* 135, 268). Mikroskopische Nadeln. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei etwa  $150^\circ$ .

*Verbindungen mit Haloödsäuren*  $\text{C}_3\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ . Allylen verbindet sich, in der Kälte, langsam mit rauchender  $\text{HCl}$  zu  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ .

$\text{C}_3\text{H}_4 \cdot 2\text{HBr}$ . Allylen wird von rauchender  $\text{HBr}$  in der Kälte leicht absorbirt. Es entsteht Bromacetyl  $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$  und wenig  $\beta$ -Brompropylen  $\text{CH}_3\text{CBrCH}_2\text{CH}_3$ .

$\text{C}_3\text{H}_4 \cdot 2\text{HJ} = \text{CH}_3\text{CJ}_2\text{CH}_3$  Jodacetyl. Bildet sich, unter Wärmenentwicklung, beim Eingießen von concentrirtem  $\text{HJ}$  in mit Allylen gefüllte Kolben.

**2. Symmetrisches Allylen (Propadien)**  $\text{CH}_2\text{:C:CH}_2$ . *B.* Beim Eintröpfeln von 10 g  $\alpha$ -Bromallylbromid  $\text{CH}_2\text{CBrCH}_2\text{Br}$  in ein Gemisch aus 20 g Zinkstaub und 25 g Alkohol (von 70%) (GUSTAVSON, DEMJANOW, *J. pr.* [2] 38, 202). — Gas. Brennt mit rufsender Flamme. Fällt nicht ammoniakalische Lösungen von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{AgNO}_3$ . Wird von Vitriolöl leicht absorbirt; beim Kochen der Lösung mit Wasser entweicht Aceton. Wandelt sich, in absol. Aether gelöst, beim Erhitzen mit Natrium auf  $100^\circ$  in das  $\text{CH}_3\text{C:CH}$  um. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $160^\circ$  entsteht Aethylisopropenyläther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_3\text{H}_5$ .

s-Allylen entsteht auch (?) aus  $\beta$ -Chlorallylchlorid  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$  und Natrium (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 310). Bei der Elektrolyse von itakonsaurem Kalium (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 256). — Gas; bewirkt in ammoniakalischen Silber- oder Kupferoxydullösungen keinen Niederschlag. Verbindet sich mit Brom zu  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_4$ .

Nach BÉHAL (*A. ch.* [6] 16, 359) entsteht in den beiden angeführten Fällen kein s-Allylen.

### 3. Butin $\text{C}_4\text{H}_6$ . Vier isomere Formen möglich.

1. **Aethylacetylen (3-Butin)**  $\text{CH}_3\text{C:CH}_2\text{CH}_3$ . *B.* Aus  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CCl}_2\text{CH}_3$  (aus Methyläthylketon und  $\text{PCl}_5$ ) (BRUYLANTS, *B.* 8, 412) mit festem Kali (FAWORSKY, *℥.* 17, 143). Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CBrCH}_2\text{CH}_3$  und alkoholischem Kali (REBOUL, *B.* 24 [2] 905). — Siedep.:  $18^\circ$  (*B.*);  $14\text{--}14,5^\circ$  (*R.*). Erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen weissen, in einer ammoniakalischen  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Lösung einen gelben Niederschlag. Gibt mit Brom ein krystallisirtes Tetrabromid  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$ . Wandelt sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $170^\circ$ , in das isomere Dimethylacetylen um.

Verbindung  $2\text{C}_4\text{H}_6 \cdot 3\text{HgO} \cdot 3\text{HgCl}_2$ . Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Aethylacetylen in Sublimatlösung (KUTSCHEROW, *B.* 17, 24). — Löst sich leicht in  $\text{HCl}$ , dabei in  $\text{HgCl}_2$  und Methyläthylketon zerfallend.

2. **Crotonylen (Dimethylacetylen, 2-Butin)**  $\text{CH}_3\text{C:C:CH}_3$ . *B.* Entsteht, neben Aethylacetylen, aus (rohem) Butylenbromid (CAVENTOU, *A.* 127, 347) oder Pseudobutylenbromid (ALMEDINGEN, *℥.* 13, 392) und alkoholischem Kali. Man erhitzt 6 Stunden lang auf  $120\text{--}130^\circ$  Brombutylen  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}$  (Siedep.:  $87\text{--}88^\circ$ ) mit Natriumäthylat (WISLICENUS, HÖLZ, *A.* 250, 232). Beim Erhitzen von Aethylacetylen mit alkoholischem Kali auf  $170^\circ$  (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 385). — Stark riechende Flüssigkeit; Siedep.:  $27\text{--}28^\circ$  bei  $75,98\text{ mm}$  (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 42, 143). Liefert mit konc. Bromwasserstoffsäure Brombutylen (Siedep.:  $83\text{--}84^\circ$ ) und ein Dibrombutan. Verbindet sich mit Brom zu  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2$ .



(Siedep.: 148—158°) und zu krystallisirtem  $C_4H_6Br_4$ . Wird durch Schütteln mit Schwefelsäure in das isomere Hexamethylbenzol  $C_{12}H_{18}$  umgewandelt.

Nach PFANNKUCH (*J. pr.* [2] 6, 110) entsteht Dimethylacetylen (Divinyl) bei der Destillation von Bariumacetat mit Schwefel.  $(CH_3CO_2)_2Ba + S = CH_3C_2CH_3 + BaSO_4$ . — Siedep.: 20°.

3. **1,3-Butadien (Vinyläthylen, Erythren, Pyrrolylen)**  $CH_2:CH:CH:CH_2$ . *B.* Beim Durchleiten der Dämpfe von Fuselöl durch eine rothglühende Röhre (CAVENTOU, *A.* 127, 93). Findet sich im komprimirten Leuchtgase (CAVENTOU, *B.* 6, 70). Bildet sich beim Kochen von Erythrit mit 2½ Thln. concentrirter Ameisensäure und Destilliren des Produktes (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 216). Bei der Destillation von Trimethylpyrrolidin-jodid  $C_4H_9N(CH_3)_3J$  mit Kali (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* 15, 504; *B.* 19, 569). — Fällt nicht eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung (CAVENTOU, *A.* 127, 348).

Leitet man ein Gemenge von Acetylen und Aethylen durch ein dunkelrothglühendes Porzellanrohr, so entsteht ein Butin  $C_4H_6$  (Vinyläthylen?) (BERTHELOT, *A. ch.* [4] 9, 466). Es liefert mit Brom ein in Nadeln oder Tafeln krystallisirendes Bromid  $C_4H_6Br_4$ , das bei 113—115° schmilzt (PRUNIER, *Bl.* 20, 72; *A. ch.* [5] 17, 17).

4. **Kautschin**  $C_4H_6$ . *Bildung.* Bei der trocknen Destillation von Kautschuk (BOUCHARDAT, *A.* 27, 33). — Siedep.: 14,5°. Bildet bei —18° Nadeln, die bei —10° schmelzen. Spec. Gew. = 0,65 bei —2°.

#### 4. Pentin $C_5H_8$ .

1. **Propylacetylen (4-Pentin)**  $CH:C:CH_2CH_2CH_3$ . *B.* Aus  $C_3H_7.CCl_2.CH_3$  (Produkt der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Methylpropylketon  $C_3H_7.CO.CH_3$ ) und alkoholischem Kali bei 120° (FRIEDEL, *Z.* 1869, 124). Beim Erhitzen von Methyläthylacetylen mit Natrium auf 100°, entsteht Natriumpropylacetylen, ohne dass gleichzeitig Wasserstoff entweicht (FAWORSKY, *J.* 19, 554). — Siedep.: 48—49°. Fällt ammoniakalische Silberlösung weiß und Kupferchlorürlösung gelb. Wandelt sich, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170°, in Methyläthylacetylen um.

*Derivate des Propylacetylen* (BRUYLANTS, *B.* 8, 411). Propylacetylen verbindet sich mit Brom zu einem Dibromid  $CH_3CH_2CH_2.CBr:CHBr$  — Siedep.: 190°, und dann zu Tetrabromid  $CH_3CH_2CH_2.CBr_2:CHBr_2$  — Siedep.: 275°: bleibt bei —15° flüssig.

2. **Isopropylacetylen (3-Methyl-1-Butin)**  $(CH_3)_2CH:C:CH$ . *B.* Aus Isovaleraldehyd durch Behandeln mit  $PCl_5$  oder  $PCl_3Br_2$  und Zerlegen des gebildeten Chlorids  $(CH_3)_2CH.CH_2.CHCl_2$  [oder Bromids  $(CH_3)_2CH.CH_2.CHBr_2$ ] mit alkoholischem Kali, im Rohr (BRUYLANTS, *B.* 8, 413 und 407). Aus Isopropyläthylenbromid  $(CH_3)_2CH.CHBr.CH_2Br$  und alkoholischem Kali (ELETOW, *J.* 9, 222 und 224; FLAWITZKY, KRYLOW, *J.* 10, 342). Beim Erhitzen von Dimethylallen  $(CH_3)_2C:C:CH_2$  mit Natrium, im Rohr auf 100°, entsteht Natriumisopropylacetylen (FAWORSKY, *J.* 19, 558). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Dichlorisopentanon  $(CH_3)_2CH.CCl_2.CH_3$  (aus Methylisopropylketon und  $PCl_5$ ) mit alkoholischem Kali auf 130° (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 286). — Flüssig; Siedep.: 28—29° bei 751 mm; spec. Gew. = 0,6854 bei 0° (F., K.). Wird von Chromsäuregemisch, im Rohr, zu Aceton, Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt. Geht, beim Schütteln mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64), in Methylisopropylketon über. Wandelt sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150°, in Dimethylallylen  $(CH_3)_2C:C:CH_2$  um. Fällt die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür gelb und von Silbernitrat weiß. Der Silberniederschlag  $Ag_2C_5H_7$  löst sich etwas in ammoniakalischer Silberlösung und in Alkohol und krystallisirt aus diesem in kleinen Prismen.

$Na.C_5H_7$ . Natrium verbindet sich direkt mit Isopropylacetylen, ohne Wasserstoff zu entbinden, unter Bildung von  $Na.C_5H_7$  und  $Na.C_5H_9$ .  $CO_2$  wirkt heftig auf das Gemenge und liefert die Salze  $Na.C_5H_7O_2$  und  $Na.C_5H_9O_2$  (ELETOW, LAGERMARK, *J.* 11, 125).

*Derivate des Isopropylacetylen* (BRUYLANTS, *B.* 8, 407). Dibromid  $C_5H_8Br_2 = (CH_3)_2CH.CBr:CHBr$ . Siedet unter starker Zersetzung bei 175°.

Tetrabromid  $C_5H_8Br_4 = (CH_3)_2CH.CBr_2:CHBr_2$ . Siedep.: 275°.

3.  **$\alpha$ -Dimethylallylen (3-Methyl-1,2-Butadien)**  $(CH_3)_2C:C:CH_2$ . *B.* Aus Bromtrimethyläthylen  $C_3H_5Br$  und alkoholischem Kali bei 105° (ALBITZKY, *J.* 19, 365). Beim Erhitzen von Isopropylacetylen  $C_5H_8$  oder von Trimethyläthylenbromid  $(CH_3)_2CBr.CHBr.CH_3$  mit alkoholischem Kali auf 150° (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 392). — Siedep.: 40°. — Flüssig. Siedep.: 40,5—41,5°; spec. Gew. = 0,7135 bei 0°/4°; = 0,6940 bei 20°/4°; Molek. Brechungsvermögen = 23,68. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Aceton. Schwefelsäure von 50% erzeugt, in der Kälte, allmählich Methylisopropylketon. Beim Erhitzen mit Natrium entsteht das Natriumsalz des Isopropylacetylen.



4. **Valerylen (Methyläthylacetylen, 3-Pentin)**  $\text{CH}_3\text{C}:\text{C}:\text{CH}_2\text{CH}_3$ . Durch Erhitzen von Propylacetylen, von  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CH}_3$  oder von  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  mit alkoholischem Kali auf  $170^\circ$  (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 387). — Flüssig. Siedep.:  $55,5-56^\circ$ . Fällt nicht ammoniakalische Silber- oder Kupferoxydullösung. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, im Rohr, Essigsäure und Propionsäure. Beim Behandeln mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird Methylpropylketon gebildet. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Natrium auf  $100^\circ$ , in Propylacetylen um.

Das Amylen aus (rohem Fuselöl-) Amylenbromid und alkoholischem Kali bei  $160^\circ$  (REBOUL, *A.* 131, 238) ist wahrscheinlich ein Gemenge von  $\text{CH}_3\text{C}:\text{C}:\text{C}_2\text{H}_5$  und wenig  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}:\text{CH}_2$ . — Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $44-46^\circ$  (R.);  $41-42^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7000 bei  $0^\circ$ ; = 0,6874 bei  $17^\circ$  (BUFF, *A. Spl.* 4, 145). Siedep.:  $49^\circ$  (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1541). Fällt nicht ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Wandelt sich, beim Erhitzen auf  $250-260^\circ$ , um in ein Terpen  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (Siedep.:  $180^\circ$ ) und andere höher siedende, flüssige und harzige Kondensationsprodukte (BOUCHARDAT, *Bl.* 33, 24). Vitriolöl wirkt energisch ein; versetzt man das Gemisch mit Wasser, so scheidet sich eine Oelschicht ab, gebildet aus Divalerylenhydrat  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , Trivalerylen  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ , und Polymere  $(\text{C}_5\text{H}_8)_x$  (REBOUL, *A.* 143, 372). Liefert, beim Erwärmen mit  $\text{HgBr}_2$  und Wasser, auf  $60^\circ$  Methylpropylketon  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

Durch Schütteln von rohem Fuselölamylen mit Schwefelsäure (2 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei  $0^\circ$  erhielt ELTEKOW (*Z.* 9, 378) zwei unlösliche Amylene, die er in Amylenbromide überführte. Diese Bromide gaben, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $145^\circ$ , zwei Valerylene, von denen das in kleinerer Menge gebildete  $[(\text{CH}_2)_3\text{CH}:\text{C}:\text{CH}]$  niedriger siedete und ammoniakalische Silberlösung fällte. Das Hauptprodukt bestand aus bei  $51-52^\circ$  siedendem Valerylen  $\text{CH}_3\text{C}:\text{C}:\text{C}_2\text{H}_5$  und lieferte bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, im Rohr, Essigsäure und Propionsäure.

*Verbindungen des Valerylens aus (rohem) Fuselölamylen.*

**Hydrochlorid**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl} = \text{C}_5\text{H}_9\cdot\text{HCl}$ . *Bildung.* Valerylen verbindet sich mit rauchender Salzsäure, sehr langsam in der Kälte, rasch bei  $100^\circ$  zu Mono- und Dihydrochlorid (REBOUL, *Z.* 1867, 173). — Flüssig. Siedep.:  $100^\circ$ . Leichter als Wasser.

**Dihydrochlorid**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2 = \text{C}_5\text{H}_9\cdot 2\text{HCl}$ . *B.* Siehe das Monohydrochlorid (REBOUL). — Flüssig. Siedep.:  $150-152^\circ$ . Schwerer als Wasser.

Valerylen verbindet sich beim Schütteln mit konzentrierter HBr zu **Monohydrobromid**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br} = \text{C}_5\text{H}_9\cdot\text{HBr}$  und **Dihydrobromid**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2 = \text{C}_5\text{H}_9\cdot 2\text{HBr}$  (REBOUL, *Z.* 1867, 173). Ersteres siedet bei  $115^\circ$  und bildet mit Brom ein flüssiges Tribrompentan  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$ . — Das **Dihydrobromid** siedet gegen  $180^\circ$ .

In einem Kältegemisch verbindet sich Valerylen mit Brom zu **Dibromid**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$  (Siedep.:  $166-172^\circ$ ;  $170-175^\circ$ ; REBOUL, *A.* 135, 372) und **Tetrabromid**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$  (nicht flüchtig, bleibt bei  $-10^\circ$  flüssig). Operirt man mit Brom und Valerylen im Sonnenlichte, so entsteht zugleich eine kleine Menge  **$\alpha$ -Pentabrompentan**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}_5$ , das in rhombischen Blättchen krystallisiert und beim Erhitzen schmilzt. Aus Valerylenbromid und Brom entsteht, im Sonnenlichte, ein isomeres Pentabrompentan  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}_5$ , das beim Erhitzen sublimirt, ohne zu schmelzen (REBOUL, *A.* 132, 119). — Valerylendibromid wird durch alkoholisches Kali gespalten in Valylen  $\text{C}_5\text{H}_6$ , Bromvalerylen  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}$ , wenig Valerylen und sehr viel des Aethers  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$  (REBOUL, *A.* 135, 372). Valerylendibromid verbindet sich mit Trimethylamin zu dem Salze  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Br}$  (s. Basen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}$ ).

**Valerylenhydrojodid**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{J} = \text{C}_5\text{H}_9\cdot\text{HJ}$ . *B.* Aus Valerylen und rauchender Jodwasserstoffsäure (REBOUL, *Z.* 1867, 173). — Siedep.:  $140-142^\circ$ .

5. **Piperylen (1,4-Pentadien)**  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$  (?). *B.* Bei der Destillation von Trimethylpiperidin (HOFMANN, *B.* 14, 664).  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH} = \text{C}_5\text{H}_9 + \text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . — Flüssig. Siedep.:  $42^\circ$ . Fällt nicht ammoniakalische Silber- oder Kupferoxydullösung.

**Tetrabromid**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$ . Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $114,5^\circ$  (HOFMANN).

**Flüssiges Tetrabromid**  $\text{C}_5\text{H}_8\cdot\text{Br}_4$ . *Bildung.* Entsteht, neben dem festen, aus Piperylen und Brom (MAGNANINI, *G.* 16, 391). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.:  $115-118^\circ$  bei 4 mm.

6. **Pentine unbekannter Konstitution.** a) *B.* Durch Kompression des **Leucht-gases**, welches durch trockne Destillation von Harz und fettem Oel gewonnen wird (COUERBE, *J. pr.* 18, 165). — Siedep.:  $50^\circ$ ; spec. Gew. = 0,709 bei  $14^\circ$ .

b) **Isopren**  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}_2$  (?). *B.* Durch trockne Destillation von Kautschuk oder Guttapercha (WILLIAMS, *J.* 1860, 495). Entsteht, in kleiner Menge, beim Durchleiten von

Terpentinöl durch ein rothglühendes Eisenrohr (?) (TILDEN, *Soc.* 45, 413; vgl. dagegen G. SCHULTZ, *B.* 10, 114). — Siedep.:  $37-38^\circ$ ; spec. Gew. = 0,6823 bei  $20^\circ$  (W.). Siedep.:  $45^\circ$  (BOUCHARDAT, *J.* 1879, 577);  $34-35^\circ$  (TILDEN, *J.* 1882, 405). Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 49, 619, 623. Wandelt sich, beim Stehen am Lichte (im zugeschmolzenen Rohre), in eine kautschukartige Masse um (WALLACH, *A.* 238, 88). Wandelt sich, beim Erhitzen auf  $280^\circ$ , in Diisopren (Cinen) um (BOUCHARDAT, *Bl.* 24, 112). Von concentrirter Salzsäure wird Isopren heftig angegriffen; destillirt man das Gemenge mit Wasser, so gehen ölige Hydrochloride über, und es bleibt ein dem natürlichen Kautschuk völlig gleichendes Polyisopren zurück. Isopren liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Chromsäurelösung,  $CO_2$ , Ameisensäure und Essigsäure; mit Salpetersäure entsteht viel Oxalsäure (TILDEN, *J.* 1882, 406). Das Hydrochlorid  $C_5H_8.HCl$  giebt mit feuchtem Silberoxyd einen *Alkohol*, der bei  $120-130^\circ$  siedet, leichter als Wasser ist und sich mit Säuren verbindet. Isopren bewirkt in ammoniakalischen Lösungen von  $Ag_2O$  und  $Cu_2O$  keine Niederschläge.

Identisch mit Terpilen (s. Terpentinöl) (?).

*Verbindungen:* BOUCHARDAT, *J.* 1879, 577.

$C_5H_8.HCl$ . Siedep.:  $85-91^\circ$ ; spec. Gew. = 0,885 bei  $0^\circ$ ; = 0,868 bei  $16^\circ$ ; = 0,837 bei  $45^\circ$ .

$C_5H_8.2HCl$ . Siedep.:  $143-145^\circ$ ; spec. Gew. = 1,079 bei  $0^\circ$ ; = 1,065 bei  $16^\circ$ ; = 1,034 bei  $45^\circ$ .

$C_5H_8.HBr$ . Siedep.:  $104-108^\circ$ ; spec. Gew. = 1,192 bei  $0^\circ$ ; = 1,173 bei  $15^\circ$ ; = 1,142 bei  $38^\circ$ .

$C_5H_8.2HBr$ . Siedep.:  $175-180^\circ$ ; spec. Gew. = 1,623 bei  $0^\circ$ ; = 1,601 bei  $15^\circ$ ; = 1,570 bei  $38^\circ$ .

$C_5H_8.HCl.Br$ . *D.* Aus dem Hydrochlorid  $C_5H_8.HCl$  und Brom, in der Kälte. — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Tetrabromid  $C_5H_8.Br_4$ . Gelbliches Oel; bei  $-18^\circ$  flüssig (TILDEN, *J.* 1882, 405). Destillirt nicht unzersetzt.

## 5. Hexin $C_6H_{10}$ .

1. *Methylpropylacetylen (4-Hexin)*  $CH_3.C:C(CH_3).CH_3$ . *B.* Aus  $C_6H_{11}Br$  (dargestellt aus [Mannit-] Hexylenbromid und Kali) und alkoholischem Kali bei  $160-170^\circ$  (HECHT, *B.* 11, 1050). — Siedep.:  $83-84^\circ$  (FAWORSKY, *J.* 19, 562). Spec. Gew. = 0,7494 bei  $0^\circ$ , = 0,7377 bei  $13/0^\circ$  (H.). Verändert sich beim Aufbewahren. Verbindet sich heftig mit Brom zu  $C_6H_8Br_2$ , während ein Tetrabromid  $C_6H_8Br_4$  nur langsam entsteht. Wird von Chromsäuregemisch zu  $CO_2$ , Essigsäure und Normalbuttersäure oxydirt. Wandelt sich, bei langem Schütteln mit Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2O$ , 5 Thle.  $H_2SO_4$ ), in Methylbutylketon um. Beim Erhitzen mit Natrium entsteht Butylacetylen-natrium.

2. *Butylacetylen (5-Hexin)*  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.C:CH$ . *B.* Beim Erhitzen von Methylpropylacetylen mit Natrium, im Rohr auf  $150-160^\circ$ , entsteht Butylacetylen-natrium (FAWORSKY, *J.* 19, 563). — Siedep.  $68-70^\circ$ .

3. *Hexoylen (5-Hexin)*  $CH_3.(CH_2)_3.C:CH$  (?). *B.* Aus Hexylenbromid und alkoholischem Kali bei  $140-160^\circ$ . Das Hexylen war aus Petroleumhexan dargestellt. (CAVENTOU, *A.* 135, 126). — Siedep.:  $80-85^\circ$  ( $76-80^\circ$  REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 246); spec. Gew. = 0,71 bei  $13^\circ$ . Verbindet sich mit Brom zu öligem  $C_6H_8Br_2$  und  $C_6H_8Br_4$ .

4. *Trimethylallylen (3,3-Dimethyl-1-Butin)*  $(CH_3)_3.C:C:CH$ . *B.* Aus  $(CH_3)_3.C.CCl_3$  (dargestellt aus Pinakolin und  $PCl_5$ ) und alkoholischem KOH bei  $140^\circ$  (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 393). — Flüssig. Siedep.:  $38-39^\circ$ . Wird durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $170^\circ$  nicht verändert.

5. *Allylpropenyl (1,4-Hexadien)*  $CH_2:CH.CH_2.CH:CH.CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von Diallylhydrojodid  $C_6H_{11}J$  mit höchst konc. alkoholischem Kali entstehen zwei Allylpropenyle, die flüssig sind und bei  $64-66^\circ$  (spec. Gew. = 0,7176 bei  $0^\circ$ ) und bei  $66-72^\circ$  (spec. Gew. = 0,7207 bei  $0^\circ$ ) siedend (GRINER, *thèse*). Sie liefern mit Brom drei Tetrabromide (ein flüssiges, ein bei  $63-64^\circ$  schmelzendes und Bipropenyltetrabromid). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wandeln sich die Allylpropenyle in Dipropenyle um.

6. *Diallyl (1,5-Hexadien)*  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$  und  $CH_2:CH.CH_2.CH:CH.CH_3$  (?). *B.* Aus Allyljodid  $C_6H_9J$  und Natrium (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 361). Bei der trockenen Destillation von  $Hg(C_3H_5)_2$  (LINNEMANN, *A.* 140, 380). — *D.* Nach LINNEMANN (vgl. SOROKIN, *J. pr.* [2] 25, 5) oder durch Destillation von  $Hg(C_3H_5)_2$  mit Cyankaliumlösung (OPPENHEIM, *B.* 4, 672). Man tröpfelt 5 Thle. Allyljodid auf 6 Thle. Zinn-Natrium (1 Thl. Na, 4 Thle. Sn), das in einer Kupferflasche (mit Rückflusskühler) auf  $100^\circ$  erhitzt wird. Ist alles  $C_3H_5J$  eingetragen, so wird noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf  $100^\circ$  erhitzt und dann das Diallyl abdestillirt (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 129; GRINER, *thèse*).

Rettigartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $59,3^\circ$  bei 769,3 mm; spec. Gew. = 0,6983 bei  $11,9/4^\circ$ ; = 0,6503 bei  $59,3/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 90). Siedep.:  $59,5^\circ$  (i. D.); spec. Gew. =



0,6895 bei 20,7°; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, A. 214, 148. Kritische Temperatur: 234,4° (PAWLEWSKY, B. 16, 2634). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt  $a^2 = 4,627$  (R. SCHIFF, A. 223, 66). — Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, CO<sub>2</sub> und Essigsäure. Bei der Oxydation durch verdünnte HNO<sub>3</sub> entsteht Bernsteinsäure (MERLING, A. 264, 344). Mit neutralem Kaliumpermanganat entstehen Oxalsäure und Bernsteinsäure, neben etwas Essigsäure; mit angesäuertem Kaliumpermanganat wird nur Bernsteinsäure, neben etwas Essigsäure, gebildet (SOROKIN). KMnO<sub>4</sub> erzeugt zwei Hexylerythrite C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub>. Wandelt sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170°, in isomere Kohlenwasserstoffe um (FAWORSKY, J. pr. [2] 44, 216). Konzentrierte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wirkt sehr heftig auf Diallyl ein. Verdünnt man dasselbe mit dem gleichen Volumen Paraffinöl (Siedep.: 55–60°) und giebt die Schwefelsäure allmählich zu, so scheidet sich ein Oel ab, bestehend aus Hexylenoxyd C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O (Siedep.: 93°) und polymerem Diallyl (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)<sub>x</sub>: Siedep.: 205–215°; 240–245°; 275–285° (JEKYLL, Z. 1871, 36). Daneben entsteht eine Sulfonsäure C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>SO<sub>3</sub>H, deren K-, Ca- und Ba-Salz im Wasser sehr leicht löslich sind, und die, beim Kochen mit Wasser, kein Hexylenoxyd abspaltet (BÉHAL, A. ch. [6] 16, 204).

*Verbindungen des Diallyls:* WÜRTZ, A. ch. [4] 3, 129.

Tetrabromid C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>. Krystalle; Schmelzp.: 63°.

7. **Dipropenyl (2, 4-Hexadiën)** CH<sub>3</sub>.CH:CH.CH:CH.CH<sub>3</sub>. B. Beim Behandeln von Diallyldihydrojodid C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>J<sub>2</sub> mit höchst konc. alkoholischem Kali entstehen, neben Allylpropenyl, zwei Dipropenyle, die bei 77–82° (spec. Gew. = 0,7273 bei 0°) und bei 82 bis 88° (spec. Gew. = 0,7390 bei 0°) siedend (GRINER, thèse). Diese Dipropenyle entstehen auch bei sechsständigem Erhitzen der beiden Allylpropenyle mit (4–5 Vol.) höchst konc. alkoholischem Kali auf 100°. Mit Brom liefern sie drei feste Tetrabromide (Schmelzp.: 182–183°, 95–97° und 64–65°) und ein flüssiges.

8. **β-Dipropenyl (2, 3-Dimethyl-1, 3-Butadiën, Diisopropenyl)** CH<sub>3</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH:CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>. B. Beim Behandeln von Pinakon mit wasserentziehenden Mitteln (COUTURIER, Bl. [3] 4, 301). Bei ½ stündigem Erhitzen auf 100° von Dimethylisopropenylcarbinol C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O mit Salzsäure (von 0,1%) (MARIUZA, Jk. 21, 435). — Flüssig. Siedep.: 69,5°.

Liefert ein krystallisiertes Tetrabromid C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>.

9. **Isodiallyl** CH<sub>3</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.CH:C.CH<sub>3</sub> (?). B. Entsteht, neben Diallyl, beim Erhitzen des Pentallylcarbinolderivates CH<sub>3</sub>.CH[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.OH oder des Methylbutallylcarbinolderivates CH<sub>3</sub>.CH[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.OH (MERLING, A. 264, 345). — Flüssig. Siedep.: 80–83°, spec. Gew. = 0,727 bei 16°. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen CO<sub>2</sub> und Essigsäure.

Tetrabromid C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>. Glänzende Blätter (aus Eisessig). Schmelzp.: 160–162° (MERLING).

10. **5-Methyl-1, 3-Pentadiën** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C:CH.CH:CH<sub>2</sub> (?). Aus Dimethylallylcarbinolchlorid C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl und alkoholischem Kali (SAYTZEW, A. 185, 157). — Siedep.: 80°; verbindet sich mit Brom zu öligem C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>.

11. Aus **Dimethylallylcarbinol** (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>).C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.OH und schwacher Schwefelsäure entstehen C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> und C<sub>12</sub>H<sub>20</sub> (SAYTZEW, NIKOLSKY, B. 11, 2152).

12. **Durch Kompression des Leuchtgases**, welches bei der Destillation von Harz und etwas fettem Oel erhalten wird, lässt sich ein Hexin abscheiden, das bei 65–70° siedet. Spec. Gew. = 0,7524 (COUERBE, J. pr. 18, 165).

13. Im **Benzol** (leichten Theeröl), das durch Destillation von Bogheadkohle bei niedriger Temperatur gewonnen wird (SCHORLEMMER, A. 139, 250). — Siedet gegen 80°; giebt mit Brom C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub> (Schmelzp.: 112°).

## 6. Heptin C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>.

1. **Aethylpropylacetylen (4-Heptin)** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C:C.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus CCl<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (dargestellt aus Butyron und PCl<sub>5</sub>) und alkoholischem Kali bei 130–150° (BÉHAL, A. ch. [6] 15, 415). — Flüssig. Siedep.: 105–106°; spec. Gew. = 0,760 bei 0°. Geht durch HgCl<sub>2</sub> und verd. HCl in Butyron über; ebenso durch Behandeln mit Schwefelsäure.

2. **Methylbutylacetylen (5-Heptin)** CH<sub>3</sub>.C:C.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. B. Bei 36 stündigem Erhitzen auf 140–150° von Oenanthin C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.C:CH mit alkoholischem Kali (BÉHAL, A. ch. [6] 15, 427). — Flüssig. Siedep.: 111–113° bei 750,4 mm; spec. Gew. = 0,7632 bei 0°. Fällt nicht eine alkoholische Lösung von AgNO<sub>3</sub>. Liefert mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ein Keton C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O.

3. **Oenanthin (Oenanthylden, 6-Heptin)** CH<sub>3</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.C:CH. B. Aus Oenanthyldenchlorid C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> und alkoholischem Kali bei 150° (LIMPRICHT, A. 103, 84; RUBIN,



A. 142, 294). Siedep.: 110—112°; spec. Gew. = 0,7458 bei 20°/4°; Brechungsvermögen:  $\mu_a = 1,41822$  (BRÜHL, A. 235, 10. Gibt mit Brom flüssige Verbindungen  $C_7H_{12}Br_2$  und  $C_7H_{12}Br_4$ . Fällt die ammoniakalische Silberlösung weiß und die  $Cu_2Cl_2$ -Lösung gelb (BRUYLANTS, B. 8, 409).

Nach BÉHAL (A. ch. [6] 15, 427) erhält man reines Oenanthin durch 7 stündiges Erhitzen auf 140—150° von Chlorönanthyliden (dargestellt aus Oenanthol) mit festem Kali. Man fraktioniert das Produkt, fällt das unter 115° Siedende mit ammoniakalischer  $Cu_2Cl_2$ -Lösung und kocht den Niederschlag mit verd. HCl. — Flüssig. Siedep.: 102° bei 750,6 mm; spec. Gew. = 0,7508 bei 0°. Wandelt sich, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150°, allmählich in s-Methylbutylacetylen um.

**Verbindung**  $C_7H_{11}Ag_2NO_3 = C_7H_{11}Ag + AgNO_3$ . B. Aus Oenanthin und  $AgNO_3$ , gelöst in Alkohol von 95% (BÉHAL, A. ch. [6] 15, 424). — Mikroskopische Prismen. Verpufft beim Erhitzen. Etwas löslich in kochendem Alkohol, kaum löslich in  $NH_3$ .

4. **Tetramethylallylen (2, 4-Dimethyl-2, 3-Pentadiën)**  $(CH_3)_2C:C(C_2H_5)_2$ . B. Aus  $C_7H_{14}Cl_2$  (aus Isobutyron und  $PCl_5$ ) und alkoholischem Kali (HENRY, B. 8, 400). — Siedep.: 70°.

5. **Heptin**. B. Bei der Destillation von Colophonium; ist daher in der „Harzessenz“ enthalten (TILDEN, B. 13, 1605; RENARD, Bl. 36, 215; MORRIS, Soc. 41, 174). Entsteht, neben Heptyljodid, beim Destillieren von je 15 g Perseit mit 80 g Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85) und 7 g rothem Phosphor (MAQUENNE, A. ch. [6] 19, 184). — Flüssig. Siedep.: 103—104° (T.). Spec. Gew. = 0,8031 bei 20°. Riecht charakteristisch. Absorbirt sehr leicht Sauerstoff. Beim Durchleiten von Heptin durch ein schwach rothglühendes Eisenrohr entstehen: Benzol, Toluol,  $C_6H_6$  (Siedep.: 30—35°),  $C_6H_{10}$  (Siedep.: 70—73°; geht durch  $H_2SO_4$  in den bei 210—215° siedenden Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  über) u. a. Kohlenwasserstoffe (RENARD, Bl. 47, 955). Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) heftig angegriffen; dabei entstehen:  $CO_2$ , Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und wenig Dinitroheptylen  $C_7H_{12}(NO_2)_2$  (?). (Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol in Tafeln; Schmelzp.: 182°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Alkalilauge nicht verändert.) Von Chromsäuregemisch wird Heptin zu  $CO_2$  und Essigsäure verbrannt. Absorbirt Jodwasserstoffgas entsprechend der Formel  $C_7H_{13}J$ ; das entstandene, sehr unbeständige Jodid siedet unter starker Zersetzung bei 140—150° und regenerirt Heptin beim Behandeln mit  $Ag_2O$ ,  $Pb(OH)_2$  oder Kaliumacetat. Wird durch Vitriolöl leicht polymerisirt. Es entsteht hierbei bei 245—247° siedendes Diheptin  $C_{14}H_{24}$ , das an der Luft äußerst rasch Sauerstoff absorbirt und verharzt. Wird durch ammoniakalische Kupferoxydul- oder Silberlösungen nicht gefällt. Absorbirt sehr heftig Brom und bildet ein höchst unbeständiges, krystallinisches Dibromid. Gibt mit Säuren die gleichen Färbungen wie Heptynglykol  $C_7H_{12}(OH)_2$ . Diheptin löst sich in Vitriolöl, beim Erhitzen, mit fast schwarzer Farbe; die Lösung nimmt, auf Zusatz von Alkohol, eine grüne Farbe an und lässt bald einen grünen Niederschlag fallen.

6. **Polyheptin**  $(C_7H_{12})_x$ . B. Beim Behandeln von Butyron  $(C_4H_7)_2CO$  mit  $P_2O_5$  (TAWILDAROW, B. 9, 1442). — Siedep.: 200—250°.

7. **Heptyliden**. B. Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von Calciumsuccinat (FUNARO, G. 11, 276). — Siedep.: 115—125°.

## 7. Oktin $C_8H_{14}$ .

1. **1-Oktin, Capryliden**  $C_8H_{18}C:CH$ . B. Man stellt aus Caprylenbromid (mit  $C_8H_{16}$  aus Methylhexylcarbinol bereitet) und alkoholischem Kali Bromcaprylen dar und erhitzt dieses mit festem Kali auf 150°. Man fraktioniert das Produkt, fällt den bei 130—140° siedenden Antheil mit ammoniakalischem  $Cu_2Cl_2$  und zerlegt das Kupfersalz durch verd. HCl (BÉHAL, A. ch. [6] 15, 429). — Flüssig. Siedep.: 131—132° bei 762,6 mm; spec. Gew. = 0,7701 bei 0°.

2. **2-Oktin, Capryliden (Methylamylacetylen)**  $CH_3(CH_2)_4C:CCH_3$ . B. Aus Caprylenbromid (mit Caprylen aus Methylhexylcarbinol bereitet) und alkoholischem Kali bei 130° (RUBIEN, A. 142, 299). Bei 36 stündigem Erhitzen des Caprylidens  $C_8H_{16}C:CH$  mit alkoholischem Kali auf 150° (BÉHAL, Bl. 49, 583). — Siedep.: 133—134°. Beim Behandeln mit Schwefelsäure entstehen die Ketone  $C_8H_{11}CO.C_2H_5$  und  $C_8H_{11}CH_2.CO.CH_3$  (BÉHAL, A. ch. [6] 15, 420). Wandelt sich, beim Erhitzen mit Natrium auf 110°, in einen isomeren Kohlenwasserstoff um, der eine ammoniakalische  $Cu_2Cl_2$ -Lösung fällt (BÉHAL, Bl. 50, 630). Verbindet sich mit Brom zu öligem Tetrabromid  $C_8H_{14}Br_4$ . Dieses giebt, bei anhaltendem Kochen mit alkoholischem Kali, das bei 203—205° siedende Bromid  $C_8H_{11}Br$ .

3. **Oktin, 4-Aethyl-1, 4-Hexadiën**  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{:C(C}_2\text{H}_5\text{):CH.CH}_3$ . *B.* Bei 8 bis 10 stündigem Erhitzen von 1 Vol. Diäthylallylcarbinol mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ), im Rohr auf  $100^\circ$  (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 20, 217). — Flüssig. Siedep.  $122-123^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7741 bei  $0^\circ$ ; = 0,7595 bei  $14^\circ/0^\circ$ . Molekularbrechungsvermögen = 64,2. Absorbirt an der Luft allmählich (zwei Atome) Sauerstoff. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch,  $\text{CO}_2$ , Essigsäure und Propionsäure.

4. **2, 5-Dimethyl-1, 5-Hexadiën, Diisobutenyl**  $\text{CH}_2\text{:C(CH}_3\text{).CH}_2\text{:CH}_2\text{:C(CH}_3\text{):CH}_3$ . *B.* Bei 2—3 Monate langem Erhitzen auf  $100^\circ$ , im Rohre, von Isobutenylchlorid  $\text{CH}_3\text{:C(CH}_3\text{Cl):CH}_2$  mit Natrium und absol. Aether (PRZYBYTEK, *B.* 20, 3240). — Flüssig. Siedep.:  $113-114^\circ$ . Verbindet sich mit zwei Molek.  $\text{HClO}$ . Wandelt sich, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $180^\circ$ , in Diisocrotyl um.

5. **2, 5-Dimethyl-2, 4-Hexadiën, Diisocrotyl**  $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH.CH:C(CH}_3)_2$ . *B.* Beim 14 tägigen Stehen eines Gemisches aus Isocrotylbromid, Aether und Natrium, in zugeschmolzenen Röhren (PRZYBYTEK, *Ж.* 20, 507). Beim Erhitzen von Diisobutenyl mit alkoholischem Kali auf  $180^\circ$  (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 44, 228). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei  $+4$  bis  $5^\circ$ ; Siedep.:  $125-130^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7726 bei  $18^\circ$ . Sehr unbeständig; absorbirt an der Luft lebhaft Sauerstoff. Polymerisirt sich beim Aufbewahren. Bildet ein flüssiges Bromid  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_2$ . Liefert mit  $\text{HClO}$  die flüssige Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClO}_2$ ; aus welcher, durch festes Kali, das Oxyd  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  hervorgeht.

6. **Conylen**. *B.* Aus Azocconhydrin  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$  (s. Coniin) und  $\text{P}_2\text{O}_5$  (WERTHEIM, *A.* 123, 170). Bei der Destillation von Trimethylconiin (HOPMANN, *B.* 14, 710).  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N(CH}_3)_3$ .  $\text{OH} = \text{C}_8\text{H}_{14} + \text{N(CH}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ . — Siedep.:  $126^\circ$  bei 738 mm; spec. Gew. = 0,76076 bei  $15^\circ$ . Verbindet sich, in alkoholischer Lösung, mit Brom zu  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_2$ .

7. **Kohlenwasserstoff aus Camphersäure**. *B.* Bei der Destillation von sulfocamphersaurem Ammoniak mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (DAMSKY, *B.* 20, 2959).  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{SO}_6 = \text{C}_8\text{H}_{14} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2$ . — Flüssig. Siedep.:  $108-110^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7949 bei  $11,5^\circ$ . Bei der Oxydation durch  $\text{KMnO}_4$  entstehen ölige Fettsäuren. Liefert mit Br ein krystallisiertes, leicht zerfließliches Dibromderivat  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2$ . Absorbirt Salzsäuregas (oder  $\text{HBr}$ ) unter Bildung von krystallisirten, unbeständigen Verbindungen  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}$  und  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}$ .

Mit obigem Kohlenwasserstoff identisch ist ein **Kohlenwasserstoff**  $\text{C}_8\text{H}_{14}$ , erhalten beim Erhitzen von camphersaurem Kupferoxyd auf  $200^\circ$  (MOITESSIER, *J.* 1866, 410). — Flüssig. Siedep.:  $105^\circ$ ; spec. Gew. = 0,793.

## 8. Nonin $\text{C}_9\text{H}_{18}$ .

1. **Campholen**. *B.* Aus Campholsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  (DELANDE, *A.* 38, 340); bei der Destillation von campholsaurem Kalium mit Natronkalk (KACHLER, *A.* 162, 266). — Siedep.:  $135-137^\circ$ .

2. **Aus Campher**. *B.* Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.:  $127^\circ$ ) auf  $200^\circ$  (WEYL, *B.* 1, 96). — Siedep.:  $135-140^\circ$ .

## 9. Dekin $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ .

1. **Dekenylen**. *B.* Aus (Petroleum-) Dekylenbromid und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 248). — Siedep.:  $150^\circ$ . — Die Verbindungen  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_2$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_4$  sind flüssig.

2. **Rutylen**. *B.* Aus Diamylenbromid  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2$  und alkoholischem Kali (BAUER, *A.* 135, 344). — Siedep.:  $150^\circ$ . — Das Bromid  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_2$  zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

3. **Sebacin**. *B.* Bei der Destillation von sebacinsaurem Calcium (PETERSEN, *A.* 103, 184). — Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen. Schmelzp.:  $55^\circ$ ; Siedep.: über  $300^\circ$ .

4. **4-Propyl-3, 6-Heptadiën**  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{:C}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH.CH}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Erhitzen von Allyldipropylcarbinol mit Schwefelsäure (gleiche Gewichtstheile  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) auf  $130^\circ$  (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 27, 389). Das Produkt wird in einer Kohlensäureatmosphäre, über Natrium, rectificirt. — Flüssig. Siedep.:  $158^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7840 bei  $0^\circ$ ; = 0,7721 bei  $15^\circ/0^\circ$ ; = 0,7655 bei  $21^\circ/0^\circ$ . Nimmt direkt Brom auf, unter Bildung eines unbeständigen Oeles  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_4$ . Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure.

5. **Camphin** (?). *B.* Bei der Destillation gleicher Theile Campher und Jod (CLAUS, *J. pr.* 25, 264). — Siedep.:  $167-170^\circ$ ; spec. Gew. = 0,827 bei  $25^\circ$ . Chlor und Brom

wirken substituierend, daher ist dieser Kohlenwasserstoff offenbar zu den Additionsprodukten der aromatischen Verbindungen zu rechnen.

Beim Erhitzen von Campher mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.:  $127^\circ$ ) auf  $200^\circ$  entsteht wesentlich ein *Dekin*  $C_{10}H_{18}$ , identisch (?) mit Camphin (WEYL, B. 1, 96). — Flüssig; Siedep.:  $163^\circ$ . Verbindet sich direkt mit Brom. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure, Uvitinsäure und noch zwei andere (aromatische?) Säuren.

6. In der *Harzessenz* findet sich ein Kohlenwasserstoff (Dekin), den man durch Vitriolöl vom Terpentinöl trennt (RENARD, Bl. 36, 215; 38, 252). — Siedep.:  $149-152^\circ$ . Wird von HCl, gewöhnlicher Salpetersäure und Brom (im Dunkeln) nicht angegriffen.

## 10. Undekin $C_{11}H_{20}$ .

1. *Rutyliden*. B. Aus  $C_{11}H_{22}Cl_2$  (aus Rautenöl  $CH_3.CO.C_9H_{19}$  und  $PCl_5$ ) mit alkoholischem Kali bei  $130^\circ$  (GIESECKE, Z. 1870, 431). — Siedep.:  $198-202^\circ$  (G.);  $210-215^\circ$  (BRUYLANTS, B. 8, 413). Fällt die ammoniakalische Silberlösung weiß und die  $Cu_2Cl_2$ -Lösung braungelb.

2. *Kohlenwasserstoff aus Hendekanaphten* s. Chlorhendekanaphten  $C_{11}H_{21}Cl$ .

## 11. Dodekin $C_{12}H_{22}$ .

1. *Naphtol* (?). V. Im Steinöl von Amiano (PELLETIER, WALTER, Berz. Jahresb. 21, 473). — Siedep.:  $190^\circ$ .

2. Aus *Diallyldihydrojodid*  $(C_3H_5)_2.2HJ$  und Zinn-Natrium (WÜRTZ, Bl. 2, 164). — Siedep.:  $190-200^\circ$ .

3. Aus *Anethol*. B. Beim Erhitzen von Anethol  $CH_3O.C_6H_4.C_3H_5$  mit Jodwasserstoffsäure auf  $260^\circ$  (LANDOLPH, B. 9, 725). — Siedep.:  $210-212^\circ$ .

4. *Dodekyliden*. B. Aus Dodekylenbromid  $C_{12}H_{24}.Br_2$  und alkoholischem Kali bei  $150^\circ$  (KRAFFT, B. 17, 1372). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt gegen  $-9^\circ$ . Siedep.:  $105^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8030 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; = 0,7917 bei  $15^\circ/4^\circ$ ; = 0,7788 bei  $32,5^\circ/4^\circ$ .

## 12. Tetradekyliden $C_{14}H_{28}$ .

B. Aus Tetradekylenbromid  $C_{14}H_{28}.Br_2$  und alkoholischem Kali bei  $150^\circ$  (KRAFFT, B. 17, 1372). — Großkrystallinische Masse. Schmelzp.:  $+6,5^\circ$ . Siedep.:  $134^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. = 0,8064 bei  $6,5^\circ/4^\circ$  (flüssig); = 0,8000 bei  $15,2^\circ/4^\circ$ ; = 0,7892 bei  $30^\circ/4^\circ$ .

## 13. Benylen $C_{15}H_{28}$ .

B. Aus Triamylenbromid  $C_{15}H_{30}.Br_2$  und alkoholischem Kali bei  $100^\circ$  (BAUER, VERNON, A. 147, 252). — Siedep.:  $223-228^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9114 bei  $0^\circ$ . Giebt mit Brom:  $C_{15}H_{28}.Br_2$ .

## 14. Cetylen $C_{16}H_{30}$ .

B. Aus Cetenbromid und alkoholischem Kali (CHYDENIUS, A. 143, 268). — Glasglänzende Tafeln. Schmelzp.:  $20^\circ$ ; Siedep.:  $160^\circ$  bei 15 mm (KRAFFT, B. 17, 1373). Siedep.:  $280-285^\circ$  (CH.). Spec. Gew. = 0,8039 bei  $20^\circ/4^\circ$  (flüssig); = 0,7969 bei  $30^\circ/4^\circ$ .

## 15. Oktadekyliden $C_{18}H_{34}$ .

B. Aus Oktadekylenbromid  $C_{18}H_{36}.Br_2$  und alkoholischem Kali bei  $150^\circ$  (KRAFFT, B. 17, 1374). — Blätter. Schmelzp.:  $30^\circ$ . Siedep.:  $184^\circ$  bei 15 mm; spec. Gew. = 0,8016 bei  $30^\circ/4^\circ$  (flüssig).

## 16. Eikosylen $C_{20}H_{38}$ .

B. Der in Alkohol schwer lösliche Antheil des Braunkohlenparaffins (Schmelzp.:  $37^\circ$ ) geht, beim Erhitzen mit  $PCl_5$  auf  $170^\circ$ , in ein Chlorid  $C_{20}H_{40}Cl_2$  über, das bei der Destillation im Vakuum in ein bei  $225-230^\circ$  siedendes Chlorid  $C_{20}H_{38}Cl$  übergeführt wird. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt dieses Chlorid  $C_{20}H_{38}Cl$  weiter in HCl und Eikosylen (LIPP MANN, HAWLICZEK, B. 12, 69).

Flüssig; Siedep.:  $314-315^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8181 bei  $24^\circ$ .

Chlorid  $C_{20}H_{38}Cl_2$ . Hellgelbes Oel. Spec. Gew. = 1,013 bei  $24^\circ$  (L., H.).

Bromid  $C_{20}H_{38}Br_2$ . Gelbes Oel (L., H.).



## D. Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-4}$ .

Die Bromide  $C_nH_{2n-2}Br_2$  oder  $C_nH_{2n-3}Br$  verlieren, bei der Einwirkung von alkoholischem Kali, Bromwasserstoff und gehen in Karbüre  $C_nH_{2n-4}$  über. Diese nehmen direkt bis zu sechs Atomen Brom auf. Enthalten sie die Gruppe  $C:CH$ , so erzeugen sie Niederschläge in ammoniakalischer Silber- und Kupferchlorürlösung.

Isomer mit den ungesättigten Karbüren  $C_nH_{2n-4}$  sind die Terpene  $C_{10}H_{16}$  (Terpeninöl u. s. w.). Dieselben werden als Additionsprodukte aromatischer Verbindungen nach diesen abgehandelt.

### I. Kohlenwasserstoffe $C_5H_8$ .

1. **Valylen**  $CH_2:C(CH_3):C:CH$  oder  $CH_3.CH:CH.C:CH$ . B. Aus Valerylendibromid  $C_5H_8Br_2$  und alkoholischem Kali (REBOUL, A. 135, 372). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $50^\circ$ . Verbindet sich mit Brom zu krystallinischem Hexabromid  $C_5H_8Br_6$ . Gibt mit ammoniakalischer  $Cu_2Cl_2$ -Lösung einen gelben Niederschlag von  $(C_5H_5)_2Cu_2$ , welcher auch bei der Einwirkung von Bromvalerylen  $C_5H_7Br$  auf die Kupferlösung entsteht. Mit verdünnter Salzsäure wird aus der Kupferverbindung das Valylen regeneriert.  $C_5H_5Ag$ . Weißer Niederschlag.

2. **Pirylen**. B. Bei der Destillation von Dimethylpiperidein- $\alpha$ -Methyljodid über Natronkali (LADENBURG, B. 15, 1024).  $C_7H_{13}N.CH_3J = C_5H_8 + N(CH_3)_3 + HJ$ . — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $60^\circ$ . Fällt nicht ammoniakalische Kupferchlorürlösung.

3. Bei der Zersetzung von rohem Phenol bei Rothgluth wird ein bei  $30^\circ$  siedender **Kohlenwasserstoff** erhalten, der von ammoniakalischer Silberlösung nicht gefällt wird und durch Stehen in der Kälte sich bald in einen **Kohlenwasserstoff**  $C_{10}H_{12} = (C_5H_6)_2$  umwandelt (ROSCOE, A. 232, 348). Diese polymere Modifikation krystallisirt in glänzenden, sternförmigen Aggregaten; Schmelzp.:  $32,9^\circ$ ; Siedep.:  $63^\circ$  bei 9 mm; Spec. Gew. = 1,012 bei  $17,5^\circ$ . Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. Verflüchtigt sich bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin. Verharzt schnell an der Luft. Bildet mit Brom ein sehr unbeständiges, flüssiges Bromid.

4. **Pyropentylen**. V. Im Petroleum-Leuchtgase (LAMBERT, B. [2] 24, 556). — Flüssig. Siedep.:  $42,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,803. Polymerisirt sich leicht zu **Dipyropentylen**  $C_{10}H_{12}$  (Schmelzp.:  $8^\circ$ ; spec. Gew. = 1,003), das, beim Erhitzen, in Piryptylen zurückgeht. Mit wässriger schwefliger Säure liefert Dipyropentylen die krystallisirte Verbindung  $C_{10}H_{12} \cdot 2H_2SO_3$ .

### 2. Hexon $C_6H_8$ .

1. **Hexon**. Bildung. Durch Kompression von Leuchtgas, das durch Glühen von Fetten und Harzen gewonnen wird (COUERBE, J. pr. 18, 165). Siedep.:  $70-85^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8022.

2. Im **Steinöl von Amiano** ist ein bei  $85,5^\circ$  siedender Kohlenwasserstoff  $C_6H_8$  enthalten (DUMAS, A. 6, 257).

3. **Diallylen**  $C_3H_5.CH_2.C:CH(?)$ . B. Aus Chlordiallyl  $C_3H_5Cl$  (erhalten durch Einwirkung von  $PCl_5$  auf Allylaceton  $CH_3.CO.CH_2.C_3H_5$ ) und alkoholischem Kali bei  $100^\circ$  (HENRY, J. 1878, 380). — Flüssig; Siedep.:  $70^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8579 bei  $18,2^\circ$ . Gibt mit ammoniakalischer Kupferlösung einen zeisigfarbenen Niederschlag  $C_6H_7Cu.H_2O$ , mit alkoholischer Silberlösung einen Niederschlag  $C_6H_7Ag.C_2H_5O$  und mit wässriger Silberlösung einen Niederschlag  $C_6H_7Ag.H_2O$ . — Verbindet sich mit Brom zu  $C_6H_8Br_4$  und dann zu  $C_6H_8Br_6$ .

### 3. Hepton $C_7H_{10}$ .

B. Aus Diallylcarbinolchlorid  $C_7H_{11}Cl$  und alkoholischem Kali (SAYTZEW, A. 185, 144). — Siedep.:  $115^\circ$ . Verbindet sich mit Brom zu öligem  $C_7H_{10}Br_6$ , das selbst bei starker Abkühlung nicht fest wird.

### 4. Okton $C_8H_{12}$ .

B. Bei der Destillation des Kalksalzes der Säure  $C_8H_{12}O_2$  mit (10 Thln.) Natronkalk (DAMSKY, B. 20, 2966). — Flüssig. Siedep.:  $133-135^\circ$ . Absorbirt an der Luft Sauerstoff. Wird durch Brom oder Salzsäuregas verharzt.

**5. Nonon  $C_9H_{14}$ .**

**Carpen.** *B.* Bei der Destillation von podocarpinsäurem Calcium (OUDEMANS, *A.* 170, 252). — Siedep.: 155—157°. Absorbirt sehr begierig Sauerstoff an der Luft und verharzt. Giebt mit Brom öliges  $C_9H_{13}Br$  und  $C_9H_{12}Br_2$ .

**6. Dekon  $C_{10}H_{16}$ .**

1. **Aus Diämylen.** *B.* Rutylenbromid  $C_{10}H_{18}Br_2$  wird mit alkoholischem Kali behandelt (BAUER, VERNON, *A.* 151, 52). Terpeninölartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 145 bis 150° (TUGOLESOW, *Ж.* 13, 447). Zieht begierig Sauerstoff an. Sein Bromid  $C_{10}H_{16}Br_2$  giebt, beim Erhitzen mit Anilin, kein Cymol  $C_{10}H_{14}$  (T.). Mit Salzsäuregas entsteht die nicht unzersetzt bei 180—200° siedende Verbindung  $(C_{10}H_{16})_2 \cdot HCl$ .

2. **Kohlenwasserstoffe aus thierischem Oele.** Im thierischen Oele finden sich zwei Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{16}$  (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 73):

a. Hydro-m-Methylcumol. Siedep.: 165,5° bei 748,8 mm. Liefert bei der Oxydation Isophtalsäure. Wird beim aufeinander folgenden Behandeln mit Brom und Anilin in Cymol  $C_{10}H_{14}$  übergeführt. Inaktiv. Verbindet sich nicht mit HCl. Bildet kein Hydrat.

b. Siedep.: 172,5° bei 784,5 mm. Liefert bei der Oxydation Isophtalsäure.

**7. Kohlenwasserstoffe  $C_{11}H_{18}$ .**

1. **Kohlenwasserstoffe aus thierischem Oele.** Im thierischen Oele finden sich zwei Kohlenwasserstoffe  $C_{11}H_{18}$  (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 80).

a. Siedep.: 182°. Riecht schwach citronenölartig. Wird von Oxydationsmitteln fast ganz verbrannt und liefert nur eine sehr kleine Menge Isophtalsäure. Verbindet sich nicht mit HCl.

b. Siedep.: 202—203°. Riecht äußerst schwach melissenartig. Wird bei der Oxydation total verbrannt.

2.  **$\beta$ -Paracoten  $C_{11}H_{18}$ .** *V.* Im flüchtigen Oele aus Paracotorinde (JOBST, HESSE, *A.* 199, 78). Flüssig. Siedep.: 170—172°; spec. Gew. = 0,8846 bei 15°. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -0,63^\circ$ . Absorbirt nicht Salzsäuregas.

**8. Dodekon  $C_{12}H_{20}$ .**

1. **Aus Carbazolin.** *B.* Carbazolin  $C_{12}H_9N$  wird mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300—360° erhitzt (GRAEBE, GLASER, *A.* 163, 357. — Siedep.: 225°).

2. **Aus Aceton** (?). *B.* Beim Behandeln von Mesitäther  $C_{12}H_{22}O$  mit  $ZnCl_2$  (BAEYER, *A.* 140, 301). — Siedep.: 170—180°.

3. **Aus Dimethylallylcarbinol**  $(CH_3)_2C:C:CH \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$  (?). *B.* Bei dreitägigem Erhitzen von 1 Vol. Dimethylallylcarbinol  $C_{12}H_{20}O$  mit 2 Vol. Schwefelsäure (gleiche Theile  $H_2SO_4$  und  $H_2O$ ), im Rohr, auf 100° (NIKOLSKY, SAYTSEW, *J. pr.* [2] 27, 380). Der Röhreninhalt wird, nach dem Waschen mit Wasser und Soda, rectificirt, zuletzt über  $P_2O_5$ . — Flüssig. Siedep.: 196—198° (i. D.). Spec. Gew. = 0,8530 bei 0°; = 0,8385 bei 20°/0° (N., S.); = 0,8512 bei 0°; = 0,8449 bei 9,8°/0°; = 0,8349 bei 21,4°/0°; Molekularbrechungsvermögen = 92,4 (ALBITZKY, *J. pr.* [2] 30, 213). Verharzt beim Destilliren über Natrium (N., L.). Wird von concentrirtem Chromsäuregemisch, schon in der Kälte, oxydirt und liefert dabei Aceton, Essigsäure, Propionsäure und hauptsächlich eine syrupartige Säure,  $C_{10}H_{18}O_6$  (?) (ALBITZKY, NIKOLSKY, *J. pr.* [2] 34, 473), deren Salze amorph und leicht löslich sind. Verbindet sich heftig mit Brom, dabei ein unbeständiges Additionsprodukt bildend. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° entsteht ein terpeninartig riechendes Oel  $C_{12}H_{20} \cdot HCl$ .

**9. Quindekton  $C_{15}H_{26}$ .**

1. **Aus Benylenbromid**  $C_{15}H_{28}Br_2$  und alkoholischem Kali (BAUER, VERNON, *A.* 147, 255). — Siedep. 220°.

2. **Santon  $C_{15}H_{26}$ .** *B.* Entsteht, neben Jodsanton, beim Behandeln von Santonsäure mit HJ (CANNIZARO, AMATO, *B.* 7, 1104). — Flüssig. Siedep.: 235—245°; 110—112° bei 5 mm.

**Jodsanton  $C_{15}H_{25}J$ .** Flüssig. Siedep.: 143—145° bei 5 mm (CANNIZARO, AMATO). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck größtentheils in HJ und einen Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{24}$  (?).

Wird das leichte **Theeröl**, welches durch Destillation von Cannelkohle bei niedriger Temperatur (SCHORLEMMER, A. 125, 103) erhalten wird, mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt und dann destilliert, so gehen Karbüre  $C_nH_{2n+2}$  und Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe über. Zurück bleibt ein Theer, aus dem bei weiterem Erhitzen Karbüre  $C_nH_{2n-4}$  abdestillieren:  $C_{12}H_{20}$  (Siedep.:  $210^\circ$ );  $C_{14}H_{24}$  (Siedep.:  $240^\circ$ ) und  $C_{16}H_{28}$  (Siedep.:  $280^\circ$ ) (SCHORLEMMER, A. 139, 244). Diese Kohlenwasserstoffe sind wahrscheinlich durch Polymerisierung (bewirkt durch die Schwefelsäure) der Karbüre  $C_nH_{2n-2}$  entstanden. Sie verbinden sich, in der Kälte, mit zwei Atomen Brom. Von Chromsäuregemisch werden sie zu Essigsäure oxydiert. Konzentrierte Salpetersäure erzeugt Nitrokörper.

**10. Didekin**  $C_{20}H_{36}$ . V. In dem mit Vitriolöl behandelten Harzöle (RENARD, Bl. 51, 119). — Flüssig. Siedep.:  $330-335^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9362 bei  $12^\circ$ . Linksdrehend.

## E. Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-6}$ .

Von den ungesättigten achtwerthigen Kohlenwasserstoffen sind bisher nur Dipropargyl und Tropiliden bekannt. Die zahlreiche Reihe der isomeren aromatischen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-6}$  besitzt eine ganz andere Konstitution. Diese Körper verhalten sich in vielfacher Hinsicht wieder wie Grenzkohlenwasserstoffe. Zwischen beide Reihen tritt nun noch eine dritte Reihe isomerer Kohlenwasserstoffe, gebildet durch Kondensation der Terpene  $C_{10}H_{16}$  ( $C_{15}H_{24} = 1\frac{1}{2}C_{10}H_{16}$ ), durch Wasserstoffaddition an aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphthalinhexahydrid  $C_{20}H_{14}$ ), — und durch Wasseraustritt aus Campherarten. Die Konstitution der Kohlenwasserstoffe dieser dritten Reihe ist noch unerforscht.

**1. Diacetylen**  $C_4H_2 = CH:C_2:CH$  (BAEYER, B. 18, 2272).

### 2. Kohlenwasserstoffe $C_6H_6$ .

**1. Dipropargyl (1, 5-Hexadiin)**  $CH:C:CH_2:CH_2:C:CH$ . B. Man trägt pulverisiertes Diallyltetrabromid in (4 Mol.) auf  $110^\circ$  erhitztes alkoholisches Kali (7,5 Thle. KHO, 52 Thle. Alkohol von  $95^\circ$ ) ein (HENRY, B. 6, 956; GRINER, *thèse*). Das Destillat wird mit Wasser versetzt, das gefällte Öl fraktioniert und der bei  $83-88^\circ$  siedende Antheil auf  $-60^\circ$  abgekühlt. Hierbei scheidet sich Dipropargyl ab, das man bei  $-60^\circ$  absaugt (GRINER). — Schmilzt bei  $-6^\circ$ . Siedep.:  $86-87^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8191 bei  $0^\circ$ . Leicht löslich in Aether u. s. w. Verbindet sich äußerst heftig mit Brom zu einem Tetrabromid. Fällt ammoniakalische Silber- und Kupferchlorürlösung. Polymerisiert sich sehr leicht, namentlich beim Erhitzen. Scheidet, auch beim Stehen in der Kälte, ein polymeres Harz ab, das beim Erhitzen verpufft (HENRY, B. 14, 402; BERTHELOT, A. ch. [5] 23, 195). Beim Erhitzen, im Rohr, mit alkoholischem Kali entstehen Dimethyldiacetylen und ein Aether  $C_6H_6O.C_6H_7 = CH_2:C:CH.CH_2.C(OC_6H_5):CH_2$  (?) (Siedep.:  $75^\circ$ ) (FAWORSKY, J. pr. [2] 44, 233).

$Cu_2.C_6H_4 + 2H_2O$ . Amorpher, zeisiggelber Niederschlag. Verpufft im trockenen Zustande bei  $100^\circ$ . —  $Ag_2.C_6H_4 + 2AgNO_3$ . Niederschlag, erhalten durch Füllen mit alkoholischem  $AgNO_3$  (GRINER).

**Tetrabromid**  $C_6H_6Br_4$ . Zähflüssigkeit. Nicht unzersetzbar flüchtig. Spec. Gew. = 2,4640 bei  $9^\circ$  (HENRY, B. 6, 959). Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

**Oktochromid**  $C_6H_6Br_8$ . B. Aus dem Tetrabromid und Brom (HENRY, B. 7, 21). — Triklone Prismen oder Tafeln (aus  $CS_2$ ); Körner (aus Aether). Schmelzp.:  $140-141^\circ$ .

**Tetrajodid**  $C_6H_6J_4$ . B. Durch Vermischen von Dipropargyl mit einer Lösung von Jod in KJ (HENRY, B. 14, 399). — Quadratische Prismen (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.:  $113^\circ$ . Wenig löslich in Alkohol und Aether, leichter in  $CS_2$ . Wird von alkoholischem Kali total zersetzt. Verbindet sich nicht mit Brom.

**2. 1, 4-Hexadiin, Allylenylallylen**  $CH_3:C:C:CH_2:C:CH$ . B. Beim Eintragen von Allylpropenyltetrabromid in (4 Mol.) auf  $110^\circ$  erhitztes konz. alkoholisches Kali (GRINER, *thèse*, p. 48). — Bleibt bei  $-60^\circ$  flüssig. Siedep.:  $78-83^\circ$ . Spec. Gew. = 0,825 bei  $0^\circ$ . Polymerisiert sich leicht. Liefert mit alkoholischem  $Ag_2NO_3$  einen Niederschlag  $Ag.C_6H_6 + AgNO_3$ .

**3. 2, 4-Hexadiin, Dimethyldiacetylen**  $CH_3:C:C:C:CH_2$ . B. Man übergießt 16 g Allylenkupfer (im Vakuum getrocknet) mit 200 g  $H_2O$ , gießt die Lösung von 90 g rothem Blutlaugensalz hinzu und destilliert im Dampfströme (GRINER, *thèse*, p. 52). Beim Erhitzen von Dipropargyl mit alkoholischem Kali (FAWORSKY, J. pr. [2] 44, 230). —



Sublimirt sehr leicht in Prismen. Schmelz.:  $64^{\circ}$ ; Siedep.:  $129-130^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig. Liefert mit alkoholischer Sublimatlösung ein Keton  $C_6H_8O$  und Acetylpropionylmethan. Nimmt direkt 4 Atome Brom auf. Beim Erhitzen mit alkalischem Kali auf  $130^{\circ}$  entsteht ein Aether  $C_8H_{12}O = C_6H_7O.C_2H_5$  (Flüssig. Siedep.:  $169-170^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,8956 bei  $0^{\circ}$ ).

**3. Propiliden**  $C_7H_8 = CH_2:C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH \\ \diagdown CH \cdot CH \end{smallmatrix} CH$ . *B.* Bei der Destillation von Dimethyltropiniodid  $C_9H_{17}NO.CH_3J$  mit Kali; entsteht auch, in kleiner Menge, bei der Destillation von Dimethyltropin und von Tropin mit Natronkalk (LADENBURG, *A.* 217, 133).  $C_9H_{17}NO.CH_3J + HKO = C_7H_8 + N(CH_3)_3 + KJ + 2H_2O$ . Beim Kochen von  $\alpha$ -Methyltropidin-methylammoniumoxyhydrat mit Wasser (MERLING, *B.* 24, 3121). — Flüssig. Siedep.:  $114^{\circ}$ . Spec. Gew. = 0,9129 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ . Brom erzeugt ein öliges Dibromid, das bei  $100^{\circ}$  in HBr und Benzylbromid zerfällt. Chromsäuregemisch erzeugt Benzoësäure und Benzaldehyd.

## II. Haloidderivate der Kohlenwasserstoffe.

### A. Fluorderivate.

#### I. Fluorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ .

Man erhält die Fluoride durch Erhitzen der entsprechenden Chloride mit AgFl (CHABRIÉ, *Bl.* [3] 7, 22).

##### I. Derivate des Methans.

**Methylfluorid**  $CH_3Fl$ . *B.* Beim Erwärmen von  $CH_3.K.SO_4$  mit KFl (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 59). Beim Erhitzen von  $N(CH_3)_4Fl$  (COLLIE, *Soc.* 55, 110). Aus AgFl und  $CH_3J$  (MOISSAN, MESLANS, *J.* 1888, 931). Man leitet das Gas über Bimsstein, der mit Vitriolöl getränkt ist. — Gas. Tension des flüssigen Methylfluorids: 11365 mm bei  $-5^{\circ}$ ; 14696 mm bei  $0^{\circ}$ ; 20091 mm bei  $10^{\circ}$ ; 46010 mm bei  $45^{\circ}$ ; kritischer Zustand:  $44,9^{\circ}$  und 47123 mm (C.). Greift das Glas nicht an. 100 Vol. Wasser lösen bei  $15^{\circ}$  166 Vol.  $CH_3Fl$ . Chlorgas erzeugt an der Sonne gasförmiges Fluorchlormethan  $CH_2ClFl$ , das von Wasser langsam zerlegt wird unter Bildung von HCl und HFl (C.).

**Methylenfluorid**  $CH_2Fl_2$ . *B.* Aus  $CH_2Cl_2$  und AgFl bei  $180^{\circ}$  (MOISSAN, *B.* 23 [2] 461; CHABRIÉ, *Bl.* [3], 7, 24). — Gas. Liefert mit alkoholischem Kali, KFl und Form-aldehyd.

**Fluoroform**  $CHF_3$ . *B.* Aus  $CHJ_3$  und AgFl (und  $CHCl_3$ ) (MESLANS, *B.* 23 [2] 377; CHABRIÉ, *Bl.* [3] 7, 24). — Gas. Wird bei  $20^{\circ}$  und 40 Atm. Druck flüssig.

**Fluorkohlenstoff**  $CF_4$ . *B.* Durch Ueberleiten von Fluor über Rufs; aus  $CCl_4$  und AgFl bei  $300^{\circ}$ ; aus Fluor und  $CH_4$  (oder  $CHCl_3$  oder  $CH_4$ ) (MOISSAN, *B.* 23 [2] 272, 426; CHABRIÉ, *Bl.* [3] 7, 23). — Gas, wird bei  $-15^{\circ}$  oder bei  $+10^{\circ}$  und 5 Atm. Druck flüssig. Wenig löslich in Wasser. Wird von heißem Glase zersetzt (in  $CO_2$  und  $SiFl_4$ ).

##### 2. Derivate des Aethans.

**Aethylfluorid**  $C_2H_5Fl$ . *B.* Beim Erwärmen von  $C_2H_5.K.SO_4$  mit KFl.HFl (FREMY, *A.* 92, 247). Aus AgFl und  $C_2H_5J$  (MOISSAN, *A. ch.* [6] 19, 272). — Gas; wird bei  $-32^{\circ}$  flüssig. Spec. Gew. = 1,7. Brennt mit blauer Flamme. 100 ccm Wasser absorbiren bei  $14^{\circ}$  198 ccm; 100 ccm Aethyljodid absorbiren 1480 ccm. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol.

**Aethylenfluorid**  $C_2H_4Fl_2 = CH_2Fl.CH_2Fl$ . *B.* Aus  $C_2H_4.Br_2$  und AgFl (CHABRIÉ, *B.* 24 [2] 40). — Gas. Giebt, mit Kalkwasser, Glykol.

**3. Fluorpropan**  $C_3H_7Fl$ . 1. **Propylfluorid**  $CH_3.CH_2.CH_2Fl$ . Gas. Wird bei  $+2$  flüssig (MESLANS, *B.* 22 [2] 268). Brennt mit leuchtender Flamme (SEUBERT, *B.* 18, 2647).

2. **Isopropylfluorid**  $(CH_3)_2.CH_2Fl$ . Wird bei  $-5^{\circ}$  flüssig (MESLANS, *B.* 22 [2] 268).

**4. Isobutylfluorid**  $C_4H_9J$ . *B.* Aus Isobutyljodid und  $AgFl$  (MOISSAN, MESLANS, *J.* 1888, 931; vgl. YOUNG, *Soc.* 39, 489). — Gas (SEUBERT, *B.* 18, 2648). Wird bei  $+16^\circ$  flüssig (M., M.).

**5. Isoamylfluorid**  $C_5H_{11}Fl$ . *B.* Bei längerem Einleiten von  $HFl$  in kalt gehaltenes Amylen (S. YOUNG, *Soc.* 39, 490). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedet zwischen  $72-92^\circ$ . Dasselbe (?) Isoamylfluorid entsteht beim Erhitzen von Fluorsilber mit Isoamyljodid.

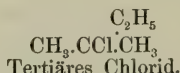
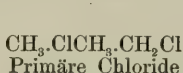
## 2. Derivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ .

**1. Allylfluorid**  $C_3H_5Fl = CH_2:CH.CH_2Fl$ . *B.* Aus Allyljodid und  $AgFl$  (MESLANS, *B.* 24 [2], 40). — Lauchartig riechendes Gas. Wird bei  $+1^\circ$  flüssig. Bei  $15^\circ$  lösen 100 Vol. Wasser 2,5 Vol., 100 Vol. Alkohol — 60 Vol., 100 Vol. Aether — 100 Vol. Beim Erhitzen mit Natrium entsteht  $CH_4$ .

## B. Chlorderivate.

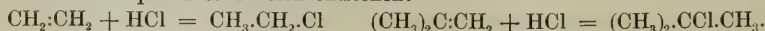
### 1. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n+2}$ .

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  sind identisch mit den Salzsäureestern der Alkohole  $C_nH_{2n+2}Ox$ . Man erhält sie nicht blos durch Einführen von Chlor in die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ , sondern auch durch Austausch des Hydroxyls in den Alkoholen gegen Chlor. Je nachdem das Chlor mit einem zweifach (oder dreifach im  $CH_3Cl$ ), einfach oder gar nicht hydrogenisirten Kohlenstoffatom verbunden ist, bezeichnet man die Chloride als primäre, sekundäre oder tertiäre.



Man erhält die Chlorderivate durch direktes Einleiten von Chlor in den Kohlenwasserstoff. Die Wirkung des Chlors wird bedeutend verstärkt, wenn man im Sonnenlichte operiert oder in Gegenwart von etwas Jod oder  $SbCl_5$ . In normalen Kohlenwasserstoffen verdrängt das Chlor zunächst ein Atom Wasserstoff am letzten Kohlenstoffatom und gleichzeitig auch am vorletzten. Aus Normalpentan  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$  entstehen  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Cl$  und  $CH_3.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$ . In sekundären Kohlenwasserstoffen scheint das Chlor zunächst auf das einfachhydrogenisirte Kohlenstoffatom zu wirken. Sekundäres Butan  $(CH_3)_2CH$  liefert  $(CH_3)_2CCl$ .

Die Monochlorderivate  $C_nH_{2n+1}Cl$  gewinnt man bequemer aus Alkoholen, als aus den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$ . Im letzteren Falle bilden sich nämlich nicht nur isomere Chloride, sondern es ist auch nicht zu vermeiden, dass die Chlorirung weiter geht, und man daher das Monochlorid erst durch mühsames Fraktionniren rein gewinnt. Viel leichter erfolgt die Bildung der Chloride  $C_nH_{2n+1}Cl$  durch Behandeln der Alkohole  $C_nH_{2n+1}OH$  mit  $PCl_3$ ,  $PCl_5$  oder  $POCl_3$ . Aus einem primären Alkohol  $R.CH_2OH$  entsteht also ein primäres Chlorid  $R.CH_2Cl$  u. s. w. Viel schwerer erfolgt die Chloridbildung durch Behandeln der Alkohole mit Salzsäure. In Gegenwart von Chlorzink erfolgt die Vereinigung des Alkohols mit der Salzsäure jedoch leichter und schneller. Die Chloride  $C_nH_{2n+1}Cl$  lassen sich auch durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  mit Salzsäure darstellen. Da hierbei das Chlor der Salzsäure an das wasserstoffärmste Kohlenstoffatom geht, so resultiren hierbei sekundäre oder tertiäre Chloride. Nur mit Aethylen kann ein primäres Chlorid entstehen:



Die Methoden zur Darstellung von Chloriden (Salzsäureestern)  $C_nH_{2n+1}Cl$  aus Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$  sind von GROVES (*A.* 174, 372) geprüft worden. Er empfiehlt, 1 Thl. geschmolzenes Chlorzink mit  $1\frac{1}{2}-2$  Thln. Alkohol zu übergießen und in das kochende Gemisch, welches sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, trockenes Salzsäuregas einzuleiten. Ebenso verfährt KRÜGER (*J. pr.* [2] 14, 195). Bei den höheren primären Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$  entstehen hierbei aber zugleich sekundäre Chloride (SCHORLEMMER, *B.* 7, 1792), indem  $ZnCl_2$  aus den Alkoholen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  abspaltet, welche sich mit  $HCl$  zu sekundären Chloriden verbinden.

Die Chloride  $C_nH_{2n+1}Cl$  zeigen das allgemeine Verhalten der Ester überhaupt (siehe zusammengesetzte Aether), nur werden sie von fixen Alkalien nicht so leicht verseift, d. h. in Säure und Alkohol gespalten, wie die Ester der sauerstoffhaltigen Säuren. Mit Ammoniak liefern sie Alkoholbasen  $C_nH_{2n+1}.NH_2$ .

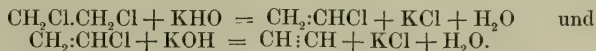
Die alkoholische Lösung der Chloride  $C_nH_{2n+1}Cl$  wird durch Silbernitrat nicht gefällt. Beim anhaltenden Kochen mit Blei- oder Kaliumacetat gehen die Chloride doppelte Umsetzungen ein. Chlor liefert Substitutionsprodukte. Mit viel Wasser (10–15 Thle.) im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gehen die Chloride in Alkohole über.  $C_4H_9Cl + H_2O = HCl + C_4H_9.OH$  (NIEDERIST, A. 186, 388). Die Chloride (Bromide, Jodide) zerfallen, beim Glühen mit Alkalien (Natronkalk) und ebenso beim Erhitzen mit  $PbO$  auf 220 bis 225°, in  $HCl$  ( $HBr$ ,  $HJ$ ) und Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ . Eine solche Spaltung erfolgt besonders leicht bei sekundären und tertiären Chloriden. Die primären Chloride  $C_nH_{2n+1}Cl$  tauschen, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, das Chlor gegen Aethoxyl aus.



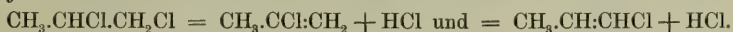
Um einem solchen Chloride  $HCl$  zu entziehen, muss man es mit Kalk glühen.

Die Dichlororderivate  $C_nH_{2n}Cl_2$  entstehen: 1. Durch Einleiten von Chlor in die Chloride  $C_nH_{2n+1}Cl$  oder rascher durch Erwärmen mit  $SbCl_5$ . Doch entstehen dann isomere Verbindungen I.  $CH_3.CH_2Cl + Cl_2 = CH_3.CHCl_2 + HCl$ . — II.  $CH_3.CH_2Cl + SbCl_5 = CH_3Cl.CH_2Cl + SbCl_3 + HCl$ . — 2. Durch direktes Zusammenbringen der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  mit Chlor. Es gelingt aber nur mit Kohlenwasserstoffen  $C_6H_{12}$  von der Formel  $CHR:CH_2$  oder  $CHR:CHR$  Chloradditionsprodukte darzustellen. Die Chloride der anderen Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  sind dermaßen unbeständig, dass sie, im Momente des Entstehens, sofort mehr oder weniger vollständig zerfallen.  $C_nH_{2n}Cl_2 = C_nH_{2n-1}Cl + HCl$ . — 3. Durch Vereinigen der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  mit Salzsäure. Hierbei lagern sich beide Chloratome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom.  $CH:CH + 2HCl = CH_2.CHCl + HCl = CH_2.CHCl_2$ . — 4. Durch Behandeln der Alkohole (Glykole)  $C_nH_{2n}(OH)_2$  mit  $PCl_5$ . — 5. Durch Behandeln der Aldehyde  $C_nH_{2n+1}.CHO$  oder Ketone  $(C_nH_{2n+1})_2.CO$  mit  $PCl_5$ . In diesem Fall sind natürlich beide Chloratome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden.  $CH_3.CHO + PCl_5 = CH_3.CHCl_2 + POCl_3$ . —  $CH_3.CO.CH_3 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.CH_3 + POCl_3$ .

Die Chloride  $C_nH_{2n}Cl_2$  siedhen höher als die Chloride  $C_nH_{2n+1}Cl$ . Von den isomeren Chloriden  $C_nH_{2n}Cl_2$  hat dasjenige den höchsten Siedepunkt, in welchem die Chloratome am meisten auseinander liegen, und dasjenige den niedrigsten Siedepunkt, in welchem die Chloratome am nächsten zusammen liegen, also an ein Kohlenstoffatom gebunden sind (S. 32). Die Chloride  $C_nH_{2n}Cl_2$  sind viel reaktionsfähiger als die Chloride  $C_nH_{2n+1}Cl$ . Beim Behandeln mit alkoholischem Kali verlieren sie ein Atom Chlor nach dem anderen, in der Form von  $HCl$ .



Das Chlor tritt hierbei mit dem Wasserstoff des zunächst gelagerten Kohlenstoffatoms aus, und zwar entzieht es den Wasserstoff dem wasserstoffärmsten Kohlenstoffatom (S. 95). Hierbei können aber isomere Derivate entstehen. Aus dem Propylenchlorid  $C_3H_6Cl_2$  erhält man, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, zwei isomere Chlorpropylene  $C_3H_5Cl$ , je nachdem zunächst das äufsere oder das innere Chloratom austritt.



Der Austausch von Chlor gegen Hydroxyl gelingt bei den Chloriden  $C_nH_{2n}Cl_2$ , in welchen natürlich beide Chloratome nicht an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein dürfen, nur sehr schwer. Dafür gelingt die Auswechselung von Chlor gegen Schwefel sehr leicht. Beim Kochen von Aethylenchlorid mit der alkoholischen Lösung von  $K_2S$  oder  $KHS$  entstehen Dithioglykol, resp. Aethylensulfid. I.  $CH_2Cl.CH_2Cl + K_2S = (CH_2)_2S + 2KCl$ . — II.  $CH_2Cl.CH_2Cl + 2KHS = HS.CH_2.CH_2.SH + 2KCl$ . Mit  $NH_3$  liefern eben diese Chloride zweisäurige Alkoholbasen.

Die Trichloride  $C_nH_{2n-1}Cl_3$  gewinnt man durch Einleiten von Chlor in die Chloride  $C_nH_{2n+1}Cl$  oder  $C_nH_{2n}Cl_2$  und durch Vereinigen der gechlorten Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-1}Cl$  mit Chlor. Das Chlorid  $C_3H_5Cl_3$  kann durch Behandeln von Glycerin  $C_3H_5(OH)_3$  mit  $PCl_5$  gebildet werden.

Durch alkoholisches Kali wird den Chloriden  $C_nH_{2n-1}Cl_3$  u. s. w. Salzsäure entzogen, ganz wie bei den Chloriden  $C_nH_{2n}Cl_2$ .  $CHCl_2.CH_2Cl - HCl = CCl_2:CH_2$ . Chloroform liefert mit alkoholischem Kali dreibasischen Ameisenäther.  $CHCl_3 + 3KOH + 3C_2H_5.OH = CH(OC_2H_5)_3 + 3KCl + 3H_2O$ . So oft ein Haloidderivat Haloidwasserstoff



verliert, wird Wasserstoff von demjenigen Kohlenstoffatom genommen, welches sich neben dem mit Chlor verbundenen Kohlenstoffatom befindet. Findet sich kein hydrogenerisirtes Kohlenstoffatom vor, (wie bei  $\text{CHCl}_3$ ), so wird durch Kali kein Haloïdwasserstoff entzogen, sondern es tritt Austausch des Haloïds gegen Aethoxyl  $\text{OC}_2\text{H}_5$  ein.

Bei der erschöpfenden Chlorirung von Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  mit  $\text{SbCl}_5$ , in Gegenwart von Jod, bei 300–450° entstehen als Endprodukte  $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ ; intermediär bilden sich  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  und Perchlormesol  $\text{C}_2\text{Cl}_8$  (HARTMANN, *B.* 24, 1023).

In allen Chlorderivaten der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  kann das Chlor wieder durch Wasserstoff ersetzt werden. Diese Reaktion gelingt zuweilen durch Behandeln der Chloride mit Natriumamalgam, in Gegenwart von wässerigem Alkohol oder durch Behandeln derselben mit Zinkstaub und Essigsäure (oder  $\text{HCl}$ ). Am sichersten vollführt man sie aber durch Erhitzen der Chloride mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure im Rohr.

## I. Derivate des Methans $\text{CH}_4$ .

**Methylchlorid (Chlormethan)**  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . *B.* Aus Holzgeist,  $\text{NaCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 17). Aus Sumpfgas und Chlor (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 52, 97). — *D.* 1 Thl. geschmolzenes Chlorzink wird in 2 Thln. Holzgeist gelöst und in die kochende Flüssigkeit Salzsäuregas eingeleitet (GROVES, *A.* 174, 378). — Man erhitzt salzsaures Trimethylamin auf 326° (VINCENT, *J.* 1878, 1135).

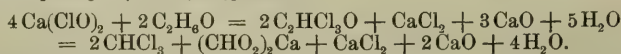
Farbloses, ätherisch riechendes Gas. Siedet bei  $-23,73^\circ$  (REGNAULT);  $-21^\circ$  (BERTHELOT). Spec. Gew. = 0,99145 bei  $-23,7^\circ$ ; = 0,95231 bei  $0^\circ$ ; = 0,91969 bei  $17,9^\circ$ ; = 0,87886 bei  $39^\circ$  (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 31, 11). Verbrennungswärme (für 1 Mol. bei  $18^\circ$ ) = 164,770 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 89). Verdampfungswärme = 96,9 Cal. (CHAPPUIS, *A. ch.* [6] 15, 517). 1 Vol. Wasser löst 4 Vol.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ; 1 Vol. absoluter Alkohol löst 35 Vol.  $\text{CHCl}_3$ ; 1 Vol. Eisessig löst 40 Vol.  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (BERTHELOT). Giebt mit Chlor, im Sonnenlichte,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ . Die Chlorirung erfolgt am leichtesten, wenn man das Gemenge von Chlor und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  über Thierkohle leitet, die auf 250–350° erhitzt ist. Wendet man hierbei Brom an, so entstehen  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CBr}_4$  (DAMOISEAU, *J.* 1881, 376). —  $\text{CH}_3\text{Cl} + 9\text{H}_2\text{O}$  Krystalle (FORCRAND, VILLARD, *Bl.* 51, 39).

**Methylenchlorid (Dichlormethan)**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . *B.* Aus  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{Cl}$  (REGNAULT, *A.* 33, 328). Aus  $\text{CH}_2\text{J}_2$  und  $\text{Cl}$  (BUTLEROW, *A.* 111, 251). Aus Chloroform, Zinkpulver und alkoholischem Ammoniak (PERKIN, *Z.* 1868, 714). — *D.* Man leitet Chlor zu, unter Wasser befindlichem, Methylenjodid (BUTLEROW, *Z.* 1869, 276). Man lässt allmählich Salzsäure auf ein Gemisch von Zink, 1 Vol.  $\text{CHCl}_3$  und 2–3 Vol. Alkohol fließen (GREENE, *J.* 1879, 490).

Flüssig. Siedep.:  $41,6^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,37777 bei  $0^\circ/4^\circ$  (THORPE, *Soc.* 37, 195). Verbrennungswärme (für 1 Mol. bei konstantem Druck) = 106,8 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *Bl.* 36, 68). Wird von wasserfreiem Natriumacetat bei  $260^\circ$  nicht angegriffen; in Gegenwart von Alkohol entstehen bei  $170^\circ$   $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  und Essigäther (ARNHOLD, *A.* 240, 204). Mit  $\text{ClJ}$  oder  $\text{Cl}_2\text{J}$  entstehen bei 100–220°  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  (HÖLAND, *A.* 240, 231). Beim Erhitzen mit  $\text{BrJ}$  auf 110–180° entstehen:  $\text{CHJ}_3$ ,  $\text{CHClJ}_2$  und  $\text{CCl}_2\text{J}_2$ ; mit  $\text{Br}_2\text{J}$  entstehen bei 110–210°:  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CBr}_4$  und  $\text{C}_2\text{Br}_4$  (H.). Beim Erhitzen mit Jod auf  $200^\circ$  wird  $\text{CH}_2\text{J}_2$  gebildet. Mit  $\text{KJ}$  und Alkohol erhält man bei 180–200°:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{KCl}$ , Aether,  $\text{CH}_2\text{J}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (H.). Mit Natriumglycerinat  $(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_5\text{ONa}$  entsteht  $\text{CH}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O})_2$ . Zerfällt bei längerem Erhitzen mit Wasser auf  $180^\circ$ , in  $\text{CO}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CHCl}_3$  und Ameisensäure (ANDRÉ, *J.* 1886, 627).  $2\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{Cl}$ .

Verbindung  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{S} + 23\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Wie bei der analogen Chloroformverbindung (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 17). — Krystalle.

**Chloroform (Trichlormethan)**  $\text{CHCl}_3$ . *B.* Bei der Wirkung von Chlorkalk auf Weingeist (SOUBEIRAN, *A. ch.* [2] 48, 131) oder Aceton (LIEBIG, *A.* 1, 199), aber nicht auf Holzgeist (BELOHOUBEK, *A.* 165, 349). Beim Behandeln von Chloral mit Alkalien (LIEBIG, *A.* 1, 199).  $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{KHO} = \text{CHCl}_3 + \text{CHO}_2\text{K}$ . Beim Kochen von Trichloressigsäure mit Ammoniak (DUMAS, *A.* 32, 113).  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H} = \text{CHCl}_3 + \text{CO}_2$ . Bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Weingeist wird wahrscheinlich zunächst Aldehyd gebildet und dieser dann chlorirt. I.  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{Ca}(\text{ClO})_2 = 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; II.  $2\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 3\text{Ca}(\text{ClO})_2 = 2\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$  oder:



*D.* 430 g Chlorkalk (23,4 procentiger) werden mit  $1\frac{1}{2}$  l Wasser angerührt, 100 g Aetzkalk und 100 ccm Alkohol (von 88,5 %) zugegeben und destillirt (BELOHOUBEK). Zum Destillat fügt man Kalkmilch und Chlorcalcium, hebt das  $\text{CHCl}_3$  ab, schüttelt es

wiederholt mit konzentrierter Schwefelsäure und rektifizirt. Die in Fabriken erhaltene Ausbeute an  $\text{CHCl}_3$  entspricht der Gleichung:  $4\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 16\text{CaOCl}_2 = 2\text{CHCl}_3 + 13\text{CaCl}_2 + 3\text{Ca}(\text{CHO}_2)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (d. h. 1 Thl.  $\text{CHCl}_3$  aus 1 Thl.  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 24, 114). Die bei der Chloroformdarstellung zuweilen beobachtete Gasentwicklung rührt von reinem Sauerstoff her, veranlasst durch eine Selbstzersetzung des Chlorkalks (BÉCHAMP, *A. ch.* [5] 22, 347). Nach CURTMAN (Privatmitth.) ist der Zusatz von Kalk bei der Darstellung von Chloroform schädlich, weil er die Ausbeute an  $\text{CHCl}_3$  vermindert. — Aus Chloral: 100 Thle. wasserfreies Chloral werden mit 300 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,1) allmählich versetzt und digerirt. — Aus Aceton: Man verreibt 275 g Chlorkalk (mit 33,3% wirksamem Chlor) mit 800 ccm Wasser und giebt allmählich ein Gemisch aus 22 g Aceton und 70 ccm Wasser hinzu (ORNDORFF, JESSEL, *Ann.* 10, 365). Ausbeute: 36–38 g  $\text{CHCl}_3$ , nahezu entsprechend der Gleichung:  $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 6\text{CaOCl}_2 = 2\text{CHCl}_3 + 3\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

**Prüfung.** Dem aus Weingeist bereiteten Chloroform haften oft fremde Beimengungen an, welche durch fraktionirte Destillation kaum zu entfernen sind. Das aus Chloral bereitete Chloroform ist absolut rein. Chloroform zeige einen reinen süßlichen Geruch und bräune sich nicht beim Schütteln mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Reaktionen auf Chloroform.** Beim Eingießen von  $\text{CHCl}_3$  in ein Gemenge von Anilin und alkoholischem Kali und Erwärmen tritt der heftige Geruch des Isophenylcyanids auf. — Kocht man 0,1 g  $\text{CHCl}_3$  mit 0,3 g Resorcin, 3 ccm Wasser und 3 Tropfen Natronlauge (von 10%), so wird die Flüssigkeit gelbroth und fluoreszirt gelbgrün (SCHWARZ, *Fr.* 27, 668).

**Quantitative Bestimmung.** Man erwärmt Chloroform mit FEHLING'scher Lösung (BAUDRIMONT, *Z.* 1869, 728).  $\text{CHCl}_3 + 2\text{CuO} + 5\text{KHO} = \text{Cu}_2\text{O} + 3\text{KCl} + \text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . — Man erhitzt das Chloroform, im zugeschmolzenen Rohre, auf 100°, mit konc. Kalilauge und Alkohol, und bestimmt die Menge des gebildeten KCl durch Titration, wobei ein konstanter Verlust (= 0,9% Chlor) eintritt (SAINT-MARTIN, *Fr.* 30, 497).

Aetherisch riechende, süßlich schmeckende Flüssigkeit, in Wasser kaum löslich. Schmelzp.: –70° (BERTHELOT, *Bl.* 29, 3). Siedep.: 61,2° (kor.); spec. Gew. = 1,52637 bei 0°/4° (THORPE, *Soc.* 37, 196). Ausdehnungskoeffizient: THORPE. Siedep.: 60,9° bei 754,3 mm; spec. Gew. bei 11,8°/4° = 1,5039; bei 60,9°/4° = 1,4081 (R. SCHIFF, *A.* 220, 95). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt  $a^2 = 3,150$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 72). Ausdehnung unter Druck: GRIMALDI, *G.* 17, 19. Molekularbrechungsvermögen = 39,59 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 107,030 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 108). Löst Fette, Harze, Kautschuk, Alkaloide, Jod (mit Purpurfarbe). Fällt nicht Silberlösung. Bewirkt Anästhesie (SIMPSON, *A.* 65, 121).

Beim Durchleiten von  $\text{CHCl}_3$  durch ein dunkelroth glühendes, mit Asbest gefülltes Rohr, entstehen  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  und wenig  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  (RAMSAY, YOUNG, *J.* 1886, 628). Wird durch Reduktionsmittel (Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in Methylenchlorid übergeführt, durch Alkohol und Zinkstaub in Methan, durch Chromsäure in  $\text{COCl}_2$ . Kaliumamalgam bildet Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Alkoholische Kalilösung spaltet das Chloroform in Ameisensäure und Salzsäure. Daneben entweicht etwas CO (GEUTHER, *A.* 123, 121). Durch  $\text{CHCl}_3$  kann CO an Phenole angelagert werden (siehe S. 56). Mit Natriumalkoholat entsteht  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Beim Kochen mit Kalilauge und Mercaptan entstehen  $\text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{CH}(\text{SC}_2\text{H}_5)_3$ . Chloroform und Ammoniak setzen sich bei Rothgluth um in Blausäure und Salzsäure. Bei 6stündigem Erhitzen mit wässrigem  $\text{NH}_3$  auf 200–225° entstehen Ameisensäure, HCl und CO (ANDRÉ, *J.* 1886, 627).  $3\text{CHCl}_3 + 7\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{CHO}_2 + \text{CO} + 6\text{NH}_4\text{Cl}$ . Bei längerem Erhitzen mit Wasser auf 225° erfolgt ebenfalls Spaltung in Ameisensäure, CO und HCl (ANDRÉ). Schwefelsäureanhydrid und Chloroform geben: CO,  $\text{SO}_3\text{HCl}$  und  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  (ARMSTRONG, *Z.* 1870, 247). — Bei Gegenwart von etwas Alkohol zersetzt Natrium das Chloroform unter Bildung von rothbrauner, amorpher Chloräthylmethylsäure  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_2$  (HARDY, *A. ch.* [3] 65, 340).

**Hydrat  $\text{CHCl}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ .** B. Durch Mischen von Chloroform und Wasser bei 0° (CHANCEL, PARMENTIER, *Fr.* 25, 118). — Hexagonale Krystalle. Schmilzt bei +1,6°, dabei in die Komponenten zerfallend.

**Verbindung  $\text{CHCl}_3 + 2\text{H}_2\text{S} + 23\text{H}_2\text{O}$ .** D. Man leitet bei 0°  $\text{H}_2\text{S}$  in ein Gemenge von  $\text{CHCl}_3$  und Wasser (LOIR, *J.* 1852, 560; FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 12). — Reguläre Krystalle. Spec. Gew. = 1,05. Riecht unangenehm. Unlöslich in kaltem Wasser oder  $\text{CHCl}_3$ . Leicht zersetzbar.

**Chlorkohlenstoff (Perchlormethan)  $\text{CCl}_4$ .** B. Bei der Einwirkung von Chlor auf Chloroform (REGNAULT, *A.* 33, 332), Sumpfgas (DUMAS, *A.* 33, 187) oder auf Schwefelkohlenstoff (KOLBE, *A.* 45, 41; 54, 146). Durch Erhitzen von  $\text{CHCl}_3$  mit ClJ auf 165° (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 537). Beim allmählichen Versetzen von 1 Thl.  $\text{AlCl}_3$  mit 50 Thln.



Perchlormethylformiat (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 308).  $\text{CClO}_2\text{CCl}_3 = \text{CCl}_4 + \text{CO}_2$ . — *D.* Man versetzt Schwefelkohlenstoff mit Antimonchlorid und leitet in die siedende Mischung trockenes Chlor. Das unter  $100^\circ$  Siedende wird mit Atzalkalklösung gekocht (HOFMANN, A. 115, 264).

Flüssig. Erstarrt bei  $-19,5^\circ$  bei 210 Atmosph.; bei  $0^\circ$  bei 620 Atm.; bei  $19,5^\circ$  bei 1160 Atm. (AMAGAT, *J.* 1887, 150). Siedet bei  $76,74^\circ$  (kor.) (THORPE, *Soc.* 37, 199). Spec. Gew. = 1,63195 bei  $0^\circ/4^\circ$  (THORPE). Ausdehnungskoeffizient: THORPE. Siedep.: 75,6 bis  $75,7^\circ$  bei 753,7 mm; spec. Gew. = 1,6084 bei  $9,5/4^\circ$ ; 1,4802 bei  $75,6/4^\circ$  (R. SCHIFF, A. 220, 95). Kritische Temperatur:  $285,3^\circ$  (PAWLEWSKY, B. 16, 2633). Verbrennungswärme (als Dampf bei  $18^\circ$ ) = 75,930 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 2, 339). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 2,756$  (R. SCHIFF, A. 223, 72). Bewirkt Anästhesie (J. H. SIMPSON, A. 65, 122). Geht in weingeistiger Lösung, mit Natriumamalgam behandelt, in Chloroform u. s. w. über. Mit alkoholischem Kali im Rohr erhitzt, entsteht Kohlensäure. Ebenso beim Erhitzen mit viel Wasser auf  $250^\circ$ ; mit wenig Wasser entsteht zunächst  $\text{CO}_2\text{Cl}_2$  (GOLDSCHMIDT, B. 14, 928). Liefert, beim Erhitzen mit molekularem Silber auf  $200^\circ$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (GOLDSCHMIDT). Durch  $\text{CCl}_4$  kann  $\text{CO}_2$  an Phenole angelagert werden (s. S. 56). Schwefelsäureanhydrid wirkt leicht ein nach der Gleichung:  $\text{CCl}_4 + 2\text{SO}_3 = \text{CO}_2\text{Cl}_2 + \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  (SCHÜTZENBERGER, Z. 1869, 631). Phosphorsäureanhydrid wirkt bei  $200^\circ$  ein: 1.  $2\text{CCl}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{CO}_2\text{Cl}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{POCl}_3$  und 2.  $3\text{CCl}_4 + 2\text{P}_2\text{O}_5 = 3\text{CO}_2 + 4\text{POCl}_3$  (GUSTAVSON, Z. 1871, 615). Chlorkohlenstoff, durch ein glühendes Rohr geleitet, setzt sich um: 1.  $2\text{CCl}_4 = \text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Cl}_2$  und 2.  $2\text{CCl}_4 = \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{Cl}_2$ . Auch durch Erhitzen von Chlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  mit Kupferpulver auf  $120^\circ$  entsteht  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . Mit alkoholischem Kali und Anilin giebt Chlorkohlenstoff Isophenylecyanid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$  (s. Chloroform). Beim Glühen von Metalloxyden ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) im Strome von  $\text{CCl}_4$  entstehen Metallchloride ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) (LOTH. MEYER, B. 20, 682). Beim Erhitzen mit Schwefel auf  $220^\circ$  entstehen  $\text{CS}_2$  und  $\text{CIS}$  (KLASON, B. 20, 2383).

Verbindung  $\text{CCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{S} + 23\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Wie bei der analogen Chloroformverbindung (FORCRAND, A. *ch.* [5] 28, 19). — Öktaëdrische Krystalle. Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. Ziemlich beständig.

Verbindung  $\text{CCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{Se} + 23\text{H}_2\text{O}$  (F.).

## 2. Derivate des Aethans $\text{C}_2\text{H}_6$ .

Chlorderivate des Aethans entstehen beim Behandeln der Chlorderivate des Chloraemeisensäureäthylesters mit  $\text{AlCl}_3$ .  $\text{CClO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 = \text{CO}_2 + \text{CH}_2\text{ClCH}_3$ .

**Aethylchlorid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Durch Einwirkung von Chlorschwefel oder Metallchloriden ( $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) auf Alkohol (ROUELLE [1759]). Aus Alkohol und  $\text{HCl}$  (BASSE [1801]). Aus Aethan (Dimethyl) und Chlor (DARLING, A. 150, 216). — *D.* Man sättigt die kalt gehaltene Lösung von 1 Thl. geschmolzenem  $\text{ZnCl}_2$  in 2 Thln. Alkohol (95 %) mit  $\text{HCl}$ -Gas und erwärmt schließl. Das  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  wird durch Wasser und konzentrierte Schwefelsäure gewaschen (GROVES, A. 174, 372; KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 195). Man erwärmt ein mit  $\text{HCl}$ -Gas gesättigtes Gemisch von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser (GEUTHER, Z. 1871, 147).

Bei  $12,5^\circ$  (REGNAULT, J. 1863, 67) siedende Flüssigkeit, in Wasser sehr wenig löslich. Spec. Gew. = 0,9214 bei  $0^\circ$ ; = 0,9176 bei  $8^\circ$ ; = 0,92295 bei  $2^\circ$ ; = 0,91708 bei  $6^\circ$  (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 491). Dampftension: REGNAULT; SCHACHERL, A. 206, 70. Verbrennungswärme (bei  $18^\circ$ ) = 321,930 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 91). Brennt mit grünesäunter Flamme. Verbindet sich direkt mit Schwefelsäureanhydrid zu  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ , und vielleicht  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$  (PURGOLD, Z. 1868, 669; B. 6, 502). Ueber glühenden Kalk geleitet, entstehen Essigsäure, Methan und Wasserstoff (L. MEYER, A. 139, 282). 1.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + 2\text{NaOH} = \text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2$  und 2.  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4$ . Chlor wirkt im Sonnenlicht leicht auf Aethylchlorid ein.

Chlorderivate des Aethylchlorids: BEILSTEIN, A. 113, 110. GEUTHER, J. 1870, 436; Z. 1871, 147. STÄDEL, Z. 1871, 197 und 513; B. 6, 1403; A. 195, 182. KRÄMER, B. 3, 257. PIERRE, A. 80, 125.

Aethylchlorid und Brom erzeugen im Sonnenlicht:  $\text{CH}_3\text{CHBrCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{BrCHBrCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{BrCBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CHBr}_2\text{CBr}_2\text{Cl}$ ... (DENZEL, A. 195, 204).

Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{S} + 23\text{H}_2\text{O}$  (FORCRAND, A. *ch.* [5] 28, 24).

**Dichloräthan**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . 1. **1,1-Dichloräthan, Äthylidenchlorid**  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ . *Bildung.* Aus Aethylchlorid und Chlor (REGNAULT, A. 33, 312). Beim Behandeln von Aldehyd mit  $\text{PCl}_5$  (BEILSTEIN). Beim Zerlegen von Acetylenkuper mit konzentrierter Salzsäure (SABANEJEW, A. 178, 111). Aus  $\text{CClO}_2\text{CHClCH}_3$  und  $\text{AlCl}_3$  (MÜLLER, A. 258, 53). — *D.* Man leitet ein Gemenge von Chlor und Aethylchlorid über, auf 250 bis  $400^\circ$  er-



hitzte, Thierkohle (DAMOISEAU, *Bl.* 27, 113). — Wird jetzt als Nebenprodukt bei der Chloralbereitung gewonnen.

Flüssig. Siedep.: 59,9° (kor.); spec. Gew. = 1,2044 bei 0°; 1,1863 bei 12,24°/4° (THORPE, *Soc.* 37, 183). Siedep.: 57,4–57,6° bei 750,9 mm; spec. Gew. = 1,1743 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 11). Spec. Gew. = 1,2124 bei 0°; = 1,1805 bei 22°/0°; Refraktionskoeffizient bei 24,7°:  $n_D = 1,405724$ ; Molekularrefraktion = 34,10 (KANONNIKOW, Dissertation, KASAN [1880] 107). Siedep.: 56,7–56,9° bei 749,1 mm; spec. Gew. = 1,1895 bei 9,8°/4°; = 1,11425 bei 56,7°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 96). Spec. Gew. bei t°/4° = 1,206951 – 0,001599 2.t + 0,000000 15.t²; Refraktionskoeffizient  $\mu/D = 1,428807 - 0,000601 11.t$  (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Kritische Temperatur: 254,5° (PAWLEWSKY, *B.* 16, 2633). Kapillaritätskonstante beim Siedep.:  $a^2 = 3,684$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 73). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, *Handl.* M. 2, 650. Verbrennungswärme (für 1 Mol., bei konstantem Druck) = 267,1 Cal. (BERTELOT, OGIER, *Bl.* 36, 68); (als Dampf bei 18°) = 272,050 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 105). Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und Chloräthylen  $C_2H_5Cl$ . Entwickelt mit Natrium bei 180–200°: Wasserstoff, Acetylen, Aethylen, Aethan und  $CH_3Cl$ . (TOLLENS, *A.* 137, 311). Beim Chloriren entstehen zunächst  $CH_3CCl_3$  und  $CH_3Cl.CCl_3$ . Aus Aethylidenchlorid und Aethylamin entstehen bei 180–200°: Collidin  $C_8H_{11}N$ ,  $C_2H_5Cl$  und daneben  $NH_3$  und  $N(C_2H_5)_3$  (HOFMANN, *B.* 17, 1907). I.  $4C_2H_5Cl + NH_2.C_2H_5 = C_8H_{11}N + 7HCl + C_2H_5Cl$ . — II.  $3NH_2(C_2H_5)HCl = 2NH_4Cl + N(C_2H_5)_3.HCl$ .

Verbindung  $C_2H_4Cl_2.2H_2S + 23H_2O$  (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 25).

2. **1, 2-Dichloräthan, Aethylenchlorid (Elaychlorid, Oel der holländischen Chemiker)**  $CH_2Cl.CH_2Cl$ . *B.* Aus Aethylen und Chlor (DELMAN, TROOSTWYK, BOND, LAUWERENBURGH, *Crell's Annalen* [1795], 2, 200). Beim Einleiten von Aethylen in  $SbCl_5$  oder in geschmolzenes Kupferchlorid (WÖHLER, *P.* 13, 297). Aus  $C_2H_5Cl$  und  $SbCl_5$  bei 100° (V. MEYER, MÜLLER, *B.* 24, 4249, vgl. KRÄMER, *B.* 3, 259; STÄDEL, *Z.* 1871, 197; *A.* 195, 183). — *D.* Man leitet  $C_2H_4$  in ein schwach erwärmtes Gemenge von 2 Thln. Braunstein, 3 Thln. NaCl, 4 Thln.  $H_2O$  und 5 Thln.  $H_2SO_4$  und destillirt erst ab, wenn das Gemisch gelb geworden ist (LIMPRICHT, *A.* 94, 245).

Flüssig. Siedep.: 83,5° (kor.) (THORPE, *Soc.* 37, 182); spec. Gew. = 1,28082 bei 0°/4° (THORPE); = 1,28034 bei 0° (PIERRE); = 1,2562 bei 20° (HAAGEN, *Bl.* 10, 355). Siedep.: 84,5–85° bei 750,9 mm; spec. Gew. = 1,2521 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 10). Siedep.: 83,3° bei 749 mm; spec. Gew. = 1,2656 bei 9,8°/4°; = 1,1576 bei 83,3°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 96). Refraktionskoeffizient bei t°:  $n_D = 1,441466 - 0,000446.t$ ; Molekularrefraktion = 34,06 (KANONNIKOW, Dissertation, KASAN [1880], 105). Spec. Gew. bei t°/4° = 1,280149 – 0,001527 7.t + 0,000001 36.t²; Refraktionskoeffizient  $\mu/D = 1,455464 - 0,000553 86.t$  (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Kapillaritätskonstante beim Siedep.:  $a^2 = 4,198$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 72). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 272,000 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 104). Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, in KCl und  $C_2H_5Cl$ . — Ebenso wirkt Kalium (LIEBIG, *A.* 14, 37). Aus Aethylenchlorid und  $NH_3$  entstehen Aethylenbasen wie  $N_2H_4.C_2H_4$ ,  $N_2H_5(C_2H_4)_2$  u. s. w.

Verbindung  $C_2H_4Cl_2 + 2H_2S + 23H_2O$ . Krystalle (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 27).

**Trichloräthan**  $C_2H_3Cl_3$ . 1. **Chloräthylenchlorid, 1, 1, 2-Trichloräthan**  $CH_2Cl.CHCl_2$ . *B.* Aus  $C_2H_5Cl$  und  $SbCl_5$  (REGNAULT, *A. ch.* [2] 69, 151). Aus Aethylchlorid und Chlor (KRÄMER, *B.* 3, 261). Aus  $\alpha$ -Dichloräthylalkohol und  $PCl_5$  (DE LACRE, *Bl.* 47, 959). Aus Aethylenchlorid und  $PCl_5$  bei 190° (COLSON, GAUTIER, *J.* 1886, 628). Aus  $CCl_4$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$  und  $AlCl_3$  (MÜLLER, *A.* 258, 58).

Siedep.: 114°; spec. Gew. = 1,4784 bei 0°; = 1,4406 bei 25,5°/0°; Refraktionskoeffizient bei 22° = 1,471928; Molekularrefraktion = 42,26 (KANONNIKOW). Siedep.: 113,5–114° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 1,4577 bei 9,4°/4°; = 1,29453 bei 113,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 97; vgl. PIERRE, *A.* 80, 127; STÄDEL, *B.* 15, 2563). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 262,480 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 110). Zerfällt mit alkoholischem Kali in KCl und  $CH_2Cl_2$ . Wird ebenso von wässrigem oder alkoholischem  $NH_3$  zerlegt (ENGEL, *Bl.* 48, 97). Entwickelt mit Natrium:  $C_2H_4$ ,  $C_2H_5Cl$ , H und Acetylen (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 10, 1496; 11, 61). Gibt mit  $H_2S$  und  $H_2O$  keine krystallisierte Verbindung, wie das isomere  $\alpha$ -Trichloräthan  $CH_3.CCl_3$  (FORCRAND).

2. **Aethenyltrichlorid, 1, 1, 1- oder  $\alpha$ -Trichloräthan**  $CH_3.CCl_3$ . *B.* Beim Chloriren von Aethylchlorid (REGNAULT, *A.* 33, 317; GEUTHER, *J.* 1880, 435). KRÄMER hat diesen Körper (bei der Chloralfabrikation) nicht beobachtet. — Bei 74,5° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,3657 bei 0°; = 1,3249 bei 26°/4°; Refraktionskoeffizient bei 21°:  $n_D = 1,419861$ ; Molekularrefraktion = 42,0 (KANONNIKOW; vgl. STÄDEL, *B.* 15, 2563). Gibt mit Natriumalkoholat bei 100°:  $C_2H_5Cl.OC_2H_5$ ,  $C_2H_5(OC_2H_5)_2$  und Essigsäure.

Verbindung  $C_2H_3Cl_3 + 2H_2S + 23H_2O$  (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 25).

**Tetrachloräthan**  $C_2H_2Cl_4$ . 1. *Unsymmetrisches, 1, 1, 1, 2-(a)-Tetrachloräthan*  $a-CH_2Cl.CCl_3$ . B. Durch Chloriren von Äthylenchlorid (LAURENT, A. 22, 292) oder von  $CH_2Cl.CHCl_2$  (REGNAULT, A. *ch.* [2] 69, 162). Aus  $CClO_2.CCl_2.CH_2Cl$  und  $AlCl_3$  (MÜLLER, A. 258, 59). — Siedep.:  $135,1^\circ$  (kor.) (GEUTHER, BROCKHOFF, J. 1873, 317; vgl. PIERRE, A. 80, 130; STÄDEL, B. 15, 2563; vgl. A. 195, 187). Siedep.:  $129,5-130^\circ$ ; spec. Gew. = 1,5825 bei  $0^\circ$ ; = 1,5424 bei  $26^\circ/0^\circ$ ; Refraktionskoeffizient bei  $t^\circ$ :  $n_D = 1,477156-0,000437 \cdot t$ ; Molekularrefraktion = 50,72 (KANONNIKOW). Gibt mit Natriumalkoholat:  $C_2HCl_3.OC_2H_5$  und  $CH_2(OC_2H_5).CO_2Na$ .

Verbindung  $C_2H_2Cl_4 + 2H_2S + 23H_2O$  (FORCRAND, A. *ch.* [5] 28, 26).

2. *Symmetrisches, 1, 1, 2, 2-(s)-Tetrachloräthan*  $s-CHCl_2.CHCl_2$ . B. Aus Acetylen  $C_2H_2$  und  $SbCl_5$  (BERTHELOT, JUNGLEISCH, A. *Spl.* 7, 254). Aus Dichloraldehyd  $CHCl_2.CHO$  und  $PCl_5$  (PATERNO, PISATI, J. 1871, 508). Aus Äthylenchlorid und  $PCl_5$  bei  $190^\circ$  (?) (COLSON, GAUTIER, J. 1886, 628). — Siedep.:  $147^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,614 bei  $0^\circ$ ; = 1,578 bei  $24,3^\circ$  (P., P.); = 1,6258 bei  $0^\circ$ ; = 1,5897 bei  $26^\circ/0^\circ$ ; Refraktionskoeffizient bei  $t^\circ$ :  $n_D = 1,490509-0,000443 \cdot t$ ; Molekularrefraktion = 50,60 (KANONNIKOW). Gibt mit alkoholischem Kali bei  $88^\circ$  siedendes  $C_2HCl_3$ . Zerfällt, bei 100 stündigem Erhitzen auf  $360^\circ$ , in  $HCl$  und Perchlorbenzol  $C_6Cl_6$ . Liefert beim Behandeln, in alkoholischer Lösung, mit Zink Acetylen.

**Pentachloräthan**  $C_2HCl_5 = CHCl_2.CCl_3$ . B. Beim Chloriren von Äthylchlorid (REGNAULT, A. 33, 321) oder Äthylenchlorid (PIERRE, A. 80, 130). Aus Chloral und  $PCl_5$  (PATERNO, A. 151, 117). — Erstarrt unterhalb  $-18^\circ$ . Siedep.:  $159,1^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,70893 bei  $0^\circ$ ; = 1,69263 bei  $10,15^\circ/4^\circ$  (THORPE, *Soc.* 37, 192). Ausdehnungskoeffizient: THORPE. Siedep.:  $161,7^\circ$  (i. D.) bei 760 mm (STÄDEL, B. 15, 2563). Refraktionskoeffizient bei  $25,1^\circ$ :  $n_D = 1,487094$ ; Molekularrefraktion = 59,05° (KANONNIKOW). Zerfällt mit alkoholischem Kali in  $KCl$  und  $C_2Cl_4$ .

**Perchloräthan (Dreifachchlorkohlenstoff)**  $C_2Cl_6 = CCl_3.CCl_3$ . B. Ist das Endprodukt der Chlorirung von  $C_2H_5Cl$  (LAURENT, A. *ch.* [2] 64, 328) oder Äthylenchlorid (FARADAY, A. *ch.* [2] 18, 48), an der Sonne. (D.) Entsteht auch beim Chloriren verschiedener Äthylverbindungen an der Sonne, z. B. von Diäthylsulfid (EBELMEN, BOUQUET, A. *ch.* [3] 17, 69), Äthyläther ( $C_2H_5)_2O$  (REGNAULT, A. 34, 29), offenbar infolge von zunächst gebildetem Äthylchlorid. Aus Perchloräthylen  $C_2Cl_4$  und Chlor (FARADAY). Beim Durchleiten von Perchlormethan  $CCl_4$  durch ein glühendes Rohr (KOLBE, A. 54, 147); beim Erhitzen von  $CCl_4$  mit Kupferpulver auf  $120^\circ$  (RADZISZEWSKI, B. 17, 834) oder mit molekularem Silber auf  $200^\circ$  (GOLDSCHMIDT, B. 14, 928). Aus Acetylchlorid und überschüssigem  $PCl_5$  bei  $180^\circ$  (HÜBNER, MÜLLER, Z. 1870, 328). Aus Propylchlorid oder Isobutylchlorid und überschüssigem  $JCl_3$  bei  $200^\circ$  (KRAFFT, MERZ, B. 8, 1298). Aus  $CClO_2.C_2Cl_5$  und  $AlCl_3$  (MÜLLER, A. 258, 63). — Krystallisiert (aus einem Gemisch von Alkohol und Aether) in rhombischen, campherartig riechenden Tafeln. Krystallisiert in drei Formen, welche durch Temperaturänderung in einander übergeführt werden können (LEHMANN, J. 1883, 369). Bei höchster Temperatur entstehen reguläre Krystalle, die bei Abkühlung erst in triklin und dann in trimetrische Krystalle übergehen. Beim Erwärmen verwandeln sich die Letzteren wieder in triklin und diese in rhombische Krystalle. Siedet bei  $185^\circ$  (kor.) und schmilzt bei  $187^\circ$  (HAHN, B. 11, 1735). Spec. Gew. = 2,011 (SCHRÖDER, B. 13, 1070). Alkoholisches Kali erzeugt, bei anhaltendem Erhitzen auf  $100^\circ$  im Rohr,  $C_2H_4$ ,  $H$  und Oxalsäure (BERTHELOT, J. 1858, 396), auch mit festem Kali erhält man bei  $200^\circ$  Oxalsäure (GEUTHER, J. 1859, 277). Beim Kochen mit Natriumalkoholat, unter Druck, entstehen Chlorkohlenstoff  $C_2Cl_4$  und die Zersetzungsprodukte desselben durch  $C_2H_5O.Na$  (GEUTHER, BROCKHOFF, J. 1873, 316). Reduktionsmittel, wie Zink und verdünnte  $H_2SO_4$  oder alkalisches KHS u. a., reducieren zu Perchloräthylen  $C_2Cl_4$ . Diese Reaktion tritt auch ein beim Erhitzen mit Silber auf  $280^\circ$ , und wenn der Dampf von  $C_2Cl_6$  durch eine glühende Röhre geleitet wird.  $SO_3$  wirkt bei  $150^\circ$  nach der Gleichung ein:  $CCl_3.CCl_3 + 2SO_3 = CCl_3.COCl + S_2O_5Cl_2$  (PRUDHOMME, A. 156, 342). Daneben entstehen  $COCl_2$  und  $SO_2$  (ARMSTRONG, J. 1870, 397).

### 3. Derivate des Propan $C_3H_8$ .

Propan bei Gegenwart von Jod chlorirt, giebt normales Propylchlorid, dann hauptsächlich Propylenchlorid, ferner  $C_3H_5Cl_3$  (siedet bei  $150-160^\circ$ ),  $C_3H_4Cl_4$  (schmilzt bei  $177-178^\circ$ , siedet bei  $200-205^\circ$ ) und als Endprodukt  $C_3H_2Cl_6$  (siedet bei  $250^\circ$ ) (SCHORLEMMER, A. 150, 209; 152, 159).

**Chlorpropan**  $C_3H_7Cl$ . 1. *Normales Propylchlorid (1-Chlorpropan)*  $CH_3.CH_2.CH_2Cl$ . Beim Chloriren von Propan (s. oben). Aus Normalpropyljodid und  $ClJ$



oder  $\text{HgCl}_2$  (LINNEMANN, A. 161, 37). Aus Normalpropylalkohol und  $\text{HCl}$  oder  $\text{PCl}_5$  (PIERRE, PUCHOT, A. 163, 266). — Siedep.:  $44^\circ$  bei 744 mm (BRÜHL, A. 200, 179),  $46,4^\circ$  (LINNEMANN; PIERRE, PUCHOT). Spec. Gew. = 0,9156 bei  $0^\circ$ ; = 0,8918 bei  $19,8^\circ$ ; = 0,8671 bei  $39^\circ$  (P., P.); = 0,8959 bei  $19^\circ$  (L.) Siedep.:  $46,5^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8915 bei  $17,8^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, A. 214, 156. Spec. Gew. = 0,8561 bei  $46^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, A. 220, 98). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 4,359$  (R. SCHIFF, A. 223, 73). Verbrennungswärme als Dampf (bei  $18^\circ$ ) = 480,200 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 93). Liefert, beim Erhitzen mit Chlorjod auf  $200^\circ$ ,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (KRAFFT, MERZ, B. 8, 1296). Wird von  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$  oder  $\text{AlI}_3$  in Propylen und  $\text{HCl}$  zerlegt (KEREZ, A. 231, 306).

Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{S} + 23\text{H}_2\text{O}$  (FORCRAND, A. ch. [5] 28, 34).

2. **Sekundäres Propylchlorid (Isopropylchlorid, 2-Chlorpropan)**  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ . B. Entsteht aus 2-Jodpropan und Sublimat, oder aus Propylenchlorid und Jodwasserstoff (LINNEMANN, A. 186, 41). — Siedep.:  $36,5^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8588 bei  $20^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, A. 214, 157. Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 645. Gibt mit Chlor im Sonnenlicht wesentlich Acetonchlorid ( $\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$  neben wenig Propylchlorid; mit Chlorjod bei  $120^\circ$  entsteht aber nur Propylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, Z. 1871, 489).

**Dichlorpropan**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$ . 1. **Propylenchlorid (1, 2- oder  $\alpha\beta$ -Dichlorpropan)**  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ . B. Aus Propylen und Chlor (CAHOURS, A. 76, 283; REYNOLDS, A. 77, 124). Beim Chloriren von Propan (SCHORLEMMER, A. 150, 214). Aus Isopropylchlorid und  $\text{Cl}_2$  bei  $100^\circ$ ; bei der Einwirkung von freiem Chlor auf Isopropylchlorid entsteht daneben Chloracetol  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$  (FRIEDEL, SILVA, Bl. 16, 3). Aus Allylchlorid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  und konzentrierter  $\text{HCl}$  bei  $100^\circ$  (REBOUL, J. 1873, 321). — Flüssig; Siedep.:  $96,8^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,1656 bei  $14^\circ$  (LINNEMANN, A. 161, 62). Siedep.:  $97,5$ — $98,5^\circ$  bei 760,3 mm; spec. Gew. = 1,0470 bei  $98^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, B. 19, 563). Wird von Natriumamalgame oder einem Gemenge von Zink und Essigsäure nicht zersetzt. Beim Erhitzen mit 10 Vol. konzentrierter  $\text{HJ}$  auf  $150^\circ$  entsteht Isopropylchlorid und beim Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf  $210$ — $220^\circ$  Propionaldehyd und Aceton als Zersetzungsprodukte des zunächst gebildeten Propylenglykols. Letzterer Körper entsteht beim Erhitzen von Propylenchlorid mit Wasser und  $\text{PbO}$  auf  $150^\circ$ . Alkoholisches Kali erzeugt  $\text{CHCl}:\text{CH}:\text{CH}_3$ , neben weniger  $\text{CH}_3\text{CCl}:\text{CH}_3$ . Mit trockenem Chlorjod erhält man zwei isomere Trichlorpropane  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ .

2. **Normales Propylenchlorid (1, 3- oder  $\alpha\gamma$ -Dichlorpropan)**  $\text{CH}_3\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (REBOUL, A. ch. [5] 14, 460). B. Durch Erhitzen von normalem Propylenbromid mit  $\text{HgCl}_2$  (R.). Durch Erhitzen von Trimethylenglykol  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$  mit rauchender Salzsäure auf  $100^\circ$  (FREUND, M. 2, 638). — Siedep.:  $119^\circ$  bei 740 mm; spec. Gew. = 1,201 bei  $15^\circ$  (R.); 1,1896 bei  $17,6^\circ/4^\circ$  (F.). Gibt mit alkoholischem Kali Allylchlorid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ .

3. **Propyldichlorid (1, 1- oder  $\alpha$ -Dichlorpropan)**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ . B. Aus Propionaldehyd und  $\text{PCl}_5$  (REBOUL, A. ch. [5] 14, 458). — Siedep.:  $85$ — $87^\circ$ ; spec. Gew. = 1,143 bei  $10^\circ$ . Gibt mit alkoholischem Kali bei  $33$ — $35^\circ$  siedendes  $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ .

4. **Chloracetol (2, 2 oder  $\beta_2$ -Dichlorpropan)**  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$ . B. Aus Aceton und  $\text{PCl}_5$  (FRIEDEL, A. 112, 236). Aus Isopropylchlorid und Chlor, neben Propylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, Z. 1871, 489). Aus Allylen  $\text{C}_3\text{H}_4$  und rauchender Salzsäure, in der Kälte (REBOUL, Z. 1871, 704 und J. 1873, 321). — D.: FRIEDEL, LADENBURG, A. 142, 315. — Siedep.:  $69,7^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,827 bei  $16^\circ$  (LINNEMANN, A. 161, 67). Verbrennungswärme (als Dampf bei  $18^\circ$ ) = 429,520 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 107). Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in  $\text{HCl}$  und  $\text{CH}_3\text{CCl}:\text{CH}_3$  und durch überschüssiges Kali in  $\text{HCl}$  und Allylen. Entwickelt mit Natrium bei  $130$ — $150^\circ$  Propylen (FRIEDEL, LADENBURG, Z. 1868, 48). Verhält sich gegen nascenten Wasserstoff wie Propylenchlorid. Geht, beim Erhitzen mit 8 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $160$ — $180^\circ$  oder mit  $\text{HJ}$  auf  $130^\circ$ , in Aceton über. Wird von konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei  $130^\circ$  total zerstört (OFFENHEIM, B. 2, 213). Scheidet, beim Kochen mit alkoholischem  $\text{KCN}$ , Chlorkalium ab; das Produkt giebt aber, mit Kali gekocht, nur Allylen (CLAUS, A. 191, 50). Liefert, beim Erhitzen mit Silberacetat (und Alkohol), Aceton und Essigsäureanhydrid (resp. Essigäther); mit einer alkoholischen Lösung von thiacetonsaurem Natrium entstehen Thioacetone u. a. Produkte (SPRING, B. 14, 758).

**Trichlorpropan**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ . 1. **Chlorpropylenchlorid ( $\alpha$ -Chlorpropyldichlorid, 1, 1, 2- oder  $\alpha\alpha\beta$ -Trichlorpropan)**  $\text{CH}_3\text{CHClCHCl}_2$  (FRIEDEL, SILVA, Z. 1871, 683). B. Aus Propyldichlorid (FRIEDEL, Bl. 34, 129) oder Propylenchlorid und Chlor im Sonnenlichte; aus Propylenchlorid und trockenem  $\text{Cl}_2$  bei  $160^\circ$ , neben Trichlorhydrin. — Siedep.:  $140^\circ$ ; spec. Gew. = 1,402 bei  $0^\circ$ , = 1,372 bei  $25^\circ$ .



2. **Gechlortes Chloracetol (1, 2, 2- oder  $\alpha\beta\beta$ -Trichlorpropan)**  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (FRIEDEL, SILVA, Z. 1871, 682). B. Aus Chloracetol  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}_2$  und Chlor oder Chlorjod. Aus Propylen und Chlor (BIELOHOUBEK, B. 9, 924). Aus  $\beta$ -Chlorpropylen  $\text{CH}_3\text{CClCH}_2$  und Chlor, bei 0° im Sonnenlichte (FRIEDEL, SILVA, Z. 1871, 535). Aus Chloracetol und  $\text{PCl}_5$ . — Siedep.: 123°; spec. Gew. = 1,350 bei 0°, = 1,318 bei 25°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HCl und zwei Isomere  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, wird ein amorpher Körper  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_x$  (Brenztraubensäurealdehyd?) gebildet.

3.  **$\beta$ -Chlorpropyldienchlorid (1, 1, 3- oder  $\alpha\alpha\gamma$ -Trichlorpropan)**  $\text{CH}_2\text{ClCHCH}_2\text{CHCl}_2$ . B. Aus Akrolein oder  $\beta$ -Chlorpropionaldehyd und  $\text{PCl}_5$  (GEUTHER, Z. 1865, 29; ROMBURGH, Bl. 37, 103). — Siedep.: 146–148°; spec. Gew. = 1,362 bei 15° (ROMBURGH, Bl. 37, 100). Zerfällt, durch alkoholisches Kali, in HCl, Allyldienchlorid  $\text{CH}_2\text{:CHCHCl}_2$  und sehr wenig  $\beta$ -Epidichlorhydrin  $\text{CHClCHCH}_2\text{CHCl}_2$ .

4. **Trichlorhydrin (1, 2, 3- oder  $\alpha\beta\gamma$ -Trichlorpropan)**  $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ . B. Aus Dichlorhydrin  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$  und  $\text{PCl}_5$  (BERTHELOT, LUCA, J. 1857, 477). Aus Allyljodid und Chlor (OPPENHEIM, A. 133, 383). Aus Isopropyljodid und überschüssigem Chlor (LINNEMANN, A. 136, 48; vgl. BERTHELOT, A. 155, 108). Beim Chloriren von Propan (SCHORLEMMER, A. 152, 159; BERTHELOT). Aus Propylenchlorid und trockenem ClJ bei 160° (FRIEDEL, SILVA, Z. 1871, 683). — D. 5 Vol. syrupdickes (auf 170° erhitztes) Glycerin und 4 Vol. Eisessig werden mit Salzsäuregas gesättigt, dann langsam bis 130° destilliert und der Rückstand (rohes Dichlorhydrin) mit Wasser und Soda gewaschen. Man trocknet ihn über  $\text{CaCl}_2$  und gießt ihn langsam auf etwas mehr als 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  (FITTIG, PFEFFER, A. 135, 359).

Flüssig; Siedep.: 158° (CARIUS, A. 124, 223); spec. Gew. = 1,41 bei 0° (OPPENHEIM), = 1,417 bei 15° (LINNEMANN). Geht, beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf 160°, in Glycerin über (Unterschied von allen übrigen Isomeren). Silbersalze und Natriumacetat wirken nicht ein. Natrium spaltet Diallyl  $(\text{C}_3\text{H}_5)_2$  ab (BERTHELOT, LUCA, J. 1857, 477). Mit alkoholischem Kali werden Aethylchlorallyläther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_3\text{H}_4\text{Cl}$  und dann Aethylpropargyläther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_3\text{H}_2$  gebildet (BAEYER, A. 138, 196). Mit festem Kali entsteht wesentlich  $\alpha$ -Epidichlorhydrin  $\text{CH}_2\text{:CHCHCl}_2$ , neben etwas  $\beta$ -Epidichlorhydrin. Ebenso wirkt Triäthylamin; wendet man überschüssiges Triäthylamin an, so erhält man zwei isomere Salze  $\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl})(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Cl}$  (REBOUL, Bl. 39, 522). Mit alkoholischem Ammoniak erhält man Dichlordiallylamin  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl})_2\text{NH}$ . Alkoholisches KHS erzeugt Trithioglycerin  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{SH})_3$ .

5. **(1, 1, 1- oder  $\alpha$ -Trichlorpropan)**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ . B. Beim Einleiten von Chlor in, mit etwas Jod versetztes, Propylsulfid (SPRING, LECRENIER, Bl. 48, 625). — Flüssig. Siedep.: 145–150°. Wird durch Erhitzen mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Wasser in Propionsäure umgewandelt.

**Tetrachlorpropan  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$ .** 1. **1, 1, 2, 2-Tetrachlorpropan, Zweifachgechlortes Chloracetol**  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CHCl}_2$ . B. Aus Dichloracetol und  $\text{PCl}_5$ , neben wenig  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_5$  (BORSCHKE, FITTIG, A. 133, 114). Aus Allyldienchlorid  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$  (aus Butyrylchloral) (Siedep.: 78°) und HClO(?) (PINNER, A. 179, 47). — Flüssig. Siedep.: 153°; spec. Gew. = 1,47 bei 13°. Zerfällt, mit alkoholischem Ammoniak bei 140° oder beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, in HCl und  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$  (Siedep.: 115°). Natrium erzeugt Allylen  $\text{C}_3\text{H}_4$ .

2. **1, 2, 2, 3-Tetrachlorpropan,  $\alpha$ -Tetrachlorglycid**  $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Aus  $\alpha$ -Epidichlorhydrin und Chlor (FITTIG, PFEFFER, A. 135, 360). — Flüssig; Siedep.: 164°; spec. Gew. = 1,496 bei 17°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HCl und  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ . Natrium erzeugt Allylen, neben Propylen. Mit alkoholischem Ammoniak erhält man bei 120° die Base  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2)_2\text{NH}$ .

3. **1, 1, 2, 3-Tetrachlorpropan,  $\beta$ -Tetrachlorglycid**  $\text{CH}_2\text{ClCHClCHCl}_2$ . B. Aus  $\beta$ -Epidichlorhydrin und Chlor (HARTENSTEIN, J. pr. [2] 7, 313). Aus Allyldienchlorid  $\text{CH}_2\text{:CHCHCl}_2$  und Chlor (ROMBURGH, Bl. 36, 553). — Flüssig; Siedep.: 179–180° bei 756,6 mm; spec. Gew. = 1,521 bei 15° (R.); = 1,503 bei 17,5° (H.).

4. **Allylentetrachlorid (?)**. B. Aus Acetaldehyd und Chlor. Nebenprodukt der Darstellung von Butyrylchloral (PINNER, B. 10, 1057). — Flüssig; Siedep.: 150°.

5. **Aus  $\beta$ -Chlorpropylen**  $\text{CH}_3\text{CClCH}_2$  und Chlor (BERTHELOT, A. 155, 107). — Flüssig; Siedep.: 161–166°.

6. **Aus Isopropyljodid** und Chlor (BERTHELOT, A. 155, 108). — Campherähnliche Krystalle. Schmelzp.: 145°; Siedep.: 180–190°.

7. **Aus Propylenchlorid** und Chlor (CAHOURS, A. 76, 283). — Siedep.: 195–200°; spec. Gew. = 1,548.

8. **Tetrachlorpropan**. B. Beim Chloriren von Propan an der Sonne (SCHORLEMMER, A. 152, 162). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177–178°. Riecht nach Campher. Verflüchtigt sich schnell an der Luft.

**Pentachlorpropan**  $C_3H_3Cl_5$ . 1. *Aus Aceton*. B. Aus (trichloracetonhaltigem?) Dichloraceton und  $PCl_5$  (BORSCHÉ, FITTIG, A. 133, 116). — Siedep.:  $194^\circ$ . Zerfällt mit alkoholischem Kali in  $HCl$  und  $C_3H_2Cl_4$  (Siedep.:  $165^\circ$ ).

2. *Durch Chloriren von zweifach-gechlortem Chloracetol*  $C_3H_4Cl_4$  (aus Dichloraceton und  $PCl_5$ ) oder des daraus dargestellten Trichlorpropylens  $C_3H_3Cl_3$  (Siedep.:  $115^\circ$ ) entsteht in Prismen krystallisierendes Pentachlorpropan (BORSCHÉ, FITTIG, A. 133, 123).

3. *Aus Propylenchlorid* (CAHOURS, A. 76, 283). — Siedep.:  $220-225^\circ$ .

4. Durch Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, *Propylsulfid* (SPRING, LECRENIER, Bl. 48, 625). — Krystallinisch; Siedep.:  $170^\circ$ .

**Hexachlorpropan**  $C_3H_2Cl_6$ . B. *Aus Propylenchlorid* und Chlor (CAHOURS, A. 76, 283). — Siedep.:  $240-245^\circ$ ; spec. Gew. = 1,627.

Dasselbe (?) *Hexachlorpropan* entsteht beim Chloriren von Propan an der Sonne (SCHORLEMMER, A. 152, 162). — Flüssig. Siedet gegen  $250^\circ$ . Riecht nach Campher.

2. **1, 1, 2, 2, 3, 3-** oder **s-Hexachlorpropan**  $CHCl_2.CCl_2.CHCl_2$ . B. Aus s-Tetrachloraceton und  $PCl_5$  (LEVY, CURCHOD, A. 252, 335). — Flüssig. Siedet bei  $184-188^\circ$  unter geringer Zersetzung.

**Heptachlorpropan**  $C_3HCl_7$ . B. Aus Propylenchlorid und Chlor (CAHOURS). Siedep.:  $260^\circ$ ; spec. Gew. = 1,731.

**Perchlorpropan**  $C_3Cl_8$ . B. Aus Trichlorhydrin  $C_3H_5Cl_3$  und überschüssigem  $JCl_3$  bei  $200^\circ$ ; ebenso aus Isobutylchlorid, neben  $CCl_4$  (KRAFFT, MERZ, B. 8, 1296). — Blättrige Krystallmasse; in Weingeist, Aether, Ligroin ungemein löslich. Schmelzp.:  $160^\circ$ ; Siedep.:  $268-269^\circ$  bei 734 mm. Zerfällt beim Erhitzen für sich, im Rohr, auf  $300^\circ$ :  $C_3Cl_8 = CCl_4 + C_2Cl_4$ .

CAHOURS will aus Propylenchlorid und Chlor ein flüssiges **Perchlorpropan** dargestellt haben; Siedep.:  $280^\circ$ ; spec. Gew. = 1,80.

#### 4. Derivate der Butane $C_4H_{10}$ .

Normalbutan giebt mit Chlor:  $C_4H_9Cl$ , Siedep.:  $65-70^\circ$  (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 524). Aus Isobutan und Chlor entsteht tertiäres Butylchlorid.

**Butylchloride**  $C_4H_9Cl$ . 1. **1-Chlorbutan, Normales Butylchlorid**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2Cl$ . Siedep.:  $77,6^\circ$  bei 741,3 mm; spec. Gew. = 0,9074 bei  $0^\circ$ ; = 0,8874 bei  $20^\circ$  (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 161). Siedet bei  $77,96^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,9074 bei  $0^\circ$ ; = 0,8972 bei  $14^\circ$  (LINNEMANN, A. 161, 197).

2. **2-Methyl-1-Chlorpropan, Isobutylchlorid**  $(CH_3)_2.CH.CH_2Cl$ . Siedep.:  $68,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8798 bei  $15^\circ$  (LINNEMANN, A. 162, 17). Spec. Gew. = 0,8073 bei  $68^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, B. 19, 562); = 0,88356 bei  $15^\circ$ ; = 0,87393 bei  $25^\circ$  (PERKIN, J. pr. [2] 31, 493); vgl. PIERRE, PUCHOT, A. 163, 276). Verbrennungswärme (als Dampf bei  $18^\circ$ ) = 637,910 Cal. (THOMSEN, Thermoch. Unt. 4, 95).

3. **2-Methyl-2-Chlorpropan, tertiäres Butylchlorid (Trimethylchlor-methan)**  $(CH_3)_3.CCl$ . B. Bildet sich beim Chloriren von  $(CH_3)_3CH$  (BUTLEROW, J. 1864, 497). Aus Isobutyljodid und Chlorjod:  $(CH_3)_2.CH.CH_2J + ClJ = (CH_3)_2.CCl.CH_2J + HJ = (CH_3)_2.CCl + J_2$  (LINNEMANN, A. 162, 18), und beim Erhitzen von Isobutylen  $(CH_3)_2.C:CH_2$  mit Salzsäure auf  $110^\circ$  (ZALESSKY, B. 5, 480; LE BEL, Bl. 28, 462). Entsteht auch beim Einleiten von Isobutylen in höchst gesättigte, wässrige Salzsäure (PUCHOT, A. ch. [5] 28, 549). — D. Man sättigt Trimethylcarbinol bei  $0^\circ$  mit Salzsäuregas (SCHRAMM, M. 9, 619).

Siedep.:  $51-52^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,84712 bei  $15^\circ$ ; = 0,83683 bei  $28^\circ$  (PERKIN, J. pr. [2] 31, 493). Mit 5—6 Vol. Wasser auf  $100^\circ$  erhitzt, geht es leicht in Trimethylcarbinol über (Unterschied von  $C_4H_9Cl$ ,  $C_5H_{11}Cl$ ) (BUTLEROW, A. 144, 33). Bei der Einwirkung von Chlor in diffusum Tageslicht, am Kühler, erhält man die Verbindungen  $C_4H_8Cl_2$  (Siedep.:  $105-107^\circ$ ),  $C_4H_7Cl_3$  und  $C_4H_6Cl_5$ . Im Sonnenlichte entstehen:  $C_4H_7Cl_2$  (flüssig, siedet im Vakuum gegen  $115^\circ$ ), sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ - $C_4H_8Cl$  (d'OTTREPE, J. 1882, 441).  $\alpha$ - $C_4H_8Cl$  schmilzt bei  $34-36^\circ$  und siedet im Vakuum bei  $125-135^\circ$ . —  $\beta$ - $C_4H_8Cl$  schmilzt bei  $40-42^\circ$  und siedet im Vakuum bei  $135-145^\circ$ .

**Dichlorbutane**  $C_4H_8Cl_2$ . 1. **2, 2-Dichlorbutan, Methyläthyl-dichlormethan**  $C_2H_5.CCl_2.CH_3$ . B. Aus Methyläthylketon und  $PCl_5$  (BRUYLANTS, B. 8, 412). — Flüssig; Siedep.:  $95-97^\circ$ . Giebt mit alkoholischem Kali Chlorbutylen  $CH_2.CCl.C_2H_5$  und Äthylacetylen  $CH:C.C_2H_5$ .

2. **2-Methyl-1, 1-Dichlorpropan (Isobutylidenchlorid,  $\alpha$ -Dichlorisobutan)**  $(CH_3)_2.CH.CHCl_2$ . B. Aus Isobutyraldehyd und  $PCl_5$  (OECONOMIDES, Bl. 35, 498). Beim



Einleiten von Chlor in, mit etwas Jod versetztes, Isobutylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 626). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 103–105°; spec. Gew. = 1,0111 bei 12°. Beim Erhitzen mit Ag<sub>2</sub>O und Wasser, im Rohr, entsteht Buttersäure. Liefert, beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 180°, Chlorisobutylen C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Cl und andere Körper.

3. **Verbindung** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>. Siehe tertiäres Butylchlorid (s. S. 151).

**Trichlorbutan** C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>. 1. **2-Methyl-1, 1, 1-Trichlorpropan, Isopropylchloroform** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CCl<sub>3</sub>. *B.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Isobutylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 626). — Flüssig. Liefert, beim Erhitzen mit Ag<sub>2</sub>O und Wasser, Buttersäure.

4. **Trichlorbutan** aus **Trimethylchlormethan** s. S. 151.

**Tetrachlorbutan** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>. 1. **1, 2, 3, 4-Tetrachlorbutan, α-Butintetrachlorid** CH<sub>2</sub>Cl.CHCl.CHCl.CH<sub>2</sub>Cl. *B.* Aus Butin C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (gelöst in CCl<sub>4</sub>) und Chlor; beim Behandeln von Erythrit mit PCl<sub>5</sub> (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 229). — Lange, stark riechende Prismen. Schmelzp.: 72,5–73°; Siedep.: 130–140° bei 50 mm.

2. **1, 2, 3, 3-Tetrachlorbutan (Trichlorbutylechlorid)** CH<sub>3</sub>.CCl<sub>3</sub>.CHCl.CH<sub>2</sub>Cl. *B.* Aus Trichlorbutylalkohol und PCl<sub>5</sub> (GARZAROLI, *A.* 213, 372). — Siedep.: 85° bei 10 mm. Riecht nach Terpenhydrochlorid.

3. **2-Methyl-1, 1, 1, 2-Tetrachlorpropan** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CCl<sub>3</sub>.CCl<sub>3</sub>. *B.* Entsteht, neben C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>O, aus Aceton-Chloroform (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO + CHCl<sub>3</sub> und PCl<sub>5</sub> (WILLGERODT, DÜRR, *B.* 20, 540). — Schmilzt und siedet gegen 167°. Riecht heftig. Leicht und unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von Wasser bei 180° in Chlorisobuttersäure (Schmelzp.: 79°) und HCl zerlegt (W., D., *J. pr.* [2] 39, 284).

Dasselbe (?) **Tetrachlorbutan** entsteht beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Isobutylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 626).

**Pentachlorbutan** C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>5</sub>. Siehe tertiäres Butylchlorid S. 151.

**Hexachlorbutan** C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>. 1. **Aus Isobutyljodid**. *B.* Aus Isobutyljodid und Chlor (PRUNIER, *Bl.* 24, 24). — Flüssig. Siedep.: 146–148° (bei 45–50 mm); spec. Gew. = 1,67 bei 18°.

2. **Aus Isobutylenchlorid**. *B.* Bei anhaltendem Chloriren von Isobutylenchlorid, schließlich an der Sonne (PUCHOT, *A. ch.* [5] 28, 553). — Oel. Nicht destillierbar unter gewöhnlichem Druck.

**Heptachlorbutan** C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub>. Siehe tertiäres Butylchlorid S. 151.

## 5. Derivate der Pentane C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>.

Normalpentan giebt mit Chlor: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>Cl und CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHCl.CH<sub>3</sub> (SCHORLEMMER, *A.* 161, 268). — Sekundäres Pentan giebt mit Chlor: C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>.

**Amylchloride** C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl. 1. **Normales, 1-Chlorpentan** CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>Cl. *B.* Aus normalem Amylalkohol und HCl (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 72). Durch Chloriren von normalem Pentan (SCHORLEMMER, s. oben; vgl. PELOUZE, CAHOUS, *J.* 1863, 524). — Siedep.: 106,6° bei 739,8 mm; spec. Gew. = 0,9013 bei 0°, = 0,8834 bei 20°, = 0,868 bei 40° (LIEBEN, ROSSI).

2. **2-Chlorpentan, Methylpropylcarbinolchlorid** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHCl.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Normalpentan und Chlor (SCHORLEMMER, *A.* 161, 268). Durch Anlagern von Salzsäure an das Amylen aus Diäthylcarbinol (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 321). — Siedep.: 103–105°; spec. Gew. = 0,912 bei 0°; = 0,891 bei 21°.

3. **3-Methyl-1-Chlorbutan, Isoamylchlorid** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Cl. *B.* Aus Isoamylalkohol und PCl<sub>5</sub> (CAHOUS, *A.* 37, 164), HCl (BALARD, *A.* 52, 312) oder SCl<sub>2</sub> (CARIUS, FRIES, *A.* 109, 2). — *D.* Man sättigt Fuselöl mit Salzsäuregas, giebt dann 1/2 Vol. höchst conc. Salzsäure hinzu und erhitzt 1/4 Stunde lang im zugeschmolzenen Rohre (MALBOT, *Bl.* [3] 1, 603). — Siedep.: 100,9°; (kor.); spec. Gew. = 0,8859 bei 0°; 0,8625 bei 25,1° (KOPP, *A.* 95, 338); 0,8928 bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348). Siedep.: 99,5–99,7° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 0,7903 bei 99,5°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 562). Wird vom Wasser bei 125° sehr langsam zersetzt (BUTLEROW, *A.* 144, 34; NIEDERIST, *A.* 186, 392).

4. **3-Methyl-2-Chlorbutan, Methylisopropylcarbinolchlorid** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CHCl.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Isopropyläthylen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub> und Salzsäure bei 100° (BERTHELOT, *A.* 127, 71; WÜRTZ, *A.* 129, 368). — Siedep.: 91° bei 753,1 mm (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 357). Spec. Gew. = 0,883 bei 0° (WÜRTZ).



Aus dem Destillationsprodukte des Erdpeches von PECHELBRONN isolirte LE BEL (*Bl.* 17, 3; 18, 166) zwei Amylene, von denen das eine (Isopropyläthylen?) sich schon in der Kälte mit HCl verband und ein bei 85–87° siedendes Amylchlorid (Methylisopropylcarbinolchlorid?) lieferte. Das andere Amylen (Propyläthylen?) verband sich erst bei 180° mit HCl zu bei 95° siedendem Amylchlorid (Methylpropylcarbinolchlorid?).

5. **3-Methyl-3-Chlorbutan, Dimethyläthylcarbinolchlorid**  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}(\text{C}_2\text{H}_5)$ . *B.* Aus Dimethyläthylcarbinol (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 336) oder Methylisopropylcarbinol (WINOGRADOW, *A.* 191, 131) und  $\text{PCl}_5$ . — Siedep.: 86°; spec. Gew. = 0,889 bei 0°; = 0,870 bei 19° (WYSCHNEGRADSKY). Spec. Gew. = 0,87086 bei 15°; = 0,86219 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 494).

6. **1-Aethyl-1-Chlorpropan, Diäthylcarbinolchlorid**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCl}$ . *B.* Aus Diäthylcarbinol und  $\text{PCl}_5$  (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 321). — Siedep.: 103–105°; spec. Gew. = 0,916 bei 0°; = 0,895 bei 21°.

7. **Aktives Amylchlorid**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$  (?). *B.* Aus aktivem Amylalkohol und  $\text{PCl}_5$  (LE BEL, *Bl.* 25, 546). — Siedep.: 97–99°; spec. Gew. = 0,886 bei 15°.

**Amylenchloride**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ . 1. **2,2- oder  $\beta$ -Dichlorpentan**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$ . *B.* Aus Methylpropylketon und  $\text{PCl}_5$  (BRUYLANTS, *B.* 8, 411). — Flüssig. Zersetzt sich beim Sieden. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HCl, Chloramylen  $\text{CH}_2\text{CClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  (Siedep.: 95–97°) und Propylacetylen  $\text{C}_5\text{H}_8$  (Siedep.: 48–49°).

2. **3-Methyl-1,1-Dichlorbutan, Isoamylidenchlorid**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHCl}_2$ . *B.* Aus Isovaleraldehyd und  $\text{PCl}_5$  (EBERSBACH, *A.* 106, 265). Beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Isoamylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 627). — Siedep.: 130°; spec. Gew. = 1,05 bei 24°. Gibt mit Aetzkali Chloramylen  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHCHCl}$  (Siedep.: 85–87°) und dann Isopropylacetylen  $\text{C}_5\text{H}_8$  (BRUYLANTS, *B.* 8, 413).

3. **3-Methyl-1,2-Dichlorbutan, Isopropyläthylenchlorid**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHClCH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus Isopropyläthylen und Chlor (KONDAKOW, *Ä.* 20, 144). — Siedep.: 143 bis 145°; spec. Gew. = 1,106 bei 0°; = 1,0923 bei 17,5°. Wird durch Kochen mit Potaschelösung kaum angegriffen.

4. **3-Methyl-2,2-Dichlorbutan,  $\beta$ -Dichlorisopentan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . *B.* Aus Methylisopropylketon und  $\text{PCl}_5$  (BÉHAL, *Bl.* 48, 25). — Liefert, mit alkoholischem Kali bei 130°, Isopropylacetylen.

5. **3-Methyl-2,3-Dichlorbutan, Trimethyläthylenchlorid**  $(\text{CH}_3)_2\text{CClCHClCH}_2\text{CH}_3$ . *B.* Entsteht, neben  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}(\text{C}_2\text{H}_5)$  beim Einleiten von Chlor in Trimethyläthylen (KONDAKOW, *Ä.* 17, 302). — Siedet unzersetzt bei 130–135°.

6. **Amylenchlorid** (BAUER, *Z.* 1866, 380 und 667). Chlor verbindet sich bei –17° direkt mit Amylen (Trimethyläthylen?) zu  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ . Bei gewöhnlicher Temperatur tritt aber daneben noch Substitution ein, und bei Kochhitze werden zugleich  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3$  gebildet (s. unten). — *D.* Man lässt zu (wenig mehr als 1 Mol.) mit Eis und Salz gekühltem  $\text{PCl}_5$  (1 Mol.) Amylen langsam hinzufliessen, lässt einige Tage stehen und gießt dann die Masse in einen Scheidetrichter auf Eisstücke, wobei man das gebildete Wasser sofort ablaufen lässt (HELL, WILDERMANN, *B.* 24, 217). — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 1,2219 bei 0°. Spec. Gew. = 1,058 bei 9° (GUTHRIE, *A.* 121, 115). Siedep.: 130–133°; 28–29° bei 12 mm (H., W.).

**Nebenprodukte der Darstellung von Amylenchlorid** (BAUER; HELL, WILDERMANN). Chloramylen  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ . Siedep.: 90–95°; spec. Gew. = 0,9992 bei 0° (B.). Siedep.: 92–93° (H., W.). Beim Einleiten von Chlor entsteht Tetrachlorpentan;  $\text{PCl}_5$  erzeugt Trichlorpentan.

Trichlorpentan  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3$ . Entsteht auch beim Erwärmen von Monochloramylen mit  $\text{PCl}_5$  (HELL, WILDERMANN). Campherähnliche Krystalle. Siedep.: 174–180°; 63–65° bei 12 mm.

Tetrachlorpentan  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_4$ . Flüssig; Siedep.: 230–240°; spec. Gew. = 1,4292 bei 0°.

7. **Gechlortes Isoamylchlorid**. *B.* Beim Chloriren von Isoamylchlorid (BUFF, *A.* 148, 350). — Siedep.: 155–160°; spec. Gew. = 1,194 bei 0°. Entwickelt mit Natrium Amylen (Siedep.: 28–30°).

8. **Valerylendihydrochlorid**. Siehe Valerylen  $\text{C}_6\text{H}_8$  S. 132.

**Trichlorpentan**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3$ . 1. **3-Methyl-1,1,1-Trichlorbutan, Isobutylchloroform**.  $(\text{CH}_3)_3\text{CClCH}_2\text{CCl}_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Isoamylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 627). — Liefert, beim Erhitzen mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Wasser, Isovaleriansäure.

2.  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_3$  s. S. 153.

**Tetrachlorpentaen**  $C_5H_2Cl_4$ . 1. *B.* Beim Einleiten von Chlor in mit Jodversetztes Isoamylsulfid (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 627).

3. Siehe S. 153.

**Pentachlorpentaen**  $C_5H_2Cl_5 = (CH_3)_2CH.CCl_2.CCl_3$ . *B.* Beim Chloriren von Isoamylsulfid (SPRING, LECRENIER). — Siedep.: 235–240°. Liefert, beim Erhitzen mit  $Ag_2O$  und Wasser,  $CO_2$  und Buttersäure.

**Hexachlorpentaen**  $C_5H_2Cl_6 = (CH_3)_2.CCl.CCl_2.CCl_3$  (?). *B.* Beim Chloriren von Isoamylsulfid (SPRING, LECRENIER).

## 6. Derivate der Hexane $C_6H_{14}$ .

**Hexylchloride**  $C_6H_{13}Cl$ . 1. **Normalhexylchlorid** (1- oder  $\alpha$ -Chlorhexan)  $CH_3(CH_2)_5CH_2Cl$ . *B.* Entsteht, neben wenig sekundärem Hexylchlorid, beim Chloriren von Petroleumhexan (CAHOURS, *J.* 1863, 525. — Siedep.: 125–128°; spec. Gew. = 0,892 bei 16° (C.). Siedep.: 133° (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 139). Durch Chloriren geht es über in  $C_6H_{12}Cl_2$ ,  $C_6H_{11}Cl_3$  (Siedep.: 215–218°; spec. Gew. = 1,193 bei 21°) und  $C_6H_8Cl_6$  (Siedep.: 285–290°; spec. Gew. = 1,598 bei 20°) (CAHOURS, *J.* 1863, 525).

2. **Methylbutylcarbinolchlorid** (2- oder  $\beta$ -Chlorhexan)  $CH_3(CH_2)_3CHCl.CH_2CH_3$ . *B.* Durch Chloriren von Normalhexan (SCHORLEMMER, *A.* 161, 272). Durch Sättigen von sekundärem Hexylalkohol (aus Mannit) mit HCl (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1864, 509). — Siedep.: 125–126° (SCH.).

$C_6H_{13}Cl$  aus Normalhexan giebt Hexylene, von denen sich eines, schon in der Kälte, mit HCl verbindet zu  $C_6H_{13}Cl$  (Siedep.: 116–118°). Das andere Hexylen verbindet sich mit HCl in der Hitze und bildet  $CH_3CHCl(CH_2)_3CH_3$  (Siedep.: 122–124°) (MORGAN, *A.* 177, 305).

Durch Destillation des Erdpeches von PECELBRONN entstehen zwei Hexylene, von denen das eine sich, in der Kälte, mit HCl verbindet zu  $C_6H_{13}Cl$  (Siedep.: 115–117°); das andere verbindet sich damit, in der Wärme, zu  $C_6H_{13}Cl$  (Siedep.: 122–124°) (LE BEL, *B.* 5, 216).

$\beta$ -Hexylen  $CH_3(CH_2)_3CH:CH.CH_2CH_3$  verbindet sich mit, bei 0° gesättigter, Salzsäure, in der Kälte, zu Hexylchlorid  $C_6H_{13}Cl$ , das bei 123,5° siedet; spec. Gew. = 0,871 bei 24° (DOMAC, *M.* 2, 313; vgl. SCHORLEMMER, *A.* 199, 141).

7. **4-Methyl-3-Chlorpentaen, Aethylisopropylcarbinolchlorid**  $(CH_3)_2CH.CHCl.C_2H_5$ . ( $C_6H_{13}$ ). *B.* Aus Aethylisopropylcarbinol und  $PCl_5$  (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 166). — Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 115–116,5° bei 752 mm.

4. **4-Methyl-4-Chlorpentaen, Dimethylpropylcarbinolchlorid**  $(CH_3)_2.CCl.C_3H_7$ . *B.* Aus Dimethylpropylcarbinol und  $PCl_5$  (BUTLEROW, *Bl.* 5, 24). — Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 100°.

5. **3-Aethyl-3-Chlorbutan, Methyläthylcarbinolchlorid**  $CH_3.C(C_2H_5)_2Cl$ . *B.* Aus Methyläthylcarbinol und  $PCl_5$  (BUTLEROW, *Bl.* 5, 24). — Siedet nicht unzersetzt bei 110°.

6. **2, 3-Dimethyl-2-Chlorbutan, Dimethylisopropylcarbinolchlorid**  $(CH_3)_2CH.CCl.(CH_3)_2$ . *B.* Aus Tetramethyläthylen  $(CH_3)_2C:Cl(CH_3)_2$  und Salzsäure (PAWLOW, *A.* 196, 124). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Siedep.: 112° bei 749 mm; spec. Gew. = 0,8966 bei 0°; = 0,8784 bei 19°.

7. **3, 3-Dimethyl-2-Chlorbutan, Pinakolinalkoholchlorid**  $(CH_3)_3C.CHCl.CH_3$ . *B.* Aus Pinakolinalkohol  $C_6H_{14}O$  und HCl (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340). Siedep.: 112,5 bis 114,5°; spec. Gew. = 0,8991 bei 0°; = 0,8749 bei 25°.

8. **Disopropyl**  $C_6H_{14}$  giebt mit Chlor  $C_6H_{13}Cl$  (Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,8943 bei 14°); bei Gegenwart von Jod entsteht  $C_6H_{12}Cl_2$  (bei 160° schmelzende Krystalle (SCHORLEMMER, *A.* 144, 184). Nach SILVA (*Bl.* 6, 36; 7, 953) entstehen, bei Abwesenheit von Jod, zwei Chloride  $C_6H_{13}Cl$ : primäres  $(CH_3)_2CH.CHCl(CH_2)_2CH_3$  (Siedep.: 124°) und tertiäres  $(CH_3)_2CH.CCl(CH_2)_2$  (Siedep.: 118°), und dann  $C_6H_{12}Cl_2$  (siedet bei 160°).

**Dichlorhexane**  $C_6H_{12}Cl_2$ . 1. **2, 3-Dichlorhexan, s-Methylpropyläthylenchlorid**  $CH_3CHCl.CHCl.C_3H_7$ . *B.* Aus Chloräthylpropylcarbinol  $CH_3CHCl.CH(OH).C_3H_7$  und  $PCl_5$  (HENRY, *Bl.* 41, 363). — Flüssig. Siedep.: 162–165°; spec. Gew. = 1,0527 bei 11°. Wird von festem Kali nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali entsteht ein Chlorhexylen  $C_6H_{11}Cl$  (Siedep.: 122°).

2. **2, 5-Dichlorhexan, Diallyldihydrochlorid**  $CH_3CHCl.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$ . *B.* Entsteht, neben Diallylmonohydrochlorid  $C_6H_{10}HCl$ , aus Diallyl und concentrirter HCl (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 161). — Siedep.: 170–180°.

3. **2, 3-Dimethyl-2, 3-Dichlorbutan, Tetramethyläthylenchlorid**  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Pinakon und  $\text{POCl}_3$  (FRIEDEL, SILVA, B. 6, 35). — Krystalle. Schmelzp.:  $160^\circ$ .

4. **3, 3-Dimethyl-2, 2-Dichlorbutan**  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Pinakolin und  $\text{PCl}_5$  (FAWORSKY, *Ж.* 19, 425). — Krystalle. Schmelzp.:  $151^\circ$ . Verflüchtigt sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, stark.

5. **Zweifach-gechlortes (Petroleum-) Hexan**. Siedep.:  $180\text{--}184^\circ$ ; spec. Gew. = 1,087 bei  $20^\circ$  (CAHOUS, *J.* 1863, 525).

6. **Zweifach-gechlortes Diisopropyl**.  $\alpha$ . Durch Chloriren von Diisopropyl in Gegenwart von Jod (SCHORLEMMER, A. 144, 187). — Krystallie. Schmelzp.:  $160^\circ$ .

$\beta$ . Durch Chloriren von Diisopropyl in Abwesenheit von Jod (SILVA, B. 36; 7, 953). — Siedep.:  $160^\circ$ .

7. **Trichlorhexan**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3$ . Siehe Normalhexylchlorid S. 154.

**Hexachlorhexan**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ . 1. **Mannithexachlorhydrin**  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{CHCl})_4\text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Beim Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit 7 Thln.  $\text{PCl}_5$  (und etwas  $\text{POCl}_3$ ) auf  $145^\circ$  (MOURGUES, B. [2] 23, 658). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $137,5^\circ$ . Siedet bei  $180\text{--}185^\circ$  bei 30 mm. Für die Lösung in Benzol ist  $[\alpha]_D = +18^\circ 32'$ .

2. **Hexachlorhexan**. Siehe Normalhexylchlorid. S. 154.

## 7. Derivate der Heptane $\text{C}_7\text{H}_{16}$ .

**Heptylchloride**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$ . 1. **1- oder  $\alpha$ -Chlorheptan, Normalheptylchlorid**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Aus Oenanthylalkohol und  $\text{HCl}$  (CROSS, A. 189, 3). — Siedep.:  $159,2^\circ$  bei 750 mm; spec. Gew. = 0,881 bei  $16^\circ$ .

2. **2- oder  $\beta$ -Chlorheptan, Sekundäres Heptylchlorid**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHClCH}_3$  und normales Heptylchlorid entstehen beim Chloriren von Petroleumheptan (Siedep.:  $98^\circ$ ). Das Gemenge der Chloride hat ein spec. Gew. = 0,890 bei  $0^\circ$  (PELOUZE, CAHOUS, *J.* 1863, 528) und siedet bei  $144\text{--}156^\circ$ . Dasselbe über glühenden Kalk geleitet, giebt Heptylene (Siedep.:  $96\text{--}99^\circ$ ), von denen sich eines mit  $\text{HCl}$ , in der Kälte, verbindet. Es resultirt ein bei  $138\text{--}142^\circ$  siedendes, sekundäres Chlorid  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{Cl}$  (MORGAN, A. 177, 307; vgl. SCHORLEMMER, A. 136, 266).

3. **4-Methyl-4-Chlorhexan, Methyläthylisopropylcarbinolchlorid**  $(\text{CH}_3)_4(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CCl}$ . B. Aus Methyläthylisopropylcarbinol und  $\text{HCl}$  (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 90). — Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig. Siedep.:  $135\text{--}138^\circ$  bei 757 mm. Spec. Gew. = 0,899 bei  $0^\circ$ ; = 0,884 bei  $22^\circ$ .

4. **5-Methyl-2-Chlorhexan, Methylisoamylcarbinolchlorid**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus Methylisoamylcarbinol und  $\text{HCl}$  (ROHN, A. 190, 312). — Siedep.:  $135\text{--}137^\circ$ .

5. **2, 3, 3-Trimethyl-2-Chlorbutan, Pentamethylätholchlorid**  $(\text{CH}_3)_5\text{C} \cdot \text{CCl}$ .  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ . Aus Pentamethyläthol  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  und  $\text{PCl}_5$  (BUTLEROW, A. 177, 183). — Kleine, campherartig riechende Krystalle, die bei  $136^\circ$  schmelzen. Schmelzp.:  $123^\circ$ ; Siedep.:  $130^\circ$  (ELTEKOW, *Ж.* 14, 384). Liefert, mit alkoholischem Kali, Methylpseudobutyläthylen  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ . Giebt mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Chlorsilber.

6. **Petroleumheptan** (Siedep.:  $90^\circ$ ) giebt beim Chloriren  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$  (Siedep.:  $144$  bis  $158^\circ$ ) (SCHORLEMMER, A. 166, 172).

7. Das **Chlorid**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$  des Heptylalkohols aus Ricinusöl siedet bei  $168\text{--}170^\circ$  (CHAPMAN, *J.* 1865, 514).

8. **Aethylamyl** giebt, beim Chloriren,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$  (Siedep.:  $140\text{--}150^\circ$ ) (GRIMSHAW, A. 166, 166) und  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$  (SCHORLEMMER, A. 129, 244).

**Heptylenchloride**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ . 1. **1, 1-Dichlorheptan, Oenanthylidenchlorid**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHCl}_2$ . B. Aus Oenanthol und  $\text{PCl}_5$  (LIMPRICHT, A. 103, 81). — Siedep.:  $191^\circ$  (kor.). Natrium wirkt heftig ein unter Bildung von Heptylen. Alkoholisches Kali bildet Chlorheptylen  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$  und, bei anhaltendem Kochen,  $\text{C}_7\text{H}_{12}$  (Siedep.:  $100^\circ$ ).

2. **4, 4-Dichlorheptan, Dipropyldichlormethan**  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CCl}_2$ . Aus Butyron  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{CO}$  und  $\text{PCl}_5$  (TAWILDAROW, B. 9, 1442). — Siedep.:  $181^\circ$ .

3. **2, 4-Dimethyl-3-Chlorpentan, Diisopropyldichlormethan**  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{CCl}_2$ . B. Aus Isobutyron und  $\text{PCl}_5$  (HENRY, B. 8, 400). — Zerfällt bei der Destillation in  $\text{HCl}$  und  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Cl}$ . Giebt mit alkoholischem Kali  $\text{C}_7\text{H}_{12}$  (Siedep.:  $78^\circ$ ).



**Trichlorheptan**  $C_7H_{13}Cl_3$ . *B.* Aus Heptylsulfoxyd und Chlor, bei Gegenwart von Wasser und Behandeln des gebildeten Oels mit NaOH, zur Entfernung der Sulfonsäuren (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* 49, 72). — Liefert, mit Wasser und Silberoxyd auf 155–162° erhitzt, önanthsaures Silber, Oenanthaldehyd und Oenanthsäure-Heptylester.

**Tetrachlorheptan**  $C_7H_{12}Cl_4$ . *B.* Bildet sich, neben Trichlorheptan, aus Heptylsulfoxyd und Cl (s. o.) (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* 49, 72).

## 8. Derivate der Oktane $C_8H_{18}$ .

**Oktylchloride**  $C_8H_{17}Cl$ . 1. **1-Chloroktan, Normales Oktylchlorid**  $CH_3(CH_2)_6CH_2Cl$ . *B.* Aus Normal-Oktylalkohol und HCl (ZINCKE, *A.* 152, 4). — Siedep.: 179,5 bis 180,5°; spec. Gew. = 0,8802 bei 16°. Siedep.: 182,5–183,5° (kor.); spec. Gew. = 0,87857 bei 15°; = 0,87192 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 495).

2. **2-Chloroktan, Sekundäres Oktylchlorid**  $C_8H_{17}CHClCH_3$ . *B.* Aus Methylhexylcarbinol und HCl oder  $PCl_5$  (BOUIS, *A.* 92, 398). — *D:* MALBOT, *Bl.* [3] 3, 69. — Siedep.: 171–173° (kor.); spec. Gew.: = 0,87075 bei 15°; = 0,86385 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 495).

Hiermit ist identisch (?) das **Chlorid** aus Petroleumoktan. Siedep.: 168 bis 172°; spec. Gew. = 0,895 bei 16° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 528; SCHORLEMMER, *A.* 125, 112).

3. **4-Aethyl-4-Chlorhexan, Diäthylpropylcarbinolchlorid**  $(C_2H_5)_2CHCl.C_3H_7$ . Siedep.: 155° (BUTLEROW, *Bl.* 5, 24).

4. **4-Methyl-3-Aethyl-3-Chlorpentan, Diäthylisopropylcarbinolchlorid**  $(CH_3)_2CH.C(C_2H_5)_2Cl$ . *B.* Aus Diäthylisopropylcarbinol und  $PCl_5$  (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Z.* 23, 169). — Siedet, unter Zersetzung, bei 150–155°.

5. **2, 4, 4-Trimethyl-2-Chlorpentan, Isodibutolchlorid**  $(CH_3)_3C.CH_2.CCl(CH_3)_2$ . *B.* Aus Diisobutylen und rauchender Salzsäure bei 100° (BUTLEROW, *A.* 189, 51). — Siedet nicht unzersetzt bei 145–150°; spec. Gew. = 0,890 bei 0°.

6. **Diisobutyl** giebt mit Chlor  $C_8H_{17}Cl$  (vgl. S. 104). Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,8834 bei 10,5°. Bei Gegenwart von Jod entsteht  $C_8H_{17}Cl$  vom Siedep.: 170–180° (SCHORLEMMER, *A.* 144, 190).

7. Das **Chlorid** aus Fuselöktan siedet bei 162–167° (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 312).

**Oktylenchloride**  $C_8H_{16}Cl_2$ . 1. **2, 2-Dichloroktan**  $C_8H_{16}CCl_2CH_3$ . *B.* Aus Methylhexylketon und  $PCl_5$ . (DACHAUER, *A.* 106, 271). — Siedep.: 190–200°.

2. **Aus Caprylen** (aus Ricinusöl) und Chlor (DACHAUER, *A.* 106, 271). — Siedep.: 197–200°.

3. Bei der Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Oktylen und Oktan (aus Paraffin) wurde ein **Chlorid**  $C_8H_{16}Cl_2$  erhalten, das bei 230–240° siedete (THORPE, YOUNG, *A.* 165, 16).

## 9. Derivate der Nonane $C_9H_{20}$ .

**Nonylchloride**  $C_9H_{19}Cl$ . 1. **Aus Petroleum**. Siedep.: 196°; spec. Gew. = 0,899 bei 16° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). Siedep.: 180–184°; spec. Gew. = 0,911 bei 23,3°; = 0,908 bei 25,8° (LEMOINE, *Bl.* 41, 164).

2. **Das Chlorid des Nonylalkohols** (aus isovaleriansaurem Isoamylester und Natrium) siedet bei 150–160° (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

## 10. Derivate der Dekane $C_{10}H_{22}$ .

**Dekylchloride**  $C_{10}H_{21}Cl$ . 1. **Durch Chloriren von Petroleumdekan**. Siedep.: 200–204° (PELOUZE, CAHOURS). — Spec. Gew. = 0,908 bei 19° (LEMOINE, *Bl.* 41, 165).

2. **Aus Fuselöldekan**. Siedet bei 190–200° (WÜRTZ, *Bl.* [1863] 5, 315).

3. **Diisoamyl** giebt ein bei 200° siedendes  $C_{10}H_{21}Cl$  (SCHORLEMMER, *A.* 129, 246). Diisoamyl und  $PCl_5$  geben  $C_{10}H_{19}Cl_2$ , (Siedep.: 215–220°) und  $C_{10}H_{19}Cl_4$  (Siedep.: über 270°) (WÜRTZ, *A.* 96, 368).

4. **Das Chlorid des Isocaprinalkohols**  $C_{10}H_{21}Cl$  siedet bei 175–185° (BORODIN, *J.* 1864, 338).

**Chlordiamylenchlorid**  $C_{10}H_{20}Cl_2$ . *B.* Aus Diamylen und Chlor (BAUER, *Z.* 1867, 393). — Siedep.: 240—250°; spec. Gew. = 1,1638 bei 0°. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, in  $C_{10}H_{17}Cl$  über.

## II. Derivate des Undekans $C_{11}H_{24}$ .

**Chlorundekan**  $C_{11}H_{23}Cl$ . *B.* Aus Petroleumundekan. — Siedep.: 220—224° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 530).

**Undekylchlorid**  $C_{11}H_{22}Cl_2$ . Rautenöl  $CH_3.CO.C_9H_{19}$  liefert, beim Behandeln mit  $PCl_5$ , das gegen 270° siedende Chlorid  $CH_3.CCl_2.C_9H_{19}$ . Es zerfällt bei der Destillation in HCl und Chlorundekatylen  $C_{11}H_{21}Cl$  (Siedep.: 221—223°). Mit alkoholischem Kali auf 130° erhitzt, liefert es  $C_{11}H_{20}$  (Siedep.: 198—220°) (GIESECKE, *Z.* 1870, 431).

## 12. Derivate der (Petroleum-) Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{26}$ , $C_{13}H_{28}$ , $C_{14}H_{30}$ (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 530).

$C_{12}H_{25}Cl$ . Siedep.: 242—245°; spec. Gew. = 0,933 bei 22°.

$C_{13}H_{27}Cl$ . Siedep.: 258—260°.

$C_{14}H_{29}Cl$ . Siedep.: 280°.

## 13. Cetylchlorid $C_{16}H_{33}Cl$ . *B.* Aus Cetylalkohol und $PCl_5$ (TÜTTSCHEW, *J.* 1860, 406). — Siedet, unter Zersetzung, über 289°. Spec. Gew. = 0,8412 bei 12°.

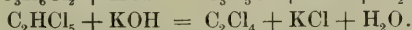
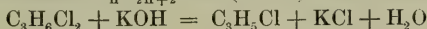
## 14. Derivate des Kohlenwasserstoffes $C_{20}H_{42}$ .

Chlorid  $C_{20}H_{40}Cl_2$  aus Paraffin und  $PCl_5$ . Siehe Eikosylen  $C_{20}H_{42}$  S. 137.

## 15. Myricylchlorid $C_{30}H_{61}Cl$ . *B.* Aus Myricylalkohol und $PCl_5$ (PIEVERLING, *A.* 183, 348). — Scheidet sich (aus Lignoïn) in amorphen Flocken aus. Schmelzp.: 64,5°.

## 2. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ .

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  entstehen durch Behandeln der Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  mit (1 Mol.) alkoholischem Kali.

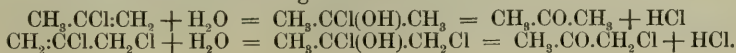


Die Chlorderivate  $C_nH_{2n-1}Cl$  entstehen auch, zum Theil, durch direkte Einwirkung von Chlor auf Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  (vgl. Chlorderivate  $C_nH_{2n}Cl_2$  der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  S. 143). (Eine analoge Bildungsweise der entsprechenden Bromderivate  $C_nH_{2n-1}Br$  findet nicht statt. Alle Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  verbinden sich mit Brom direkt zu  $C_nH_{2n}Br_2$ ). Befinden sich die Chloratome in der Verbindung  $C_nH_{2n+2-m}Cl_m$  an verschiedenen Kohlenstoffatomen, so können isomere Derivate resultiren, je nachdem welches Chloratom austritt (vgl. S. 143).

Die Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  entstehen ferner: durch Anlagern von zwei Atomen Chlor oder von 1 Mol. HCl an die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$  oder deren Chlorderivate.  $C_2H_2 + Cl_2 = C_2H_2Cl_2$ . —  $C_6H_{10} + HCl = C_6H_{11}Cl$ . Gleichwie die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  nehmen auch deren Chlorderivate  $C_nH_{2n-1}Cl_m$  leicht Chlor und Brom auf. Sie verbinden sich ebenfalls mit HCl, HBr, HJ und ClOH. Bemerkenswerth ist, dass das 1, 2-Dichlorpropylen  $CH_3.CCl.CH_2Cl$  sich mit HCl bei 100° zu dem Chlorid  $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$  verbindet, während das isomere 1, 3-Dichlorpropylen  $CHCl.CH.CH_2Cl$  sich mit HCl bei 100° nicht verbindet.

$\beta$ -halogenisirte Säuren zerfallen, beim Behandeln mit Soda, in  $CO_2$  und Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  oder deren Halogenderivate.  $CH_3.CHBr.CHBr.CO_2Na = CO_2 + NaBr + CH_3.CH:CHBr$ .

Anlagerungen von Wasser an die Chlorderivate  $C_nH_{2n-m}Cl_m$  gelingen zuweilen unter Beihülfe der Schwefelsäure. Aus Allylchlorid  $CH_3.CH.CH_2Cl$  entsteht auf diese Weise das Chlorhydrin  $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ . Auch die Verbindungen  $CH_3.CCl:CH_2$  und  $CH_2:CCl.CH_2Cl$  reagiren mit Schwefelsäure in gleicher Weise, und wenn auch kein Hydrat jener Körper erhalten wird, so rührt das nur davon her, dass Hydroxyl und Chlor nicht an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein können.



Diejenigen Aethylderivate, in welchen die Chloratome (und in den analogen Bromverbindungen die Bromatome) nicht symmetrisch gelagert sind, wie in  $\text{CH}_2\text{:CHCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{:CCl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{:CHBr}$ ,  $\text{CH}_2\text{:CBr}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{:CClBr}$ , wandeln sich sehr leicht in polymere, amorphe, unlösliche Modifikationen um. Sie unterscheiden sich dadurch sehr wesentlich von den isomeren Verbindungen mit symmetrischer Lagerung der Haloide, wie  $\text{CHCl}$ : $\text{CHCl}$  u. s. w.

## I. Derivate des Aethylens $\text{C}_2\text{H}_4$ .

**Chloräthylen (Vinylchlorid)**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} = \text{CH}_2\text{:CHCl}$ . *B.* Aus Aethylenchlorid (REGNAULT, *A.* 14, 28) oder Aethylidenchlorid (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A.* 108, 224) und alkoholischem Kali. — *D.* Man lässt ein Gemisch von Aethylenchlorid und alkoholischem Kali vier Tage in der Kälte stehen und erwärmt dann. — Gas; verflüssigt sich im Kältegemisch und siedet dann bei  $-18$  bis  $-15^\circ$ . Verbrennungswärme (bei  $18^\circ$ ) = 286,160 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 97). Alkoholisches  $\text{NH}_3$  wirkt erst bei  $150^\circ$  ein und erzeugt dann Aethylendiamin. Geht, an der Sonne, in eine polymere Verbindung über, eine zähe, amorphe, unlösliche Masse, die über  $130^\circ$  unter Zersetzung schmilzt; spec. Gew. = 1,406 (BAUMANN, *A.* 163, 317).

**Dichloräthylen  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ .** 1. *Unsymmetrisches, 1,1- oder  $\alpha$ -Dichloräthylen*  $\text{CH}_2\text{:CCl}_2$ . *B.* Aus gechlortem Aethylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl.CHCl}_2$  und alkoholischem Kali (REGNAULT, *J. pr.* 18, 80). Beim Behandeln von  $\text{CH}_2\text{Br.CHCl}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{J}$  mit alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 42, 262). — Siedep.:  $37^\circ$  (KRÄMER, *B.* 3, 261); spec. Gew. = 1,250 bei  $15^\circ$ . Verbindet sich direkt mit Chlor. Geht sehr bald in eine polymere, amorphe Masse über.

2. *Symmetrisches, 1,2-Dichloräthylen (Acetylendichlorid)*  $\text{s-CHCl:CHCl}$ . *B.* Durch Destillation der Verbindung von Acetylen mit  $\text{SbCl}_5$  (BERTHELOT, JUNGLEISCH, *A. Spl.* 7, 253).  $\text{C}_2\text{H}_2\text{.SbCl}_5 = \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 + \text{SbCl}_3$ . — SABANEJEV (*A.* 216, 262) erhielt, bei der Einwirkung von Acetylen auf  $\text{SbCl}_5$ , nur Acetylentetrachlorid. Acetylendichlorid entsteht beim Behandeln des Chlorbromids  $\text{CHClBr.CHClBr}$ , in alkoholischer Lösung, mit Zink oder, neben anderen Produkten, beim Einleiten von Acetylen in eine wässrige Chlorjodlösung (SABANEJEV). — Siedep.:  $55^\circ$ .

**Trichloräthylen  $\text{C}_2\text{HCl}_3 = \text{CHCl:CCl}_2$ .** *B.* Aus  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  mit Zink und verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (FISCHER, *J.* 1864, 481). Aus den beiden isomeren Verbindungen  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$  und alkoholischem Kali (BERTHELOT, JUNGLEISCH, *A. Spl.* 7, 255). Aus wasserfreiem Chloral und  $\text{P}_2\text{S}_5$  bei  $160$ – $170^\circ$  (PATERNO, OGILIALORO, *B.* 7, 81). — Siedep.:  $88^\circ$ . Giebt beim Erhitzen mit alkoholischem Kali:  $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{.OC}_2\text{H}_5$ .

**Perehloräthylen  $\text{C}_2\text{Cl}_4 = \text{CCl}_2\text{:CCl}_2$ .** *B.* Aus Chlorkohlenstoff  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  durch Einwirkung starker Hitze (FARADAY, *A. ch.* [2] 18, 48) oder durch Behandeln mit Reduktionsmitteln, z. B. mit alkoholischem KSH (REGNAULT, *A.* 33, 324). Beim Durchleiten von Perehlormethan  $\text{CCl}_4$  durch ein rothglühendes Rohr (REGNAULT, *A.* 33, 333). Bei längerem Kochen von Chloral mit  $\text{AlCl}_3$  (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 269)  $3\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{AlCl}_3 = 3\text{C}_2\text{Cl}_4 + \text{Al(OH)}_3$ . Aus  $\text{CCl}_3\text{O.CCl}_2\text{CHCl}_3$  mit  $\text{AlCl}_3$  (MÜLLER, *A.* 258, 68). — *D.* 1 Thl.  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  und 2 Thle. Anilin werden auf  $170^\circ$  erhitzt und das Destillat mit dem gleichen Gewicht Anilin bei  $130$ – $145^\circ$  destilliert (BOURGOIN, *Bl.* 23, 344). — Aus  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  mit Zink und verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (GEUTHER, *A.* 107, 212) oder durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  mit Zinkfeile. — Flüssig; Siedep.:  $121^\circ$ ; spec. Gew. = 1,6595 bei  $0^\circ$ , = 1,619 bei  $20^\circ$ . Siedep.:  $120$ – $121^\circ$  bei 743,7 mm; spec. Gew. = 1,6312 bei  $9,4/4^\circ$ ; = 1,44865 bei  $120/4^\circ$  (R. SCHUFF, *A.* 220, 97). Verbindet sich mit trockenem Chlor, an der Sonne, zu  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ ; aber unter einer Schicht Wasser bildet sich zugleich Trichloressigsäure. Wird von molekularem Silber bei  $300^\circ$  nicht angegriffen (GOLDSCHMIDT, *B.* 14, 929). Schwefelsäureanhydrid bildet bei  $150^\circ$  Trichloracetylchlorid.  $\text{CCl}_2\text{:CCl}_2 + \text{SO}_3 = \text{CCl}_3\text{.COCl} + \text{SO}_2$ . Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat auf  $100$ – $120^\circ$  werden wesentlich Dichloressigester und diäthylätherglyoxylsaures Natrium und daneben wenig Trichloräthoxyäthyläthylen  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}$  und dreibasischer Dichloressigäther  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_3$  gebildet (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). Die Reaktion verläuft in der Weise, dass zuerst — und zwar um so mehr, je kürzer die Einwirkung dauerte — Trichlorvinyläthyläther entsteht.  $\text{CCl}_2\text{:CCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.Na} = \text{CCl}_2\text{:CCl(OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{NaCl}$ . Dieser Aether setzt sich größtentheils weiter um.  $\text{CCl}_2\text{:CCl(OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{CCl}_2\text{:C(OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{NaCl}$  und  $\text{CCl}_2\text{:C(OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CHCl}_2\text{C(OC}_2\text{H}_5)_3$  (dreibasischer Dichloressigäther). Der dreibasische Aether geht dann weiter in den Dichloressigester über.  $\text{CHCl}_2\text{C(OC}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Ferner entsteht das diäthylätherglyoxylsaure Salz nach den Gleichungen:  $\text{CHCl}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{NaCl}$  und  $\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaHO} = \text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 314).



## 2. Derivate des Propylens $C_3H_6$ .

**Monochlorpropylen  $C_3H_5Cl$ .** 1. **3- oder  $\alpha$ -Chlorpropylen**  $\overset{H.C.CH_3}{H.C.Cl}$ . B. Entsteht, neben etwas  $\beta$ -Chlorpropylen (REBOUL), beim Behandeln von Propylenchlorid mit alkoholischem Kali (CAHOURS, J. 1850, 496). Rein erhält man es aus Propylidenchlorid  $CH_3.CH_2.CHCl_2$  und alkoholischem Kali bei  $100^\circ$  (REBOUL, A. ch. [5] 14, 462). Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von iso- $\alpha\beta$ -dichlorbuttersaurem Natrium mit Wasser (WISLICENUS, A. 248, 306). — Siedep.:  $35-36^\circ$ . Verbindet sich mit Brom zu  $C_3H_5ClBr_2$  (Siedep.:  $177^\circ$ ) und mit HBr zu  $CH_3.CH_2.CHClBr$  (Siedep.:  $110^\circ$ ). Alkoholisches Kali erzeugt bei  $150^\circ$  Allylen  $C_3H_4$ .

2.  **$\alpha$ -Chlorisopropylen**  $\overset{H.C.CH_3}{Cl.C.H}$ . B. Beim Kochen von  $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure mit überschüssiger Sodalösung (WISLICENUS, A. 248, 297). — Flüssig. Siedep.:  $33,2^\circ$  bis  $33,5^\circ$  bei 752 mm. Wird von alkoholischem Kali viel schneller in HCl und Allylen zerlegt, als  $\alpha$ -Chlorpropylen.

3. **2- oder  $\beta$ -Chlorpropylen**  $CH_3.CCl.CH_3$ . B. Aus Propylenchlorid und alkoholischem Kali, neben  $\alpha$ - $C_3H_5Cl$  (REBOUL). Wird rein erhalten aus Chloracetol  $CH_3.CCl_2.CH_3$  und alkoholischem Kali oder auch bei der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Aceton (FRIEDEL, A. 134, 263). — Siedep.:  $23^\circ$ ; spec. Gew. = 0,931 bei  $0^\circ$  (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 357), = 0,918 bei  $0^\circ$  (LINNEMANN, A. 138, 125). Gibt, beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium oder mit Kali, Allylen (CLAUS, A. 191, 53). Gießt man (4 Mol.) konzentrierte Schwefelsäure auf  $\beta$ - $C_3H_5Cl$  und destilliert, sobald beim Erwärmen keine Salzsäure mehr entweicht, mit viel Wasser, so geht Aceton über (OPPENHEIM). Beim Erhitzen von  $\beta$ - $C_3H_5Cl$  mit 10 Vol. Wasser auf  $140-180^\circ$  entsteht ebenfalls Aceton. Auch beim Erhitzen mit essigsaurem Quecksilberoxyd auf  $100^\circ$  wird Aceton gebildet (LINNEMANN). Ein Gemenge von Zink und Essigsäure ist ohne Wirkung (LINNEMANN, A. 161, 66). Ein Gemenge von  $HgO$  und  $HClO$  erzeugt Monochloraceton (LINNEMANN, A. 138, 125). Mit Brom entsteht  $C_3H_5ClBr_2$  (Siedep.:  $170^\circ$ ) und mit  $HJ-CH_3.CClJ.CH_3$ . Verbindet sich mit konzentrierter HBr, schon in der Kälte, zu  $CH_3.CClBr.CH_3$  (Unterschied und Trennung von  $\alpha$ -Chlorpropylen). Chlor erzeugt, im Dunkeln,  $\alpha$ -Chlorallylchlorid  $C_3H_4Cl_2$  und im Sonnenlichte ein Additionsprodukt  $C_3H_5Cl_3$ .

4. **1-Chlorpropylen, Allylchlorid**  $CH_2.CH.CH_2Cl$ . B. Aus Allyljodid und  $HgCl_2$ , oder aus Allyloxalat,  $CaCl_2$  und Alkohol bei  $100^\circ$  (OPPENHEIM, A. 140, 205). Aus Allylalkohol und  $PCl_3$  (TOLLENS, A. 156, 154). — D. Man erhitzt einige Stunden lang Allylalkohol mit konzentriertem HCl auf  $100^\circ$  (ELTEKOW, Z. 14, 394). — Siedep.:  $46^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9547 bei  $0^\circ$  (T.). Siedep.:  $46^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9371 bei  $19,3^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, A. 214, 142. Siedep.:  $44,8-45^\circ$  bei 756,2 mm; spec. Gew. = 0,90565 bei  $44,8^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, A. 220, 98; vgl. BRÜHL, A. 200, 179). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 659. Verbindet sich mit Salzsäure zu Propylenchlorid; mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu normalem Propylenchlorobromid  $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$ , neben wenig der isomeren Verbindung  $CH_2Cl.CHBr.CH_3$ . Jodwasserstoff erzeugt Isopropyljodid. Mit  $HClO$  entsteht Allylalkoholchlorid  $C_3H_5Cl_2O$ . Erwärmt man Allylchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht etwas Propylenchlorid. Gibt man hierauf 8–10 Vol.  $H_2O$  hinzu und destilliert, so geht Propylenchlorhydrin  $C_3H_6Cl(OH)$  über (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 367). Allylchlorid verbindet sich mit Brom zu  $C_3H_5ClBr_2$  (Siedep.:  $195^\circ$ ). Liefert mit alkoholischem Kali Aethylallyläther.

5. **Chlortrimethylen**  $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CHCl$ . B. Beim Chloriren von Trimethylen (GUSTAVSON, J. pr. [2] 43, 396). — Flüssig. Siedep.:  $43^\circ$  bei 744 mm. Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von alkoholischem Kali viel schwerer angegriffen als die isomeren Verbindungen.

**Dichlorpropylen  $C_3H_4Cl_2$ .** 1. **1, 1-Dichlorpropylen, Allylidenchlorid (Akroleinchlorid)**  $CH_2.CH.CHCl_2$ . B. Aus Akrolein und  $PCl_5$  (GEUTHER, HÜBNER, A. 114, 36); daneben entstehen  $\beta$ -Epidichlorhydrin und  $\beta$ -Chlorpropylidenchlorid (GEUTHER, Z. 1865, 25). — Siedep.:  $84,4^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,170 bei  $24,5^\circ$ . Mit Ammoniak bei  $100^\circ$  bildet es Akroleinanmoniak. Alkoholisches Kali erzeugt Akroleinchloräthyl  $C_3H_4Cl.OC_2H_5$  (Siedep.:  $115-120^\circ$ ), neben sehr wenig  $C_3H_3Cl$  (Siedep.:  $50-60^\circ$ ). Mit Natriumalkoholat wird das Acetal  $C_3H_4(OC_2H_5)_2$  (Siedep.:  $140-145^\circ$ ) gebildet (ARONSTEIN, A. Spl. 3, 181). Wandelt sich, beim Erhitzen, mit konzentrierter Salzsäure auf  $100^\circ$ , in das isomere  $\beta$ -Epidichlorhydrin um. Liefert, beim Erhitzen mit  $CaJ_2$ ,  $\beta$ -Chlorallyljodid  $C_3H_4ClJ$ .

2. **1, 2-Dichlorpropylen ( $\alpha$ -Epidichlorhydrin  $\alpha$ -Chlorallylchlorid)**  $CH_2.CCl.CH_2Cl$ . B. Entsteht, neben wenig  $\beta$ -Epidichlorhydrin (FRIEDEL, SILVA, J. 1872, 323), aus

Trichlorhydrin  $C_3H_5Cl_3$  und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 229). Aus  $\beta$ -Chlorpropylen  $CH_3.CCl.CH_2$  und Chlor im Schatten (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1871, 404). Aus gechlortem Chloracetol  $CH_3.CCl.CH_2Cl$  und Wasser im Rohr (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — *D.* Man trägt etwas mehr als die theoretische Menge festes Aetznatron in Trichlorhydrin ein (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 359).

Flüssig; Siedep.:  $94^\circ$ ; spec. Gew. = 1,236 bei  $0^\circ$  = 1,204 bei  $25^\circ$ . Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei  $100^\circ$  zu gechlortem Chloracetol  $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$  und mit Brom zu  $C_3H_4Cl_2Br_2$  (Siedep.:  $205^\circ$ ). Mit  $ClOH$  entstehen s-Dichloracetol  $CO(CH_2Cl)_2$  und Allylentetrachlorid  $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$  (HENRY, *J.* 1882, 439). Liefert mit Natrium Allylen und Propylen. Alkoholisches Kali bildet den Aether  $C_3H_4Cl_2OC_2H_5$ . Schüttelt man  $\alpha$ -Epidichlorhydrin mit 6—7 Thln.  $H_2SO_4$  und destillirt dann mit viel Wasser, so geht Monochloracetol über. Kaliumacetat und Rhodankalium erzeugen Ester des  $\alpha$ -Chlorallylalkohols. Mit Triäthylamin entsteht das Salz  $(CH_2.CCl.CH_2)N(C_2H_5)_3Cl$ . Kocht man  $\alpha$ -Epidichlorhydrin mit  $KCy$  und absolutem Alkohol und zerlegt das Produkt mit alkoholischem Kali, so entstehen Tricarballylsäure  $C_3H_5(CO_2H)_3$  und wenig Oxycrotonsäure  $C_4H_6O_3$  (CLAUS, *A.* 170, 126).  $C_3H_4Cl_2 + 3KCN + 6H_2O = C_6H_5KO_6 + 3NH_3 + 2KCl$  und  $C_3H_4Cl_2 + KCN + 2KHO + H_2O = C_6H_5KO_3 + NH_3 + 2KCl$ .

3. **1, 3-Dichlorpropylen ( $\beta$ -Epidichlorhydrin  $\beta$ -Chlorallylchlorid)**  $CHCl.CH.CH_2Cl$ . *B.* Aus Trichlorhydrin und festem Kali; in größerer Menge aus s-Dichlorhydrin  $C_3H_6Cl_2O$  und  $POCl_3$  (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323) oder besser aus Dichlorhydrin und  $P_2O_5$  (HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 310). Aus Akrolein und  $PCl_5$  (GEUTHER, *Z.* 1865, 25; ROMBURGH, *Bl.* 36, 550). Beim Erhitzen von Allylendichlorid mit konzentrierter Salzsäure auf  $100^\circ$  (ROMBURGH). — Flüssig; Siedep.:  $106^\circ$  (Fr., S.),  $109^\circ$  (H.); spec. Gew. = 1,250 bei  $0^\circ$  = 1,218 bei  $25^\circ$  (Fr., S.), = 1,233 bei  $17,5^\circ$  (H.). Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei  $100^\circ$ . Alkoholisches Kali erzeugt bei  $100^\circ$  den Äthyläther des  $\beta$ -Chlorallylalkohols  $CHCl.CH.CH_2.OC_2H_5$ ; Kaliumacetat den entsprechenden Essigester  $C_3H_5O_2.C_3H_4Cl$ . Mit wässriger Kalilauge entsteht  $\beta$ -Chlorallylalkohol. Natrium scheidet symmetrisches Allylen  $CH_2:C:CH_2$  ab (?).

4. **2, 3-Dichlorpropylen, Allylendichlorid**  $CHCl.CCl.CH_3$ . *B.* Aus gechlortem Chloracetol  $CH_3.CCl_2.CH_2Cl$  mit alkoholischem Kali oder durch Erhitzen mit Wasser im Rohr. Im letzteren Falle neben viel  $\alpha$ -Epidichlorhydrin (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322). — Siedep.:  $75^\circ$ . Verbindet sich viel weniger begierig mit Brom als  $\alpha$ -Epidichlorhydrin und kann daher durch Brom von Letzterem getrennt werden. Das Produkt  $C_3H_4Cl_2Br_2$  siedet gegen  $190^\circ$ .

Beim Kochen von Butyrychloral  $C_4H_7Cl_3O$  mit Kalilauge oder von trichlorbutter-saurem Silber mit Wasser tritt ein Allylendichlorid auf, das höchst wahrscheinlich mit dem obigen identisch ist. Siedep.:  $78^\circ$  (KRÄMER, PINNER, *A.* 158, 47; PINNER, *A.* 179, 44). Es verbindet sich mit Brom zu  $C_3H_4Cl_2Br_2$  (Siedep.:  $188^\circ$ ). Beim Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf  $180^\circ$  zerfällt es in  $HCl$  und Propionsäure (?). Natrium entwickelt, beim Kochen, Allylen. Trägt man in ein Gemisch gleicher Theile Allylendichlorid und Benzol Natrium ein, so scheidet sich die Verbindung  $C_3H_4Cl_2Na_2$  ab, welche von Wasser, Alkohol und Aether heftig zerlegt wird, unter Entwicklung von Allylen (PINNER, *B.* 8, 898; 14, 1081). Die Natriumverbindung absorbiert  $CO_2$ , unter Bildung von Tetrolsäure  $C_4H_4O_2$ . Rauchende Salpetersäure wirkt heftig auf Allylendichlorid ein unter Bildung von  $C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$  (?). Bei der Einwirkung von  $HClO$  auf Allylendichlorid entsteht 1, 1, 2, 2-Tetrachlorpropan (?). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entsteht Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 536).

5. **1, 1-Dichlortrimethylen**  $CCl_2 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Durch Zusammenbringen von Trimethylen und Chlor im zerstreuten Tageslichte (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 42, 496. — Flüssig. Siedep.:  $75^\circ$ . Spec. Gew. = 1,206 bei  $15^\circ/0^\circ$ . Sehr beständig. Wird durch Kochen mit Natrium nicht verändert. Nimmt langsam Brom auf.

**Trichlorpropylen**  $C_3H_3Cl_3$ . 1.  **$\alpha$ -Trichlorpropylen**  $CH_3.CCl.CCl_2$  (?). *B.* Aus zweifach-gechlortem Chloracetol  $CH_3.CCl_2.CHCl_2$  und alkoholischem Ammoniak oder Kali (BORSCHÉ, FITTIG, *A.* 133, 117). — Flüssig; Siedep.:  $115^\circ$ ; spec. Gew. = 1,387 bei  $14^\circ$ . Verbindet sich mit Chlor zu krystallisirtem  $C_3H_3Cl_5$ .

2.  **$\beta$ - (1, 2, 3 oder  $\alpha\beta\gamma$ -) Trichlorpropylen**  $CH_2Cl.CCl.CHCl$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Tetrachlorglycid  $CH_2Cl.CCl_2.CH_2Cl$  und alkoholischem Kali (PFEFFER, FITTIG, *A.* 135, 361). — Flüssig. Siedep.:  $142^\circ$ ; spec. Gew. = 1,414 bei  $20^\circ$ .

3. **Aus rohem Butyrychloral** und Natronlauge (PINNER, *B.* 5, 207). — Siedep.: 138 bis  $140^\circ$ . Giebt mit alkoholischem Kali  $C_3H_2Cl_4$  (?).



**Tetrachlorpropylen**  $C_3H_2Cl_4$ . B. Aus Pentachlorpropan  $C_3H_3Cl_5$  (aus Aceton erhalten, S. 151) und alkoholischem Kali (BORSCHÉ, FITTIG, A. 133, 118). — Flüssig. Siedep.: 165°.

**1, 1, 2, 3, 3-Pentachlorpropylen**  $C_3HCl_5 = CCl_2:CCl:CHCl_2$ . B. Entsteht, neben  $s\text{-}C_3H_2Cl_6$ , aus  $\alpha$ -Tetrachloraceton und  $PCl_5$  (LEVY, CUCHOD, A. 252, 337). — Flüssig. Siedep.: 200°.

### 3. Derivate der Butylene $C_4H_8$ .

**Chlorbutylene**  $C_4H_7Cl$ . 1. **3- $\beta$ -Chlor-3-Butylen**  $CH_3:CH_2:CCl:CH_2$ . B. Aus  $\beta$ -Dichlorbutan  $CH_3:CH_2:CCl_2:CH_3$  und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, B. 8, 412). — Flüssig. Siedep.: 55°. Gibt mit alkoholischem Kali Aethylacetylen.

2. **2-Methyl-1-Chlorpropylen, Isocrotylchlorid**  $(CH_3)_2C:CHCl$ . B. Bei der Einwirkung von  $NH_3$  oder alkoholischem Kali auf Isobutylidenchlorid; entsteht auch, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Isobutyraldehyd (OECONOMIDES, Bl. 35, 498). Entsteht, neben Isobutenylchlorid, bei der Einwirkung von Chlor auf Isobutylen, besonders wenn die Einwirkung unterhalb 0° erfolgt (SCHESCHUKOW, Z. 16, 493). — Flüssig. Siedep.: 62–65° (SCH.); 65–68° (OE.). Spec. Gew. = 0,9785 bei 12° (OE.). Wandelt sich beim Erhitzen mit viel Wasser, im Rohr, auf 80–90° glatt in Isobutyraldehyd um. Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat entsteht Aethylisocrotyläther  $C_2H_5O.C_4H_7$ .

3. **2-Methyl-3-Chlorpropylen, Isobutenylchlorid**  $CH_3:C(CH_2Cl):CH_2$ . B. Entsteht, neben Isocrotylchlorid, beim Zusammenbringen von Isobutylen mit Chlor, namentlich bei 0° oder darüber (SCHESCHUKOW, Z. 16, 495). — Flüssig. Siedep.: 72–75°; spec. Gew. = 0,955 bei 0°; = 0,933 bei 20°. Wird bei dreistündigem Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 90° fast gar nicht verändert. Liefert mit Natriumalkoholat oder mit alkoholischem Kali Aethylisobutenyläther  $C_2H_5O.C_4H_7$ . Geht, beim Erwärmen mit Potaschelösung, in Isopropylcarbinol  $C_4H_9.OH$  über. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, bei 100°, zu Isobutylenchlorid  $(CH_3)_2CHCl:CH_2Cl$ .

**1, 1-Dichlor-2-Butylen**  $C_4H_6Cl_2 = CH_3:CH:CH:CHCl_2$ . B. Aus Crotonaldehyd und  $PCl_5$  (KEKULÉ, A. 162, 98). — Siedep.: 125–127°; spec. Gew. = 1,131 bei 20°. Gibt mit alkoholischem Kali:  $C_4H_7Cl$  (Siedep.: 64–65°) und  $C_4H_6Cl.OC_2H_5$  (Siedep.: 133–135°). Liefert mit Brom ein Bromid  $C_4H_6Cl_2Br_2$ , das sich oberhalb 100° zersetzt und, bei längerem Kochen mit verdünnter Potaschelösung, in die Verbindung  $C_4H_6ClBrO$  (Siedep.: 115–120°) übergeht (NEWBURY, Am. 5, 113).

**Tetrachlorbutylen**  $C_4H_4Cl_4$ . B. Aus Butyrenchloral und  $PCl_5$  (JUDSON, B. 3, 790). — Siedep.: 200°.

**Pentachlorbutylen**  $C_4H_3Cl_5$ . B. Bei der Einwirkung von Chlor auf Trimethylcarbinol (LIEBEN, B. 8, 1017). — Oel; Siedep.: 185–188° bei 460 mm.

### 4. Derivate der Amylene $C_5H_{10}$ .

**Chloramylen**  $C_5H_9Cl$ . 1. **4-Chlor-4-Penten, Chlorpropyläthylen**  $CH_3:CH_2:CH_2:CCl:CH_2$ . B. Aus 2, 2-Dichlorpentan  $CH_3:CCl_2:CH_2:CH_2:CH_3$  und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, B. 8, 411). — Flüssig. Siedep.: 95–97°; spec. Gew. = 0,872 bei 5,1°.

2. **3-Methyl-1-Chlor-1-Butylen, Chlorisopropyläthylen**  $(CH_3)_2CH:CH:CHCl$ . B. Aus Isoamylidenchlorid  $C_5H_{10}Cl_2$  (S. 153) und alkoholischem Kali (BRUYLANTS, B. 8, 414). — Flüssig. Siedep.: 85–87°.

Dasselbe (?) **Chloramylen** entsteht aus Isopropyläthylenchlorid und alkoholischer Natronlauge (KONDAKOW, Z. 20, 147). — Flüssig. Siedep.: 91–96°.

3. **3-Methyl-2-Chlor-2-Butylen, Methylisopropylchloräthylen**  $(CH_3)_2CH:CCl:CH_2$ . B. Beim Erwärmen von Methylisopropylketon mit  $PCl_5$  (BÉHAL, A. ch. [6] 15, 284). — Flüssig. Siedep.: 94° bei 748,8 mm; spec. Gew. = 0,9682 bei 0°.

4. **3-Methyl-2-Chlor-3-Butylen, Chlormethyläthyläthylen**  $CH_3:CHCl:C(CH_3):CH_2$ . B. Entsteht, neben  $C_5H_{10}Cl_2$ , beim Einleiten von Chlor in Trimethyläthylen, in der Kälte (KONDAKOW, Z. 17, 296). — Zersetzt sich, bei längerem Stehen mit Wasser, in  $HCl$  und den sekundären Alkohol  $C_5H_{10}O$ .

5. **k-Chlor-3-Methyl-3-Butylen,  $\alpha$ -Aethylallylchlorid**  $CH_2:C(C_2H_5):CH_2Cl$ . B. Aus Amylen (aus Isoamyljodid und  $KHO$  erhalten) und Chlor (KONDAKOW, Z. 20, 149). — Flüssig. Siedep.: 101–103°; leichter als Wasser. Liefert mit Potaschelösung (von 20%)  $\alpha$ -Aethylallylalkohol  $CH_2:C(C_2H_5):CH_2.OH$ .



6. **Isoprenhydrochlorid.** Siedep.: 85—91° s. S. 133.

7. **Valerylenhydrochlorid.** (Siedep.: 100° s. S. 132).

Dichloramylen  $C_5H_8Cl_2$ . 1. **2,3-Chlor-3-Penten, Methylchlorallylcarbinol-chlorid**  $CH_3.CH.CCl_2.CHCl.CH_3$ . B. Beim Behandeln von Methylchlorallylcarbinol  $C_5H_8Cl.O$  mit  $PCl_5$  (GARZAROLLI, A. 223, 160). — Flüssig. Siedep.: 142—144° bei 736 mm. Schwerer als Wasser. Riecht durchdringend. Wandelt, sich beim Kochen mit Wasser, theilweise in Methylchlorallylcarbinol um.

2. **Aus Hexylchloral.** B. Entsteht, neben Ameisensäure, beim Behandeln von Hexylchloral mit concentrirter Kalilauge (PINNER, A. 179, 35; B. 10, 1052).  $C_6H_{13}Cl.O + 2KOH = C_5H_9Cl + CHO_2.K + KCl + H_2O$ . — Siedep.: 146°. Verbindet sich mit Brom zu  $C_6H_8Cl_2Br_2$  (Siedep.: 230—240°).

**Trichloramylen**  $C_5H_7Cl_3$ . B. Aus Tetrachlorpentan (Siedep.: 240°) und alkoholischem Kali (BAUER, J. 1860, 405). — Siedep.: 200°.

## 5. Derivate der Hexylene $C_6H_{12}$ .

Chlorhexylen  $C_6H_{11}Cl$ . 1. **2-Chlor-5-Hexylen, Diallylhydrochlorid**  $CH_2.CH.CH_2.CH_2.CHCl.CH_3$ . B. Entsteht, neben Diallyldihydrochlorid, beim Erhitzen von Diallyl mit sehr concentrirter Salzsäure (WÜRTZ, A. ch. [4] 3, 171). — Siedep.: 130 bis 140°.

2. **4-Methyl-4-Chlor-1-Pentylen, Chlorid des Dimethylallylcarbinols**  $(CH_3)_2.CCl.CH_2.CH.CH_3$ . B. Aus Dimethylallylcarbinol und  $PCl_5$  (M. und A. SAYTZEV, A. 185, 156). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 109—114°.

3. **Chlorhexylen.** B. Aus s-Methylpropyläthylenchlorid  $CH_3.CHCl.CHCl.C_3H_7$  und alkoholischem Kali (HENRY, Bl. 41, 363). — Flüssig. Siedep.: 122°; spec. Gew. = 0,9036. Liefert aus Vitriolöl ein Keton  $C_6H_{12}O$ .

4. **Chlortetramethyläthylen.** B. Aus (1 Mol.) Tetramethyläthylen  $(CH_3)_2C:C(CH_3)_2$  mit (1 Mol.) Chlor (CHUPOTSKY, MARIUZA, Z. 21, 432). — Flüssig. Siedep.: 113 bis 115°. Leichter als Wasser. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser, Dimethylisopropenylcarbinol  $C_6H_{12}O$ .

5. **Hexenylchlorid.** Siehe Hexenylalkohol  $C_6H_{12}O$ .

Dichlorhexylen  $C_6H_{10}Cl_2$ . 1. **2,2-Dichlor-5-Hexylen**  $CH_3.CCl_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ . B. Aus Allylacetone  $CH_2.CO.CH_2.C_3H_5$  und  $PCl_5$  (HENRY, J. 1878, 379). — Siedet bei 150° unter theilweiser Zersetzung. Zerfällt durch heißes Wasser in HCl und Allylacetone; giebt mit alkoholischem Kali: Chlorhexin  $C_6H_6Cl$  (HENRY, Ann. scientif. Brux. 1878).

2. **Chlorid aus Mesityloxyd**  $C_6H_{10}O$  und  $PCl_5$  (s. Mesityloxyd).

**Pentachlorhexylen**  $C_6H_7Cl_5$ . Siehe Quercit  $C_6H_{12}O_5$ .

## 6. Derivate der Heptylene $C_7H_{14}$ .

Chlorheptylen  $C_7H_{13}Cl$ . 1. **Aus Butyron** und  $PCl_5$ , neben  $C_7H_{14}Cl_2$  (TAWILDAROW, B. 9, 1442). — Siedep.: 141°.

2. **Durch Destillation von Isobutyron** mit  $PCl_5$  (HENRY, B. 8, 400). — Siedep.: 118—120°; spec. Gew. = 0,9513 bei 9°. Geht durch alkoholisches Kali in Tetramethylallylen  $C_7H_{12}$  über (Siedep.: 70°).

3. **Aus Oenanthylidenchlorid** und alkoholischem Kali (LIMPRICHT, A. 102, 82). — Siedep.: 155° (kor.).

4. **Heptinhydrochlorid.** B. Aus Heptin und höchst concentrirter Salzsäure bei 150° (MAQUENNE, A. ch. [6] 19, 23). — Siedet unter Zersetzung bei 140°; siedet unzersetzt im Vakuum bei 50—55°.

## 7. Derivat der Oktylene.

8-Chlor-7-Oktylen  $C_8H_{15}Cl = C_6H_{13}.CH:CHCl$ . B. Beim Behandeln des Aldehydes  $C_8H_{16}O$  (aus Ricinusöl und NaOH) mit  $PCl_5$  (BÉHAL, A. ch. [6] 15, 277). — Flüssig. Siedep.: 167—168°; spec. Gew. = 0,9274 bei 0°.

## 8. Derivate der Nonylene $C_9H_{18}$ .

Chlornononaphtylen  $C_9H_{17}Cl$ . 1. **Nononaphtylenderivat.** B. Beim Einleiten von Chlor in Nononaphtylen (KONOWALOW, Z. 22, 119). — Flüssig. Siedep.: 185,5° (i. D.);

spec. Gew. = 0,9515 bei 0°; 0,9339 bei 20°. Beim Erhitzen mit Wasser und PbO auf 230° entstehen  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  u. s. w.

2. **Chlornonylen.** Siehe Nonenylalkohol  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ .

**Dichlornononaphtylen**  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ . B. Durch Chloriren von Nononaphtylen (KONOWALOW, *Ж.* 23, 447). — Flüssig. Siedep.: 230—235°; spec. Gew. = 1,1038 bei 0°. Beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat (und Eisessig) auf 200° entstehen Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_9\text{H}_{14}$ )<sub>x</sub>.

## 9. Derivate der Dekylene $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ .

**Chlordekylen**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}$ . 1. **Chlordekanaphten.** B. Man leitet, an der Sonne, Chlor in kochendes Dekanaphten (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 333). — Das Produkt siedet zwar konstant bei 205—206° (kor.), scheint aber ein Gemenge zu sein. Beim Behandeln desselben mit Silberacetat und Eisessig entstehen hauptsächlich Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , daneben aber auch ein bei 220—227° siedender Ester. Beim Erhitzen des Chlorids mit alkoholischem Kali erhält man Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , die bei 155 bis 160° und bei 160—165° siedend. Diese Kohlenwasserstoffe nehmen begierig Brom auf, erhitzen sich beim Vermischen mit Vitriolöl, werden aber von ammoniakalischer Silberlösung nicht gefällt.

2. **Menthylchlorid.** Siehe Menthol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{OH}$ .

**Dichlordekylen**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2$ . Siehe Cineol  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (Campherarten  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$ ).

## 10. Derivate der Undekylene $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ .

**Chlorhendekatylen**  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}$ . 1. **Chlorhendekanaphten.** B. Beim Einleiten von Chlor in erhitztes Hendekanaphten entstehen isomere Chloride  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{Cl}$ , die bei 210—225° siedend (MARKOWNIKOW, OGLOBLIN, *Ж.* 15, 337). Durch Erhitzen mit Wasser, im Rohr, oder beim Behandeln mit Kaliumacetat liefern dieselben hauptsächlich Kohlenwasserstoffe. Mit Silberacetat gelingt aber die Darstellung eines Essigesters. Erhitzt man die Chloride mit alkoholischem Kali, so entstehen Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$ , die bei 166—180° siedend, sich direkt mit Brom und Schwefelsäure verbinden, aber durch ammoniakalische Silberlösung nicht gefällt werden.

2. **Aus Rautenöl.** Siehe S. 157.

## II. Derivate der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$ .

**Chlorid**  $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{Cl}$ . Siehe Eikosylen  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}$  S. 137.

**Eikosylenchlorid**  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{Cl}_2$ . Siehe Eikosylen  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}$  S. 137.

## 3. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ .

### I. Derivat des Acetylens $\text{C}_2\text{H}_2$ .

**Chloracetylen**  $\text{C}_2\text{HCl} = \text{CCl}:\text{CH}$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Dichlorakrylsäure mit Baryt (WALLACH, *A.* 203, 88).  $\text{CCl}_2:\text{CHCO}_2\text{H} = \text{C}_2\text{HCl} + \text{HCl} + \text{CO}_2$ . — Selbstentzündliches Gas. Erzeugt in ammoniakalischer Kupferchlorurlösung einen gelbrothen, in ammoniakalischer Silberlösung einen weißen Niederschlag. Beide Niederschläge explodiren beim Erwärmen äußerst heftig.

### 2. Derivat der Allylene $\text{C}_3\text{H}_4$ .

**Chlorallylen, Propargylchlorid, 1-Chlorpropin**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl} = \text{CH}:\text{C}:\text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Aus Propargylalkohol  $\text{CH}:\text{C}:\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\text{PCl}_3$  (HENRY, *B.* 8, 398). — Flüssig. Siedep.: 65°; spec. Gew. = 1,0454 bei 5°.

### 3. Derivate der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_4\text{H}_6$ .

**Chlorbutin**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ . Siehe Dichlorbutylen S. 161.

**Perchlorbutin.** 1. **Perchlormesol**  $\text{C}_4\text{Cl}_6$ . B. Beim Erhitzen von sekundärem Hexyljodid mit überschüssigem  $\text{JCl}_3$  auf 100—120° und dann auf 240°, neben  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (KRAFFT, *B.* 10, 803). — Krystallisirt aus Alkohol in dünnen Prismen. Schmelzp.: 39°. Siedet größtentheils unzersetzt bei 283—284° (bei 733 mm).

2. **Perchlorbutin, Perchlorpropadien**  $\text{CCl}_2:\text{CCl}:\text{CCl}:\text{CCl}_2$ . B. Beim Erhitzen von Trichlordioxykolin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}_2$  mit viel  $\text{PCl}_5$  auf 340—350° (HOFFMANN, *B.* 22, 1269). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 32° Siedet unter geringer Zersetzung bei 268—269°.

**4. Derivat der Pentine  $C_5H_8$ .**

**Dichlorpentin, 2, 4-Dichlor-1, 4-Butadiën**  $C_5H_6Cl_2 = CH_2 \cdot CCl \cdot CH_2 \cdot CCl \cdot CH_2$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen von 4 Thln.  $PCl_5$  in 1 Thl. Acetylaceton bei  $100^\circ$  (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 221).  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + 2PCl_5 = C_5H_6Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$ . — Flüssig. Siedep.:  $145^\circ$ . Zersetzt sich, nach einigen Tagen, am Lichte. Alkoholisches Kali erzeugt den Aether  $C_5H_5 \cdot OC_2H_5$ .

**Perchlorpentin  $C_5Cl_8$ . 1. Perchlormekylen.** *B.* Beim Erhitzen von Komen-säure mit  $PCl_5$  auf  $280-290^\circ$  (OST, *J. pr.* [2] 27, 293).  $2C_6H_4O_5 + 15PCl_5 = 2C_5Cl_8 + C_2Cl_6 + 8HCl + 5PCl_3 + 10POCl_3$ . Beim Destillieren des Produktes mit Wasser geht zunächst  $C_2Cl_6$  über, dann kommen schwerer flüchtige Oele, aus denen sich, nach längerem Stehen bei Winterkälte, Perchlormekylen abscheidet. — Schiefwinkelige Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $39^\circ$ . Fängt bei  $270^\circ$  zu sieden an, unter Abgabe von Chlor. Riecht nach Campher. Leicht löslich in Alkohol.

**2. Oktochlor-r-penten**  $\begin{matrix} CCl_2 \cdot CCl_2 \\ CCl_2 \cdot CCl_2 \end{matrix} > CCl_2$ . *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf  $250^\circ$  von (5 g)  $\beta\gamma$ - oder  $\gamma\gamma$ -Hexachlorketo-r-penten  $C_5Cl_6O$  mit (6 g)  $PCl_5$  (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 2214). — Dicke Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.:  $41^\circ$ ; Siedep.:  $283^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

**5. Derivate der Hexine  $C_6H_{10}$ .**

**Chlorhexin  $C_6H_9Cl$ . 1. Aus Mesityloxyd.** *B.* Durch Destillation von  $C_6H_{10}Cl_2$  (aus Mesityloxyd und  $PCl_5$ ) über Kalk (BAEYER, *A.* 140, 298). — Siedep.:  $130^\circ$ .

**2. Chlordiallyl.** *B.* Entsteht, neben  $C_6H_{10}Cl_2$ , bei der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Allylaceton  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2(C_3H_5)$  (HENRY, *J.* 1878, 379). Aus dem Dichlorhexylen  $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CH_2 \cdot C_3H_5$  und alkoholischem Kali (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* 1878). — Flüssig: Siedep.:  $120^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9197 bei  $18,2^\circ$ . Wird von Schwefelsäure zersetzt. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $100^\circ$ , in Diallylen  $C_6H_8$  über.

**Tetrachlorhexin  $C_6H_6Cl_4$ .** *B.* Aus Mannit  $C_6H_8(OH)_6$  (s. d.) oder Dulcit (s. d.) und  $PCl_5$ .

**6. Derivat der Heptine  $C_7H_{12}$ .**

**Chlorheptin, Diallylcarbinolchlorid, 4-Chlor-1, 6-Heptadiën,  $C_7H_{11}Cl = (CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)_2 \cdot CHCl$ .** *B.* Aus Diallylcarbinol  $(C_3H_5)_2 \cdot CH \cdot OH$  und  $PCl_5$  (M. SAYTSEW, *A.* 185, 141). — Terpentinarartig riechende Flüssigkeit. Siedet unter Zersetzung bei  $144^\circ$ . Zerfällt, durch alkoholisches Kali, in  $HCl$  und Hepton  $C_7H_{10}$ .

**7. Derivate der Dekine  $C_{10}H_{18}$ .**

**Chlordekin  $C_{10}H_{17}Cl$ .** Borneolchlorid siehe Borneol  $C_{10}H_{17} \cdot OH$ ; Geraniolchlorid siehe Geraniol und Rainfarrenöl siehe Campherarten  $C_nH_{2n-2}O$ .

**Dichlordekin  $C_{10}H_{16}Cl_2$**  s. Campher  $C_{10}H_{16}O$ .

**4. Chlorderivat der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-4}$ .**

**Phorylchlorid  $C_9H_{13}Cl$ .** Siehe Phoron  $C_9H_{14}O$ .

**C. Bromderivate.****I. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ .**

Die Bromderivate entsprechen, was Bildung und Verhalten anbetrifft, vollkommen den Chlorderivaten der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ . Nur sieden die Bromderivate erheblich höher (um etwa  $30^\circ$ ) als die entsprechenden Chlorderivate, auch gehen sie weit leichter doppelte Umsetzungen ein wie diese. Während z. B. eine alkoholische Lösung von Äthylchlorid  $C_2H_5Cl$ , selbst bei Siedehitze, auf Silbernitrat nicht einwirkt, erfolgt mit Äthylbromid leicht Umsetzung und Bildung von Äthylnitrat und  $AgBr$ .

Die Monobromderivate  $C_nH_{2n+1}Br$  werden gebildet durch Einwirkung von  $HBr$  oder  $PBr_5$  auf Alkohole oder durch Bromiren der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ . Sie entstehen auch durch Uebergießen der Jodide  $C_nH_{2n+1}J$  mit Brom. Die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  werden von Brom, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen; erst beim

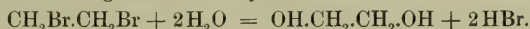


Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr tritt Substitution ein. Bildung von Bromiden aus Chloriden mit  $\text{AlBr}_3$  s. S. 67. — Zu ihrer Darstellung übergießt man (zwei Atome) rothen Phosphor mit (5 Mol.) Alkohol und gießt allmählich (fünf Atome) Brom hinzu.

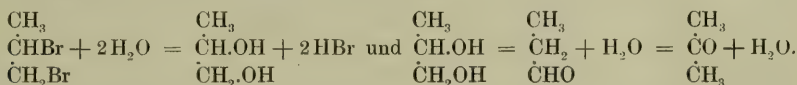
Verbrennungswärme von  $\text{CH}_3\text{Br}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ : BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 218.

Die Dibromide  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$  entstehen bei der Vereinigung der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  mit Brom oder der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  mit 2 Mol. HBr und beim Behandeln der Bromide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$  mit Brom, namentlich in Gegenwart von Eisendraht oder auch von  $\text{AlBr}_3$  u. s. w. Ein Gemisch der Bromide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$  und  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$  erhält man durch abwechselndes Eintragen von (1 Mol.) Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) und Alkohol in erwärmtes Vitriolöl (4 Thle. auf 1 Thl. HBr) (NIEMIOWICZ, *M.* 10, 818). Steigt hierbei die Temperatur zu hoch, so werden auch Bromide  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Br}_3$  gebildet. Mit Holzgeist und Weingeist entstehen nur  $\text{CH}_3\text{Br}$ , resp.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .

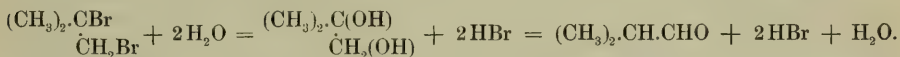
Die Bromide  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$ , deren Bromatome nicht an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, tauschen, beim Erhitzen mit 15–20 Vol. Wasser und Bleioxyd (zur Bindung des freiverdenden HBr) auf 140–150°, das Brom gegen Hydroxyl aus. Es entstehen zunächst Glykole, die aber bei der hohen Temperatur meist gleich weiter zerfallen in Wasser und Aldehyde oder Ketone. Sind die Bromatome an zweifach-hydrogenisirte C-Atome ( $-\text{CH}_2\text{Br}$ ) gebunden, so entsteht vorzugsweise ein Glykol.



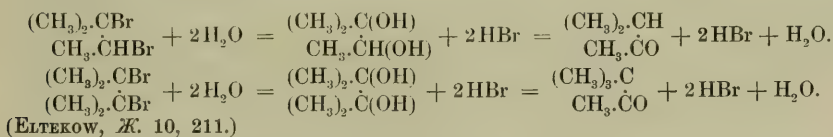
Sind die Bromatome an ein einfach- und an ein zweifach-hydrogenisirtes C-Atom gebunden, so entstehen Glykole, Aldehyde und Ketone.



Sind die Bromatome an ein zweifach und an ein gar nicht hydrogenisirtes C-Atom gebunden, so entstehen Aldehyde.



Sind die Bromatome an einfach- und an gar nicht hydrogenisirte C-Atome gebunden, so entstehen nur Ketone.



*Relative Beständigkeit der Bromide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$ .* REMSEN und HILLYER (*Am.* 8, 251) untersuchten das Verhalten der Bromide, in alkoholischer Lösung, gegen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , Silbersalze,  $\text{Zn}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Zn}$  und  $\text{NaOH}$ . Ammoniak greift, in der Kälte, das Normalpropylbromid viel rascher an als das Isopropylbromid. Silbersalze wirken umgekehrt rascher auf Isopropylbromid als auf Normalpropylbromid (vgl. Jodide). LENGFELD (*Am.* 11, 40) dehnte diese Versuche aus und berücksichtigte dabei den Einfluss der Temperatur, Konzentration u. s. w. Er fand, dass die Beständigkeit normaler Bromide mit steigendem Molekulargewicht wächst und jene der primären Isobromide fällt.

## I. Derivate des Methans $\text{CH}_4$ .

**Methylbromid  $\text{CH}_3\text{Br}$ .** B. Beim Erhitzen der Kakodylsäureverbindung  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{HO}_2$ . HBr (BUNSEN, *A.* 46, 44). Aus Holzgeist, Brom und Phosphor (PIERRE, *A.* 56, 146). — Siedep.: 4,5° bei 757,6 mm; spec. Gew. = 1,732 bei 0°. Giebt mit Wasser, in der Kälte, ein krystallisiertes Hydrat  $\text{CH}_3\text{Br} + 20\text{H}_2\text{O}$  (?) (MERRILL, *J. pr.* [2] 18, 293).

**Methylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ .** B. Durch Zugießen von Brom zu, unter Wasser befindlichem,  $\text{CH}_3\text{J}$ , (BUTLEROW, *A.* 111, 251). Aus  $\text{CH}_3\text{Br}$  und Br bei 250° (STEINER, *B.* 7, 507). Beim Eintragen von Trioxymethylen in, auf 100° erhitztes,  $\text{AlBr}_3$  (GUSTAVSON, *Ж.* 23, 255). — Flüssig. Siedep.: 98,5° (i. D.) bei 756 mm; spec. Gew. = 2,4930 bei 0° (HENRY, *A. ch.* [5] 30, 268). Spec. Gew. = 2,541 bei 0° (G.). Siedep.: 96,5–97,5° (kor); spec. Gew. = 2,4985 bei 15°; 2,47745 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 520). Liefert mit  $\text{SbCl}_5$  bloß  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und kein  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClBr}$ . Mit  $\text{PCl}_5$  entstehen bei 120–190°  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CBr}_4$  (HÖLAND, *A.* 240, 229). Giebt, beim Erhitzen mit 20 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  und überschüssigem Bleioxyd auf 150°, Aethylenglykol (ELTEKOW, *B.* 6, 558).

**Bromoform**  $\text{CHBr}_3$ . *B.* Aus Bromal und Kali (LOEWIG, *A.* 3, 295). Bei der Einwirkung von Brom auf eine alkalische Lösung von Weingeist (DUMAS, *A.* 16, 165), Aepfelsäure oder Citronensäure (CAHOUS, *A.* 64, 351). Nebenprodukt bei der Gewinnung von Brom aus den Mutterlaugen der Salinen. Geht daraus in das käufliche Brom über (HERMANN, *A.* 95, 211). — *D.* Kalkmilch wird mit Brom gesättigt, Weingeist hinzugegossen und destilliert; vgl. GÜNTHER, *J.* 1887, 741.

Flüssig. Erstarrt bei  $2,5^\circ$  (THORPE, *Soc.* 37, 201). Schmelzp.:  $7,6^\circ$  (STEUDEL, *P.* [N. F.] 16, 373). Siedep.:  $151,2^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 2,83413 bei  $0^\circ/4^\circ$  (THORPE). Spec. Gew. = 2,775 bei  $14,5^\circ$  (SCHMIDT, *B.* 10, 194). Ausdehnungskoeffizient: THORPE. Schmelzp.:  $7,8^\circ$ ; Siedep.:  $120,3^\circ$  (kor.) bei 330 mm; spec. Gew. = 2,9045 bei  $15^\circ$ ; 2,88421 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 45, 533). Siedep.:  $46^\circ$  bei 15,14 mm;  $50,6^\circ$  bei 20,8 mm;  $54,6^\circ$  bei 25,24 mm;  $61,8^\circ$  bei 37,88 mm;  $68,2^\circ$  bei 54,46 mm;  $150,5^\circ$  bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. und Druck*, 96). Setzt sich kaum um mit  $\text{SnCl}_4$  (GUSTAVSON, *Z.* 23, 255). Zerfällt, beim Erhitzen mit Silberpulver, glatt in AgBr und Acetylen. Mit alkoholischem Kali entsteht keine Ameisensäure, sondern CO und  $\text{C}_2\text{H}_4$ .  $\text{CHBr}_3 + 3\text{KHO} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nach dieser Gleichung müssten gleiche Volume CO und  $\text{C}_2\text{H}_4$  erhalten werden, es treten aber genau 3 Vol. CO auf 1 Vol.  $\text{C}_2\text{H}_4$  auf (HERMANN; LONG, *A.* 194, 23).

**Bromkohlenstoff**  $\text{CBr}_4$  (BOLAS, GROVES, *Z.* 1870, 441; 1871, 432; *A.* 156, 60). *B.* Aus Alkohol und Brom (SCHÄFFER, *B.* 4, 366). Durch Erhitzen von Bromoform oder Bropikrin mit  $\text{SbBr}_5$  oder mit Bromjod auf  $150^\circ$ . Durch Uebergießen eines Gemenges von  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{Br}_2$  mit schwacher Kalilauge und Stehenlassen an der Sonne (HABERMANN, *A.* 167, 174). Aus Jodkohlenstoff  $\text{CJ}_4$  und Brom (GUSTAVSON, *A.* 172, 176). Aus  $\text{CCl}_4$  und  $\text{AlBr}_3$  bei  $100^\circ$  (GUSTAVSON, *Z.* 13, 286). Findet sich im Brom, das aus Seepflanzen bereitet wird (HAMILTON, *Soc.* 39, 48). — *D.* 2 Thle.  $\text{CS}_2$ , 3 Thle. Jod und 14 Thle. Brom werden 96 Stunden (HÖLAND, *A.* 240, 238) lang auf  $150^\circ$  erhitzt (*B.*, *G.*, *A.* 156, 60).

Tafeln. Schmilzt bei  $92,5^\circ$ ; siedet fast unzersetzt bei  $189,5^\circ$ . Sublimiert langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei  $350^\circ$  zerfällt Bromkohlenstoff langsam in Br,  $\text{C}_2\text{Br}_4$  und endlich in Perbrombenzol  $\text{C}_6\text{Br}_6$  (WAHL, *B.* 11, 2239). Die alkoholische Lösung zersetzt sich, beim Sieden, unter Bildung von Aldehyd, HBr und Bromal. Alkoholisches Kali wirkt sofort ein, unter Bildung von Bromkalium und Kaliumcarbonat. Mit Natriumamalgam und wässrigem Alkohol entstehen  $\text{CHBr}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ . Setzt sich mit  $\text{SnCl}_4$  bei  $130^\circ$  allmählich um in  $\text{CBr}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  (GUSTAVSON).

**Chlorbrommethan**  $\text{CH}_2\text{ClBr}$ . *B.* Aus  $\text{CH}_3\text{ClJ}$  und Brom (HENRY, *J. pr.* [2] 32, 431. Beim Ueberleiten von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und Brom über schwach rothglühenden Bimsstein (BESSON, *B.* 25 [2], 15). — Bleibt bei  $-55^\circ$  flüssig. Siedep.:  $68-69^\circ$ ; spec. Gew. = 1,9907 bei  $19^\circ$  (H.); 1,90 bei  $15^\circ$  (B.).

**Chlordibrommethan**  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ . *B.* Beim Behandeln von Chlordibromaldehyd  $\text{CClBr}_2\text{CHO}$  mit Kalilauge (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 601). Beim Ueberleiten von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und Brom über schwach glühenden Bimsstein (BESSON, *B.* 25 [2], 15). Beim Behandeln von Dichlortetrabromacetone mit Ammoniakgas oder mit Baryt (LEVY, JEDLIČKA, *A.* 249, 74). — Flüssig. Erstarrt bei  $-22^\circ$ . Siedet bei  $118-120^\circ$  bei 730 mm unter geringer Zersetzung (L., J.). Spec. Gew. = 2,4450 bei  $15^\circ$  (J., N.).

**Dichlorbrommethan**  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ . *B.* Beim Behandeln von Dichlorbromaldehyd  $\text{CCl}_2\text{BrCHO}$  mit Kalilauge (JACOBSEN, NEUMEISTER). Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und (1 Mol.) Brom bei  $220^\circ$  (ARNHOLD, *A.* 240, 207). — Flüssig. Siedep.:  $91-92^\circ$ ; spec. Gew. = 1,9254 bei  $15^\circ$  (J., N.).

**Dichlordibrommethan**  $\text{CCl}_2\text{Br}_2$ . *B.* Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und (2 Mol.) Brom bei  $250^\circ$  (ARNHOLD, *A.* 240, 208). — Schmelzp.:  $38^\circ$ ; Siedep.:  $150,2^\circ$  (kor.).

**Trichlorbrommethan**  $\text{CCl}_3\text{Br}$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\text{CCl}_3\text{SO}_3\text{Br}$  mit Alkohol auf  $100^\circ$  (LÖW, *Z.* 1869, 624).  $\text{CCl}_3\text{SO}_3\text{Br} = \text{CCl}_3\text{Br} + \text{SO}_3$ . Bei der Einwirkung von Brom auf Chloroform (PATERNO, *J.* 1871, 259; FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 538) oder auf trichloressigsäures Kalium bei  $120^\circ$  (HOFF, *B.* 10, 678). — Flüssigkeit von gleichem Geruch wie  $\text{CCl}_4$ . Siedep.:  $104,07^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 2,05496 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* 37, 203; vgl. PATERNO, *J.* 1871, 259.

Verbindung  $\text{CCl}_3\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{S} + 23\text{H}_2\text{O}$  (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 22).

## 2. Derivate des Aethans $\text{C}_2\text{H}_6$ .

**Aethylbromid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . *B.* Aus Alkohol, Phosphor und Brom (SERULLAS, *A. ch.* [2] 34, 99). Bei der Einwirkung von Brom auf Alkohol (LOEWIG, *A.* 3, 288). Aethylen

verbindet sich, in Gegenwart von  $\text{AlBr}_3$ , schon bei  $0^\circ$  mit  $\text{HBr}$  zu Aethylbromid (GUSTAVSON, *Z.* 16, 95). — *D.* Man destillirt 4 Thle.  $\text{KBr}$  mit einem Gemisch aus 2 Thln. Vitriölöl und 1 Thl. Alkohol (von 96%) (DE VRIJ, *J.* 1857, 441).

Siedep.:  $38,37^\circ$  (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Spec. Gew. = 1,44988 bei  $15^\circ$ ; = 1,43250 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 497); = 1,4134 bei  $38,4/4^\circ$  (R. SCHIFF, *B.* 19, 563). Spec. Gew. bei  $t/4^\circ$  = 1,496 439—0,002 045 0.t.; Brechungsexponent  $n_D$  = 1,436 464—0,000 629 95.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 234). Kritische Temperatur:  $236^\circ$  (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633). Spannkraft der Dämpfe: REGNAULT, *J.* 1860, 39; 1863; 67. Fällt Silberlösung bei Siedehitze. Giebt mit Wasser bei  $200^\circ$  Aether  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (REYNOSO). Beim Einleiten von Chlor in Aethylbromid entstehen zwei isomere Derivate  $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClBr}$  (Siedep.:  $84,5$  und  $106^\circ$ ), und daneben drei isomere Körper  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Br}$  (Siedep.:  $137$ ,  $151$ ,  $158$ — $162^\circ$ ) (LESCOEUR, *Bl.* 29, 483). Aethylbromid und Brom, auf  $180$ — $200^\circ$  erhitzt, bilden: 1. Aethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}_2\text{Br}$ . 2. Aethylidenbromid  $\text{CH}_3.\text{CHBr}_2$ . 3.  $\text{CH}_3\text{Br}.\text{CHBr}_2$ . 4.  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_4$  (TAWILDAROW, *A.* 176, 12). Leitet man, um  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  darzustellen, Bromdampf durch Alkohol, dem rother Phosphor zugegeben wurde, so tritt zuweilen eine heftige Reaktion ein, und man erhält dann:  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}.\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}.\text{Br}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2.\text{Br}_2$  (BERTRAND, FINOT, *Bl.* 34, 28). Aluminiumbromid ist, in der Kälte, ohne Einwirkung auf Aethylbromid. Beim Kochen mit Aluminiumbromid entstehen  $\text{HBr}$ , Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  und die Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_9.\text{AlBr}_3$  (s. Butylen) (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 34, 167).

Wirkt anästhetisch, wie Chloroform (ROBIN, *J.* 1851, 508; RABUTEAU, *B.* 10, 95).

Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + 2\text{H}_2\text{S} + 23\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 29).

Dibromäthan  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ . 1. **Aethylenbromid, 1, 2-Dibromäthan**  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus Aethylen und Brom (BALARD, *A. ch.* [2] 32, 375). Entsteht, neben Bromäthylidenbromid, beim Erhitzen von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  mit Brom auf  $180^\circ$  (TAWILDAROW, *A.* 176, 14). Beim Erhitzen von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  mit Brom und Eisendraht auf  $100^\circ$  entsteht nur Aethylenbromid (V. MEYER, MÜLLER, *B.* 24, 4249). — Apparat zur Darstellung: ERLKENMEYER, BUNTE, *A.* 168, 64.

Krystallisirt in der Kälte und schmilzt bei  $+9,53^\circ$  (REGNAULT, *J.* 1863, 74). Siedep.:  $131,6^\circ$  (REGNAULT). Spec. Gew. = 2,21324 bei  $0^\circ$ ; = 2,19011 bei  $10,9/4^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* 37, 177. Siedep.:  $129,5^\circ$  bei  $745$  mm; spec. Gew. = 2,1785 bei  $20^\circ/4^\circ$  (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 137). Siedep.:  $25,5^\circ$  bei  $9,38$  mm;  $35^\circ$  bei  $18,9$  mm;  $52,1^\circ$  bei  $50,78$  mm;  $129^\circ$  bei  $760$  mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck.* 94). Schmelzp.:  $7,6$ — $7,8^\circ$ ; Siedep.:  $130,3^\circ$  bei  $759,5$  mm; spec. Gew. = 1,9246 bei  $130,3/4^\circ$  (R. SCHIFF, *B.* 19, 564). Spec. Gew. bei  $t/4^\circ$  = 2,217 490—0,001 995 0.t.—0,000 001 94.t<sup>2</sup>; Brechungsexponent  $n_D$  = 1,549 299—0,000 570 57.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Rauchende Salpetersäure wirkt auf Aethylenbromid, in der Wärme, heftig ein und erzeugt Bromessigsäure, Oxalsäure und Stickstoffoxybromid. Mäsigt man die Reaktion durch Abkühlen, so wird keine Oxalsäure gebildet, sondern nur Bromessigsäure (KACHLER, *M.* 2, 559). Daneben entsteht Dibromdinitromethan  $\text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$ . Zerfällt mit Zink, in alkoholischer Lösung, glatt in  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{ZnBr}_2$  (GLADSTONE, *B.* 7, 364). Ebenso wirkt ein Gemenge von Kupfer, Jodkalium und Wasser bei höherer Temperatur (BERTHELOT, *J.* 1857, 267). Beim Erhitzen mit  $\text{KJ}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  entsteht  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Alkoholisches Kali wirkt leicht ein und bildet Monobromäthylen  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$  und, wenn es im Ueberschusse angewendet war, Acetylen. Bei mehrstündigem Kochen mit wässriger Kalilösung zerfällt Aethylenbromid in  $\text{KBr}$  und  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}$  (STEMPNEVSKY, *A.* 192, 240). Beim Kochen mit nicht zu concentrirter Potasche- oder Sodälösung erhält man Glykol  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ , neben  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . Bei anhaltendem Erhitzen mit 26 Thln. Wasser auf  $100^\circ$  entsteht ebenfalls Glykol (NIEDERIST, *A.* 196, 354; vgl. *A.* 186, 393). Erhitzt man Aethylenbromid mit überschüssigem Wasser und  $\text{PbO}$  auf  $220^\circ$ , so entsteht Aldehyd, indem der zuerst gebildete Glykol (ELTEKOW, *B.* 6, 558) hierbei in Aldehyd übergeht.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  (NEVELE, *B.* 9, 447). Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gekocht, entsteht Aethylenjodid (SOROKIN, *Z.* 1870, 519). Liefert, beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser, Aldehyd, während beim Erwärmen mit Silbercarbonat und Wasser Glykol entsteht (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1368). Beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Silbersulfat und Benzol wird Dibromäthylsulfat  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2\text{SO}_4$  gebildet, während beim Erwärmen mit Silbersulfat und Wasser Bromäthylschwefelsäure entsteht (B., W.).

2. **Aethylidenbromid, 1, 1-Dibromäthan**  $\text{CH}_3.\text{CHBr}_2$ . *B.* Aus Aethylbromid und Brom bei  $170^\circ$  (HOFMANN, *J.* 1860, 346; CAVENTOU, *A.* 120, 322). Entsteht nicht bei der Einwirkung von  $\text{PBr}_5$  auf Aldehyd, wohl aber von  $\text{PCl}_3\text{Br}_2$  (PATERNO, PISATI, *B.* 5, 289). Es bildet sich gleichfalls beim Erhitzen von Bromäthylen  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}$  mit schwacher  $\text{HBr}$  auf  $100^\circ$  (REBOUL, *Z.* 1870, 199).

Siedep.:  $109$ — $110^\circ$  bei  $751$  mm (DENZEL, *A.* 195, 202). Siedep.:  $112,5^\circ$  bei  $755,1$  mm; spec. Gew. = 2,10006 bei  $17,5^\circ$ ; = 2,08905 bei  $20,5^\circ$  (ANSCHÜTZ, *A.* 235, 302). Siedep.:



108–110° (kor.): spec. Gew. = 2,10294 bei 15°; 2,08540 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 523). Spec. Gew. bei  $t^{\circ}/4^{\circ}$  = 2,099625–0,0022283.t–0,000000 97.t<sup>2</sup>; Brechungsexponent  $\mu_t/D$  = 1,524548–0,00058907.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236.) Wird von alkoholischem Kaliumsulphydrat nicht angegriffen (Unterschied und Trennung von Aethylenbromid). Giebt mit Ammoniak bei 140° Collidin. Beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser auf 130° entstehen Aldehyd und HBr. Giebt mit  $SbCl_5$  nur Aethylidenchlorid (HENRY, *Bl.* 42, 262).

Verbindung  $C_2H_4Br_2 + 2H_2S + 23H_2O$  (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 30).

**Bromäthylenbromid, Vinyltribromid, 1, 1, 2-Tribromäthan**  $C_2H_3Br_3 = CH_2Br.CHBr_2$ . *B.* Aus  $C_2H_3Br$  und Brom (WÜRTZ, *A.* 104, 243). Aus Jodäthylen  $C_2H_3J$  und Brom (SIMPSON, *J.* 1857, 461). Aus Aethylbromid und Brom bei 170° (HOFMANN, *J.* 1860, 364; CAVENTOU, *A.* 120, 323) oder Aethylenbromid und Brom bei 200° (TAWILDAROW, *A.* 176, 22).

Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei –26° (BOUCHARDAT, *J.* 1885, 1165). Siedep.: 186,5° (W.); 187–188° bei 721 mm (DENZEL, *A.* 195, 202). Siedep.: 73° bei 11,5 mm; 83° bei 18 mm; 187–188° bei 751,5 mm (von 14,5°); spec. Gew. = 2,6189 bei 17,5°/4°; = 2,6107 bei 21,5°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 138). Spec. Gew. bei  $t^{\circ}/4^{\circ}$  = 2,623483–0,0022513.t + 0,00000126.t<sup>2</sup>; Brechungsexponent  $\mu_t/D$  = 1,599911–0,0005444.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Zerfällt, mit alkoholischem Kaliumacetat bei 150°, glatt in  $CH_2=CHBr$  und HBr. Ebenso wirkt ein Gemenge von  $H_2O$  und  $PbO$ . Mit Natriumalkoholat erhält man  $CH_2=CH_2$  und  $CHBr:CHBr$  (TAWILDAROW, *A.* 176, 22). MICHAEL (*Am.* 5, 192) erhielt bei dieser Reaktion nur  $CH_2=CHBr$ , aber kein  $CHBr:CHBr$ . Mit alkoholischem Kali entstehen beide Körper und daneben Acetylen und Bromacetylen  $C_2HBr$ . Beim Erhitzen mit überschüssigem, absolutem Alkohol auf 160–180° werden Aethylbromid und wahrscheinlich Bromacetaldehyd (?) gebildet (GRÖCKNER, *A. Spl.* 7, 110).  $C_2H_3Br_3 + C_2H_5OH = C_2H_5Br + HBr + C_2H_5BrO$ . Giebt mit  $SbCl_5$ :  $CH_2Br.CHCl_2$ . Beim Erhitzen mit Cyansilber und Alkohol auf 120–130° entsteht die Verbindung  $C_2H_3(CN)_3$ , 3 AgCN, welche aus Alkohol in gelben Tafeln krystallisiert und durch Aether in AgCN und ein Oel ( $C_2H_3.Cy_3$  ?) zerlegt wird (ORLOWSKY, *Z.* 9, 282). Bei anhaltendem Kochen von Bromäthylenbromid mit konc. Ammoniumsulfatlösung entsteht Aethantrisulfonsäure  $C_2H_3(SO_3H)_3$ , neben kleinen Mengen der Säuren  $OH.C_2H_3(SO_3H)_2$ ,  $C_2H_4(SO_3H)_2$  und  $CH_2(SO_3H)_2$  (MONARI, *B.* 18, 1343).

Das isomere **1, 1, 1-Tribromäthan**  $CH_3.CBr_3$  ist nicht bekannt.

**Dibromäthylendibromid**  $C_2H_2Br_4$ . **1. Unsymmetrisches, Acetylidentetrambromid, 1, 1, 1, 2-Tetrabromäthan**  $a-CH_2Br.CBr_3$ . *B.* Aus  $CH_2=CHBr$  und Brom (LENNON, *A.* 122, 124; REBOUL, *A.* 124, 270). — Siedet nicht unzersetzt bei 200°; erstarrt im Kältegemisch. Siedep.: 103,5° bei 13,5 mm; spec. Gew. = 2,9292 bei 17,5°/4°; = 2,9216 bei 21,5°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 140). Spec. Gew. bei  $t^{\circ}/4^{\circ}$  = 2,919824–0,0022500.t; Brechungsexponent  $\mu_t/D$  = 1,638465–0,00053718.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 232).

Aus Aethylbromid und Brom entsteht bei 180° eine nicht ganz unzersetzt bei 208–211° siedende Verbindung  $C_2H_2Br_4$ , die bei –20° nicht erstarrt (TAWILDAROW). — Das Tetrabromäthan aus  $CH_2Br.CHBr_2$  und Brom siedet unzersetzt bei 195–197° bei 300 mm) und bei 225–227° (bei 732 mm) (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Beim Erhitzen von 6 Thln. Brenzweinsäure mit 30 Thln. Brom und 50 Thln.  $H_2O$  auf 130° entsteht  $C_2H_2Br_4$ , das bei 200° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei –17° erstarrt; spec. Gew. = 2,93 bei 0° (BOURGOIN, *A. ch.* [5] 12, 427). — Bei der Einwirkung von Brom auf Natriumäthylat erhielten SEIL und SALZMANN (*B.* 7, 496) ein bei 150° (?) siedendes Bromid  $C_2H_2Br_4$ , das bei 0° erstarrte.

**2. Symmetrisches (Acetylentetrambromid 1, 1, 2, 2-Tetrabromäthan)**  $s-CHBr_2.CHBr_2$  (SABANEJEW, *A.* 178, 113). *B.* Beim Einleiten von Acetylen in, unter Wasser befindliches, Brom (REBOUL, *A.* 124, 269; vgl. BERTHELOT, *Bl.* 5, 97). — *D.* Man verwandelt das rohe Acetylentetrambromid, durch Behandeln mit Alkohol und Zinkstaub, in Acetylendibromid, wodurch beigemengtes Bromäthylenbromid in Bromäthylen übergeht. Das Acetylendibromid, reinigt man durch Destillation und verbindet es dann mit Brom (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 138).

Erstarrt nicht bei –20° (BOURGOIN). Siedep.: 137–137,2° bei 36 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2074). Siedep.: 114° bei 12 mm; spec. Gew. = 2,9710 bei 17,5°/4°; = 2,9629 bei 21,5°/4° (A., *A.* 221, 139). Spec. Gew. bei  $t^{\circ}/4^{\circ}$  = 3,013830–0,0024050.t + 0,00000379.t<sup>2</sup>; Brechungsexponent  $\mu_t/D$  = 1,647884–0,00049663.t (WEEGMANN, *Ph. Ch.* 2, 236). Zerfällt bei 190° in HBr, Brom und  $C_2HBr_3$ . Ebenso beim Erhitzen, im Rohr, mit alkoholischem Ammoniak oder Kaliumacetat oder bei der Einwirkung von Natrium. Beim Kochen mit alkoholischem Kali treten Acetylen und Bromacetylen  $C_2HBr$  auf. Wird in alkoholischer Lösung von Zink, in der Kälte, in Acetylendibromid  $CHBr:CHBr$  und, in der Wärme, in Acetylen umgewandelt. Giebt, beim Erhitzen mit Wasser und Brom

auf  $180^\circ$ ,  $C_2Br_4$  und wenig  $C_2Br_6$ . Zerfällt, beim Erhitzen mit  $AlCl_3$  unter 14 mm Quecksilberdruck, in  $CH_2Br.CHBr$ ,  $C_2Br_6$  und  $HBr$  (ANSCHÜTZ, A. 235, 169). Chlor erzeugt  $C_2Cl_4Br_2$  (BOURGOIN, Bl. 23, 4). Liefert mit Benzol und  $AlCl_3$  Anthracen  $C_{14}H_{10}$ .

**Pentabromäthan**  $C_2HBr_5 = CHBr_3.CBr_3$ . B. Aus Tribromäthylen  $C_2HBr_3$  (LENNOX, A. 122, 125) oder Bromacetylen  $C_2HBr$  (REBOUL, A. 124, 268) und Brom. Beim Stehen von Tribromäthylen an der Luft (DEMOLE, Bl. 34, 204).  $3C_2HBr_3 + 3O + H_2O = C_2HBr_5 + 2C_2H_2Br_2O_2$  (Dibromessigsäure). Aus Acetylenbromid  $C_2H_2Br_4$  und Brom bei  $165^\circ$  (BOURGOIN, Bl. 23, 173). Aus krystallisiertem  $C_2Br_4$  (?) Schmelzp.:  $54,5^\circ$  und Brom bei  $160^\circ$  (BOURGOIN, B. 8, 437). Aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei  $120^\circ$  (ORLOWSKY, Z. 9, 280). — Prismatische Nadeln; Schmelzp.:  $56-57^\circ$  (B.). Schmelzp.:  $54^\circ$ ; siedet unter Zersetzung bei  $210^\circ$  (bei 300 mm) (DENZEL, B. 12, 2208). Schmelzp.:  $48-50^\circ$  (REBOUL). Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

**Perbromäthan (Dreifach-Bromkohlenstoff)**  $C_2Br_6 = CBr_3.CBr_3$ . B. Aus Pentabromäthan, Brom und Wasser bei  $180^\circ$  (REBOUL, A. 124, 271). Aus  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_4$  oder  $C_2Cl_6$  durch Vermischen mit Brom und Eintragen von Aluminium (GUSTAVSON, Z. 13, 287). — Prismen, schwer löslich in siedendem Alkohol oder Aether, leicht in  $CS_2$ . Zerfällt bei  $200-210^\circ$  ohne zu schmelzen, in Br und  $C_2Br_4$ . Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von  $C_2Br_4$ ) (MERZ, WEITH, B. 11, 2239).

**Chlorbromäthane**  $C_2H_4ClBr$ . 1. **Symmetrisches, Äthylenchlorobromid, 1-Chlor-2-Bromäthan**  $CH_3Cl.CH_2Br$ . B. Aus Äthylenchlorojodid und Brom (HENRY, A. 156, 14). Aus Äthylbromid und 1 Mol.  $SbCl_5$  (LÖSSNER, J. pr. [2] 13, 421) oder mit  $HgCl_2$  bei  $150-180^\circ$  (MONTGOLFIER, GIRAUD, Bl. 33, 12). Aus salzsaurem Glykol  $C_2H_4Cl.OH$  und Brom bei  $130^\circ$  (DEMOLE, B. 9, 556). Beim Chloriren von Äthylbromid (LESCOEUR, Bl. 29, 484). — D. Man übergießt Brom mit einem Gemisch aus gleichen Volumen starker Salzsäure und Wasser und sättigt das auf  $0^\circ$  gehaltene Gemisch erst mit Chlor und dann mit Äthylen (JAMES, J. pr. [2] 26, 380; vgl. SIMPSON, Bl. 31, 410). Flüssig; Siedep.:  $107-108^\circ$ ; spec. Gew. = 1,79 bei  $0^\circ$  (L.); = 1,705 bei  $11^\circ$  (M., G.); = 1,689 bei  $19^\circ$ . Zerfällt mit alkoholischem Kali in  $HBr$  und  $C_2H_5Cl$ . Liefert mit Rhodankalium Chloräthylrhodanid  $CH_2Cl.CH_2.SCN$ .

2. **Unsymmetrisches, Äthylidenchlorobromid 1, 1-Chlorbromäthan**  $CH_3.CHClBr$ . B. Aus  $C_2H_5Br$  und konzentrierter Salzsäure bei  $100^\circ$  (REBOUL, A. 155, 215). Aus Äthylchlorid und Brom an der Sonne (DENZEL, A. 195, 193). Beim Einleiten von Chlor in Äthylbromid (LESCOEUR, Bl. 29, 483). — Siedep.:  $84-84,5^\circ$  (i. D.) bei 750 mm; spec. Gew. = 1,667 bei  $16^\circ$ . Siedep.:  $82,7^\circ$  (i. D.) bei 760 mm (STÄDEL, B. 15, 2563). Wird von alkoholischem Kali, bei gewöhnlicher Temperatur, erst nach längerer Zeit angegriffen. Gibt, mit Silberoxyd, Aldehyd und mit Silberacetat Äthylidenacetat. Liefert mit krystallisiertem Jodcalcium Äthylidenjodid (SPINDLER, A. 231, 278).

**Chlordibromäthane**  $C_2H_3ClBr_2$ . 1. **1-Chlor-1, 1, Dibromäthan, Äthylenchlorodibromid**  $\alpha-CH_2.CClBr_2$ . B. Aus Äthylchlorid und Brom an der Sonne (DENZEL, A. 195, 196). — Siedep.:  $123-124^\circ$  (i. D.) bei 753 mm; spec. Gew. = 2,134 bei  $16^\circ$ . Gibt mit alkoholischem Kali  $CH_2.CClBr$ .

2. **1-Chlor-1, 2-Dibromäthan, Chloräthylenbromid**  $\beta-CH_2Br.CHClBr$ . B. Aus  $C_2H_3Cl$  und Brom (H. MÜLLER, A. Spl. 3, 287). Entsteht, neben  $CH_2.CClBr_2$ , beim Bromiren von Äthylchlorid (DENZEL, A. 195, 196). Entsteht auch beim Behandeln von rohem Chlorbromjodäthan mit Brom (HENRY, Bl. 42, 263). — Siedep.:  $162,5-163^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 2,268 bei  $16^\circ$ . Gibt mit alkoholischem Kali  $CH_2.CClBr$ . Mit  $SbCl_5$  entsteht  $CH_2Br.CHCl_2$ .

3. **1-Chlor-2, 2-Dibromäthan,  $\beta$ -Chloräthylidenbromid**  $CH_3Cl.CHBr_2$ . B. Aus rohem Chlorbromjodäthan und Brom (HENRY, Bl. 42, 263). — Gibt mit alkoholischem Kali  $\alpha$ -Dibromäthylen.

**1-Chlor-1, 1, 2-Tribromäthan**  $C_2H_2ClBr_3 = \alpha-CH_2Br.CClBr_2$ . B. Beim Bromiren von Äthylchlorid, von  $CH_2.CClBr_2$  oder  $CH_2Br.CHBrCl$  (DENZEL, A. 195, 197). Aus  $\alpha-CH_2.CClBr$  und Brom (HENRY, Bl. 42, 262). — Siedet unter geringer Zersetzung bei  $200-201^\circ$  (i. D.) bei 735 mm. Siedet unzersetzt bei  $170-171^\circ$  (bei 335 mm); bei  $165-167^\circ$  (bei 285 mm); spec. Gew. = 2,602 bei  $16^\circ$ . Alkoholisches Kali erzeugt sofort  $CHBr.CBrCl$ . Mit  $SbCl_5$  wird  $CH_2Br.CCl_3$  gebildet.

**1-Chlor-1, 1, 2, 2-Tetrabromäthan**  $C_2HClBr_4 = \alpha-CHBr_2.CBr_2Cl$ . B. Beim Bromiren von Äthylchlorid (DENZEL, A. 195, 199). Aus  $C_2HCl$  und Brom (WALLACH, A. 203, 89). Aus Chlordibromäthylen und Brom (MABERY, Am. 5, 255). — Krystalle. Schmelzp.:  $32$  bis  $33^\circ$ . Siedep.:  $200-205^\circ$  bei 285 mm; spec. Gew. = 3,366 bei  $16^\circ$  (D.). Sehr leicht



löslich in Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Riecht campherartig. Greift die Schleinhäute der Augen und Nase stark an.

**Chlorpentabromäthan**  $\text{C}_2\text{ClBr}_5$ . *B.* Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClBr}_3$  oder  $\text{C}_2\text{HClBr}_4$  und Brom (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Krystalle; schmilzt bei  $170^\circ$  unter lebhafter Zersetzung.

**Dichlorbromäthane**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}$ . 1. **1, 1, 1-Dichlorbromäthan, Aethenyldichlorobromid**  $\alpha\text{-CH}_3\cdot\text{CCl}_2\text{Br}$ . *B.* Beim Bromiren von Aethylenchlorid  $\text{CH}_2\text{CHCl}_2$  (DENZEL, *A.* 195, 199). — Siedep.:  $98\text{--}99^\circ$  (i. D.) bei 758 mm; spec. Gew. = 1,752 bei  $16^\circ$ .

2. **1, 1-Dichlor-2-Bromäthan,  $\beta$ -Bromäthylidenchlorid**  $\beta\text{-CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHCl}_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $\text{SbCl}_5$  auf  $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CHClBr}$  oder  $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CHBr}_2$  (HENRY, *Bl.* 42, 262). Aus  $\alpha$ -Dichloräthylalkohol (DE LACRE, *Bl.* 47, 959). — Siedep.:  $138^\circ$ . Gibt mit alkoholischem Kali 1, 1-Dichloräthylen.

3. **1, 2-Dichlor-1-Bromäthan, Bromäthylenchlorid**  $\gamma\text{-CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHBrCl}$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in Aethylchlorid entstehen nach LESCOEUR (*Bl.* 29, 485) drei isomere Körper  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}$ : 1. Siedep.:  $137^\circ$ ; spec. Gew. = 1,88 bei  $0^\circ$ ; — 2. Siedep.:  $151^\circ$ ; spec. Gew. = 1,998 bei  $0^\circ$ ; — 3. Siedep.:  $158\text{--}162^\circ$ ; spec. Gew. = 2,113 bei  $0^\circ$ .

**Dichlordibromäthan**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ . 1. **1, 1-Dichlor-1, 2-Dibromäthan,  $\alpha$ -Dichloräthylenbromid**  $\alpha\text{-CH}_2\text{Br}\cdot\text{CBrCl}_2$ . *B.* Beim Bromiren von Aethylenchlorid (DENZEL, *A.* 195, 200). — Siedep.:  $176\text{--}178^\circ$ ; spec. Gew. = 2,270 bei  $16^\circ$ .

2. **1, 1-Dichlor-2, 2-Dibromäthan, Acetyldichlorodibromid ( $\beta$ -Dibromäthylidenchlorid)**  $\text{CHBr}_2\cdot\text{CHCl}_2$ . *B.* Durch Versetzen von kaltgehaltenem Acetylendibromid mit  $\text{SbCl}_5$  (SABANEJEW, *A.* 216, 257). — Flüssig. Siedep.:  $195\text{--}200^\circ$ ; spec. Gew. = 2,391 bei  $19^\circ$ . Liefert, in alkoholischer Lösung, mit Zink Acetylenchlorobromid  $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClBr}$ . Mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht  $\text{CCl}_2\text{CHBr}$ .

3. **1, 2-Dichlor-1, 2-Dibromäthan, Acetyldichlorodibromid**  $\text{CHClBr}\cdot\text{CHClBr}$ . *B.* Aus Acetylendichlorid und Brom oder aus Acetylen und Chlorbromlösung (SABANEJEW, *A.* 216, 262). — *D.* Man leitet Chlor in kalt gehaltenes Acetylendibromid (S. 182). — Flüssig. Siedep.:  $190\text{--}195^\circ$ . Spaltet beim Behandeln, in alkoholischer Lösung, mit Zink Acetyldichlorid ab.

**1, 1-Dichlor 1, 2, 2-Tribromäthan**  $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{Br}_3 = \alpha\text{-CHBr}_2\cdot\text{CBrCl}_2$ . *B.* Beim Bromiren von Aethylenchlorid (DENZEL, *A.* 195, 201). — Siedep.:  $215\text{--}220^\circ$ .

**1, 2-Dichlor-1, 2, 2, 2-Tetrabromäthan**  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_4 = \text{CBr}_3\cdot\text{CCl}_2\text{Br}$ . *B.* Entsteht, neben  $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{Br}_3$ , aus  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHCl}_2$  und Brom (DENZEL, *B.* 12, 2207). — Krystalle; entwickelt bei  $175^\circ$  Brom und schmilzt bei  $180^\circ$  unter lebhafter Zersetzung.

**1, 1, 1-Trichlor-2-Bromäthan**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3\text{Br} = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CCl}_3$ . *B.* Aus  $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{CCl}_2\text{Br}_2$  und  $\text{SbCl}_5$  (HENRY, *Bl.* 42, 262). — Siedep.:  $151\text{--}153^\circ$ ; spec. Gew. = 1,8839. Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali wird nur KCl abgeschieden.

**1, 1, 1-Trichlor-2, 2-Dibromäthan ( $\beta$ -Trichloräthylidenbromid)**  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{Br}_2 = \alpha\text{-CHBr}_2\cdot\text{CCl}_3$ . *B.* Aus Chloral und  $\text{PCl}_5\text{Br}_2$  (PATERNO, *J.* 1871, 512). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $200^\circ$ ; destillirt unzersetzt bei  $93\text{--}95^\circ$  bei  $14\text{--}15$  mm. Spec. Gew. = 2,317 bei  $0^\circ$ ; = 2,295 bei  $19,5^\circ$ . Gibt mit alkoholischem Kali bei  $143\text{--}160^\circ$  siedendes  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$  (?).

**Tetrachlor-Dibromkohlenstoff**  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$ . 1. **Symmetrischer, 1, 1, 2, 2-Tetrachlordibromäthan**  $\text{CCl}_2\text{Br}\cdot\text{CCl}_2\text{Br}$ . *B.* Aus  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und Brom im Sonnenlicht (MALAGUTI; BOURGOIN, *Bl.* 24, 114). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Aetheralkohol). Zerfällt gegen  $200^\circ$  in Brom und  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ ; ebenso beim Erhitzen mit Anilin oder beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure.

2. **Unsymmetrischer, 1, 1, 1, 2-Tetrachlordibromäthan**  $\text{CCl}_3\cdot\text{CClBr}_2$ . *B.* Aus Acetylentribromid  $\text{CHBr}_3\cdot\text{CHBr}_2$  und Chlor (BOURGOIN, *Bl.* 23, 4). Aus Pentachloräthan und Brom bei  $200^\circ$  (PATERNO, *J.* 1871, 259). — Rechtwinklige Prismen (aus Alkohol). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in kochendem und in Aether. Entwickelt bei  $185^\circ$  Chlor. Zerfällt, beim Erhitzen mit Anilin in Chlor und  $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ .

### 3. Derivate des Propane $\text{C}_3\text{H}_7$ .

**Propylbromid**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ . 1. **Normales, 1-Brompropan**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus Normalpropylalkohol und  $\text{HBr}$  (LINNEMANN, *A.* 161, 40).



Siedep.:  $70,82^{\circ}$  (kor.); spec. Gew. = 1,388 bei  $0^{\circ}$ ; = 1,3577 bei  $16^{\circ}$ . Spec. Gew. = 1,3520 bei  $20^{\circ}/4^{\circ}$  (BRÜHL, A. 203, 13). Siedep.:  $71^{\circ}$  (i. D.); spec. Gew. = 1,3536 bei  $19^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, A. 214, 159. Giebt mit Brom Propylenbromid  $\text{CH}_3\text{CHBr.CH}_2\text{Br}$ . Geht, beim Kochen mit Bromaluminium, in Isopropylbromid über, ebenso bei längerem Erhitzen auf  $280^{\circ}$  (ARONSTEIN, B. 14, 608).  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} = \text{CH}_3\text{CH:CH}_2 + \text{HBr} = \text{CH}_3\text{CHBr.CH}_3$ . Die Umwandlung ist aber niemals eine vollkommene (Isopropylbromid bleibt beim Erhitzen auf  $280^{\circ}$ , im Rohr, unverändert) (ARONSTEIN, R. 1, 134). Nach GUSTAVSON (Z. 15, 61) genügt ein fünf Minuten langes Kochen von Propylbromid mit  $10\%$   $\text{AlBr}_3$ , um eine völlige Umwandlung in Isopropylbromid hervorzurufen. Bei Anwendung von  $4\%$   $\text{AlBr}_3$  ist die Umwandlung nach 24stündigem Stehen, in der Kälte, vollendet. Mit  $1\%$   $\text{AlBr}_3$  list sie nach 24 Stunden nur unvollständig. Bei der Einwirkung von  $\text{AlBr}_3$  auf Propylbromid entstehen gleichzeitig HBr und Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_{10}\text{H}_{2n+2}$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{2n}$ . Die Verbindung  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$  bewirkt ebenfalls, in der Kälte, eine Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid, nicht aber die Verbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie  $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_6\text{H}_5$  oder  $\text{AlBr}_3 \cdot 3\text{C}_7\text{H}_8$  (GUSTAVSON).

Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} + 2\text{H}_2\text{S} + 23\text{H}_2\text{O}$  (FORCRAND, A. ch. [5] 28, 35).

2. **Sekundäres, 2-Brompropan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ . B. Aus Isopropylalkohol und Bromwasserstoffgas bei  $150^{\circ}$  (LINNEMANN, A. 136, 41). Entsteht auch aus Propylenbromid und HJ bei  $150^{\circ}$  (LINNEMANN, A. 161, 57) und beim Kochen von Normalpropylbromid mit  $\text{AlBr}_3$  (KEKULÉ, SCHRÖTTER, B. 12, 2279 (s. Propylbromid). — D. Man tröpfelt ( $1\frac{1}{2}$  Atom) Brom in (1 Mol.) abgekühltes Isopropyljodid (R. MEYER, J. pr. [2] 34, 105).

Siedep.:  $59-59,5^{\circ}$  bei  $740\text{ mm}$ ; spec. Gew. = 1,3097 bei  $20^{\circ}/4^{\circ}$  (BRÜHL, A. 203, 13). Spec. Gew. = 1,3583 bei  $0^{\circ}$ ; spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 646. Siedep.:  $60^{\circ}$  (i. D.); spec. Gew. = 1,3190 bei  $19^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, A. 214, 160. Chlor wirkt, in der Kälte, nicht auf Isopropylbromid ein.

**Dibrompropan**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ . 1. **Gewöhnliches Propylenbromid, 1, 2-Dibrompropan**  $\text{CH}_2\text{CHBr.CH}_2\text{Br}$ . B. Aus Propylen und Brom (REYNOLDS, A. 77, 120; CAHOURS, J. 1850, 496; WÜRTZ, A. 104, 244). Aus Isopropylbromid (LINNEMANN, A. 136, 51) oder Propylbromid (LINNEMANN, A. 161, 41) und Brom, namentlich in Gegenwart von Eisendraht (V. MEYER, MÜLLER, B. 24, 4250). Aus Allylbromid  $\text{CH}_2\text{CH:CH}_2$  und konzentrierter HBr bei  $100^{\circ}$ , neben normalem Propylenbromid (GEROMONT, A. 158, 370).

Siedep.:  $141,6^{\circ}$  (kor.); spec. Gew. = 1,9463 bei  $17^{\circ}$  (L.); = 1,955 bei  $9^{\circ}$ . Siedep.:  $141,5-141,9^{\circ}$  (i. D.); spec. Gew. = 1,9307 bei  $18^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, A. 214, 175. Entwickelt mit Zink und Essigsäure stürmisch Propylen (vgl. LINNEMANN, B. 10, 1111); ebenso mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung. Beim Erhitzen mit 4 Vol. konzentrierter HJ auf  $150^{\circ}$  entsteht Isopropylbromid. Beim Erhitzen mit 15 bis 20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf  $140-150^{\circ}$  werden Aceton, Propionaldehyd und Propylenglykol gebildet (ELTEKOW, Z. 10, 212). Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit 36 Thln. Wasser, in HBr, Propylenglykol und wenig Aceton (NIEDERIST, A. 196, 358). Liefert, beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser, Propionaldehyd, aber keinen Propylenglykol (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 15, 1497). Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali entstehen zwei isomere Brompropylene  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  und mit überschüssigem Kali Allylen  $\text{C}_3\text{H}_4$ .

2. **Normales Propylenbromid (Trimethylenbromid, 1, 3-Dibrompropan)**  $\text{CH}_2\text{Br.CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ . B. Aus Allylbromid und rauchender Bromwasserstoffsäure bei  $100^{\circ}$  (GERMONT, A. 158, 370). Beim Erhitzen von Trimethylen glykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf  $100^{\circ}$  (FREUND, M. 2, 639). D. Man sättigt trocknes Allylbromid bei  $-16$  bis  $-19^{\circ}$  mit trockenem Bromwasserstoffgas, lässt im Dunkeln bei  $35-40^{\circ}$  stehen und wiederholt die Sättigung so oft, bis kein HBr mehr absorbiert wird (ERLENMEYER, A. 197, 180). Ganz trocknes Bromwasserstoffgas verbindet sich nicht mit Allylbromid (ROTH, B. 14, 1351).

Flüssig. Siedep.:  $165^{\circ}$  (i. D.); spec. Gew. = 1,9736 bei  $16,7^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, A. 214, 176; vgl. (REBOUL, A. ch. [5] 14, 472). Siedep.:  $164,5-165,5^{\circ}$  (i. D.) bei  $731\text{ mm}$ ; spec. Gew. = 1,9228 bei  $17,6^{\circ}/4^{\circ}$  (FREUND). Zink wirkt auf die alkoholische Lösung nicht ein (Unterschied von gewöhnlichem  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ ). Wandelt sich, bei mehrstündigem Stehen mit ( $10\%$ )  $\text{AlBr}_3$ , in Propylenbromid um (GUSTAVSON, J. pr. [2] 36, 303). (Propylenbromid erleidet, selbst bei  $120^{\circ}$ , keine Umlagerung durch  $\text{AlBr}_3$ .) Beim Behandeln mit alkoholischem Kali, entstehen Allylbromid und Äthylallyläther. Geht beim Erwärmen mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Wasser oder beim Kochen mit (35 Thln.) Wasser fast glatt in Trimethylenglykol  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_2$  über. Natrium entwickelt bei  $220^{\circ}$  Trimethylen. Liefert mit alkoholischem Ammoniak, schon in der Kälte, Trimethylen diammin  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NH}_2)_2$ .

3. **Bromacetyl (2, 2- oder  $\beta$ -Dibrompropan)**  $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$ . B. Aus Aceton und  $\text{PBr}_5$  (LINNEMANN, A. 138, 125) oder  $\text{PCl}_5\text{Br}_2$  (FRIEDEL, LADENBURG, Z. 1868, 48).

Aus Allylen und höchst konzentrierter HBr oder aus 2-Brompropylen  $\text{CH}_3\text{CBrCH}_3$  und HBr (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 465). — D. Siehe  $\alpha\text{-C}_3\text{H}_5\text{Br}$  (S. 184). — Siedep.: 114—114,5° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,8149 bei 0°; = 1,7825 bei 20° (F., L.); = 1,875 bei 10° (R.). Wird von alkoholischem Kali viel langsamer zersetzt als Propylenbromid; zerfällt, mit alkoholischem Kali oder mit alkoholischem Kaliumacetat, in HBr und  $\beta$ -Brompropylen. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht Aceton. Mit Zink und Essigsäure wird Propan  $\text{C}_3\text{H}_8$  gebildet (LINNEMANN, *A.* 161, 67).

4. **Propylenbromid (1, 1- oder  $\alpha$ -Dibrompropan)**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBr}_2$ . B. Aus  $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CHBr}$  und konzentrierter HBr, in der Kälte, neben Propylenbromid (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 467). Propionaldehyd und  $\text{PBr}_3$  geben nur Spuren von Propylenbromid. — Siedep.: etwa 130°.

**Tribrompropan  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_3$ .** 1. **1, 1, 2-Tribrompropan, Brompropylenbromid**  $\text{CH}_3\text{CHBrCHBr}_2$ . B. Aus  $\text{CHBr}:\text{CHCH}_3$  und Brom (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 481). Aus Iso- $\alpha$ -Brompropylen und Brom (LANGBEIN, *A.* 248, 325). Aus Propylenbromid und Brom (?) (WÜRTZ, *A.* 104, 246). Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (?) (LINNEMANN, *A.* 136, 61). — Siedep.: 200—201° (kor.); spec. Gew. = 2,356 bei 18°. Liefert, in alkoholischer Lösung, mit Zinkstaub,  $\text{CHBr}:\text{CHCH}_3$ .

2. **1, 2, 2-Tribrompropan, gebromtes Bromacetol**  $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$ . B. Aus  $\text{CH}_3\text{CBr}:\text{CH}_3$  und Brom (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 476). — Siedep.: 190—191° (kor.); spec. Gew. = 2,349 bei 8°; = 2,33 bei 12°.

3. **1, 2, 3-Tribrompropan, Tribromhydrin**  $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{Br}$ . B. Aus Epibromhydrin oder Dibromhydrin und  $\text{PBr}_5$  (BERTHELOT, LUCA, *A.* 101, 76; vgl. HENRY, *A.* 154, 369). Aus Allyljodid  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{J}$  und Brom (WÜRTZ, *A.* 104, 247). Aus Allylbromid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$  und Brom (*Darstellung*) (TOLLENS, *A.* 156, 168). Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 63). Beim Erwärmen von Propylenbromid, Trimethylenbromid oder Propylbromid mit Brom und Eisendraht auf 100° (KRONSTEIN, *B.* 24, 4245). — Erstarrt in der Kälte zu Prismen, die bei 16—17° schmelzen. Siedep.: 219 bis 221° (HENRY); spec. Gew. = 2,436 bei 23° (W.). Festes Kali erzeugt zwei isomere Dibrompropylene  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$ . Alkoholisches Kali liefert Aethylpropargyläther  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O.C}_2\text{H}_5$ . Mit alkoholischem Ammoniak entsteht zuerst Dibromdiallylamin  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br})_2\text{NH}$ , und dann Pikolin. Durch Natrium wird wenig Diallyl gebildet (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 475); lässt man Natrium auf eine ätherische Lösung von Tribromhydrin einwirken, so entsteht  $\alpha$ -Epidibromhydrin  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$ . Beim Behandeln mit Silberacetat entsteht Triacetin  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , mit KCy bildet sich Tricyanhydrin  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{CN})_3$ .

**Tetrabrompropan  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_4$ .** 1. **Allylentetrabromid, 1, 1, 2, 2-Tetrabrompropan**  $\text{CH}_2\text{CBr}_2\text{CHBr}_2$ . B. Aus Allylen und Brom (OPPENHEIM, *A.* 132, 124). — Flüssig; siedet bei 225—230° unter theilweiser Zersetzung; siedet unzersetzt bei 110 bis 130° bei 10 mm; spec. Gew. = 2,94 bei 0°. Mit alkoholischem Kali zerfällt es in HBr und  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_3$  (Siedep.: 190—195° [PINNER, *A.* 179, 59]) und mit alkoholischem Kaliumacetat in HBr und  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_3$  (Siedep.: 183—185°; OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719).

2. **s-Allylentetrabromid, 1, 2, 2, 3-Tetrabrompropan**  $\text{CH}_2\text{BrCBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$ . B. Aus s-Allylen und Brom (GUSTAVSON, DEMJANOW, *J. pr.* [2] 38, 204). — Wird bei —18° krystallinisch und bei 0° flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 215—230°. Spec. Gew. = 2,729 bei 0°; = 2,653 bei 18°/0°. Liefert, mit Zinkstaub und Alkohol, s-Allylen.

3. **Tetrabromglycid.** B. Aus Epidibromhydrin  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$  und Brom (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). — Siedep.: 250—252°; spec. Gew. = 2,64.

4. **Dibrompropylenbromid.** B. Aus Propylenbromid und Brom (CAHOURS, *A.* 76, 284). — Siedep.: 226°; spec. Gew. = 2,469.

5. **Dreifachgebromtes Isopropylbromid.** B. Aus Isopropylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 136, 64). — Krystalle, wenig löslich in kaltem Weingeist. Schmelzp.: 69°. Siedet unter starker Zersetzung bei 230—240°.

**Pentabrompropan  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_5$ .** B. 1. Aus **Tribrompropylen**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_3$  und Brom (PINNER, *A.* 179, 60; vgl. OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719). — Prismen; Schmelzp.: 173°.

2. **Tribrompropylenbromid.** B. Aus Propylenbromid und Brom (CAHOURS, *J.* 1850, 496). — Siedep.: 255°; spec. Gew. = 2,601.

3. **Propargylpentabromid, 1, 2, 2, 3, 3-Pentabrompropan**  $\text{CHBr}_2\text{CBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$ . B. Aus Propargylbromid  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$  und Brom (HENRY, *B.* 7, 761). — Zäh, nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 3,01 bei 10°.

**Chlorbrompropan  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClBr}$ .** 1. (*Normales*) **Trimethylenchlorobromid** ( $\gamma$ -Chlorpropylbromid, **1, 3-Chlorbrompropan**)  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ . B. Aus  $\text{CH}_2\text{Br}$ .



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  und  $\text{HgCl}_2$ , oder aus Allylchlorid und rauchender  $\text{HBr}$  bei  $100^\circ$ , neben sehr wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$  (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 487). — Siedep.:  $140\text{--}142^\circ$  bei 746 mm; spec. Gew. = 1,63 bei  $8^\circ$ . Gibt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Aethylallyl-äther. Liefert mit alkoholischem  $\text{KCN}$   $\gamma$ -Chlorbutyronitril.

2. **1-Chlor-, 2-Brompropan**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Entsteht in kleiner Menge aus Allylchlorid und rauchender  $\text{HBr}$ , neben 1, 3- $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBr}$  (REBOUL). — Siedep.:  $120^\circ$ . Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in  $\text{HCl}$  und  $\beta$ -Brompropylen  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ .

3. **Chlorbromid**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  (?). *B.* Durch Kochen von Propylenbromid mit  $\text{HgCl}_2$  (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 532). — Siedep.:  $120^\circ$ ; spec. Gew. = 1,585 bei  $0^\circ$ ; = 1,475 bei  $16^\circ$ . Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in  $\text{HBr}$  und  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ . Offenbar entstehen aus  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$  und  $\text{HgCl}_2$  die Chlorbromide 2 und 3.

4. **Chlorbromid**  $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{BrCl}$ . *B.* Bei der Einwirkung von Chlorbrom auf Propylen (SIMPSON, *Bl.* 31, 410). — Siedep.:  $118\text{--}120^\circ$ .

Identisch mit dem Chlorbromid 2 oder 3.

5. **Chlorbromacetol (2, 2-Chlorbrompropan)**  $\text{CH}_3\cdot\text{CClBr}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus  $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}\cdot\text{CH}_3$  und konzentrierter  $\text{HBr}$ , in der Kälte (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 482). — Siedep.:  $93\text{--}95,5^\circ$  bei 745 mm; spec. Gew. = 1,474 bei  $21^\circ$ . Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in  $\text{HBr}$ ,  $\beta$ - $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$  und schliesslich in Allylen.

6. **Propyldenchlorobromid (1, 1-Chlorbrompropan)**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHClBr}$ . *B.* Aus  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}$  und rauchender  $\text{HBr}$  in der Kälte (REBOUL). — Siedep.:  $110\text{--}112^\circ$ ; spec. Gew. = 1,59 bei  $20^\circ$ . Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in  $\text{HBr}$  und  $\alpha$ - $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ .

**Chlordibrompropane**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBr}_2$ . 1.  **$\alpha$ -Chlorpropylenbromid, 1-Chlor-1, 2-Dibrompropan**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHClBr}$ . *B.* Aus  $\text{CHCl}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  und Brom (REBOUL, *Bl.* 26, 278). — Siedep.:  $177\text{--}177,5^\circ$  (kor.).

2.  **$\beta$ -Chlorpropylenbromid, 2-Chlor-1, 2-Dibrompropan**  $\text{CH}_3\cdot\text{CClBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus  $\text{CH}_2\cdot\text{CCl}\cdot\text{CH}_3$  und Brom (FRIEDEL, SILVA, *B.* 17, 533; REBOUL, *Bl.* 26, 278). — Siedep.:  $169\text{--}170^\circ$ ; spec. Gew. = 2,064 bei  $0^\circ$  (FRIEDEL, *A.* 112, 237). Gibt, mit alkoholischem Kaliumacetat, erst  $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBr}$  und dann Aethylpropargyläther (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 372).

3.  **$\gamma$ -Chlorpropylenbromid (Chlorallylbromid, 1-Chlor-2, 3-Dibrompropan)**  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  und Brom (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 373). Aus Epichlorhydrin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$  und  $\text{PBr}_5$  (REBOUL, *B. Spl.* 1, 230) oder  $\text{PCl}_5\text{Br}_2$  (DARMSTÄDTER, *A.* 152, 320). — Siedep.:  $195^\circ$  (O.),  $195\text{--}200^\circ$  (D.),  $202\text{--}203^\circ$  (R.); spec. Gew. = 2,085 bei  $9^\circ$  (R.), = 2,004 bei  $15^\circ$  (D.). Zerfällt, mit festem Kali, in  $\text{HBr}$  und  $\text{CH}_2\cdot\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . Mit alkoholischem Kali wird Aethylpropargyläther gebildet.

4. **Chlordibromhydrin, 2-Chlor-1, 3-Dibrompropan**  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus Dibromhydrin und  $\text{PCl}_5$  (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 476). — Siedep.:  $200^\circ$ .

5. **Bromallylchlorobromid** ( $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{BrClBr}$ ). *B.* Aus Allylbromid und Chlorbrom, in der Kälte (SIMPSON, *Bl.* 31, 410). — Siedep.:  $197\text{--}199^\circ$ .

**Chlortribrompropan**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBr}_3$ . *B.* Aus  $\text{CH}_2\cdot\text{CBr}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$  und Brom (REBOUL, *A. Spl.* 1, 231). — Siedep.:  $238^\circ$ ; spec. Gew. = 2,39 bei  $14^\circ$ .

**Dichlorbrompropan**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Br}$ . 1. **Brompropylenchlorid**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHBrCl}$  (?). *B.* Aus ( $\alpha$ -?) Brompropylen und Chlor (LINNEMANN, *A.* 138, 123). — Siedep.:  $156\text{--}160^\circ$ .

2. **1, 3-Dichlor-2-Brompropan, Bromdichlorhydrin**  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus Dichlorhydrin und  $\text{PBr}_5$  (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1857, 477). — Siedep.:  $176^\circ$ .

3. **1, 2-Dichlor-3-Brompropan, Dichlorobromhydrin**  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus Chlorbromhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  und  $\text{PCl}_5$ .

4. **Allyldichlorobromid**. *B.* Aus Allylbromid und Chlorbrom bei  $100^\circ$  (SIMPSON, *Bl.* 31, 410). — Siedep.:  $180\text{--}187^\circ$ .

**Dichlorodibrompropan**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{Br}_2$ . 1. **1, 2-Dichlor-1, 2-Dibrompropan, Allylendichlorodibromid**  $\text{CH}_3\cdot\text{CClBr}\cdot\text{CHClBr}$ . *B.* Aus Allylendichlorid und Brom (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 322; PINNER, *A.* 179, 44). — Siedep.:  $190^\circ$  (F., S.);  $188^\circ$  (P.). Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in  $\text{HBr}$  und  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{Br}$  (Siedep.:  $143^\circ$ ).

2. **1, 2-Dichlor-2, 3-Dibrompropan,  $\alpha$ -Epidichlorhydrinbromid**  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CClBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Epidichlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CCl}\cdot\text{CH}_3$  und Brom (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323). — Siedep.:  $205^\circ$ ; spec. Gew. = 2,161 bei  $0^\circ$ ; = 2,112 bei  $25^\circ$ .

3. **1, 3-Dichlor-2, 3-Dibrompropan,  $\beta$ -Epidichlorhydrinbromid**  $\text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHClBr}$ . *B.* Aus  $\beta$ -Epidichlorhydrin  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}\cdot\text{CHCl}$  und Brom (REBOUL, *A. Spl.* 1, 231;



FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 324; HARTENSTEIN, *J. pr.* [2] 7, 313). — Siedep.: 220—221°; spec. Gew. = 2,10 bei 13° (R.); 220—225°; spec. Gew. = 2,190 bei 0; = 2,147 bei 25° (F., S.). Siedep.: 212°; spec. Gew. = 2,083 bei 17,5° (H.).

4. **2, 2-Dichlor-1, 3-Dibrompropan,  $\alpha$ -Dichlortrimethylenbromid**  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus Dichlortrimethylen und Brom, an der Sonne (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 42, 498). — Flüssig. Siedep.: 203—207° (i. D.).

**Dichlortribrompropan**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}_3$ . *B.* Aus Dichlorobrompropylen  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}$  (Siedep.: 143°) und Brom (PINNER, *A.* 179, 45). — Krystalle. Schmelzp.: 207°. In kaltem Alkohol ziemlich löslich. Geht, durch alkoholisches Kali, wieder in das bei 143° siedende  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{Br}$  über.

#### 4. Derivate der Butane $\text{C}_4\text{H}_{10}$ .

**Butylbromid**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ . 1. **Normales, 1-Brombutan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus Normalbutylalkohol und HBr (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 161).

Siedep.: 100,4° bei 744 mm; spec. Gew. = 1,3050 bei 0°; = 1,2792 bei 20°; = 1,2571 bei 40° (LIEBEN, ROSSI). Siedep.: 99,88° (kor.); spec. Gew. = 1,305 bei 0°; = 1,299 bei 20° (LINNEMANN, *A.* 161, 193). Beim Erhitzen mit Brom auf 150° entsteht bei 166—167° siedendes Dibrombutan  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$  (?). Wird, beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 240—260°, fast glatt in HBr und  $\text{C}_2\text{Br}_4$  gespalten (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2244).

2. **Isobutylbromid, 1-Brom-2-Methylpropan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus Isobutylalkohol, Brom und Phosphor (WÜRTZ, *A.* 93, 114).

Siedep.: 92,33° (kor.); spec. Gew. = 1,2038 bei 16° (LINNEMANN, *A.* 162, 16); = 1,27221 bei 15°; = 1,25984 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 498). Siedep.: 90,5—91° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 1,1456 bei 91°/4° (SCHIFF, *B.* 19, 563). Gibt mit Brom bei 150°:  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_3$ , aber Isobutyljodid liefert mit Brom:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  (LINNEMANN, *A.* 162, 34). Wandelt sich bei 240° zum größten Theile in tertiäres Butylbromid um.

3. **Tertiäres Butylbromid, 2-Brom-2-Methylpropan**  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ . *B.* Beim Erhitzen von Isobutylbromid auf 240° (ELTEKOW, *B.* 8, 1244). Aus Trimethylcarbinol und  $\text{PBr}_5$  (REBOUL, *J.* 1881, 409). Durch Einleiten von Isobutylen in Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) (ROOZEBOOM, *B.* 14, 2396 (Darstellung). — Siedep.: 72° bei 761,5 mm. Spec. Gew. = 1,20200 bei 15°; = 1,18922 bei 22° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 499). Zerfällt oberhalb 300° fast ganz in HBr und Isobutylene.

**Dibrombutan**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ . 1. **1, 2-Dibrombutan (Normalbutylenbromid)**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus 1-Butylen und Brom (WÜRTZ, *A.* 152, 23). Aus Normalbutylbromid und Brom bei 150° (LINNEMANN, *A.* 161, 199). Aus Aethylacetylen und konc. HBr bei 100° (REBOUL, *B.* [2] 24, 905). — Siedep.: 165,6—166°; spec. Gew. = 1,876 bei 0° (WÜRTZ); = 1,8503 bei 0° und = 1,8204 bei 20°/0° (GRABOWSKY, SAYTZEW, *A.* 179, 332). Gibt mit Natrium 1-Butylen.

2. **1, 4-Dibrombutan, Tetramethylenbromid**  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Tetramethylen glykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GUSTAVSON, DEMJANOW, *J. pr.* [2] 39, 543). — Flüssig. Siedep.: 188—190°.

3. **2, 2-Dibrombutan**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CBr}_2\text{CH}_3$ . *B.* Entsteht, neben Brombutylen (Siedep.: 83—84°), beim Schütteln von (1 Vol.) Crotonylen  $\text{CH}_3\text{C}::\text{C} \cdot \text{CH}_3$  mit (3 Vol.) Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (WISLICIENUS, HÖLZ, *A.* 250, 232). Entsteht auch aus Brombutylen  $\text{CH}_3\text{CH}::\text{CBr} \cdot \text{CH}_3$  und überschüssiger Bromwasserstoffsäure (W., H.). — Oel. Siedep.: 144—145°. Liefert, mit Wasser auf 160° erhitzt, Methyläthylketon.

4. **2, 3-Dibrombutan ( $\beta$ -Butylenbromid)**  $\text{CH}_3\text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 2-Butylen und Brom (WÜRTZ, *A.* 144, 236). — Siedep.: 158°. Spec. Gew. = 1,821 bei 0°. Zerfällt, beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150°, glatt in  $\text{PbBr}_2$  und Methyläthylketon (ELTEKOW, *ZK.* 10, 219).

5. **1, 2-Dibrom-2-Methylpropan (Isobutylenbromid)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus Isobutylen und Brom (LINNEMANN, *A.* 162, 36; vgl. WÜRTZ, *A.* 104, 249). — Siedep.: 148—149° bei 737 mm; spec. Gew. = 1,798 bei 14° (LINNEMANN). Beim Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 150° wird Isobutyraldehyd gebildet. Beim Erhitzen mit 15—20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140—150° entstehen Isobutyraldehyd und wenig Isobutylen glykol (ELTEKOW, *ZK.* 10, 214). Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HBr und  $(\text{CH}_3)_2\text{C}::\text{CHBr}$ .

6. **Butan** und Brom geben bei 100°  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$  (Siedep.: 155—162°) (CARIUS, *A.* 126, 215).

**Tribrombutan**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_3$ . 1. **1, 2, 2-Tribrombutan**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_3$ . *B.* Aus Aethylacetylen (REBOUL, *B.* 24 [2], 907). — Siedep.: 112—115° bei 40 mm; spec. Gew. = 2,136 bei 17°.

2. **2, 2, 3-Tribrombutan**  $\text{CH}_3\text{CHBr.CBr}_2\text{CH}_3$ . *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in stark gekühltes Brombutylen  $\text{CH}_3\text{CH.CBr.CH}_3$  (WISLICENUS, HÖLZ, *A.* 250, 237). — Siedet fast unzersetzt bei 204–208°. Liefert, mit alkoholischem Natriumäthylat, Isocrotylenbromid (Siedep.: 149–150°). Mit Zink entsteht Brombutylen (Siedep.: 87–88°).

3. **1, 1, 2-Tribrom-2-Methylpropan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr.CHBr}_2$ . *B.* Aus Isocrotylbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{C.CHBr}$  (S. 185) und Brom (NORTON, WILLIAMS, *Am.* 9, 89). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 208–215° (CAVENTOU, *A.* 127, 93). Siedep.: 155–161° bei 235 mm; spec. Gew. = 2,187 bei 17°. Liefert, mit alkoholischem Natron, Dibromisobutylen (Siedep.: 154–155°).

Derselbe Körper (?) (Siedep.: 173° bei 240 mm) findet sich unter den Einwirkungsprodukten eines Gemenges von HBr und Vitriolöl auf Isobutylalkohol (NIEMIŁOWICZ, *M.* 10, 826).

4. **1, 2, 3-Tribrom-2-Methylpropan** (?)  $\text{CH}_2\text{Br.CBr}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$  (?). *B.* Beim Einleiten von Isobutylen in ein Gemisch von Brom und  $\text{CS}_2$  (NORTON, WILLIAMS, *Am.* 9, 88). — Flüssig. Siedep.: 173–183° bei 235 mm; spec. Gew. = 2,15 bei 17°. Liefert, mit alkoholischem Natron, eine bei 158–161° siedende Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br.OH}$  (?).

**Tetrabrombutan**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_4$ . 1. **Butintetrabromid**. *B.* Aus Aethylacetylen und Crotylen  $\text{C}_4\text{H}_6$  und Brom (S. S. 130, 131).

Bei der Einwirkung von Brom auf Vinyläthylen entstehen zwei Tetrabromide, die man durch kaltes Ligroin trennt (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *B.* 19, 570; 20, 3064; vgl. CAVENTOU, *A.* 127, 95; *B.* 6, 70; HENNINGER, *B.* 6, 70; HELBIG, *A.* 172, 291). Ungelöst bleibt das  $\alpha$ -Tetrabromid. Das Filtrat davon wird abdestillirt und der Rückstand im Kältegemisch aus NaCl und Eis zum Erstarren gebracht. Man presst ab, löst die Masse in Ligroin und verdunstet die filtrirte Lösung (CIAMICIAN, MAGNANINI, *B.* 21, 1439).

2.  **$\alpha$ -Tetrabromid, 1, 2, 3, 4-Tetrabrombutan**  $\text{CH}_2\text{Br.CHBr.CHBr.CH}_2\text{Br}$ . *B.* Beim Erhitzen von Hydrofuranbromid  $\begin{matrix} \text{CHBr.CH}_2 \\ \text{CHBr.CH}_2 \end{matrix} \text{O}$  mit rauchender HBr auf 110° (GRIMAU, CLOËZ, *Bl.* [3] 3, 417). Entsteht in kleiner Menge aus Erythrit und PBr<sub>5</sub> (COLSON, *Bl.* 48, 53). — Monokline (LA VALLE, *B.* 21, 1432) Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 118–119° (C., M.); 116° (GRIMAU, CLOËZ, *Bl.* 48, 21). Siedet nicht unzersetzt bei 260–270°; wandelt sich hierbei theilweise in das  $\beta$ -Derivat um. Siedep.: 180–181° bei 60 mm (CIAMICIAN, MAGNANINI). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in kaltem Alkohol (von 85%); löslich in 20 Thln. siedendem Alkohol (G., CL.). Unlöslich in Ligroin. Wird von alkoholischem Kali in Dibromerythren  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2$  und HBr zerlegt. Beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und festem  $\text{AgNO}_3$  entsteht ein flüssiges Oel  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)$  (?), vom spec. Gew. 1,80–1,82, das sich in  $\text{NH}_3$ , aber nicht in Wasser löst (COLSON, *Bl.* 48, 56).

3.  **$\beta$ -Tetrabromid, 2, 2, 3, 3-Tetrabrombutan** (?)  $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CBr}_2\text{CH}_3$ . *B.* Das  $\alpha$ -Tetrabromid wandelt sich, bei der Destillation, theilweise in das  $\beta$ -Tetrabromid um (GRIMAU, CLOËZ, *Bl.* 48, 32). Trimetrische Tafeln (LA VALLE, *B.* 19, 572). — Schmelzp.: 37,5° (GR., CL.); 38–39° (C., M.). Riecht campherartig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin. Verhält sich gegen alkoholisches Kali wie das  $\alpha$ -Derivat.

4. **Dimethylacetylentetrabromid**  $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CBr}_2\text{CH}_3$ . *B.* Aus Dimethylacetylen und Brom, in der Kälte (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 42, 144). Krystallisirt (aus Ligroin), bei Zimmertemperatur, in tetragonalen (FEDOROW, *J. pr.* [2] 42, 145), bei –10° in rhombischen Krystallen, die aber rasch trübe werden. Beide Formen schmelzen bei 230°, sind in Alkohol fast unlöslich, aber sehr leicht löslich in Ligroin.

5. **Tetrabromisobutan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr.CBr}_3$  (?). *B.* Aus Dibromisobutylen  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Br}_2$  (Siedep.: 154–155°) und Brom (NORTON, WILLIAMS, *Am.* 9, 89; vgl. CAVENTOU, *A.* 127, 96). — Lange Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 205°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Hexabrombutan**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_6$ . 1. **1, 2, 2, 3, 3, 4-Hexabrompropan, Dibromerythren-tetrabromid**  $\text{CH}_2\text{Br.CBr}_2\text{CBr}_2\text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus Dibromerythren  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2$  und Brom (GRIMAU, CLOËZ, *Bl.* 48, 34). — Perlmutterglänzende Tafeln. Schmilzt unter Schwärzung bei 170°. Sehr wenig löslich in Aether.

2. **Erythrenhexabromid**. *B.* Beim Erhitzen von Vinyläthylentetrabromid mit Brom auf 175–180° entsteht ein flüssiges Bromid  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_6$  und in kleiner Menge ein festes (COLSON, *Bl.* 48, 53).

a. Flüssiges Bromid. Spec. Gew. = 2,9 bei 15°. Sehr leicht löslich in Aether und  $\text{CHCl}_3$ , sehr wenig in Alkohol. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130°, Erythritsäure  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6$  (?).



b. Festes Bromid. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 169°. Spec. Gew. = 3,4. Wenig löslich in Alkohol und Aether.

3. **Isobutylderivat.** *B.* Aus 1 Thl. Isobutylbromid und 18 Thln. jodhaltigen Broms bei 150–170° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2245). — Nadeln (aus Alkohol); Prismen oder Tafeln (aus CS<sub>2</sub>). Schmelzp.: 108–109°. Leicht löslich in Aether, CS<sub>2</sub>, schwerer in siedendem Alkohol, spärlich in kaltem. Wird von jodhaltigem Brom sehr langsam bei 320–340° angegriffen; dabei entsteht Hexabrombutylen C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>6</sub>.

Dichlordibrombutan C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Siehe S. 161.

1, 1, 1-Trichlor-2-Brom-2-Methylpropan, tertiäres Bromisobuttersäuretrichlorid C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub>Br = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>Br. *B.* Aus Acetonchloroform und PBr<sub>5</sub> (WILLGERODT, DÜRR, *J. pr.* [2] 39, 284). — Sublimiert vor dem Schmelzen. Siedep.: 185–190°.

## 5. Derivate der Pentane C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>.

Amylbromid C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Br. 1. **Normales, 1-Brompentan** CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>Br. *B.* Aus Normalamylalkohol und HBr (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 73). — Siedep.: 128,7° bei 739,4 mm; spec. Gew. = 1,246 bei 0°; = 1,2234 bei 20°; = 1,2044 bei 40°.

2. **2-Brompentan, Methylpropylcarbinolbromid** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CHBr.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus (s-)Methyläthyläthylen und HBr (WÜRTZ, *A.* 125, 118). Durch Erhitzen von Isoamylbromid auf 230° (ELTEKOW, *B.* 8, 1244). — Siedep.: 113°.

3. **1-Brom-3-Methylbutan, Isoamylbromid** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Br. *B.* Aus Isoamylalkohol, Phosphor und Brom (CAHOURS, *A.* 30, 298). — Siedep.: 120,4° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,2358 bei 0° (BALBIANO, *J.* 1876, 348); = 1,2058 bei 22° (LACHOWITZ, *A.* 220, 171). Siedep.: 118,5° bei 756,3 mm; spec. Gew. = 1,0881 bei 118°/4° (R. SCHIFF, *B.* 19, 563; vgl. *B.* 14, 2766). Siedep.: 17,8° bei 10,2 mm; 24,3° bei 17,32 mm; 27,6° bei 20,76 mm; 39,0° bei 39,06 mm; 48,7° bei 65,72 mm; 118,6° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 90). Spec. Zähigkeit: PÉBRAM, HANDL, *M.* 2, 649.

4. **2-Brom-3-Methylbutan, Methylisopropylcarbinolbromid** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CHBr.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Isopropyläthylen (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH:CH<sub>2</sub> und HBr (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 357). — Siedep.: 114–116°.

5. **3-Brom-3-Methylbutan, Dimethyläthylcarbinolbromid** CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CBr.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus Dimethyläthylcarbinol und HBr (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 337). — Siedep.: 108 bis 109°.

6. **4-Brom-3-Methylbutan, β-Methylbutylbromid** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>Br. *B.* Aus dem Alkohol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>OH und HBr (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 62). — Siedep.: 116,5–118° (kor.) bei 753,9 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,222 bei 15,7°.

7. **Aktives Amylbromid.** *B.* Aus aktivem Amylalkohol, Phosphor und Brom (LE BEL, *Bl.* 25, 545; CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 471). — Siedep.: 117–120°; spec. Gew. = 1,225 bei 15°.

Dibrompentan C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>. 1. **1, 5-Dibrompentan, Pentamethylendibromid** CH<sub>2</sub>Br.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Br. *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 100° von Penatmethylenglykol mit rauchender Bromwasserstoffsäure (GUSTAVSON, DEMJANOW, *J. pr.* [2] 39, 543). — Flüssig. Siedep.: 204–206°. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht Pentamethylen C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>.

2. **2, 2-Dibrompentan, Methylpropyldibrommethan** CH<sub>3</sub>.CBr<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. *B.* Aus Methylpropylketon und PCl<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> (BRUYLANTS, *B.* 8, 413). — Zerfällt bei der Destillation vollständig in HBr und das Bromamylen CH<sub>2</sub>:CBr.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub> (Siedep.: 122–123°; spec. Gew. = 1,10 bei 5,1°).

3. **2, 3-Dibrompentan, s-Methyläthyläthylenbromid** CH<sub>3</sub>.CHBr.CHBr.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus s-Methyläthyläthylen und Brom (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 307). — Siedep.: 178°; spec. Gew. = 1,7087 bei 0°; = 1,6868 bei 14°/0°.

4. **2, 5-Dibrompentan, Methyltetramethylenbromid** CH<sub>3</sub>.CHBr.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>Br. *B.* Beim Einleiten von HBr in eine siedende, wässrige Lösung von γ-Pentylenglykol CH<sub>2</sub>.CH(OH).C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.OH (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 53, 91). Beim Erhitzen von γ-Pentylendioxyd mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (LIPP, *B.* 22, 2570). — Schweres Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 145–147° bei 150 mm (C., P.), bei 200 bis 202° bei 718 mm (L.).

5. **1, 1-Dibrom-3-Methylbutan (Isoamylidenbromid, Isobutylidibrommethan)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.CBr<sub>2</sub>. *B.* Aus Isovaleraldehyd und PCl<sub>5</sub>Br<sub>2</sub> (BRUYLANTS, *B.* 8, 406). — Siedep.: 170–180°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Bromamylen



$(\text{CH}_3)_2\text{CH}:\text{CH}:\text{CHBr}$  (Siedep.:  $110-111^\circ$ ). Letzteres geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, in Isopropylacetylen  $\text{C}_5\text{H}_8$  über.

**6. 2,3-Dibrom-3-Methylbutan, Trimethyläthylenbromid**  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}:\text{CHBr}:\text{CH}_3$ . *B.* Aus Trimethyläthylen und Brom (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 458; BAUER, *Bl.* 2 [1860], 149). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $170-175^\circ$  (B.). Zerfällt, beim Erhitzen mit 15–20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf  $140-150^\circ$ , glatt in  $\text{PbBr}_2$  und Methylisopropylketon, (ELTEKOW, *Z.* 10, 215).

Das Bromid des Fuselölamylens (Trimethyläthylen?) siedet bei  $175^\circ$ ;  $61,5^\circ$  bei 12 mm (HELL, WILDERMANN, *B.* 24, 221). Amylenbromid zerfällt, bei längerem Kochen mit 30 Thln. Wasser, in HBr und Methylisopropylketon  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ . Alkoholisches KCN spaltet HBr ab. Es zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HBr und Bromamylen  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$ , das bei  $100-110^\circ$  siedet und sich mit Chlor und Brom zu krystallisierten Körpern  $\text{C}_5\text{H}_9\text{BrCl}_2$  und [Schmelzp.:  $207^\circ$  (H. W.)]  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$  verbindet (BAUER, *A.* 120, 167). Alkoholisches Kali bildet mit dem  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}$  bei  $150^\circ$  Aethylvaleryläther  $\text{C}_5\text{H}_9\text{OC}_2\text{H}_5$  (ELTEKOW). Schüttelt man Bromamylen mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und destilliert das Produkt, so entsteht Diäthylketon  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$  (?). Silberacetat wirkt auf das  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$  ein und erzeugt den Essigester des Bromamylenglykols  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  (BAUER, *J.* 1861, 664). Mit alkoholischem Kali erhält man aus  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$  Dibromamylen  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$  und Aethylbromvaleryläther  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}.\text{OC}_2\text{H}_5$  (REBOUL, *A.* 133, 84).

Aus Amylen und Brom entsteht, in der Hitze, ein flüssiges Tribrompentan, das bei  $118-119^\circ$  bei 20 mm oder bei  $106^\circ$  bei 12 mm siedet (H. W.).

**7. Valerylendihydrobromid.** Siehe Valerylen  $\text{C}_5\text{H}_8$  S. 132.

**Tibrompentan**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}_3$ . 1. Siehe **Fuselölamylenbromid**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$  (oben).

2. Bei der Einwirkung eines Gemenges von konc. HBr und Vitriolöl auf Isoamylalkohol, in der Wärme, entsteht ein bei  $175^\circ$  bei 100 mm siedendes Tribrompropan, aus welchem feuchtes Silberoxyd ein bei  $98^\circ$  siedendes Oel  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  erzeugt (NIEMIŁOWICZ, *M.* 10, 827).

3. Siehe Valerylen  $\text{C}_5\text{H}_8$  S. 132.

**Tetrabrompentan**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_4$ . 1. Siehe Tetrabromide des Valerylens, Propylacetylens, Isopropylacetylens, Isopren.

4. **Piperylentetrabromid.** Siehe S. 132.

**Pentabrompentan**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Br}_5$ . Siehe Derivate des Valerylens.

**Hexabrompentan**  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_6$ . Siehe Derivate des Valerylens.

**Chordibrompentan**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClBr}_2$ . Siehe Isopren  $\text{C}_5\text{H}_8$  S. 133.

**Dichlordibrompentan**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_2\text{Br}_2$ . 1. **2,3-Dichlor-3-4-Dibrompentan, Methylchloridibrompropylcarbinolchlorid**  $\text{CH}_3\text{CHBr}.\text{CClBr}.\text{CHCl}.\text{CH}_3$ . *B.* Aus Methylchloralcarbinolchlorid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{CH}_3$  und Brom (GARZAROLI, *A.* 223, 161). — Schweres Oel. Riecht nach Terpentinen. Siedep.:  $140-145^\circ$  bei 31 mm.

2. **Dichloramylenbromid.** Siehe Dichloramylen  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2$ . — S. 162.

## 6. Derivate der Hexane $\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

**Hexylbromid**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$ . 1. **Normales, 1-Bromhexan**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus Normalhexylalkohol und HBr (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 137). — Siedep.:  $155,5^\circ$  (kor.) bei 743,8 mm; spec. Gew. = 1,1935 bei  $0^\circ$ ; = 1,1725 bei  $20^\circ$ ; = 1,1561 bei  $40^\circ$ .

2. **Sekundäres Hexylbromid, 2-Bromhexan**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHBr}.\text{CH}_3$ . *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf siedendes Normalhexan (SCHORLEMMER, *A.* 188, 250). — Siedep.:  $143-145^\circ$ .

3. **5-Brom-4-Methylpentan, Methylpropylcarbinolbromid**  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2\text{Br}$ . *B.* Aus dem Alkohol  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$  mit HBr (bei  $0^\circ$  gesättigt) bei  $100$  bis  $150^\circ$  (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 33). — Siedep.:  $142-145^\circ$  (kor.) bei 748,3 mm. Liefert, beim Erhitzen mit 30 Thln. Wasser auf  $150^\circ$ , viel Hexylen.

**Dibromhexan**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_2$ . 1. **2,3-Dibromhexan,  $\beta$ -Hexylenbromid**  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CHBr}:\text{CHBr}.\text{CH}_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Hexylen und Brom (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 141). — Siedep.:  $195-197^\circ$  bei 739,5 mm; spec. Gew. = 1,6058 bei  $0^\circ$ ; = 1,5809 bei  $19^\circ/0^\circ$  (HECHT, STRAUSS, *A.* 172, 69). Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HBr und  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ . Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (43,5 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser bis zu 200 ccm) entsteht Hexylenglykol (HECHT, *B.* 11, 1423); beim Kochen mit Chromsäuregemisch:  $\text{CO}_2$ , Essigsäure, Buttersäure und  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3$ .

2. **2, 5-Dibromhexan**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ . B. Aus Diallyl und Bromwasserstoffgas (DEMJEANOW, *J.* 22, 117). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 38–39°; Siedep.: 210°.

3. **3, 4-Dibrom-4-Methylpentan, Dimethyläthyläthylenbromid**  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Siedet nicht unzersetzt bei 185–192° (JAWIN, *A.* 195, 255).

4. **1, 5-Dibromhexan ( $\delta$ -Hexylenbromid)**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . B. Man erhitzt 1 Thl.  $\delta$ -Hexylenglykol mit 5 Thln. HBr (spec. Gew. = 1,85) (PERKIN, *Soc.* 51, 722; 53, 205) allmählich zum Kochen und leitet gleichzeitig HBr hindurch. Nach 1 Stunde lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 153–154° bei 100 mm.

5. **2, 3-Dibrom-2, 3-Dimethylbutan, Tetramethyläthylenbromid**  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CBr}\cdot\text{CBr}\cdot(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Tetramethyläthylen und Brom (PAWLOW, *A.* 196, 124). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 140° (ELTEKOW); 169 bis 170° (KASCHIRSKEY, *J.* 13, 84). Sehr leicht löslich in Aether, etwas schwerer in Alkohol und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit 15–20 Vol. Wasser und Bleioxyd auf 140–150°, in  $\text{PbBr}_2$  und Pinakolin  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$  (ELTEKOW, *J.* 19, 220).

6. **1, 2-Dibrom-3, 3-Dimethylbutan, Pseudobutyläthylenbromid**  $(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . B. Aus Pseudobutyläthylen und Brom (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340). — Krystallisiert.

7. **Hexylidenbromid**. B. Durch Behandeln von (rohem) Petroleumhexan mit Brom (PELOUZE, CAHOURS, *A.* 124, 293). — Siedep.: 210–212°.

**Tribromhexan**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3$ . Siehe Bromhexylen  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$  (S. 186).

**Tetrabromhexan**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_4$ . 1. **1, 2, 4, 5-Tetrabromhexan, Allylpropenyl-tetrabromid**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . a. Festes. Perlmutterglänzende Blättchen (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.: 63–64° (GRINER, *thèse*). Sehr leicht löslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol.

b. Flüssiges. Bleibt bei –50° flüssig. Siedet, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt (Gr.).

2. **1, 2, 5, 6-Tetrabromhexan, Diallyltetrabromid**  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ . B. Aus Diallyl und Brom (TOLLENS, WAGNER, *B.* 6, 589).

Nach SABANEJEV (*J.* 17, [2] 35) und GRINER (*thèse*) löst sich das rohe Diallyltetrabromid, durch Krystallisiren aus Aether oder  $\text{CHCl}_3$ , in bei 64–65° und bei 54–56° schmelzende Krystalle trennen.

Nach CIAMICIAN und ANDERLINI (*B.* 22, 2498) entstehen, beim Einleiten von Diallyl (durch einen Luftstrom) in abgekühltes Brom, festes und flüssiges Diallyltetrabromid. Man verjagt das Brom durch Erwärmen, trocknet den Rückstand über CaO im Vakuum und krystallisiert ihn aus verd. Alkohol um. In der Mutterlauge bleibt das flüssige Tetrabromid gelöst.

a. Festes Tetrabromid. Trimetische (NEGRI, *B.* 22, 2498) Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 63°. Siedet nicht unzersetzt an der Luft. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol, schwerer in Ligroin.

b. Flüssiges Tetrabromid (?). Siedet unter geringer Zersetzung bei 135–149° bei 8 mm (C., A.).

3. **2, 3, 4, 5-Tetrabromhexan, Dipropenyltetrabromid**  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_3$ . a.  $\alpha$ -Derivat. Flache Prismen (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.: 182–183° (GRINER). Schwer löslich in  $\text{CHCl}_3$ .

b.  $\beta$ -Derivat. Prismen. Schmelzp.: 95–97° (GRINER).

c.  $\gamma$ -Derivat. Hexagonale Tafeln. Schmelzp.: 64–65° (GRINER).

Alle 3 Derivate liefern mit alkoholischem Kali dasselbe Dimethyldiacetylen  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

4. **Diisopropenyltetrabromid, 2, 3,  $k^2$ ,  $k^3$ -Tetrabrom-2, 3-Dimethylbutan**  $\text{CH}_3\cdot\text{CBr}(\text{CH}_2\text{Br})\cdot\text{CBr}(\text{CH}_2\text{Br})\cdot\text{CH}_3$ . B. Aus Diisopropenyl und Brom, in der Wärme (MARIUZA, *J.* 21, 435). — Krystalle (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung bei 131°.

5. **Aus Jodhexylen**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J}$  (aus Pinakonhydrat) und Brom (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699). — Krystalle. Schmelzp.: 142°.

6. **Hexoylentetrabromid**. B. Aus Mannithexoylen  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  und Brom (HECHT, *B.* 11, 1054).

7. **Hexoylentetrabromid**. B. Aus Hexoylen  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  (aus Bogheadkohle) und Brom (SCHORLEMMER, *A.* 139, 250). — Nadeln; Schmelzp.: 112°; Siedep.: 318° (kor.). Wenig löslich in kaltem Alkohol.

8. **Aus dem Hexin**  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  Nr. 10 aus Dimethylallylcarbinolchlorid s. S. 134.

**Hexabromhexan**  $C_6H_8Br_6$ . 1. **Dibromdiallylbromid**  $(C_3H_4Br)_2.Br$ . B. Aus Dibromdiallyl  $C_6H_8Br_2$  (Siedep.:  $210^\circ$ ) und Brom (HENRY, B. 7, 23). — Blättchen; Schmelzp.:  $76-77^\circ$ .

2. **Diallylenhexabromid**. B. Aus Diallylen  $C_6H_8$  und Brom (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* 1878). — Sehr dickes Oel.

3. **Aus sekundärem Hexyljodid**. B. Entsteht, neben  $C_6H_8Br_8$  und  $C_6H_4Br_8$ , beim Erhitzen von sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) mit überschüssigem Brom auf  $120$  bis  $130^\circ$  (MERZ, WEITH, B. 11, 2250). — Nadeln. Schmelzp.:  $152^\circ$ . Löst sich reichlich in Aether und Benzol.

4. **Aus Hexan und Brom**. Siehe S. 103.

**Oktochromhexan**  $C_6H_6Br_8$ . 1. **Dipropargyloktobromid**. Siehe Dipropargyl  $C_6H_6$  S. 140.

2. **Aus sekundärem Hexyljodid**. B. Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) und Brom bei  $130^\circ$  (MERZ, WEITH, 11, 2250). — Säulen, zu Drusen vereinigt. Schmelzp.:  $135^\circ$ . Löst sich reichlich in Aether und Benzol.

3. **Bei anhaltendem Bromiren von Hexan** (WAHL, B. 10, 1234).

**Hexenylchloriddibromid**  $C_6H_{11}ClBr_2$ . Siehe Hexenylalkohol  $C_6H_{12}O$ .

**Chlortetrabromhexan**  $C_6H_9ClBr_4$ . B. Aus Chlordiallyl und Brom (HENRY, J. 1878, 380).

## 7. Derivate der Heptane $C_7H_{16}$ .

**Heptylbromid**  $C_7H_{15}Br$ . 1. **Normalheptylbromid**, **1-Bromheptan**  $CH_3(CH_2)_5CH_2Br$ . B. Aus Normalheptylalkohol und Br (CROSS, A. 189, 3). — Siedep.:  $178,5^\circ$  bei  $750,6$  mm; spec. Gew. =  $1,133$  bei  $16^\circ$ .

2. **Sekundäres, 2-Bromheptan (Methylnormalamylcarbinolbromid)**  $C_6H_{11}.CHBr.CH_3$ . B. Beim Behandeln von Normalheptan (aus Petroleum?) (VENABLE, B. 13, 1650; SCHORLEMMER, A. 188, 253) oder von Heptan (aus dem Saft von Pinus Sabiniana dargestellt) mit Brom bei Siedehitze. — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei  $165-167^\circ$ ; spec. Gew. =  $1,422$  bei  $17,5$  (V.). Zerfällt, mit Natriumalkoholat, in HBr und Heptylen.

3. **Tertiäres, 2-Brom-2, 3, 3-Trimethylbutan**  $(CH_3)_3.C.C(CH_3)_2.Br$ . B. Aus dem Alkohol  $(CH_3)_3.C.C(CH_3)_2.OH$  und  $PBr_3$  (KASCHIRSKY, Z. 13, 87). — Fest. Schmelzp.:  $150^\circ$ . Löslich in Alkohol und viel leichter in Aether.

**Heptylenbromid**  $C_7H_{14}Br_2$ . 1. **Aus Heptylen** (aus Paraffin) und Brom (THORPE, YOUNG, A. 165, 12). — Spec. Gew. =  $1,5146$  bei  $18,5^\circ$ . Zersetzt sich bei  $150^\circ$ .

2. **Aus Heptylen** (durch Zerlegen von Heptylbromid, aus dem Heptan des Oeles von Pinus sabiniana gewonnen, mit KHO bereitet) (VENABLE, *Am. Soc.* 4, 22). — Flüssig. Siedep.:  $209-211^\circ$ . Liefert mit alkoholischem Kali bei  $156-158^\circ$   $C_7H_{13}Br$  (VENABLE, *Am. Soc.* 4, 255).

3. **Oenanthylidenbromid**  $CH_3(CH_2)_5.CHBr_2$ . B. Aus Oenanthol und  $PCl_5Br_2$  (BRUYLANTS, B. 8, 409). — Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, in  $C_7H_{13}Br$  (Siedep.:  $165^\circ$ ) und  $C_7H_{12}$  (Siedep.:  $100^\circ$ , fällt ammoniakalische Silberlösung) über.

**Hexabromheptan (Heptonbromid)**  $C_7H_{10}Br_6$ . B. Aus Hepton  $C_7H_{10}$  und Brom (M. SAYTZEW, A. 185, 144). — Oelig.

## 8. Derivate der Oktane $C_8H_{18}$ .

**Oktylbromid**  $C_8H_{17}Br$ . 1. **Normaloktylbromid**, **1-Bromoktan**  $CH_3(CH_2)_6.CH_2Br$ . B. Aus Normaloktylalkohol, Brom und Phosphor (ZINCKE, A. 152, 5). — Flüssig. Siedep.:  $198-200^\circ$ ; spec. Gew. =  $1,116$  bei  $16^\circ$  (Z.). Siedep.:  $203-204^\circ$  (kor.); spec. Gew. =  $1,11798$  bei  $15^\circ$ ;  $1,10993$  bei  $25^\circ$  (PERKIN, J. pr. [2] 31, 500).

2. **Sekundäres, 2-Bromoktan**  $C_6H_{13}.CHBr.CH_3$ . B. Aus Methylhexylcarbinol und Bromphosphor (BOUIS, A. ch. [3] 44, 130). — D. Man sättigt wiederholt sekundären Oktylalkohol bei  $0^\circ$  mit Bromwasserstoffgas und erhitzt das Gemenge einige Stunden lang auf  $100^\circ$  (ALECHIN, Z. 15, 175). — Siedep.:  $191^\circ$  (CHAPMAN, J. 1865, 514). Siedep.:  $187,5$  bis  $188,5^\circ$  bei  $741$  mm; spec. Gew. =  $1,0989$  bei  $22^\circ$  (LACHOWICZ, A. 220, 185).

**Dibromoktan**  $C_8H_{16}Br_2$ . 1. **Methylpropylbutylenbromid**, **3, 4-Dibrom-4-Methylheptan**  $CH_3.CH_2.CHBr.CBr(CH_3).C_3H_7$ ; SOKOLOW, J. pr. [2] 39, 445.

2. **s-Dimethyldiäthylenbromid**, **3, 4-Dibrom-4-Methyl-3-Aethylpentan**



$(\text{CH}_3)_2\text{CBr}.\text{CBr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus s-Dimethyldiäthyläthylen und Brom (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Z.* 23, 172). — Flüssig; spec. Gew. = 0,7535 bei 0°, 0,7385 bei 20°.

3. **Oktylenbromid**. *B.* Aus Oktylen aus Ricinusöl (RUBIEN, A. 142, 297) oder Paraffin (THORPE, YOUNG, A. 165, 14) und Brom. — Nicht unzersetzt flüchtig. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali liefert es Bromoktylen  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}$  (Siedep.: 185°) und  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  (Siedep.: 133—134°).

Dieses Bromoktylen  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}$  verbindet sich mit Brom zu öligem **Tribromoktan**  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Br}_3$  und im Sonnenlichte zu **Tetrabromoktan**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_4$  (RUBIEN).

4. **Oktylenbromid** aus dem Oktylen (aus Aethylpropylketon,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und Zn): SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 443.

**Caprylidentetrabromid**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_4$ . *B.* Aus Capryliden  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  (aus Bromoktylen) und Brom (RUBIEN, A. 142, 299). — Nicht destillirbares Oel. Schwer löslich in Weingeist.

## 9. Derivat der Nonane $\text{C}_9\text{H}_{20}$ .

**Nonylenbromid**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{Br}_2$  aus Nonylen (aus Paraffin) und Brom ist nicht unzersetzt flüchtig. Mit alkoholischem Kali liefert es Bromnonylen  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Br}$  (Siedep.: 208—212°) (THORPE, YOUNG, A. 165, 18).

## 10. Derivate der Dekane $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ .

**Dibromdekan**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Br}_2$ . 1. **Dekylenbromid**. *B.* Aus Petroleumdekylen und Brom (REBOUL, TRUCHOT, A. 144, 248). — Nicht flüchtige Flüssigkeit. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Bromdekylen  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Br}$  (Siedep.: 215°) und HBr.

2. **Diamylenbromid**. *B.* Aus Diamylen und Brom im Kältegemisch (BAUER, J. 1861, 661; A. 135, 344). — Nicht flüchtiges Oel. Gibt mit alkoholischem Kali Rutylen  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  (Siedep.: 150°).

**Tribromdekan (Bromdiamylenbromid)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_3$ . *B.* Aus Diamylen und Brom (WALZ, Z. 1868, 315). — Oel, zersetzt sich bei 100°.

**Tetrabromdekan**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_4$ . 1. **Dekenylenbromid**. *B.* Aus Dekenylen  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  (Siedep.: 165°) und Brom (REBOUL, TRUCHOT, A. 144, 249). — Nicht flüchtiges Oel.

2. **Aus Dekin** (aus Allyldipropylcarbinol). Siehe S. 136.

## II. Derivat der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ .

**Methylnonylcarbinolbromid**  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{Br}$  =  $\text{C}_9\text{H}_{19}.\text{CHBr}.\text{CH}_3$ . *B.* Aus dem Alkohol  $\text{C}_9\text{H}_{19}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$ , Brom und Phosphor (GIESECKE, Z. 1870, 431). — Zerfällt, bei der Destillation, in HBr und Undekylen  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$ .

## 12. Derivat der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ .

**Dodekylenbromid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Br}_2$ . *B.* Aus Dodekylen  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$  und Brom (KRAFFT, B. 17, 1371). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —15°.

## 13. Derivat der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ .

**Tetradekylenbromid**  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{Br}_2$ . *B.* Aus Tetradekylen  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$  und Brom (KRAFFT, B. 17, 1372). — Schmelzp.: 0°.

## 14. Derivat der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ .

**Triamylenbromid**  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{Br}_2$ . Siehe Triamylen  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}$  S. 124.

## 15. Derivate der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ .

**Cetyl bromid**  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ . *B.* Aus Cetylalkohol und Bromphosphor (FRIDAU, A. 83, 15). — Schmelzp.: 15°.

**Cetenbromid**  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Br}_2$ . *B.* Aus Ceten  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$  und Brom (KRAFFT, B. 17, 1373). — Krystalle (aus Weingeist). Schmelzp.: 13,5°. Siedet unzersetzt bei 225—227° bei 15 mm (KRAFFT, GROSJEAN, B. 23, 2353).

## 16. Derivat der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ .

**Oktadekylenbromid**  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Br}_2$ . *B.* Aus Oktadekylen und Brom (KRAFFT, B. 17, 1373). — Silberglänzende Blätter (aus Weingeist). Schmelzp.: 24°. Schwer löslich in Weingeist.

## 2. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}$ .

Die Bildung und das Verhalten dieser Körper ist genau ebenso wie bei den analogen Chlorderivaten.

### 1. Derivate des Aethylens $C_2H_4$ .

**Bromäthylen (Vinylbromid, Bromaldehyden)**  $C_2H_3Br = CH_2:CHBr$ . *B.* Aus Aethylenbromid (REGNAULT, *A.* 15, 63) oder Aethylenbromid (BEILSTEIN, *J.* 1861, 609) und alkoholischem Kali. Aus Acetylen und HBr (REBOUL, *J.* 1872, 304). — *D.* 16 Thle. KHO werden in 80 Thln. Alkohol gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und 46 Thle. Aethylenbromid auf einmal zugesetzt, worauf die Kältemischung entfernt wird (GLÜCKNER, *A. Spl.* 7, 109). — Man übergießt Aethylenbromid mit wässriger Kalilauge, lässt Alkohol zutropfen bis zum Verschwinden der beiden Schichten und erwärmt dann auf 40–50° (SEMENOW, *J.* 1864, 480).

Flüssig, Siedep.: 16° bei 750 mm (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 141; vrgl. Lwow, *B.* 11, 1259). Spec. Gew. = 1,5286 bei 11°/4°; = 1,5167 bei 14°/4° (ANSCHÜTZ). Zerfällt, mit Natriumisoamylat  $C_5H_{11}ONa$  bei 100°, in HBr und Acetylen (SAWITSCH, *A.* 119, 185); ebenso, wenn seine Dämpfe durch heißes, alkoholisches Kali streichen (MIASNIKOW, *A.* 118, 330). Mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht vielleicht Vinylacetat  $C_2H_3O_2.C_2H_5$  (MIASNIKOW, *A.* 115, 329). Silberacetat ist bei 100° ohne Wirkung. Quecksilberacetat erzeugt, bei 100°, Aldehyd (GLINSKY, *Z.* 1867, 675).  $Ag(CN)$  oder  $K(CN)$  sind ohne Wirkung (BAUMANN, *A.* 163, 311). Beim Erhitzen von Bromäthylen für sich oder mit Wasser auf 160° entstehen Kondensationsprodukte; beim Erhitzen mit Wasser und PbO oder mit Wasser und Kaliumacetat tritt Spaltung in HBr und Acetylen ein (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1534). Chromsäure wirkt nur schwer auf  $C_2H_3Br$  ein und erzeugt wenig Oxalsäure; leichter reagiert angesäuerte Chamäleonlösung und liefert Ameisensäure, aber keine Essigsäure (K.).

Mit rauchender Salzsäure verbindet sich Bromäthylen zu Aethylenchlorbromid  $CH_3.CHBrCl$ ; mit bei 6° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu Aethylenbromid. Wird die Bromwasserstoffsäure aber vorher mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser versetzt, so bildet sich Aethylenbromid. Bei 4° gesättigte Jodwasserstoffsäure verbindet sich mit  $C_2H_3Br$ , in der Kälte, zu Aethylenbromojodid  $CH_3.CHBrJ$  (REBOUL); bei 100° entstehen daneben Aethylenbromojodid  $CH_2Br.CH_2J$ , Aethylenjodid u. a. K. (GAGARIN, *Z.* 6, 204). —  $C_2H_3Br$  wird leicht von konzentrierter Schwefelsäure absorbiert. Die Lösung giebt beim Destillieren mit Wasser Crotonaldehyd (ZEISEL, *A.* 191, 370).  $2C_2H_3Br + H_2O = C_4H_6O + 2HBr$ . — Eine wässrige Lösung von BrOH erzeugt mit Bromäthylen, bei 0°, gebromtes Aethylenbromid  $C_2H_3Br.Br_2$ , Glykoldibromhydrin  $C_2H_4Br_2O$  und den Körper  $C_2H_4BrO_3 = CH_2Br.CH(OH)_2.H_2O$  (?). Dieser Körper krystallisiert, schmilzt bei 40–45° und siedet bei 89–91°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Wasser (DEMOLE, *B.* 9, 49).

Bromäthylen wandelt sich im Sonnenlichte rasch in eine polymere Modifikation um, die fest, amorph ist und sich in  $H_2O$ , Alkohol oder Aether nicht löst (vrgl. Lwow, *B.* 11, 1258). Durch eine Spur Jod wird die Polymerisation verhindert. Spec. Gew. = 2,075. Zersetzt sich bei 125–130°. Siedende, alkoholische Kalilauge ist ohne Wirkung.

**Verbindung**  $C_2H_3Br + 2H_2S + 23H_2O$  (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 31).

**Dibromäthylen**  $C_2H_2Br_2$ . 1. **1,1- oder Unsymmetrisches (Acetylenbromid)**  $\alpha\text{-}C_2H_2Br_2$ . *B.* Aus Bromäthylenbromid und alkoholischem Kali (SAWITSCH, *A.* 122, 183; REBOUL, *A.* 124, 270; FONTAINE, *A.* 156, 260), oder Natriumalkoholat (TAWILDAROW, *A.* 176, 22). Beim Schütteln einer abgekühlten, alkoholischen Lösung von Dibromäthylenbromid  $CBBr_3.C_2H_2Br$  mit Zink (SABANEJEW, *A.* 216, 255). Aus  $CH_2Cl.CHBr_2$  und alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 42, 262). — *D.* Man kocht 24 Stunden lang ein Gemenge von 1 Mol. Bromäthylenbromid  $C_2H_3Br_2$ , 2 Mol. Kaliumacetat,  $\frac{1}{2}$  Mol. Potasche und überschüssigem Alkohol (spec. Gew. = 0,825) (DEMOLE, *Bl.* 29, 205).

Siedep.: 91–92° bei 754 mm; spec. Gew. = 2,1780 bei 20,6°/4° (ANSCHÜTZ, *A.* 221, 142). Wandelt sich leicht in eine polymere Modifikation um, die fest ist und sich nicht in  $H_2O$ , Alkohol oder Aether löst; spec. Gew. = 3,053 bei 14,5° (SAWITSCH, *J.* 1860, 431). Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Bromacetylbromid  $CH_2Br.COBr$  (DEMOLE, *B.* 11, 316). In höherer Temperatur geht Dibromäthylen, an der Luft, leichter in Bromacetylbromid über, bei niedriger Temperatur entsteht mehr polymeres Dibromäthylen. Eine Lösung von  $C_2H_2Br_2$  in Benzol bildet fast nur polymeres Dibromäthylen, während eine alkoholische Lösung fast nur Bromessigester erzeugt (DEMOLE, *B.* 11, 1307). Dibromäthylen verbindet sich mit unterbromiger Säure zu Bromacetylbromid und dem gebromten Keton  $C_4H_2Br_6O$ . Liefert mit Benzol und Aluminiumchlorid Diphenyläthylen  $CH_2:C(C_6H_5)_2$ .



2) **1, 2- oder Symmetrisches (Acetylendibromid)**  $\text{CHBr:CHBr}$ . *B.* Brom wird zu einer Lösung von Acetylen in absolutem Alkohol gefügt (SABANEJEW, A. 178, 116). Man übergießt überschüssiges Zink mit 2 Thln. Acetylentetrabromid und lässt, unter guter Kühlung, 1 Thl. Alkohol zutropfen. Sobald das Gemisch sich beim Umschütteln nicht mehr erwärmt, gießt man die Flüssigkeit ab, fällt mit Wasser und etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und destillirt das gefällte Oel mit Wasser. Man destillirt so lange, bis Oel und Wasser zu gleichen Theilen übergehen; zuletzt geht Acetylentetrabromid über (SABANEJEW, A. 216, 252).

Flüssig. Siedep.:  $110^\circ$  bei 753,6 mm; spec. Gew. = 2,2714 bei  $17,5/4^\circ$  (ANSCHÜTZ, A. 221, 141). Siedep.:  $109,4^\circ$  (reduc.); spec. Gew. = 2,2983 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,0,99103.t + 0,0,17519.t^2 + 0,0,11776.t^3$  (WEGER, A. 221, 72). Spec. Gew. bei  $t/4^\circ = 2,270\ 785 - 0,001\ 940\ 3t - 0,000\ 007\ 72t^2$ ; Brechungsexponent  $\mu_D^t = 1,555\ 620 - 0,000\ 597\ 60.t$  (WEEGMANN, Ph. Ch. 2, 236). Polymerisirt sich nicht (ANSCHÜTZ, B. 12, 2075). Liefert, bei gelindem Erwärmen mit (3 Mol.) alkoholischen Kalis, Acetylen und Dibromvinyläthyläther  $\text{C}_2\text{HBr}_2.\text{OC}_2\text{H}_5$ , während mit (2 Mol.) alkoholischen Natrons glatte Spaltung in  $\text{HBr}$  und Bromacetylen erfolgt (SABANEJEW, Z. 17, 173). Beim Erhitzen von Acetylendibromid mit einer alkoholischen Lösung von Trimethylamin auf  $110-120^\circ$  entstehen Dimethylamin, Tetramethylumbromid u. a. Körper. Ebenso entstehen mit Triäthylamin: Triäthylumbromid und Diäthylamin (PLIMPTON B. 14, 1822). Liefert mit Benzol und  $\text{AlBr}_3$  Dibenzyl. Wird durch Erhitzen mit 40–50 Vol. Wasser auf  $200-220^\circ$  wenig zersetzt unter Bildung von Bromacetylen. Dieselbe Spaltung erfolgt vollständig unter Kochen mit Potaschelösung (1 Thl.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 7 Theile. Wasser) oder mit wässriger Cyankaliumlösung. Mit alkoholischem Cyankalium entstehen Bromacetylen und das Nitril einer Säure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Mit Kaliumacetat wird Bromvinylacetat  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  gebildet und mit Phenolkalium Bromvinylphenyläther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}.\text{C}_6\text{H}_5$ . Mit Silberacetat bildet Acetylendibromid ein Additionsprodukt  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2.2\text{Ag}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (?), das, bei längerem Kochen mit Wasser, in seine Bestandtheile zerfällt, mit  $\text{HCl}$  aber reichlich Acetylen entwickelt (SABANEJEW).

Bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Bromäthylenbromid beobachtete TAWILDAROW (A. 176, 22) die Bildung zweier isomerer Dibromäthylene, von denen das eine bei  $91^\circ$ , und das andere bei  $157^\circ$  siedete, ein spec. Gew. = 2,120 bei  $17^\circ$  und eine Dampfdichte bei  $184^\circ = 6,97$  (statt 6,44) besaß.

**Tribromäthylen**  $\text{C}_2\text{HBr}_3 = \text{CHBr:CHBr}_2$ . *B.* Aus  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CBr}_3$  und alkoholischem Kali (LENNOX, A. 122, 125). Aus Acetylentetrabromid: bei der Destillation, durch Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat auf  $180^\circ$ , oder bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak oder Aetzkali (SABANEJEW, A. 178, 122). Durch Kochen eines Gemenges von Dibromäthylenbromid, Kaliumacetat, Potasche und Alkohol (DEMOLE, Bl. 29, 207). — *D.* Man kocht ein Gemenge von (1 Mol.) Acetylentetrabromid, das in dem doppelten Gewicht Alkohol gelöst ist, mit (etwas mehr als 2 Mol.) Kaliumacetat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat 24 Stunden lang am Kühler (SABANEJEW, DWORKOWITSCH, A. 216, 280).

Flüssig. Siedep.:  $163-164^\circ$ ; spec. Gew. = 2,708 bei  $20,5^\circ$  (S., D.). Siedep.:  $75^\circ$  bei 15 mm (ANSCHÜTZ, A. 235, 336). Spec. Gew. bei  $t/4^\circ = 2,732\ 812 - 0,002\ 204\ 8t - 0,000\ 002\ 74.t^2$ ; Brechungsexponent  $\mu_D^t = 1,610\ 553 - 0,000\ 567\ 88.t$  (WEEGMANN, Ph. Ch. 2, 236). Zerfällt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali oder beim Behandeln mit Zink und Alkohol, in  $\text{HBr}$ , Acetylen und Bromacetylen. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Phenolkalium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OK}$ , Dibromvinylphenyläther  $\text{C}_2\text{HBr}_2.\text{OC}_6\text{H}_5$ , während bei  $160^\circ$  Phenoxylessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  entsteht. Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Dibromacetylbromid  $\text{CHBr}_2.\text{COBr}$ . Geht an der Luft in Pentabromäthan  $\text{C}_2\text{HBr}_5$  über.

Beim Behandeln von Acetylen Silber, unter Wasser, mit Brom erhielt BEREND (A. 135, 262) nur mit Wasserdämpfen flüchtiges, flüssiges Tribromäthylen.

**Perbromäthylen**  $\text{C}_2\text{Br}_4 = \text{CBr}_2:\text{CBr}_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf Alkohol oder Aether (LÖWIG, P. 16, 397). Beim Behandeln von Pentabromäthan  $\text{C}_2\text{HBr}_5$  mit alkoholischem Kali (LENNOX, A. 122, 126). Beim Erhitzen von Aethyljodid mit Brom oder von Aethylenbromid mit jodhaltigem Brom auf  $250^\circ$ ; daneben entsteht etwas  $\text{C}_2\text{Br}_6$  (MERZ, WEITH, B. 11, 2238). — Tafeln; Schmelzp.:  $53^\circ$  (M., W.). Mit Wasserdämpfen flüchtig.

Bei mehreren Reaktionen wurden krystallisirte Bromide erhalten, die man für Tetrabromäthan  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$  hielt, welche offenbar aber Tetrabromäthylen  $\text{C}_2\text{Br}_4$  waren. So zersetzte BEREND (A. 135, 262) unter Wasser befindliches Acetylen Silber mit Brom und erhielt bei der darauf folgenden Destillation, neben öligem  $\text{C}_2\text{HBr}_3$ , Krystalle, die bei  $42^\circ$  schmolzen. — BOURGON (J. 1873, 314 und B. 7, 1644) erhielt durch Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Brom und Wasser auf  $190^\circ$  ein in langen Nadeln krystallisirendes Bromid, das bei  $54,5^\circ$  schmolz und bei  $206^\circ$  siedete. — Endlich beobachtete KESSEL (B. 10,



1669) beim Erhitzen von Aethylenoxychlorid mit (16 Atomen) Brom auf 100—210°, die Bildung eines Bromids, das aus Aetheralkohol in Schuppen krystallisierte, bei 52° schmolz und bei 220° siedete.

Die Chlorobromide des Aethylens verlieren beim Behandeln, in alkoholischer Lösung, mit Zink Haloide. Befinden sich Bromatome an beiden Kohlenstoffatomen, so nimmt das Zink nur Brom fort, sind aber Bromatome an ein Kohlenstoffatom gebunden, so nimmt das Zink Chlor und Brom auf.

**Chlorbromäthylen**  $C_2H_3ClBr$ . 1. **1, 2- oder Symmetrisches (Acetylenchlorobromid)**  $CHCl:CHBr$ . *B.* Beim Eintröpfeln von (18 g) Brom zu, unter Wasser befindlichem, Acetylenchlorojodid (20 g) (PLIMPTON, *Soc.* 41, 393). Beim Behandeln von Acetylendichlorodibromid  $CHCl_2:CHBr_2$ , in alkoholischer Lösung, mit Zink (SABANEJEW, *A.* 218, 259). — Flüssig. Siedep.: 81—82°; spec. Gew. = 1,8157 bei 0° (P.). Siedep.: 80 bis 83°; spec. Gew. — 1,7787 bei 0°; = 1,7467 bei 20° (S.). Polymerisirt sich nicht beim Stehen.

2. **1, 1- oder Unsymmetrisches**  $\alpha\text{-}CH_3:CB rCl$ . *B.* Aus Chloräthylenbromid  $CH_2Br:CH_2Br$ ,  $CHClBr$  und alkoholischem Cyankalium (H. MÜLLER, *A. Spl.* 3, 288) oder kalter, alkoholischer Kalilauge (DÜRR, DEMOLE, *B.* 11, 1304). Aus  $CH_3:CB r_2Cl$  oder  $CH_3Br:CHBrCl$  und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 206). Aus rohem Chlorbromjodäthan (aus Bromäthylen und Chlorjod gebildet) und alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 42, 263). — Siedep.: 62—63° bei 750 mm (D.); 55—58° (M.). Verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu einem Gemenge von  $CH_3Cl:COBr$  und  $CH_3Br:COCl$  (D., D.). Wandelt sich rasch in eine feste, amorphe, in Alkohol unlösliche Modifikation um.

**1-Chlor-1, 2-Dibromäthylen**  $C_2HClBr_2 = CHBr:CB rCl$ . *B.* Aus  $CH_2Br:CB r_2Cl$  und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 207). Beim Kochen von Chlortribrompropionsäure mit Barytwasser (MABERY, *Am.* 5, 255).  $C_3H_2ClBr_3O_2 = C_2HClBr_2 + HBr + CO_2$ . — Siedep.: 141—142° bei 734 mm; spec. Gew. = 2,275 bei 16°.

**Chlortribromäthylen**  $C_2ClBr_3$ . *B.* Aus  $C_2HClBr_4$  (DENZEL, *B.* 12, 2208). — Schmelzp.: 34°; Siedep.: 203—205° bei 734 mm.

**1,1-Dichlor-2-Bromäthylen**  $C_2HCl_2Br = CHBr:CCl_2$ . *B.* Aus  $CH_2Br:CB rCl_2$  und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 208). — Siedep.: 114—116° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,906 bei 16°.

**1, 1-Dichlor-2, 2-Dibromäthylen**  $C_2Cl_2Br_2 = CCl_2:CB r_2$ . *B.* Beim Erhitzen von  $CCl_3:CClBr_2$  mit Anilin (BOURGOIN, *Bl.* 24, 116). Aus  $CHBr_2:CB rCl_2$  und alkoholischem Kali (DENZEL, *A.* 195, 208). — Flüssig. Erstarrt unter 0° krystallinisch. Siedep.: 194° (?). Verbindet sich mit Chlor zu  $CCl_3:CB r_2Cl$ .

## 2. Derivate des Propylens $C_3H_6$ .

**Monobrompropylen**  $C_3H_5Br$ . 1. **1- (oder  $\gamma$ -) Brompropylen (Allylbromid)**  $CH_2:CH:CH_2Br$ . *B.* Aus Allylalkohol und  $PBr_3$  (TOLLENS, *A.* 156, 152). — *D.* Man übergießt KBr mit  $H_2SO_4$ , welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, erhitzt und lässt Allylalkohol zutropfen (GROSHEINTZ, *Bl.* 30, 98).

Siedep.: 70—71° bei 753,3 mm; spec. Gew. = 1,461 bei 0°, = 1,436 bei 15° (T.). Siedep.: 70—71°, spec. Gew. = 1,4336 bei 17°; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 144. Brechungsvermögen:  $\mu_\alpha = 1,46166$  (BRÜHL, *A.* 235, 6). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 660. Verbindet sich mit HBr zu Propylenbromid und Trimethylenbromid; mit  $ClHO$  zu  $C_3H_5ClBr$  (OH).

2. **2- oder  $\beta$ -Brompropylen (Bromwasserstoffallylen)**  $CH_3:CB r:CH_2$ . *B.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Kali (REYNOLDS, *A.* 77, 122), neben  $\alpha\text{-}C_3H_5Br$  (REBOUL). Aus Bromacetol  $CH_3:CB r_2:CH_3$  und alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 474). Aus Allylen und konzentrierter HBr (REBOUL). — *D.* Man erhitzt 5—6 Stunden lang Bromacetol mit 1 Mol. Natriumäthylat auf 100° (REBOUL).

Siedep.: 47—48° bei 742 mm; spec. Gew. = 1,362 bei 20°; = 1,39 bei 9°. Verbindet sich, auch in der Kälte, leicht mit HBr zu Bromacetol. Mit Brom entsteht  $C_3H_5Br_2$  (Siedep.: 200—201°). Verhält sich gegen alkoholisches Kali und essigsaures Quecksilberoxyd wie  $\beta$ -Chlorpropylen. Liefert, beim Erhitzen mit Triäthylamin auf 100°, Allylen (REBOUL, *J.* 1881, 408).

3. **3- oder Iso- $\alpha$ -Brompropylen**  $CHBr:CH:CH_3 = \begin{matrix} CH_3:C:H \\ H:C:Br \end{matrix}$ . *B.* Entsteht, neben  $\beta\text{-}C_3H_5Br$ , beim Behandeln von Propylenbromid mit alkoholischem Kali (REBOUL, *A. ch.*

[5] 14, 479). Entsteht in kleiner Menge beim Kochen von  $\alpha\beta$ -dibrombuttersaurem Natrium (aus Crotonsäure dargestellt) mit Wasser (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 391; LANGBEIN, *A.* 248, 325). — *D.* Man behandelt das Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $C_3H_5Br$  mit sehr konzentrierter HBr 5–6 Tage lang in der Kälte. Das meiste  $\alpha$ - $C_3H_5Br$  bleibt unverbunden. Von den gebildeten Bromiden  $C_3H_5Br_2$  wird das bei 115–135° siedende, zum größten Theil aus Bromacetol  $CH_3.CBr_2.CH_3$  bestehend, in kochendes, alkoholisches Kali getropft. Hierdurch werden die beigemengten isomeren Bromide  $CH_3.CHBr.CH_2Br$  und  $CH_3.CH_2.CHBr_2$  zerstört, und es hinterbleibt reines Bromacetol (REBOUL).

Siedep.: 59,5–60° bei 740 mm; spec. Gew. = 1,428 bei 19,5°. Verbindet sich selbst bei 100° viel langsamer mit HBr als  $\beta$ - $C_3H_5Br$ . Bei anhaltender Einwirkung von HBr entsteht wesentlich Propylenbromid und daneben Propylenbromid. Giebt mit alkoholischem Kali Allylen; ebenso beim Erhitzen mit Triäthylamin auf 100° (REBOUL, *J.* 1881, 408).

4. **3-Brompropylen**  $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ H.C.Br \end{matrix}$ . *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von 1, 1, 2-Tribrompropan  $CH_3.CHBr.CHBr_2$  mit Zinkstaub (LANGBEIN, *A.* 248, 325). — Flüssig. Siedep.: 63–64°. Wird von alkoholischem Kali viel schwerer in HBr und Allylen zerlegt wie Iso- $\alpha$ -Brompropylen.

**Dibrompropylen**  $C_3H_4Br_2$ . 1. **1, 2-Dibrompropylen,  $\alpha$ -Epidibromhydrin ( $\alpha$ -Bromallylbromid)**  $CH_2.CBr.CH_2Br$ . *B.* Aus Tribromhydrin  $C_3H_5Br_3$  und festem Kali, neben  $\beta$ -Epidibromhydrin (HENRY, *A.* 154, 371), Propargylbromid  $C_3H_3Br$  und etwas Dipropargyl  $C_6H_6$  (HENRY, *B.* 14, 404). Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Tribromhydrin mit Natrium entsteht nur  $\alpha$ - $C_3H_4Br_2$  (TOLLENS, *A.* 156, 168). — Siedep.: 140–143°. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf 130°,  $\alpha$ -Bromallylalkohol  $C_3H_4Br.OH$ . Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht s-Allylen  $CH_2:C:CH_2$ .

2. **1, 3-Dibrompropylen,  $\beta$ -Epidibromhydrin ( $\beta$ -Bromallylbromid)**  $CHBr.CH.CH_2Br$ . *B.* Aus Tribromhydrin und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 230). Aus  $OH.CH(CH_2Br)_2$  und  $P_2O_5$  (LESPIEAU, *B.* [3] 6, 420). — Flüssig. Siedep.: 91° bei 105 mm; siedet nicht unzersetzt bei 155°; spec. Gew. = 2,12 bei 0° (L.). Siedep.: 151–152°; spec. Gew. = 2,06 bei 11° (R.). Beim Behandeln mit Kalisalzen (Kaliumacetat, Rhodankalium) entstehen Ester des  $\beta$ -Bromallylalkohols.

3. **2, 3-Dibrompropylen, Allylendibromid**  $CHBr.CBr.CH_3$ . *B.* Aus Allylen und Brom (OPPENHEIM, *A.* 132, 126). Aus gebromtem Propylenbromid und Silberacetat bei 110–120° (LINNEMANN, *A.* 136, 56). — Siedep.: 132° (O.); 127–131° (L.); spec. Gew. = 2,05 bei 0°; = 1,98 bei 15°. Entwickelt mit Natrium Allylen.

**Tribrompropylen**  $C_3H_3Br_3$ . 1. **Propargyltribromid (1, 2, 3- oder  $\alpha\beta\gamma$ -Tri-brompropylen)**  $CHBr.CBr.CH_2Br$ . *B.* Aus Propargylbromid  $C_3H_3Br$  und Brom (HENRY, *B.* 7, 761). — Nicht flüchtige Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,53 bei 10°.

2. **2, 3, 3- oder  $\alpha\alpha\beta$ -Tribrompropylen**  $CH_3.CBr_2.CBr_2$  (?). Aus Allylentetrabromid und alkoholischem Kaliumacetat (OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719) oder Natronlauge (PINNEN, *A.* 179, 59). — Siedet unzersetzt bei 183–185° (O.); bei 190 bis 195° (P.). Verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem  $C_3H_3Br_5$ . Aus Allylsilber und Brom erhielt LIEBERMANN (*A.* 135, 276) ein Bromid  $C_3H_3Br_5$ , das bei der Destillation in HBr und  $C_3H_4Br_2$  zerfiel. Es war offenbar  $C_3H_3Br_5$  und nicht  $C_3H_3Br_5$ .

**Pentabrompropylen**  $C_3HBr_5$ . *B.* Aus Allylbromid und jodhaltigem Brom bei 210° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2243). — Öl; zersetzt sich völlig bei 180°. Mit Wasserdämpfen langsam flüchtig. Giebt beim Erhitzen mit jodhaltigem Brom auf 280–300°:  $CBr_4$ ,  $C_2Br_4$ ,  $C_2Br_6$ .

**Chlorbrompropylen**  $C_3H_4ClBr$ . 1.  $CH_3.CClBr.CH_2Br$  (?). *B.* Aus  $CH_3.CClBr.CH_2Br$  und alkoholischem Kali (FRIEDEL, *A.* 112, 237). — Siedep.: 105°.

3. **Chlorbromtycid (1-Chlor-2-Brompropylen,  $\alpha$ -Bromallylchlorid)**  $CH_2.CBr.CH_2Cl$ . *B.* Aus  $CH_2Br.CHBr.CH_2Cl$  und festem Kali (REBOUL, *A. Spl.* 1, 230; OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 374). Aus  $\beta$ -Bromallylalkohol und  $PCl_5$  (HENRY, *B.* 5, 453). — Siedep.: 126–127°; spec. Gew. = 1,69 bei 14° (R.). Siedep.: 120° (H.).

4. **1-Chlor-3-Brompropylen,  $\beta$ -Bromallylchlorid**  $CHBr.CH.CH_2Cl$ . *B.* Aus  $\beta$ -Bromallylalkohol und  $PCl_5$  (HENRY, *B.* 5, 453). — Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,63 bei 11°.

5. **2-Chlor-1-Brompropylen,  $\alpha$ -Chlorallylbromid**  $CH_2.CCl.CH_2Br$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlorallylalkohol und  $PBr_3$  (HENRY, *B.* 39, 526). — Siedep.: 121°.

**Dichlorbrompropylen**  $C_3H_4Cl_2Br = CH_2.CCl:CClBr$  (?). *B.* Aus Allylendichlorobromid und alkoholischem Kali (PINNER, *A.* 179, 45). — Flüssig. Siedep.: 143°. Verbindet sich mit Brom zu krystallisiertem  $C_3H_5Cl_2Br_3$  (Schmelzp.: 207°).

### 3. Derivate der Butylene $C_4H_8$ .

**Brombutylen**  $C_4H_7Br$ . 1. **2-Brom-2-Butylen**  $\begin{matrix} CH_3.C.H \\ Br.\dot{C}.CH_3 \end{matrix}$ . *B.* Beim Kochen von Dibrommethyläthyllessigsäure  $C_5H_8Br_2O_2$  (aus Angelikasäure und Brom) mit Wasser oder Sodalösung (JAFFÉ, *A.* 135, 300; PAGENSTECHER, *A.* 195, 126). Aus 2, 2, 3-Tribrombutan mit Alkohol und Zinkstaub (WISLICENUS, PÜCKERT, *A.* 250, 250). — Flüssig. Siedep.: 87–88°.

2. **3-Brom-3-Butylen**,  **$\alpha$ -Brom- $\alpha$ -Aethyläthylen**  $CH_2:CBBr.C_2H_5$ . *B.* Aus  $C_3H_5.CHBr.CH_2Br$  und alkoholischem Kali (REBOUL, *B.* 24 [2], 905). — Siedep.: 88°; spec. Gew. = 1,28 bei 21°.

3. **3-Brom-2-Methylpropylen**, **Isocrotylbromid**  $(CH_3)_2C:CHBr$ . *B.* Aus Isobutylenbromid und alkoholischem Kali (BUTLEROW, *Z.* 1870, 524; vgl. CAVENTOU, *A.* 127, 93). — Flüssig. Siedep.: 91°. Wird von höchst concentrirtem Kali bei 130° nicht angegriffen. Mit alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat auf 170° erhitzt, entsteht Aethylisocrotyläther  $C_4H_7.O.C_2H_5$ . Chromsäurelösung oxydirt zu Aceton; feuchtes Silberoxyd erzeugt bei 100° Isobuttersäure. Ammoniak ist ohne Wirkung.

**Dibrombutylen**  $C_4H_6Br_2$ . 1. **2, 3-Dibrom-2-Butylen**, **Crotonylenbromid**  $\begin{matrix} CH_3.C.Br \\ CH_3.\dot{C}.Br \end{matrix}$ . *B.* Aus Crotonylen  $C_4H_6$  und Brom (CAVENTOU, *A.* 127, 349). — Flüssig. Siedep.: 146–147° (WISLICENUS, HÖLZ, *A.* 250, 237).

2. **Dibrombutylen**  $(CH_3)_2C:CBBr_2$  (?). *B.* Aus Tribromisobutan  $(CH_3)_2CBr.CHBr_2$  und alkoholischem Natron (NORTON, WILLIAMS, *Am.* 9, 89; vgl. CAVENTOU, *A.* 127, 96). — Siedep.: 154–155°.

**Tetrabrombutylen**, **Dibromerythrendibromid**, **1, 2, 2, 3-Tetrabrom-3-Butylen**  $C_4H_4Br_4 = CH_3.Br.CBr_2.CBr:CH_2$ . *B.* Aus Dibromerythren  $C_4H_4Br_2$  und Brom (GRIMAU, CLOËZ, *Bl.* 48, 34). — Große Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

**Hexabrombutylen**  $C_4H_2Br_6$ . 1. **Derivat des Butans**. *B.* Beim Erhitzen von Hexabrombutan  $C_4H_6Br_6$  mit jodhaltigem Brom auf 320–340° (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2245). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 52–53°. Leicht löslich in Alkohol. Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig.

2. **Hexabromtetramethylen**  $= \begin{matrix} CBr_2.CHBr \\ CHBr.\dot{C}.Br_2 \end{matrix}$ . *B.* Entsteht, neben Tetrabromacetylen, beim Einleiten von Acetylen in siedendes Brom (SABANEJEW, *J.* 21, 1). — Glänzende, rhombische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 172–174°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Trennung von Tetrabromacetylen). Sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Aether,  $CS_2$ ,  $CHCl_3$  und Benzol. Beim Kochen der Benzollösung mit Silberpulver tritt  $\frac{1}{3}$  des Brom als  $AgBr$  aus, dabei bildet sich ein in langen Nadeln krystallisirender Körper  $(C_2HBr_2)_x$ , der bei 55–56° schmilzt.

### 4. Derivate der Amylene $C_5H_{10}$ .

**Bromamylen**  $C_5H_9Br$ . Durch Behandeln der isomeren Amylenbromide mit alkoholischem Kali entstehen verschiedene Bromamylen (s. *S.* 176).

1. Aus **Fuselölamylen**. Siedep.: 100–110°.

2. Aus **Isovaleraldehyd**. Siedep.: 110–111°.

3. **4-Brom-4-Amylen**  $CH_3:CBBr.CH_2.CH_2.CH_3$ . *B.* Aus Methylpropylketon (BRUYLANTS, *B.* 8, 413). — Siedep.: 122–123°; spec. Gew. = 1,10 bei 5,1°.

4. Aus **Dibromhydroäthylcrotonsäure**  $C_6H_{10}Br_2O_2$  mit Sodalösung, in der Kälte (FITTING, *A.* 200, 36).  $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_5H_9Br + CO_2 + HBr$ . — Siedep.: 110–112°.

5. **Valerylenhydrobromid**. Siehe Valerylen  $C_5H_8$  *S.* 132.

6. **Isoprenhydrobromid**. Siehe Isopren  $C_5H_8$  *S.* 133.

**Dibromamylen**  $C_5H_8Br_2$ . 1. **Propylacetylendibromid**. *S.* Propylacetylen  $C_6H_8$  *S.* 131.



2. **Isopropylacetylendibromid.** Siehe Isopropylacetylen  $C_5H_8$  S. 131.

3. **Valerylendibromid.** Siehe Valerylen  $C_5H_8$  S. 132.

## 5. Derivate der Hexylene $C_6H_{12}$ .

**Bromhexylen**  $C_6H_{13}Br$ . 1. Aus  $\beta$ -**Hexylenbromid**.  $CH_3(CH_2)_3.CBr.CH_2$ . (?) B. Beim Behandeln von  $\beta$ -Hexylenbromid mit alkoholischem Kali (CAVENTOU, A. 135, 126; REBOUL, TRUCHOT, A. 144, 247; HECHT, STRAUSS, A. 172, 70). — Siedep.: 138–141° bei 738,5 mm; spec. Gew. = 1,2205 bei 0°, 1,2025 bei 15°/0°. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150°, in Hexoylen  $C_6H_{10}$  über. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure,  $CO_2$  und Buttersäure oxydiert (HECHT, B. 11, 1424). Verbindet sich mit Brom zu Bromhexylenbromid  $C_6H_{11}Br_2$ , das im Vakuum bei 125–135° siedet.

2. **Hexenylbromid.** Siehe Hexenylalkohol  $C_6H_{12}O$ .

**Dibromhexylen**  $C_6H_{10}Br_2$ . **Hexoylenbromid.** B. Aus Hexoylen  $C_6H_{10}$  (aus Mannithexylen) und Brom (HECHT, B. 11, 1054). — Flüssig; spec. Gew. = 1,6977 bei 0°; = 1,5543 bei 100°. Fängt bei 130° an sich zu zersetzen.

**Tetrabromhexylen**  $C_6H_8Br_4$ . 1. **Diallylentetrabromid.** B. Aus Diallylen  $C_6H_8$  und Brom (HENRY, J. 1878, 380).

2. **1, 2, 3, 4-Tetrabrom-5-Penten**  $CH_3.CH.CHBr.CHBr.CHBr.CH_2Br$ . B. Aus  $\omega$ -Divinyl-s-Dibromäthan  $[CH_2.CH.CHBr]_2$ , gelöst in  $CHCl_3$ , und Brom, in der Kälte, entstehen zwei Verbindungen  $C_6H_8Br_4$ , die man durch Krystallisation aus  $CHCl_3$  trennt (GRINER, Thèse, S. 78).

1.  $\alpha$ -**Derivat.** Prismen. Schmelzp.: 112°.

2.  $\beta$ -**Derivat.** Entsteht nur in kleiner Menge (7°/0). Prismen. Schmelzp.: 108–109°.

**Oktoberhexylen**  $C_6H_4Br_8$ . 1. Aus **Hexyljodid**. B. Entsteht, neben  $C_6H_6Br_6$  und  $C_6H_6Br_8$ , beim Erhitzen von sekundärem Hexyljodid mit überschüssigem Brom auf 120–130° (MERZ, WEITH, B. 11, 2249). — Rhomboëder. Schmelzp.: 184°. Leicht löslich in heißem Benzol.

2. Aus **Hexan**. Siehe Hexan S. 103.

## 6. Derivate der Heptylene $C_7H_{14}$ .

**Bromheptylen**  $C_7H_{13}Br$ . 1. Aus **Oenanthyliidenbromid**  $C_7H_{14}Br_2$  (S. 179). — Siedep.: 165°.

2. Aus **Heptylenbromid** (S. 179). — Siedep.: 156–158°.

3. **Tetramethylenpropylbromid**  $C_2H_5.CHBr.CH.CH_2$ . B. Aus  $C_2H_5.CH(OH).CH.C_3H_7$  und  $HBr$  (spec. Gew. = 1,83) (PERKIN, SINCLAIR, Soc. 61, 58). — Flüssig. Siedep.: 110° bei 120 mm.

## 7. Derivate der Oktylene $C_8H_{16}$ .

**Bromoktylen**  $C_8H_{15}Br$ . Siehe Oktylenbromid  $C_8H_{16}Br_2$  S. 180.

**Dibromoktylene**  $C_8H_{14}Br_2$ . **Conylenbromid.** B. Aus Conylen und Brom (WERTHEIM, A. 123, 182). — Spec. Gew. = 1,5679 bei 16,25°.

## 8. Derivat der Nonylene $C_9H_{18}$ .

**Bromnonylen**  $C_9H_{17}Br$ . Siehe Nonylenbromid  $C_9H_{18}Br_2$  S. 180.

**Dibromdimethylheptamethylen**  $C_9H_{16}Br_2 = CH_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot CH_2 \cdot CBr \cdot CH_2 \\ \text{CH}_2 \cdot CH_2 \cdot CBr \cdot CH_2 \end{matrix}$ . B. Aus Dioxydimethylheptamethylen  $C_9H_{16}(OH)_2$ , gelöst in viel  $CHCl_3$ , und  $PBr_5$  (KIPPING, PERKIN, Soc. 59, 220). — Dickes Oel. Mischbar mit Alkohol u. s. w.

## 9. Derivate der Dekylene $C_{10}H_{20}$ .

**Bromdekylen**  $C_{10}H_{19}Br$ . 1. B. Aus Dekylenbromid und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT, A. 144, 248). — Siedep.: 215°; spec. Gew. = 1,109 bei 15°. Gibt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 180°, Dekenylen  $C_{10}H_{18}$  (Siedep.: 165°) und den Aether  $C_{10}H_{18}.OC_2H_5$ .

Dibromdekylen  $C_{10}H_{18}Br_2$ . 1. **Dekenylenbromid**. *B.* Aus Dekenylen und Brom in der Kälte (REBOUL, TRUCHOT, *A.* 144, 249). — Flüssig.

2. **Dekindibromide**. Siehe Dekenylen und Rutylen  $C_{10}H_{18}$  S. 136.

## 10. Derivat der Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{40}$ .

Eikosylendibromid  $C_{20}H_{38}Br_2$ . Siehe Eikosylen  $C_{20}H_{38}$  S. 137.

## 3. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-2}$ .

### 1. Derivat des Acetylen $C_2H_2$ .

Bromacetylen  $C_2HBr = CH: CBr$ . *B.* Aus gebromtem Aethylenbromid  $C_2H_3Br_3$  — resp. Dibromäthylen  $CH_2: CBr_2$  — und alkoholischem Kali (SAWITSCH, *A.* 119, 183; REBOUL, *A.* 124, 267), neben Acetylen (REBOUL, *A.* 125, 81). Aus  $CH_2Br.CBr_3$  und alkoholischem Kali (REBOUL). Beim Eintröpfeln von 70 cc absol. Alkohol in ein Gemisch aus 19 g NaOH, gelöst in 20 cc  $H_2O$ , und 60 g Acetylendibromid (SABANEJEW, *Ж.* 17, 175). (Man nimmt die Zersetzung in einem Kolben vor, aus welchem die Luft durch Stickstoff vertrieben ist, und der vor Sonnenstrahlen geschützt ist.) Man leitet das Gas durch abgekühlte Röhren, die mit Stickstoff gefüllt sind. — Gas. Verflüssigt sich in einem Gemisch aus Kochsalz und Schnee. Wird bei drei Atmosphären Druck flüssig. In Wasser ziemlich löslich. Dibromäthylen  $CH_2: CBr_2$  löst bei 15° das 50–60 fache Vol. Entzündet sich an der Luft und brennt mit purpurfarbener, stark rufsender Flamme. Verpufft beim Mischen mit Sauerstoff. In einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür erzeugt es einen Niederschlag von Acetylenkupfer.  $C_2HBr + 2Cu_2O + H_2O = C_2H_2.Cu_2O + 2CuO + HBr$ .

Wandelt sich, am Lichte, allmählich in feste, polymere Modifikationen um, die sich beim Schmelzen zersetzen und schwer löslich sind. Daneben entsteht etwas s-Tribrombenzol  $C_6H_3Br_3$  ( $= 3C_2HBr$ ).

### 2. Derivate der Allylene $C_3H_4$ .

Bromallylen  $C_3H_3Br$ . 1. **Propargylbromid, 1-Brompropin**  $CH:C.CH_2Br$ . *B.* Entsteht, neben  $C_3H_4Br_2$ , aus Propargylalkohol  $CH:C.CH_2OH$  und  $PBr_3$  (HENRY, *B.* 6, 728). — Flüssig. Siedep.: 88–90°; spec. Gew. = 1,59 bei 11°, = 1,52 bei 20°. Verbindet sich mit Brom zu  $C_3H_3Br_3$  und  $C_3H_3Br_5$  (S. 172) HENRY, *B.* 7, 761).

2. **Polymeres Bromallylen**. Siehe  $\alpha\beta$ -Dibromcrotonsäure  $C_4H_4Br_2O_2$ .

### 3. Derivat der Butine $C_4H_6$ .

Dibromerythren, 2, 3-Dibrom-1,3-Butadien  $C_4H_4Br_2 = CH_2: CBr.CBr: CH_2$ . *B.* Aus Vinyläthylentetrabromid  $CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br$  und alkoholischem Kali (GRIMAU, CLOËZ, *Bl.* 48, 34). — Scheint nur in Lösung unzersetzt zu existieren. Diese Lösung absorbiert direkt Brom. Verdünnt man eine Lösung von Dibromerythren, so scheidet sich polymeres Dibromerythren ab, ein amorphes, unlösliches Pulver.

### 4. Derivat der Pentine $C_5H_8$ .

Bromvalerylen  $C_5H_7Br$ . *B.* Aus Valerylendibromid und alkoholischem Kali (REBOUL, *A.* 135, 372). — Flüssig; siedet nicht unzersetzt bei 125–130°. Giebt mit ammoniakalischem Kupferchlorür einen gelben Niederschlag von Valylenkupfer.  $2C_5H_7Br + 2Cu_2O = (C_5H_5)_2Cu + Cu_2Br_2 + 2H_2O$ .

### 5. Derivate der Hexine $C_6H_{10}$ .

Dibromhexin  $C_6H_8Br_2$ . 1. **Dibromdiallyl**. *B.* Diallyltetrabromid  $C_6H_{10}Br_4$  wird mit festem Aetzkali destilliert (HENRY, *J. pr.* [2] 8, 57). — Flüssig. Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,6560 bei 18°. Giebt, mit Aetzkali, erst Bromdiallylen  $C_6H_7Br$  und dann Dipropargyl  $C_6H_8$ . Verbindet sich mit Brom zu  $C_6H_8Br_6$  (Schmelzp.: 76–77° (S. 179).

2. **3, 4-Dibrom-1, 5-Hexadien**,  $\omega_2$ -Divinyl-s-Dibromäthan  $CH_3:CH.CHBr.CHBr:CH:CH_2$ . *B.* Beim Eintragen von 1 Thl. Divinylglykol in 4 Thle.  $PBr_3$  bei 0° (GRINER, *thèse*, S. 77). — Triklone Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 84,5–85°. Liefert mit alkoholischem Kali den Diäthyläther  $C_6H_8(OC_2H_5)_2$ .

Tetrabromhexin  $C_6H_6Br_4$ . 1. **2, 3, 4, 5-Tetrabrom-2, 4-Hexadien**, **Dimethyldiacetylentetrabromid**  $CH_3.CBr: CBr.CBr: CBr.CH_3$ . *B.* Aus Dimethyldiacetylen

und Brom; beide gelöst in viel  $\text{CS}_2$ , bei  $-15^\circ$  (GRINER, *thèse*, S. 54). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.:  $48^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Durch alkoholisches Kali, Natriumamalgam oder Zinkkupfer wird Dinethyldiacetylen regeneriert.

2. *Dipropargyltetrabromid*. Siehe S. 140.

#### 4. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ .

##### 1. Derivate der Hexone $\text{C}_6\text{H}_8$ .

**Bromdiallylen**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}$ . *B.* Beim Behandeln von Dibromdiallyl  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2$  mit Kali (HENRY, *B.* 14, 400). — Flüssig. Siedep.:  $150^\circ$ . Schwerer als Wasser. Absorbirt energisch Brom. Bewirkt Niederschläge in ammoniakalischen Silber- und Kupferoxydullösungen.

**Perbromhexon**  $\text{C}_6\text{Br}_8$ . *B.* Aus sekundärem Hexyljodid und überschüssigem Brom bei  $130-140^\circ$ . Erhitzt man höher — auf  $220^\circ$  — so wird Perbrombenzol  $\text{C}_6\text{Br}_6$ , neben wenig  $\text{CBr}_4$ , gebildet (MERZ, WEITH, *B.* 11, 2247). — Lange, rhombische Prismen (aus  $\text{CS}_2$  oder Benzol). Zerfällt bei  $200^\circ$ , ohne zu schmelzen, in Brom und Perbrombenzol  $\text{C}_6\text{Br}_6$ . Löst sich reichlich in siedendem Benzol, Eisessig,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , ziemlich spärlich in Alkohol oder Aether. Wird von molekularem Silber bei  $170^\circ$  nicht angegriffen.

Aus Hexan und Brom entsteht ein isomeres (?) Perbromhexon (s. S. 103).

##### 2. Derivat der Oktone $\text{C}_8\text{H}_{12}$ .

**Bromokton**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}$ . *B.* Aus Caprylidentetrabromid  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Br}_4$  (S. 180) und alkoholischem Kali (RUBIEN, *A.* 142, 300). — Siedep.:  $203-205^\circ$ .

#### D. Jodderivate.

##### 1. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

Die Jodide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{J}$  können nicht dargestellt werden durch Behandeln der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  mit Jod. Eine Einwirkung in diesem Sinne ist nur möglich, wenn durch Hinzuziehung von anderen Stoffen ( $\text{HgO}$ ,  $\text{HJO}_3$ ) die Rückwirkung des entstehenden Jodwasserstoffes aufgehoben wird (vgl. S. 67). Man stellt die Jodide durch Erwärmen der Alkohole mit  $\text{PJ}_3$  dar oder zweckmäßiger: man sättigt die Alkohole kalt mit Jodwasserstoffgas und erwärmt hierauf im Wasserbade. Die zwei- und mehratomigen Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_x$  geben bei der Destillation mit überschüssiger, wässriger Jodwasserstoffsäure stets ein sekundäres Jodid  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{J}$ .

Die Jodide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{J}$  können auch dargestellt werden durch mehrstündiges Erhitzen der Chloride  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$  mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,9) auf  $130^\circ$  (LIEBEN, *Z.* 1868, 712) oder mit krystallisiertem Jodcalcium (SPINDLER, *A.* 231, 257).

Von Chlor und Brom werden die Jodide, unter Abscheidung von Jod, in Chloride oder Bromide übergeführt. In ihrem Verhalten gleichen die Jodide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{J}$  ganz den Bromiden, resp. Chloriden, nur erfolgen alle Umsetzungen noch leichter als bei den entsprechenden Bromiden. Äthyljodid giebt mit  $\text{AgNO}_3$ , schon in der Kälte, einen Niederschlag von  $\text{AgJ}$ . Durch Natrium lässt sich den Jodiden viel leichter das Jod entziehen als den Bromiden das Brom. Aus Äthyljodid entsteht auf diese Weise Butan.

Die tertiären Jodide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{J}$  setzen sich sehr leicht mit Wasser um, schon beim Schütteln damit in der Kälte, unter Bildung von  $\text{HJ}$  und tertiärem Alkohol. Die kohlenstoffreicheren Jodide erleiden diese Umwandlung rascher als die kohlenstoffärmeren. Ebenso leicht erfolgt Umsetzung der tertiären Jodide mit (primären) Alkoholen (bei  $100^\circ$ ) unter Bildung von (primärem) Jodid und tertiärem Alkohol.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH} + \text{CH}_3\text{J}$ . Beim Erhitzen der tertiären Jodide mit Estern von organischen Säuren tritt Spaltung in  $\text{HJ}$  und Alkylene ein.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CH}_3 = \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{CH}_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Die frei werdende Jodwasserstoffsäure bewirkt sofort weitere Spaltung des organischen Esters.

Aus dem Verhalten der organischen Jodverbindungen gegen Natriumacetessigester und Natriummalonsäureester schließt WISLICENUS (*A.* 212, 246), dass die doppelten Umsetzungen bei homologen Jodiden mit steigendem Molekulargewicht immer langsamer erfolgen, dass also die Haftenergie des Jodes an Radikale mit steigendem Molekulargewicht zunimmt. Bei isomeren Jodiden (oder überhaupt Alkylhaloiden) erfolgen die Umsetzungen am leichtesten, wenn das Jodid an ein primäres, am langsamsten, wenn es an ein tertiäres



Radikal gebunden ist. Alkylhaloide mit ungesättigten Radikalen setzen sich viel rascher um, als Haloïdverbindungen gesättigter Radikale.

Die Jodide  $C_nH_{2n}J_2$  entstehen durch direkte Vereinigung der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  mit Jod oder durch Anlagerung von Jodwasserstoff an Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$ . Es lagern sich, in diesem Falle, beide Jodatome an ein und dasselbe Kohlenstoffatom.  $CH:CH + 2HJ = CH_3.CHJ_2$ . Die Jodide  $C_nH_{2n}J_2$  können auch durch Erhitzen der Chloride  $C_nH_{2n}Cl_2$  mit krystallisirtem Jodcalcium bereitet werden; sogar das Chloroform  $CHCl_3$  setzt sich mit Jodcalcium um.

Die Jodide  $C_nH_{2n}J_2$  sind wenig beständig und zersetzen sich schon beim Aufbewahren an der Luft. Sie gehen noch viel leichter doppelte Umsetzungen ein, als die Bromide  $C_nH_{2n}Br_2$ .

## I. Derivate des Methans $CH_4$ .

**Methyljodid**  $CH_3J$ . *B.* Aus Holzgeist, Jod und Phosphor (DUMAS, PELIGOT, A. 15, 30).

— *D.* Wie bei Aethyljodid.

Siedep.:  $42,8^\circ$ ; spec. Gew. = 2,3346 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,0,11440.t + 0,0,40465.t^2 - 0,0,27393.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 23). Siedep.:  $42,3^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 2,28517 bei  $15^\circ$ ; = 2,25288 bei  $25^\circ$  (PERKIN, J. pr. [2] 31, 500). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 644. 1 Vol. löst sich in 125 Vol. Wasser von  $15^\circ$  (BARDY, BORDET, A. ch. [5] 16, 569). Setzt sich, beim Erhitzen mit Weingeist auf  $125^\circ$ , um in Aethyljodid und Methyläthyläther.  $2C_2H_5O + CH_3J = C_2H_5J + C_2H_5O.CH_3 + H_2O$  (BUSSE, KRAUT, A. 177, 272). 1 Thl. Methyljodid, mit 15 Thln. Wasser auf  $100^\circ$  erhitzt, zerfällt quantitativ in HJ und Holzgeist (NIEDERIST, A. 196, 350).

**Hydrat**  $(CH_3J)_2 + H_2O$ . *B.* Beim Stehen von Methyljodid an feuchter Luft (FORCRAND, J. 1880, 472). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $-4^\circ$ .

**Verbindung**  $CH_3J + 2H_2S + 23H_2O$  (FORCRAND, A. ch. [5] 28, 21).

**Methylenjodid**  $CH_2J_2$ . *B.* Aus Jodoform und Natriumalkoholat (BUTLEROW, A. ch. [3] 53, 313). Beim Erhitzen des Jodoforms für sich oder mit Jod (HOFMANN, A. 115, 267). Aus Chloroform oder Jodoform und Jodwasserstoff (LIEBEN, Z. 1868, 712). — *D.* Man erhitzt 50 g  $CHJ_3$  mit 200 g HJ (Siedep.:  $127^\circ$ ) zum Kochen und trägt allmählich Stücke Phosphor ein, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr bräunt. Dann wird wieder  $CHJ_3$  und Phosphor eingetragen u. s. f. (BAEYER, B. 5, 1095).

Bildet bei  $0^\circ$  Blätter, die bei  $+4^\circ$  schmelzen. Siedet bei  $180^\circ$  unter theilweiser Zersetzung. Siedep.:  $151-153^\circ$  (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 3,28528 bei  $15^\circ$ ; = 3,26555 bei  $25^\circ$  (PERKIN, J. pr. [2] 31, 505). Mit Wasser und Kupfer auf  $100^\circ$  erhitzt, entstehen Aethylen und Homologe desselben (BUTLEROW, A. 120, 356). Wird von Brom in  $CH_2Br_2$ , von Chlor in  $CH_2Cl_2$  umgewandelt. Methylenjodid wirkt lebhaft auf Natriumisobutylat  $C_4H_9ONa$  ein, unter Bildung von Isobutylen, Methylisobutyläther, Methylendiisobutyläther  $CH_3(OC_4H_9)_2$ , Isobuttersäure, einer Säure  $C_8H_{16}O_2$  u. s. w. (GORBOW, KESSLER, Z. 19, 454). Liefert mit Zinkäthyl Butan (LWOW, B. 4, 479)  $2CH_2J_2 + Zn(C_2H_5)_2 = C_4H_{10} + C_2H_4J_2 + ZnJ_2$ . Mit Silberacetat entsteht Methylenacetat, mit Silberoxalat aber Trioxymethylen. Alkoholisches Natriumsulfid erzeugt Thioformaldehyd. Mit KSCN entsteht Methylenrhodanid. Trimethylamin erzeugt das Jodid  $(CH_3)_3N(CH_3)_3J$ , ebenso Triäthylphosphin das Jodid  $(CH_3)_3P(C_2H_5)_3J$ . Mit Anilin erhält man die Base  $CH_3(NH.C_6H_5)_2$ , mit  $P(C_6H_5)_3$  das Jodid  $CH_3[P(C_6H_5)_3]_2J$ . Verbindet sich mit Quecksilber zu  $CH_3J.HgJ$ .

**Jodoform**  $CHJ_3$ . *B.* Entsteht aus Alkohol, Alkali und Jod (SERULLAS, A. ch. [2] 22, 72; 25, 311; BOUCHARDET, A. 22, 225) (Reaktion auf Weingeist). In gleicher Weise aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. s. w., d. h. aus Körpern, welche die Gruppen  $CH_3.CO.C \dots$ ,  $CH_3.CH(OH).C \dots$  enthalten (LIEBEN, A. Spl. 7, 218, 377). Beim Erhitzen von Chloroform mit krystallisirtem Jodcalcium auf  $100^\circ$  (SPINDLER, A. 231, 263). — *D.* 32 Thle.  $K_2CO_3$  werden in 80 Thln.  $H_2O$  gelöst, 16 Thle. Weingeist ( $95\%$ ) hinzugegeben, auf  $70^\circ$  erwärmt und allmählich 32 Thle. Jod hinzugefügt. Nach völliger Entfärbung wird das  $CHJ_3$  abfiltrirt und im Filtrat das Jodkalium durch 16—24 Thle. HCl und 2—3 Thle.  $K_2Cr_2O_7$  zerlegt. Man neutralisirt mit  $K_2CO_3$ , fügt dann noch 32 Thle.  $K_2CO_3$ , 16 Thle. Weingeist und 6 Thle. Jod hinzu (ROTHER, J. 1874, 317). CURTMAN (Privatmitth.) empfiehlt: 7,5 Thle.  $K_2CO_3$ , 50 Thle.  $H_2O$ , 8 Thle. Alkohol (von  $94\%$ ) und 10 Thle. Jod. Man operirt bei  $70^\circ$ . Ausbeute: 20—22% des verwendeten Jods. — Man tröpfelt eine verdünnte Lösung von Natriumhypochlorit in eine Lösung von (50 g) KJ, (6 g) Aceton und (2 g) Natron in 1—2 l Wasser (SULLIOT, RAYNAUD, Bl. 51, 4).  $3KJ + 3NaClO + C_2H_6O = 3KCl + CHJ_3 + Na.C_2H_3O_2 + 2NaOH$ .

Gelbliche Blättchen, aus sechsseitigen, hexagonalen Tafeln bestehend (RAMMELSPERG, KOKSCHAROW, J. 1857, 431). Schmelzp.:  $119^\circ$ . Verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen. 100 Thle. Eisessig lösen bei  $15^\circ$  1,307 Thle. und bei  $30^\circ$  2,109 Thle.  $CHJ_3$  (KLOBUKOW,

*Ph. Ch.* 3, 353). Zersetzt sich, in Gegenwart von Luft, an der Sonne nach der Gleichung:  $2\text{CHJ}_3 + \text{O}_2 = \text{J}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (DACCAMO, *G.* 16, 251). Gibt mit Natriumalkoholat: Methylenjodid, Milchsäurelithätersäure und Akrylsäure (BUTLEROW, *A.* 114, 204). Mit Natriumisobutylat  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$  entstehen: Ameisensäure, Isobuttersäure,  $\beta$ -Dimethylakrylsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , Isobutyläther- $\alpha$ -Oxyisobuttersäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ , eine Säure  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ , Methylisobutyläther  $\text{CH}_3\text{O.C}_4\text{H}_9$ , Methylenisobutyläther  $\text{CH}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$ , Isobutylen und das Aldehydderivat  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{CH}(\text{OH})\text{OC}_4\text{H}_9$  (GORBOW, KESSLER, *Z.* 19, 448). Wird von wässriger Silbernitratlösung, schon in der Kälte, zerlegt, nach der Gleichung:  $\text{CHJ}_3 + 3\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{AgJ} + 3\text{HNO}_3$  (GRESHOFF, *R.* 7, 342). Jodoform und  $\text{PCl}_5$  bilden Chloroform. Entwickelt mit Metallen (Silberpulver, besonders leicht mit Zinkstaub) Acetylen, neben einigen anderen Körpern (CAZENEUVE, *Bl.* 41, 107); mit Eisenpulver und Wasser erhält man  $\text{CH}_2\text{J}_2$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  (CAZENEUVE, *J.* 1884, 569).

*Empfindliche Reaktion:* man bringt in eine Proberröhre sehr wenig Phenol und Kalilauge, fügt einen bis drei Tropfen einer alkoholischen Jodoformlösung hinzu und erwärmt vorsichtig. Es scheidet sich ein rother Beschlag aus, der sich in wenigen Tropfen verdünnten Alkohols mit karminrother Farbe löst (LUSTGARTEN, *M.* 3, 717). (Nachweis von Jodoform im Harn u. s. w.).

*Quantitative Bestimmung:* RICHMOND, *B.* 25 [2] 130.

**Jodkohlenstoff**  $\text{CJ}_4$ . *B.* Aus  $\text{CCl}_4$  mit  $\text{AlJ}_3$  (GUSTAVSON, *A.* 172, 173) oder mit krystallisiertem Jodcalcium bei  $80^\circ$  (SPINDLER, *A.* 231, 264). Aus  $\text{CCl}_4$  und  $\text{BJ}_3$  (MOISSAN, *B.* 24, [2] 733). — Dunkelrothe, reguläre Oktaëder. Spec. Gew. = 4,32 bei  $20^\circ$ . Zersetzt sich beim Erhitzen an der Luft. Durch  $\text{HJ}$ , oder beim Kochen mit Wasser, entsteht Jodoform.

**Chlorjodmethan**  $\text{CH}_2\text{ClJ}$ . *B.* Beim Versetzen der Verbindung  $\text{CH}_2\text{Cl.HgJ}$  (siehe Quecksilbermethyl) mit einer Lösung von Jod in  $\text{KJ}$  (SAKURAI, *Soc.* 41, 362).  $\text{CH}_2\text{Cl.HgJ} + \text{J}_2 = \text{CH}_2\text{ClJ} + \text{HgJ}_2$ . Aus Methylenjodid und  $\text{ClJ}$  in der Kälte (SAKURAI, *Soc.* 47, 198). — Oel. Siedep.:  $109^\circ$ ; spec. Gew. = 2,447 bei  $11^\circ$ ; = 2,444 bei  $14,5^\circ$ ; = 2,49 bei  $20^\circ$ .

**Dichlorjodmethan**  $\text{CHCl}_2\text{J}$ . *B.* Aus Jodoform und Sublimat oder  $\text{PCl}_5$  (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 576). Aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{BrJ}$  bei  $110$ – $180^\circ$  (HÖLAND, *A.* 240, 234). — Flüssig, siedet bei  $131^\circ$ ; spec. Gew. = 2,454 bei  $0^\circ$  (BORODIN, *A.* 126, 239).

**Dichlordijodmethan**  $\text{CCl}_2\text{J}_2$ . *B.* Entsteht, neben  $\text{CHCl}_2\text{J}$ , beim Erhitzen von 6,3 g  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 38 g Jod und 24 g Brom auf  $110$ – $180^\circ$  (HÖLAND, *A.* 240, 233). — Kleine, glänzende Schuppen. Schmilzt bei  $85^\circ$  unter Zersetzung. Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol.

**Bromjodmethan**  $\text{CH}_2\text{BrJ}$ . *B.* Aus Methylenjodid und Bromjod (HENRY, *J. pr.* [2] 32, 431). — Flüssig. Siedep.:  $138$ – $140^\circ$ ; spec. Gew. = 2,926 bei  $17^\circ$ .

**Dibromjodmethan**  $\text{CHBr}_2\text{J}$  (?). *B.* Aus Jodoform und Brom (SERULLAS; BOUCHARDAT, *A.* 22, 233). — Erstarrt bei  $0^\circ$  zu Krystallen, die bei über  $+6^\circ$  schmelzen.

Ist nach LÖSCHER (*B.* 21, 410) nur eine Lösung von Jodoform in Bromoform.

## 2. Derivate des Aethans $\text{C}_2\text{H}_6$ .

**Aethyljodid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . *B.* Aus Alkohol und  $\text{HJ}$  (GAY-LUSSAC, *A. ch.* [1] 91, 89). Aus Alkohol, Jod und Phosphor (SERULLAS, *A. ch.* [2] 25, 323; 42, 119). *D.* Man übergießt 1 Thl. rothen Phosphor mit 5 Thln. Weingeist ( $90\%$ ) und trägt allmählich 10 Thle. Jod ein (BEILSTEIN, *A.* 126, 250).

Flüssig. Siedep.:  $72,34^\circ$ , spec. Gew. = 1,9444 bei  $14,5^\circ$  (LINNEMANN, *A.* 160, 204); = 1,96527 bei  $4^\circ$ ; = 1,94332 bei  $15^\circ$ ; = 1,92431 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 501); = 1,1810 bei  $72,2^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *B.* 19, 564). Siedep.:  $72,5^\circ$ ; spec. Gew. = 1,9795 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,01152.t + 0,0026031.t^2 + 0,014181.t^3$  (DOBRINER, *A.* 243, 24). Fällt Silbersolution schon in der Kälte. Sehr geeignet zu doppelten Umsetzungen mit Silbersalzen, Metallen, Ammoniak u. s. w. Durch Brom wird sofort Jod ausgeschieden und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  gebildet. Ebenso wirkt Chlor (DUMAS, STAS, *A.* 35, 162). Chlorjod bildet Aethylehlorid und Jod. Salzsäure ist ohne Wirkung auf Aethyljodid, aber Aethylchlorid setzt sich mit  $\text{HJ}$  leicht um in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und  $\text{HCl}$  (LIEBEN, *Z.* 1868, 712). Bei überschüssigem  $\text{HJ}$  entsteht (bei  $150^\circ$ ) Aethan. Salpetersäure scheidet aus Aethyljodid sofort Jod ab (MARCHAND, *J. pr.* 33, 186). Silber entzieht dem Aethyljodid Jod und bildet Butan. Aethyljodid, mit Wasser auf  $150^\circ$  erhitzt, bildet Aether  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  (REYNOSO, *J.* 1856, 567). Beim Erhitzen mit überschüssigem alkoholischen Kali entstehen Aethyläther und eine kleine Menge Aethylen (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 166).

**Verbindung**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + 2\text{H}_2\text{S} + 23\text{H}_2\text{O}$ . Reguläre Oktaëder (FORCRAND, *A. ch.* [5] 28, 33).

**Dijodäthan**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$ . 1. **Aethylenjodid**  $\text{CH}_2\text{J}.\text{CH}_2\text{J}$ . *B.* Aus Aethylen und Jod, an der Sonne (FARADAY, *Gm.* 4, 682), auch im Schatten und besonders in der Wärme



(REGNAULT, *A.* 15, 67). Aus Aethylenchlorid und krystallisirtem Jodealcium bei 80° (SPINDLER, *A.* 231, 265). — *D.* Ein Brei von Jod und absolutem Alkohol wird, unter Schütteln und wiederholtem Zusatz von Jod, mit Aethylen gesättigt (SEMENOW, *J.* 1864, 483). — Säulen oder Tafeln. Schmelzp.: 81–82° (ARONSTEIN, KRAMPS, *B.* 13, 489). Spec. Gew. = 2,07. Zersetzt sich beim Erhitzen. Beim Erwärmen mit Alkohol auf 70° entsteht  $C_2H_4.JOC_2H_5$ .  $HgCl_2$  bildet, in der Kälte,  $C_2H_4.ClJ$  und beim Erwärmen  $C_2H_4.Cl_2$  (MAUMENÉ, *J.* 1869, 345).

2. **Aethylidenjodid**  $CH_3.CHJ_2$ . *B.* Durch Vereinigung von Acetylen  $CH:CH$  mit 2HJ (BERTHELOT, *A.* 132, 122; SEMENOW, *Z.* 1865, 725). Aus Aethylidenchlorid und Jodaluminium (GUSTAVSON, *Å.* 6, 164) oder krystallisirtem Jodealcium (SPINDLER, *A.* 231, 266). Aus  $CH_3.CHBr$  und HJ (FRIEDEL, *B.* 7, 823). — Bei 177–179° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,84 bei 0°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HJ und  $C_2H_3J$ .

1, 1, 1-Trijodäthan (Methyljodoform)  $C_2H_5J_3 = CH_3.CJ_3$ . *B.* Aus 1, 1, 1-Trichloräthan  $CH_3.CCl_3$  und  $AlJ_3$  (BOISSIEU, *Bl.* 49, 16). — Gelbe Oktaëder (aus Alkohol). Schmilzt bei 95° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Aether,  $CS_2$  und Benzol, etwas weniger in Ligroin, schwer in kaltem Alkohol.

**Chlorjodäthan**  $C_2H_4ClJ$ . 1. **1-Chlor-2-Jodäthan, Aethylenchlorojodid**  $CH_2Cl.CH_2J$ . *B.* Aus Aethylenjodid und ClJ (SIMPSON, *A.* 125, 101). — *D.* Aethylen wird in eine wässrige Lösung von Chlorjod geleitet (SIMPSON, *A.* 127, 372). — Siedep.: 140° (SOROKIN, *Z.* 1870, 519); 140,1° (kor.) (THORPE, *Soc.* 37, 189); 137–138° (MEYER, WURSTER, *B.* 6, 964). Spec. Gew. = 2,1639 bei 0°; = 2,13363 bei 15,3°/0° (THORPE). Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HJ und  $C_2H_3Cl$ ; durch Zn und  $H_2SO_4$  in HCl, HJ und  $C_2H_4$ . Gibt mit feuchtem Silberoxyd bei 160–200° Glykol (SIMPSON, *A.* *Spl.* 6, 254). Mit Silber erhält man bei 160° Aethylen und Aethylenchlorid (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 242).  $2C_2H_4ClJ + 2Ag = C_2H_4 + C_2H_4Cl_2 + 2AgJ$ . Beim Erhitzen mit gesättigtem Jodwasserstoff entstehen  $C_2H_4$  und  $C_2H_4J_2$ .

2. **1, 1-Chlorjodäthan, Aethylidenchlorojodid**  $CH_3.CHClJ$ . *B.* Beim Schütteln von Aethylidenjodid mit Chlorjodlösung; aus Aethylidenchlorid und Jodaluminium (SIMPSON, *Bl.* 31, 411). — *D.* Man löst 1 Thl.  $AlJ_3$  in 3 Thln.  $CS_2$  und fügt allmählich, unter Eiskühlung, (3 Mol.) Aethylidenchlorid, im gleichen Volumen  $CS_2$  gelöst, hinzu. — Flüssig. Siedep.: 117–119°; spec. Gew. = 2,054 bei 19°.

1, 1-Dichlor-2-Jodäthan  $C_2H_3Cl_2J = CH_2J.CHCl_2$ . *B.* Aus Chloräthylen  $C_2H_3Cl$  und Chlorjod (HENRY, *Bl.* 42, 263). — Siedep.: 171–172°; spec. Gew. = 2,2187. Gibt mit alkoholischem Kali: KJ, KCl und 1, 1-Dichloräthylen.

**Bromjodäthan**  $C_2H_4BrJ$ . 1. **1-Brom-2-Jodäthan, Aethylenbromojodid**  $CH_2Br.CH_2J$ . *B.* Aus  $C_2H_3Br$  und concentrirter Jodwasserstoffsäure bei 100° (REBOUL, *A.* 155, 213). Aus  $C_2H_4$  und wässrigem Bromjod (SIMPSON, *J.* 1874, 326; vgl. FRIEDEL, *B.* 7, 655; LAGERMARK, *B.* 7, 907; GAGARIN, *Å.* 6, 203). — *D.* Etwas mehr als 1 Mol. Jod wird in 1 Mol. Brom (in der sechsfachen Menge Wasser gelöst) eingetragen. Man kühlt und rührt gut um. Die schwarze Lösung wird abgegossen und Aethylen eingeleitet (SIMPSON). — Lange Nadeln; Schmelzp.: 28°; Siedep.: 163°; spec. Gew. = 2,516 bei 29°. In kaltem Alkohol wenig löslich, leicht in siedendem. Zerfällt mit alkoholischem Kali, in der Kälte, in HBr und  $C_2H_3J$  und beim Erwärmen in HBr, HJ und Acetylen (LAGERMARK, *Å.* 5, 334). Silberacetat erzeugt Glykolacetat. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kaliumacetat auf 100° entsteht viel Jodoform.

2. **1, 1-Bromjodäthan, Aethylidenbromojodid**  $CH_3.CHBrJ$ . *B.* Aus  $C_2H_3Br$  und HJ in der Kälte (PFAUNDLER, *J.* 1865, 483; REBOUL, *A.* 155, 212). Beim Schütteln von Aethylidenjodid mit schwacher Bromjodlösung (SIMPSON, *Bl.* 31, 412). — *D.*  $PJ_3$  wird in eine Röhre gebracht, dazu  $C_2H_3Br$  in einem Proberöhrchen und die zur Zersetzung des  $PJ_3$  nöthige Menge Wasser in einer Glaskugel. Man schmilzt die Röhre zu und sprengt die Glaskugel mit Wasser durch Einstellen der Röhre in ein Kältegemisch. Das Rohr bleibt eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen (LAGERMARK, *B.* 7, 912). — Bleibt bei –20° flüssig. Siedep.: 142–143°; spec. Gew. = 2,50 bei 1°; = 2,452 bei 16°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali oder mit  $Ag_2O$ , in HJ und  $C_2H_3Br$ . Brom erzeugt Aethylidenbromid. Mit Silberacetat entsteht bei 125° Aldehyd.

**Jodäthylenbromid**  $C_2H_3JBr_2$ . *B.* Aus  $C_2H_3Br$  und BrJ (SIMPSON, *J.* 1874, 327). — Flüssig. Siedep.: 170–180°; spec. Gew. = 2,86 bei 29°. Zerfällt mit  $Ag_2O$  in BrJ und  $C_2H_3Br$ .

**Jodäthylenchlorobromid**  $C_2H_3ClBrJ$ . *B.* Aus  $C_2H_3Br$  und ClJ (SIMPSON, *A.* 136, 142). — Flüssig. Siedep.: 190–200° (S.). (Siedep.: 185–195°; spec. Gew. = 2,53 (HENRY,



*Bl.* 42, 263). Liefert mit alkoholischem Kali viel KCl, neben etwas KJ; gleichzeitig entstehen  $\text{CH}_2\text{:CClBr}$  und  $\text{CH}_2\text{:CBrJ}$  (H.).

### 3. Derivate des Propans $\text{C}_3\text{H}_8$ .

**Propyljodid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$ .** 1. *Normalpropyljodid, 1-Jodpropan*  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{J}$ . *B.* Aus 60 g Propylalkohol, 127 g Jod und 10 g rothem Phosphor (CHANCEL, *Bl.* 39, 648; vgl. LINNEMANN, *A.* 160, 240). — Siedep.: 102,2° (kor.); spec. Gew. = 1,784 bei 0°; = 1,7472 bei 16° (LINNEMANN). Siedep.: 101,7° bei 740,9 mm; spec. Gew. = 1,7427 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 15). Siedepunkt, Dichte und Dampfspannung: BROWN, *J.* 1877, 22; ZANDER, *A.* 214, 161. Siedep.: 102,5°; spec. Gew. = 1,7829 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,10276.t + 0,0,18658.t^2 - 0,0,1,508.t^3$  (DOBRINER, *A.* 243, 25). Liefert mit  $\text{AlJ}_3$  Propan, während mit  $\text{AlCl}_3$  oder mit  $\text{AlBr}_3$  Propylen entsteht (KEREZ, *A.* 231, 306).

2. *Isopropyljodid, 2-Jodpropan*  $(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$ . *B.* Bei der Destillation von Propylenglykol  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  (WÜRTZ, *A. Spl.* 1, 381) oder Glycerin (ERLENMEYER, *A.* 126, 305; 139, 211) mit wässriger Jodwasserstoffsäure. Aus Allyljodid und HJ (SIMPSON, *A.* 129, 127). Durch Vereinigen von Propylen mit HJ (BERTHELOT, *A.* 104, 184; ERLENMEYER, *A.* 139, 228; BUTLEROW, *A.* 145, 275). Aus Propylenchlorojodid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClJ}$  und HJ (SOROKIN, *Z.* 1870, 519). — *D.* 300 g Jod, 200 g Glycerin (spec. Gew. = 1,25) und 160 g Wasser werden allmählich mit 55 g weissen Phosphors versetzt. Man destillirt hierauf, so lange noch ölige Flüssigkeit übergeht. Das Destillat wird zurückgegossen und abmals destillirt. Das nun mit Sodalösung und Wasser gewaschene Oel wird mit  $\text{CaCl}_2$  entwässert und rektifiziert. Man sättigt dasselbe mit Jodwasserstoffgas und lässt über Nacht stehen (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 364).

Siedep.: 89,5° (kor.); spec. Gew. = 1,7109 bei 15° (LINNEMANN, *A.* 161, 50). Siedep.: 88,6—88,9° bei 737,2 mm; spec. Gew. = 1,7033 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 15). Siedepunkt, Dichte und Dampfspannung: BROWN, *J.* 1877, 22; ZANDER, *A.* 214, 162. Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 647. Zerfällt, beim Erhitzen mit 15 Thln. Wasser, im Rohr, auf 100° leicht in HJ und Isopropylalkohol (NIEDERIST).

**Dijodpropan  $\text{C}_3\text{H}_6\text{J}_2$ .** 1. *Propylenjodid, 1, 2-Dijodpropan*  $\text{CH}_3\text{CHJCH}_2\text{J}$ . *B.* Aus Propylen und Jod an der Sonne oder bei 50—60° (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1853, 453). Beim Behandeln von Allyljodid mit HJ (MALBOT, *A. ch.* [6] 19, 354). — Flüssig; spec. Gew. = 2,490 bei 18,5°. Zerfällt bei der Destillation heftig in Propylen und Jod. Auch alkoholisches Kali spaltet in Jod und Propylen. Wird von HJ in Isopropyljodid umgewandelt.

2. *Normales Propylenjodid (Trimethylenjodid, 1, 3-Dijodpropan)*  $\text{CH}_2\text{JCH}_2\text{CH}_2\text{J}$ . *B.* Durch Erhitzen von Trimethylen glykol mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° (FREUND, *M.* 2, 640). Beim Kochen von 50 g Trimethylenbromid mit 90 bis 100 g KJ und 100 g Alkohol (PERKIN, *Soc.* 51, 13; HENRY, *B.* 18, 519). — Bleibt bei —20° flüssig (H.). Siedet unter Zersetzung bei 227°. Destillirt unzersetzt bei 168—170° unter einem Drucke von 170 mm; spec. Gew. = 2,5631 bei 19°/4° (Fr.). Siedep.: 210—220° bei 720 mm; 79° bei 250 mm; spec. Gew. = 2,59617 bei 4°; = 2,57612 bei 15°; = 2,56144 bei 25° (P.).

3. *Jodacetol (Allylendihydrojodid, 2, 2- oder  $\beta$ -Dijodpropan)*  $\text{CH}_3\text{CJ}_2\text{CH}_3$ . *B.* Aus Allylen und konzentrierter HJ (OPPENHEIM, *Z.* 1865, 719; SEMENOW, *Z.* 1865, 725). — Siedet unter starker Zersetzung bei 147—148°. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Spec. Gew. = 2,15 bei 0° (O.); = 2,4458 bei 0° (S.). Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HJ und  $\text{CH}_3\text{CJ:CH}_2$ . Mit Silberoxyd entsteht Aceton (SOROKIN, *Z.* 1871, 264).

**Chlorjodpropan  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClJ}$ .** 1. *Propylenchlorojodid, 2-Chlor-1-Jodpropan*  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{J}$ . *B.* Aus Propylen und wässriger Chlorjodlösung (SIMPSON, *A.* 127, 372). — Siedep.: 148—149° (SOROKIN, *Z.* 1870, 519); 40—43° bei 10—12 mm (FRIEDEL, SILVA, *Bl.* 17, 536). Spec. Gew. = 1,932 bei 0°; = 1,889 bei 25°. Beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht Isopropyljodid. Wendet man nur 1 Mol. HJ an, so resultirt Isopropylchlorid (SILVA, *J.* 1881, 386). Alkoholisches Kali zerlegt in HJ und  $\text{CH}_2\text{:CCl}$ .  $\text{CH}_3$  (SOROKIN, *Z.* 1871, 264).

2. *Chlorjodacetol (2, 2- oder  $\beta$ -Chlorjodpropan)*  $\text{CH}_3\text{CClJCH}_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Chlorpropylen und konzentrierter HJ (OPPENHEIM, *A. Spl.* 6, 359). — Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Siedet bei 10 mm bei 110—130°. Spec. Gew. = 1,824 bei 0°. Giebt mit Silberbenzoat Benzoessäureacetonester und mit feuchtem Silberoxyd: Aceton.

**Dichlorjodpropan  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{J}$ .** *Dichlorjodhydrin*  $\text{CH}_2\text{ClCHJCH}_2\text{Cl}$  (?). *B.* Aus Chlorjodhydrin  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClO}$  und  $\text{PCl}_5$  (HENRY, *B.* 4, 701). Entsteht auch aus Allylchlorid und  $\text{ClJ}$  (?) (HENRY, *B.* 3, 352). — Siedep.: 205°; spec. Gew. = 2,0476 bei 9°.

Hiermit ist wahrscheinlich das Produkt aus Allyljodid und wässerigem Chlorjod identisch (SIMPSON, A. 136, 141). — Siedet bei 205—210° unter geringer Zersetzung.

**Bromjodpropane**  $C_3H_5BrJ$ . 1. **Propylenbromojodid**  $CH_3.CHJ.CH_2Br$  (?). B. Aus Propylen und wässerigem Bromjod (SIMPSON, J. 1874, 327). — Flüssig, siedet nicht unzersetzt bei 160—168°. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in HJ und  $C_3H_5Br$ .

2. **Bromjodacetol (2-Bromjodpropan)**  $CH_3.CBrJ.CH_3$ . B. Aus  $CH_3.CBr.CH_3$  und konzentriertem HJ (REBOUL, A. ch. [5] 14, 483). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 147—148° (kor.); spec. Gew. = 2,20 bei 11°. Alkoholisches Kali erzeugt  $CH_3.CBr.CH_3$ , neben etwas  $CH_3.CJ.CH_3$ .

**Chlorbromjodpropan (Chlorbromjodhydrin)**  $C_3H_5ClBrJ$ . B. Aus Chlorjodhydrin  $C_3H_5ClJO$  und  $PBr_5$  (HENRY, B. 4, 702). Entsteht auch aus Allylbromid und  $ClJ$  (?) (HENRY, B. 3, 351). — Nicht unzersetzt siedendes Oel. Spec. Gew. = 2,325 bei 9°.

#### 4. Derivate der Butane $C_4H_{10}$ .

**Butyljodide**  $C_4H_9J$ . 1. **Normales Butyljodid, 1-Jodbutan**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2J$ . B. Aus Normalbutylalkohol und HJ (LINNEMANN, A. 161, 196). — Siedep.: 129,6° bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,643 bei 0°; = 1,6136 bei 20°; = 1,5894 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 163); (LINNEMANN). Siedep.: 130,4—131,4° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,6166 bei 20°/4° (BRÜHL, A. 203, 21). Siedep.: 129,9°; spec. Gew. = 1,6476 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,96069.t + 0,0,22362.t^2 - 0,0,50289.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 26). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 648. Brechungsvermögen: BRÜHL, A. 203, 21. Wird von  $JCl_3$  bei 250° glatt in Perchloräthan übergeführt (KRAFFT, B. 10, 805).

2. **Sekundäres Butyljodid (Methyläthylcarbinoljodid, 2-Jodbutan)**  $C_4H_9$ .  $CH_3.CH_2$ . B. Aus Erythrit  $C_4H_6(OH)_4$  und HJ (LUYNES, Bl. 2, 3). Aus Äthylchloräther  $C_2H_5Cl(C_2H_5)OC_2H_5$  und HJ bei 140° (LIEBEN, A. 150, 96). Aus Normalbutylen und HJ (WÜRTZ, A. 152, 23). — Siedep.: 117—118° (LUYNES), 119—120° (LIEBEN); spec. Gew. = 1,6263 bei 0°; = 1,5952 bei 20°; = 1,5787 bei 30°/0° (LIEBEN). Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 100°, im Rohr, nicht verändert (Unterschied und Trennung des sekundären Butyljodids vom tertiären Butyljodid (SCHESCHUKOW, Z. 18, 211).

3. **Isobutyljodid, 1-Jod-2-Methylpropan**  $(CH_3)_2CH.CH_2J$ . B. Aus Isobutylalkohol und Jodphosphor (WÜRTZ, A. 93, 116). — Siedep.: 120,0° (kor.); spec. Gew. = 1,6401 bei 0°; = 1,6081 bei 19,5° (LINNEMANN, A. 160, 240; 192, 69; vgl. BRÜHL, A. 203, 21). Siedep.: 83—83,3° bei 250 mm; spec. Gew. = 1,61385 bei 15°; 1,60066 bei 25° (PERKIN, J. pr. [2] 31, 503). Spec. Gew. = 1,4335 bei 120°/4° (R. SCHIFF, B. 19, 564).

4. **Tertiäres Butyljodid (Trimethylcarbinoljodid, 2-Jod-2-Methylpropan)**  $(CH_3)_3CJ$ . B. Aus Trimethylcarbinol und HJ; aus Isobutylen  $(CH_3)_2C:CH_2$  und HJ (BUTLEROW, A. 144, 5, 22). — Siedet nicht unzersetzt bei 98—99° (BUTLEROW); 100,3°; spec. Gew. = 1,571 bei 0°; = 1,479 bei 53° (PUCHOT, A. ch. [5] 28, 546). Zerfällt leicht (durch Silberoxyd, Kali, Erhitzen mit Zink und Wasser) in HJ und Isobutylen (BUTLEROW, Z. 1867, 362). Zerfällt, beim Erwärmen mit trockenem Silberacetat, glatt in HJ und Isobutylen. Mit  $ZnO$  in Berührung, entsteht Isotributylen  $C_4H_{10}$ . Setzt sich mit Wasser, schon in der Kälte, um in HJ und Trimethylcarbinol. Liefert, beim Erhitzen mit Holzgeist auf 100—110°, Methyljodid und Trimethylcarbinol. Beim Erhitzen mit Methylacetat auf 110° entstehen  $CH_3.C(CH_3)_2$ , Essigsäure und Methyljodid (K. BAUER, A. 220, 163). Entwickelt, beim Erwärmen mit Natrium, ein Gemisch gleicher Volume Wasserstoff und Isobutylen und hinterlässt Isotributylen (DOBBIN, Soc. 37, 236).

**Butylenjodid**  $C_4H_8J_2 = CH_3.CHJ.CH_2.CH_2J$ . B. Aus  $\beta$ -Butylenglykol  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2(OH)$  und HJ (WÜRTZ, Bl. 41, 362). — Siedet im Vakuum bei 115—116°; spec. Gew. = 2,291.

#### 5. Derivate der Pentane $C_5H_{12}$ .

**Amyljodid**  $C_5H_{11}J$ . 1. **1-Jodpentan, Normalamylijodid**  $CH_3(CH_2)_3.CH_2J$ . B. Aus Normal-Amylethylid und HJ (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 74). — Siedep.: 155,4° bei 739,3 mm (kor.); spec. Gew. = 1,5435 bei 0°; = 1,5174 bei 20°; = 1,4961 bei 40°. Siedep.: 151,7°; spec. Gew. = 1,5440 bei 0°; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,92658.t + 0,0,14647.t^2 + 0,0,59617.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 27).

2. **2-Jodpentan**  $CH_3.CH_2.CH_2.CHJ.CH_3$ . B. Aus Propyläthylen  $C_3H_7:CH:CH_2$  und HJ (WÜRTZ, A. 148, 131). Aus Acetylaceton  $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$  und konc. HJ bei 100° (COMBES, A. ch. [6] 12, 234). — Siedep.: 144—145°; spec. Gew. = 1,539 bei 0° (WAGNER, SAYTSEW, A. 179, 318); = 1,5219 bei 11° (WÜRTZ).



3. **3-Jodpentan**  $(C_2H_5)_2CHJ$ . *B.* Aus Diäthylcarbinol und HJ (WAGNER, SAYTZEW, A. 179, 317). — Siedep.: 145–146°; spec. Gew. = 1,528 bei 0°; = 1,501 bei 20°.

4. **1-Jod-3-Methylbutan, Isoamyljodid**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2J$ . *B.* Aus Isoamylalkohol und Jodphosphor (CAHOURS, A. 30, 297). Man entfernt beigemengtes Fuselöl durch Schütteln mit sehr konc. HCl (MALBOT, Bl. [3] 1, 604). — Siedep.: 148,2° (kor.); spec. Gew. = 1,4676 bei 0°; = 1,4887 bei 22,3° (KOPP, A. 95, 345); = 1,4734 bei 20° (HAGEN, P. 123, 595); = 1,3098 bei 148°/4° (R. SCHIFF, B. 19, 564).

5. **2-Jod-3-Methylbutan**  $(CH_3)_2CH.CHJ.CH_3$ . *B.* Aus Isopropyläthyl  $C_6H_{10}$  und HJ (WYSCHEGRADSKY, A. 190, 356). — Siedep.: 137–139°. Geht, beim Behandeln mit Bleioxyd und Wasser, in Dimethyläthylcarbinol über.

6. **3-Jod-3-Methylbutan**  $(CH_3)_2C(C_2H_5)J$ . *B.* Aus Dimethyläthylcarbinol und HJ (WYSCHEGRADSKY, A. 190, 337). Beim Erwärmen von Methylisopropylcarbinoljodid mit HJ (WINOGRADOW, A. 191, 131). — Siedep.: 127–128° bei 737,8 mm; spec. Gew. = 1,524 bei 0°; = 1,497 bei 19° (WYSCHEGRADSKY). Siedep.: 124–125° (i. D.) (KONDAKOW, Z. 17, 294). Setzt sich beim Schütteln mit  $1\frac{1}{2}$  Thln. kaltem Wasser, schon nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden, völlig um in HJ und Dimethyläthylcarbinol (K. BAUER, A. 220, 159). Beim Erhitzen mit Holzgeist auf 100° werden glatt Methyljodid und Dimethyläthylcarbinol gebildet. Beim Erhitzen mit Methylacetat auf 100° entstehen Methyljodid, Essigsäure und Trimethyläthyl  $C_6H_{10}$  (BAUER). Mit alkoholischem Kali entstehen die beiden Amylene  $(CH_3)_2C:CH.CH_3$  und  $CH_3.C(C_2H_5):CH_2$ .

7. **4-Jod-3-Methylbutan, aktives Amyljodid**  $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2J$ . *B.* Durch Behandeln von aktivem Amylalkohol mit HJ (LE BEL, Bl. 25, 545). — Siedep.: 144 bis 145° (L.). Spec. Gew. = 1,5425 bei 16° (JUST, A. 220, 150). Liefert mit  $Zn + HCl$  sekundäres Pentan  $C_5H_{12}$ . Beim Behandeln eines Gemenges von Amyljodid und Aethyljodid mit Natrium entsteht Methyläthylpropylmethan  $C_7H_{16}$ .

2, **4-Dijodpentan**  $C_5H_{10}J_2 = CH_3.CHJ.CH_2.CHJ.CH_3$ . *B.* Aus Acetylaceton  $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$  und mäßig konc. HJ bei 100° (COMBES, A. ch. [6] 12, 235). — Flüssig. Siedet nicht unzersezt bei 180–185°.

**Tetrajodpentan**  $C_5H_8J_4 = C(CH_2J)_4$ . *B.* Beim Erhitzen von 2 g Pentaerythrit  $C_5H_{12}O_4$  mit 5 ccm HJ (spec. Gew. = 1,96) und 0,7 g rothem Phosphor auf 150–190° (TOLLENS, WIGAND, A. 265, 331). — Nadeln (aus Toluol). Schmelzp.: 225°. Fast unlöslich in Alkohol und Aether.

## 6. Derivate der Hexane $C_6H_{14}$ .

Hexyljodide  $C_6H_{13}J$ . 1. **1-Jodhexan, Normal-Hexyljodid**  $CH_3(CH_2)_4CH_2J$ . *D.* Aus normalem Hexylalkohol und HJ (FRANCHIMONT, ZINCKE, A. 163, 196). — Siedep.: 179,5°; spec. Gew. = 1,4115 bei 17,5° (FR., Z.). Siedep.: 181,4° (kor.) bei 746,8 mm; spec. Gew. = 1,4607 bei 0°; = 1,4363 bei 20°; = 1,4178 bei 40° (LIEBEN, JANECEK, A. 187, 138). Siedep.: 177,1°; spec. Gew. = 1,4661 bei 0°; Ausdehnung  $V = t + 0,0,94874.t + 0,0,32484.t^2 + 0,0,48625.t^3$  (DOBRNER, A. 243, 28).

Hexylalkohol (aus Petroleumhexan) gab ein Jodid, welches bei 172–175° siedete und ein spec. Gew. = 1,431 bei 19° hatte (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 526).

2. **2-Jodhexan, sekundäres Hexyljodid**  $CH_3(CH_2)_3CHJ.CH_3$ . *B.* Aus Mannit oder Dulcit (WANKLYN, ERLNMEYER, J. 1861, 731; 1862, 480) und HJ. Aus Hexylen (gebildet durch Zerlegen von zweifach-jodwasserstoffsäurem Diallyl mit Natrium) und HJ (WÜRTZ, A. 132, 306). Aus Diallyloxyd  $(C_3H_5)_2O$  (Siedep.: 93°) und HJ bei 100° (JEKYLL, J. 1870, 449). — *D.* Man übergießt 75 g Jod mit 130 ccm Wasser, fügt weißen Phosphor bis zur Farblosigkeit hinzu und trägt 25 Thle. Mannit ein. Man destillirt das gebildete Hexyljodid im raschen Kohlensäurestrom ab, trägt, nach dem Erkalten, wieder 25 g Mannit ein, gießt die überdestillierte Jodwasserstoffsäure zurück und destillirt abermals. Eine eintretende Braunfärbung des Retorteninhaltes ist sofort durch Phosphor aufzuheben. Der Phosphor sei stets im Ueberschusse vorhanden (DOMAC, M. 2, 310; vgl. HECHT, A. 165, 148; ERLNMEYER, WANKLYN, A. 135, 130). — In 500 g Jodwasserstoffsäure (von 57%) trägt man allmählich ein inniges Gemenge von 100 Thln. rothem Phosphor und 200 g Mannit ein. Man destillirt im Kohlensäurestrom und reinigt das Produkt durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf (HECHT, A. 209, 311). — Siedep.: 167° (i. D.) bei 721,3 mm; spec. Gew. = 1,4526 bei 0° (HECHT). Siedep.: 125,8–126,5° (i. D.) bei 220 mm; spec. Gew. = 1,42694 bei 15°; = 1,41631 bei 25° (PERKIN, J. pr. [2] 31, 504). Giebt, beim Erhitzen mit Chlorjod auf 240°, Perchlorbenzol  $C_6Cl_8$ , neben  $CCl_4$ ,  $C_2Cl_6$  und  $C_4Cl_6$  (KRAFFT, B. 9, 1085). Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Buttersäure oxydirt (HECHT, B. 11, 1421). Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit 45 Thln. Wasser, in HJ, sekundären



Hexylalkohol und etwas Hexylen (NIEDERIST, A. 196, 351). Zerfällt, beim Erhitzen mit Zinkmethyl (und Aether) auf 125°, in HJ und Hexylen (PURDIE, Soc. 39, 464). Beim Erhitzen mit Jod auf 256° wird Hexan gebildet (RAYMAN, PREIS, A. 213, 332).

3. **3-Jodheptan**  $C_2H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot J$ . B. Aus Aethylpropylcarbinol und HJ (OECHSNER, Bl. 25, 9). — Siedep.: 164—166°.

4. **3-Jod-3-Methylpentan**  $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . D. Man leitet HJ in Methyl- $\beta$ -Butylcarbinol (WISLIGENUS, A. 219, 312). — Flüssig. Nicht destillierbar. Liefert beim Behandeln mit Zink und Eisessig: Methyldiäthylmethan  $C_6H_{14}$ , Methyläthylpropylen  $CH_3 \cdot CH \cdot C(CH_3)(C_2H_5)$  und Methyldiäthylcarbinol  $C_6H_{14}O$ .

5. **3-Jod-3-Methylpentan**  $CH_3 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot J$ . B. Aus Methyldiäthylcarbinol und HJ (TSCHAIKOWSKY, J. 1872, 350). Aus  $\alpha$ -Methyläthylpropylen  $CH_3 \cdot CH \cdot C(CH_3)(C_2H_5)$  und HJ (WISLIGENUS, A. 219, 318). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt zwischen 140—144° (REFORMATSKY, J. pr. [2] 36, 345).

6. **3-Jod-4-Methylpentan**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(C_2H_5) \cdot J$ . B. Beim Einleiten von HJ in Aethylisopropylcarbinol (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, Z. 23, 166). — Siedet, unter Zersetzung bei 142—147°; 85—86° bei 90 mm.

7. **4-Jod-4-Methylpentan**  $(CH_3)_2 \cdot C(C_2H_5) \cdot J$ . B. Aus Dimethylpropylcarbinol oder Dimethyläthyläthylen  $(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH(C_2H_5)$  und HJ (JAWEIN, A. 195, 254). — Siedep.: 142°.

8. **3-Jod-2, 3-Dimethylbutan**  $CH_3 \cdot CJ(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Tetramethyläthylen und HJ (PAWLOW, A. 196, 125). — Erstarrt in der Kälte krystallinisch. Spec. Gew. = 1,3939 bei 0°; = 1,3725 bei 19°. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 140—142° (bei 741 mm) (KASCHIRSKY, Z. 13, 84).

9. **2-Jod-3, 3-Dimethylbutan**  $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CHJ \cdot CH_3$ . B. Aus Pinakolinalkohol mit  $PJ_2$  (FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 339). — Siedep.: 140—144°; spec. Gew. = 1,4739 bei 0°; = 1,4420 bei 25°. Zerfällt, bei der Destillation mit Wasser, zum Theil in HJ und Hexylen  $C_6H_{12}$  (Siedep.: 70°).

10. Das **Hexyljodid** aus Dichloräther (resp. Diäthyläthyläther  $C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot OC_2H_5$  u. s. w.) siedet bei 100° bei 70 mm (LIEBEN, A. 178, 18).

11. Das **Hexylen** aus Fuselöl verbindet sich mit HJ zu einem Hexyljodid, das gegen 150° siedet (WÜRTZ, A. 128, 228).

2, 5-Dijodhexan  $C_6H_{12}J_2$ . **Diallyldihydrojodid**  $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_3$ . B. Aus Diallyl und HJ (WÜRTZ, A. ch. [4] 3, 129; SOROKIN, J. pr. [2] 23, 18).

1. Feste Modifikation. B. Entsteht, neben der flüssigen Modifikation, beim Einleiten von 1 Mol. HJ bei  $-20^\circ$  in Diallyl (GRINER, thèse). Man kühlt auf  $-50^\circ$  ab, saugt bei dieser Temperatur das feste Dijodhexan ab und fraktionirt das Abgesogene im Vakuum, wobei flüssiges  $C_6H_{12}J_2$  erhalten wird. — Schmelzp.: 44°; Siedep.: 133—134,5° bei 15 mm. Alkoholisches Kali erzeugt Dipropenyl  $C_6H_{10}$ .

2. Flüssige Modifikation. Bleibt bei  $-60^\circ$  flüssig. Siedep.: 132—133° bei 15 mm (GRINER). Gibt mit alkoholischem Kali Dipropenyl  $C_6H_{10}$ .

1, 2, 5, 6-Tetrajodhexan  $C_6H_{10}J_4$ . **Diallyltetrajodid**  $CH_2J \cdot CHJ \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHJ \cdot CH_2J$ . B. Aus Diallyl und Jod (BERTHELOT, LUCA, A. 100, 363). — Krystalle; Schmelzp.: über 100°.

## 7. Derivate der Heptane $C_7H_{16}$ .

Heptyljodid  $C_7H_{15}J$ . 1. **1-Jodheptan, Normalheptyljodid**  $CH_3(CH_2)_5CH_2J$ . B. Aus Normalheptylalkohol und HJ (CROSS, A. 189, 4). — D. S. JOURDAN, A. 200, 104. — Siedep.: 203,8°; spec. Gew. = 1,4008 bei 0°; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0_991069 \cdot t + 0,0_620442 \cdot t^2 + 0,0_84794 \cdot t^3$  (DOBRINER, A. 243, 28).

2. **2-Jodheptan**  $CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot J$ . B. Durch Kochen des entsprechenden Bromids mit Alkohol und KJ (VENABLE, B. 13, 1650). — Flüssig. Siedep.: 98° bei 50 mm; zerfällt beim Sieden, unter gewöhnlichem Druck, in HJ und Heptylen.

3. **4-Jodheptan**  $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot CHJ$ . B. Aus Dipropylcarbinol (aus Butyron dargestellt) mit HJ (FRIEDEL, J. 1869, 514). — Siedep.: 185°.

4. **4-Jod-4-Methylhexan**  $(CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5) \cdot CJ$ . Aus Methyläthylisopropylcarbinol  $C_7H_{16}O$  (aus  $\alpha$ -Brombutyrylbromid und Zinkmethyl) und HJ (KASCHIRSKY, Z. 13, 90). — Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 145—147°. Spec. Gew. = 1,391 bei 0°; = 1,373 bei 20°.

5. **2-Jod-5-Methylhexan**  $CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot J$ . B. Aus Methylisoamylcarbinol und Jodphosphor (ROHN, A. 190, 313). — Siedet nicht unzersetzt bei 165—175°.

6. **2-Jod-2, 3, 3-Trimethylbutan**  $(\text{CH}_3)_3\text{C.C}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ . *B.* Aus Pentamethyläthol und HJ (BUTLEROW, *A.* 177, 184). — Campherähnliche Masse. Schmilzt unter starker Bräunung bei 140—142°. Giebt mit alkoholischem Kali Heptylen.

7. (?) *Aus Heptylalkohol* (aus dem Heptan [Siedep.: 98°] des Petroleums) und Jodphosphor (SCHORLEMMER, *A.* 127, 316). — Siedep.: 190°.

8. Das **Heptylen** (aus Petroleumheptan) verbindet sich mit HJ zu einem bei 170° siedenden Jodid (SCHORLEMMER, *A.* 127, 318).

## 8. Derivate der Oktane $\text{C}_8\text{H}_{18}$ .

Oktyljodid  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{J}$ . 1. **1-Jodoktan, Normaloktyljodid**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{J}$ . *B.* Aus Normaloktylalkohol und Jodphosphor (ZINCKE, *A.* 152, 2). — *D.* Aus Normaloktylalkohol und HJ (MÜSLINGER, *A.* 185, 55). — Siedep.: 194° (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 1,34069 bei 15°; = 1,33163 bei 25° (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 504). Siedep.: 99° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,355 bei 0°/4°; = 1,337 bei 16°/4° (KRAFFT, *B.* 19, 2222). Siedep.: 225,5°; spec. Gew. = 1,3533 bei 0°; Ausdehnung  $V = 1 + 0,088271.t + 0,0031536.t^2 + 0,0003813.t^3$  (DOBRNER, *A.* 243, 29).

2. **2-Jodoktan**  $\text{CH}_3\text{CHJ.C}_6\text{H}_{13}$ . *B.* Aus Methylhexylcarbinol und Jodphosphor (BOUIS, *J.* 1855, 526). — Siedep.: 210°. Spec. Gew. = 1,310 bei 16° (BOUIS). Siedet, unter theilweiser Zersetzung in HJ und  $\text{C}_8\text{H}_{16}$ , bei etwa 190° (ALECHIN, *Ж.* 15, 174).

3. **3-Jod-4-Methyl-3-Aethylpentan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$ . *B.* Beim Einleiten von HJ in Diäthylisopropylcarbinol (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 170). — Bleibt bei —21° flüssig.

4. **2-Jod-2, 4, 4-Trimethylpentan, Isodibutyljodid**  $(\text{CH}_3)_3\text{C.CH}_2\text{CJ}(\text{CH}_3)_2$ . Aus Diisobutylen und HJ (BUTLEROW, *A.* 189, 52).

5. Aus **Caprylen**  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  und HJ (CLERMONT, *Z.* 1868, 492). — Siedet bei 120° im Vacuum. Spec. Gew. = 1,33 bei 0°.

9. **Normalnonyljodid**  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{J}$ . *B.* Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in erwärmten Normal-Nonylalkohol (KRAFFT, *B.* 19, 2221). — Flüssig. Siedep.: 117° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,3052 bei 0°/4°; = 1,2874 bei 16°/4°.

10. **Dekyljodid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{J}$ . *B.* Man leitet Jodwasserstoffgas durch, auf 100° erwärmten, Normaldekylalkohol (KRAFFT, *B.* 19, 2219). — Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch. Siedep.: 132° bei 15 mm; spec. Gew.: = 1,2768 bei 0°/4°; = 1,2599 bei 16°/4°.

## II. Derivat der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ .

Cetyljodid  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{J}$ . *B.* Aus Cetylalkohol und Jodphosphor (FRIDAU, *A.* 83, 22). — Blätterige Krystalle, die bei 22° schmelzen (Fr.). Siedet unzersetzt bei 211° (kor.) bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 19, 2219).

12. **Oktadekyljodid**  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{J}$ . Kleine Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 42—43° (SCHWEIZER, *J.* 1884, 1193); 33,5° (KRAFFT, *B.* 19, 2984). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

## 13. Derivat der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ .

Myricyljodid  $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{J}$ . *B.* Aus Myricylalkohol und Jodphosphor (PIEVERLING, *A.* 183, 347). — Blättchen, Schmelzp.: 69,5°.

## 2. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ .

### I. Derivate des Aethylens $\text{C}_2\text{H}_4$ .

Jodäthylen (Vinyljodid)  $\text{C}_2\text{H}_3\text{J} = \text{CH}_2\text{:CHJ}$ . *B.* Aus Aethylenjodid (REGNAULT, *A.* 15, 69) oder Aethylenjodid (GUSTAVSON, *B.* 7, 731) und alkoholischem Kali. Aus Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$  und HJ (BERTHELOT, *A.* 132, 122; SEMENOW, *Z.* 1865, 725). — *D.* 5 Thle. Aethylenjodid werden mit der Lösung von 1 Thl. KHO in 50 Thln. Weingeist (90%) gekocht. (Hierbei entweicht viel Acetylen.) Man fällt mit Wasser (GUSTAVSON, *Ж.* 6, 164). Siedep.: 56°; spec. Gew. = 2,08 bei 0°.

1, 2- oder s-Dijodäthylen (Acetylendijodid)  $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_2 = \text{CHJ:CHJ}$  (SABANEJEV, *A.* 178, 118; vgl. BERTHELOT, *A.* 132, 122). *B.* Scheidet sich aus beim Einleiten von

Acetylen in ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol. Man fällt das Filtrat mit Wasser und entfernt das noch gelöste feste Jodid durch Abkühlen auf 0° und Absaugen des einige Grade über 0° flüssig bleibenden Antheils. — Beim Einleiten von Acetylen in eine Lösung von Jod in Eisessig entsteht nur festes Acetylenjodid, beim Einleiten von Acetylen in ein Gemisch aus 1 Thl. Jod, 2 Thln. Jodsäure und etwas absol. Alkohol entsteht eine flüssige Verbindung, neben etwas Jodacetylen (PATERNO, PERATONER, *G.* 19, 589). — Nadeln, die bei 73° schmelzen (S.); 71° (P., P.). Siedep.: 192° (kor.) (PLIMPTON, *Soc.* 41, 392). Destillirt nicht unzersetzt (P., P.), verflüchtigt sich aber leicht mit Wasserdämpfen. Spec. Gew. = 3,303 bei 21. Riecht intensiv, charakteristisch. Alkoholisches Kali scheidet sofort Acetylen ab. Beim Erhitzen mit Sublimatlösung oder beim Behandeln mit Chlorjod entsteht Acetylenchlorojodid  $C_2H_2ClJ$ . Mit Benzol und  $AlCl_3$  entsteht Anthracen.

Die alkoholischen Mutterlaugen von der Darstellung des Acetylenjodids scheiden, auf Wasserzusatz, ein Oel aus, das zu  $\frac{1}{5}$  aus Acetylenjodid besteht und daneben eine flüssige Verbindung  $C_2H_2O_2.CJ:CHJ$  (?) enthält (PATERNO, PERATONER, *G.* 20, 670). Diese Verbindung liefert, mit Natriumamalgam, Essigsäure und mit  $PCl_5$  Acetylchlorid.

Verbindung  $C_2H_2J_3.4AgNO_3$ . *D.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Acetylenjodid mit 4 Mol.  $AgNO_3$  und erhitzt zum Kochen (SABANEJEW, *A.* 216, 275). — Lange Nadeln. Wird von concentrirter  $HNO_3$  bei 150–200° wenig angegriffen. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in seine Komponenten. Entwickelt mit  $HCl$  Acetylen.

**Tetrajodäthylen**  $C_2J_4 = CJ_2:CJ_2$ . *B.* Beim Behandeln von Acetylenkupfer oder der Kupferverbindung der Propiolsäure  $C_3H_3O_2$  mit einer wässrigen Lösung von Jod in  $KJ$  (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2283). — Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung gegen 165°.

**1, 2-Chlorjodäthylen, Acetylenchlorojodid**  $C_2H_2ClJ = CHCl:CHJ$ . *D.* Man leitet Acetylen durch eine Lösung von  $ClJ$  in 4–5 Vol. Salzsäure (PLIMPTON, *Soc.* 41, 392). Entsteht auch beim Erhitzen von festem Acetylenjodid  $C_2H_2J_2$  oder dem flüssigen Nebenprodukt mit Sublimatlösung auf 160° (PATERNO, PERATONER, *G.* 19, 593). — Flüssig. Siedep.: 119° (i. D.); spec. Gew. = 2,298 bei 0° (P.). Siedep.: 114–116°; spec. Gew. = 2,1540 bei 0°; = 2,1175 bei 19,5° (SABANEJEW, *A.* 216, 266). Entwickelt, in alkoholischer Lösung, mit Zink, lebhaft Acetylen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in  $HJ$ , Chloräthylenoxyd  $C_2H_3ClO$  und etwas Chloracetylen. Bildet mit  $AgNO_3$ , in alkoholischen Lösungen, eine in Nadeln krystallisirende Verbindung (S.).

**Bromjodäthylene**  $C_2H_2BrJ$ . **1, 1-Bromjodäthylen**  $CH_2:CB rJ$ . *B.* Aus rohem Chlorbromjodathan (dargestellt aus  $C_2H_3Br$  und  $ClJ$ ) und alkoholischem Kali (HENRY, *Bl.* 42, 263). — Siedep.: 128–130°.

**2, 1, 2-Bromjodäthylen**  $CHBr:CHJ$ . *D.* Man schüttelt Acetylen mit einer wässrigen Lösung von  $BrJ$ , wäscht das erhaltene Produkt mit  $Na_2S_2O_3$  und destillirt es mit Wasserdämpfen (PLIMPTON, *Soc.* 41, 394; vgl. SABANEJEW, *A.* 216, 266). — Flüssig. Erstarrt bei +8°. Siedep.: 150° (kor.); spec. Gew. = 2,750 (bei 0° in festem Zustande), = 2,6272 bei 17,5°.

**1, 2-Dibromjodäthylen**  $C_2HBr_2J = CBrJ:CHBr$ . *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Jodpropiolsäure mit einer Lösung von Brom in wässrigem Bromkalium (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2285).  $CJ:C.CO_2H + Br_2 = C_2HBr_2J + CO_2$ . — Kleine, gelbliche Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 66°.

## 2. Derivate des Propylens $C_3H_6$ .

**Jodpropylene**  $C_3H_5J$ . **1. 2- oder  $\beta$ -Jodpropylen (Allylenhydrojodid)**  $CH_2:CHJ:CH_2$ . *B.* Aus Jodacetol  $CH_3.CJ_2.CH_3$  und alkoholischem Kali (SEMENOW, *Z.* 1865, 725; OFFENHEIM, *Z.* 1865, 719). — Siedep.: 82° (S.); 93–103° (O.); spec. Gew. = 1,8346 bei 0°; = 1,8028 bei 16,4° (S.).

**2. 1- oder  $\gamma$ -Jodpropylen (Allyljodid)**  $CH_2:CH.CH_2J$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $PJ_2$  auf Glycerin (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 43, 257). — *D.* Man bringt 100 Thle. Jod und 1500 Thle. gut entwässertes Glycerin in eine Retorte, verdrängt die Luft durch  $CO_2$  (KANONNIKOW, SAYTSEV, *A.* 185, 191) und fügt allmählich 300 g weißen Phosphor hinzu (WAGNER, *B.* 9, 1810). Man destillirt im  $CO_2$ -Strome ab. Dem Allyljodid ist meist etwas Isopropyljodid beigemengt. Um es davon zu befreien, löst man es in Alkohol und schüttelt mit Quecksilber. Es scheidet sich  $HgC_3H_5J$ , ab das man aus Alkohol umkrystallisirt und durch Destillation mit Wasser und der theoretischen Menge Jod zerlegt (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 263). — Man schüttelt in einer Retorte von 4 l Inhalt 2000 g käuflichen Glycerins mit 200 g rothem Phosphor und 60 g Jod,



erhitzt bis zum Eintritt der Reaktion und lässt dann 440 g Jod, gelöst in Allyljodid (von einer früheren Darstellung oder in dem sich allmählich bildenden) eintropfen. Man erhält das Gemisch in gelindem Sieden, gießt das Destillat in die Retorte zurück (um das freie Jod zu entfernen) und destilliert endlich das Allyljodid ab. Die wässrige Schicht des Destillates enthält Allylalkohol, den man daraus durch Zusatz von  $K_2CO_3$  abscheidet. Das Allyljodid wird vom beigemengten Allylalkohol durch wiederholtes Schütteln mit Wasser befreit (BÉHAL, *Bl.* 47, 876). — 160 Thle. Allylalkohol werden mit 254 g Jod und 20 g rothem Phosphor gemengt und nach 24 Stunden (im Kohlensäureströme) destilliert (TOLLENS, HENNINGER, *A.* 156, 156).

Siedep.: 101,5—102° bei 734 mm; spec. Gew. = 1,848 bei 12°. Siedep.: 102,5 bis 102,8° (i. D.); spec. Gew. = 1,8293 bei 23°; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 145. Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 661. Verbindet sich direkt mit Quecksilber. Mit Chlorjod entsteht  $C_3H_5ClJ_2$ . Brom bildet Tribromhydrin. Liefert beim Erhitzen mit  $HgBr_2$  auf 200°:  $HBr$ ,  $C_3H_8$  und Kohle (MONTGOLFIER, GIRAUD, *J.* 1879, 482). Mit Natrium entsteht Diallyl  $C_6H_{10}$ . Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Allyljodid mit Zink und Salzsäure entweicht Propylen. Auch beim Erhitzen von 1 Thl. Allyljodid mit 4 Thln. Bleiglätte, im Rohr, auf 130 bis 150° entsteht Propylen (BÉHAL, *Bl.* 48, 790). Beim Einleiten von Jodwasserstoffgas in Allyljodid entsteht zunächst Propylenjodid, das, namentlich beim Erwärmen, in Propylen und Jod zerfällt. Ueberschüssiger Jodwasserstoff verwandelt dann das Propylenjodid, sowie das frei werdende Propylen in Isopropylenjodid (MALBOT, *A. ch.* [6] 19, 355). Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit 20 Thln. Wasser, glatt in  $HJ$  und Allylalkohol (NIEDERIST, *A.* 196, 350).

**2, 3-Dijodpropylen**  $C_3H_4J_2$ . *Allylenjodid*  $CH_2CJ:CHJ$ . *B.* Aus Allylen und einer Lösung von Jod in  $KJ$  an der Sonne (OPPENHEIM, *Bl.* 4, 434). — Flüssig. Siedep.: 198°, spec. Gew. = 2,62 bei 0°.

**Trijodpropylen**  $C_3H_3J_3$ . 1. *Jodallylenjodid*  $CH_2CJ:CJ_2$  (?). *B.* Aus Allylen-silber und ätherischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 135, 273). — Nadeln; zersetzt sich leicht am Lichte. Schmilzt bei 64° und zersetzt sich bei 78°. Sehr leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Kali in  $HJ$  und  $C_3H_3J$ . Verhält sich wie eine gesättigte Verbindung und ist daher wahrscheinlich Trijodpropan  $C_3H_5J_3$ .

2. **1, 2, 3-Trijodpropylen, Propargyltrijodid**  $CHJ:CJ.CH_2J$ . *B.* Aus Propargyljodid und Jod (HENRY, *B.* 17, 1132). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 40—41°. Schwer löslich in Aether, leicht in  $CS_2$ .

**Chlorjodpropylen**  $C_3H_4ClJ$ . 1. **2-Chlor-1-Jodpropylen,  $\alpha$ -Chlorallyljodid**  $CH_2CCl.CH_2J$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Epidichlorhydrin mit  $KJ$  auf 100° (ROMBURGH, *B.* 1, 237). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 95° bei 40 mm. Spec. Gew. = 1,913 bei 15°. Verbindet sich mit Quecksilber. Liefert mit Kali oder Silberoxyd  $\alpha$ -Chlorallylalkohol.

2. **3-Chlor-1-Jodpropylen,  $\beta$ -Chlorallyljodid**  $CHCl:CH.CH_2J$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\beta$ -Epidichlorhydrin mit  $CaJ_2$  auf 100° (ROMBURGH). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 162° (i. D.). Spec. Gew. = 1,97 bei 18°. Liefert mit  $KHO$   $\beta$ -Chlorallylalkohol. Verbindet sich leicht mit Quecksilber zu einer in Tafeln krystallisierenden Verbindung, die sich sehr leicht in kochendem Alkohol löst.

Beim Erhitzen von Allylidenchlorid mit  $CaJ_2$  auf 100° entsteht ein Körper  $C_3H_4ClJ$ , der sehr wahrscheinlich identisch mit  $\beta$ -Chlorallyljodid ist (ROMBURGH).

**Dibromjodpropylen**  $C_3H_3JBr$  (wahrscheinlicher  $C_3H_5JBr_2$ ). *B.* Aus Jodallylen  $C_3H_3J$  und Brom (LIEBERMANN, *A.* 135, 275). — Schweres Oel. Verbindet sich nicht mit Brom.

### 3. Derivat der Butylene $C_4H_6$ .

**Crotyljodid**  $C_4H_7J$ . *B.* Beim Behandeln von Butenylglycerin  $C_4H_9O_3$  mit Jod und Phosphor (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 836). — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 131 bis 133°. Verbindet sich leicht mit Quecksilber zu einer unbeständigen, krystallisirten Verbindung.

### 4. Derivat der Amylene $C_5H_{10}$ .

**Jodamylene**  $C_5H_9J$ . Siehe Valerylenhydrojodid S. 132.

### 5. Derivate der Hexylene $C_6H_{12}$ .

**Hexylen**  $C_6H_{11}J$ . 1. *Aus Pinakon.* *B.* Beim Erhitzen von Pinakonhydrat auf 160°, neben Pinakolin (BOUCHARDAT, *Z.* 1871, 699). — Siedep.: 142—145°.

Geht mit Zn und HCl in Hexylen über. Brom giebt einen krystallisirten Körper  $C_6H_{10}Br_4$ .

2. **2-Jod-5-Hexen**  $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ . B. Aus Diallyl und concentrirtem HJ, neben dem Dihydrojodid; aus dem Dihydrojodid und Zinnnatrium (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 168). — Flüssig. Siedep.: 57—58° bei 10 mm (GRINER, *thèse*). Siedet nicht unzersetzt bei 164—166°; spec. Gew. = 1,497 bei 0° (W.). Zerfällt mit feuchtem Silberoxyd in AgJ, Diallyl, Hexylen, Diallylhydrat  $C_6H_{12}O$  (Siedep.: 130—140°) und Diallyläther  $C_2H_5O$  (=  $[C_6H_{11}]_2O$ ?) (Siedep.: 180°). Alkoholisches Kali erzeugt zwei Allylpropenyle  $C_6H_{10}$  und Dipropenyl  $C_6H_{10}$ .

3. **Hexenyljodid**. Siehe Hexenylalkohol  $C_6H_{12}O$ .

6. **Tetramethylenpropyljodid**  $C_7H_{13}J = C_2H_5.CHJ.C\dot{H}.CH_2$ . B. Beim Aufkochen von 7,6 g  $C_2H_5.CH(OH).CH:C_2H_5$  mit 40 g HJ (spec. Gew. = 1,96) (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 57). — Flüssig. Siedep.: 105—107° bei 80 mm.

7. **Methyl- $\alpha$ -Jodäthylpentamethylen**  $C_8H_{15}J = \begin{matrix} CH(CH_3).CH.CHJ.CH_3 \\ CH_2.CH_2.C\dot{H} \\ CH.CH(OH).CH_3 \\ C_3H_6 \end{matrix}$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen des entsprechenden Alkohols  $CH_3.CH \begin{matrix} CH(CH_3).CH.CHJ.CH_3 \\ CH_2.CH_2.C\dot{H} \\ CH.CH(OH).CH_3 \\ C_3H_6 \end{matrix}$  mit HJ (spec. Gew. = 1,96) (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 249). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 155—160° bei 90 mm. Wird durch Erhitzen mit HJ in den Kohlenwasserstoff  $C_8H_{16}$  umgewandelt.

8. **Jodononylen**  $C_9H_{19}J$ . 1. **Jodonononaphten**. B. Aus Chlornononaphten und konc. HJ bei 160° (KONOWALOW, *Ж.* 22, 123). — Flüssig. Siedep.: 108—111° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,4228 bei 0°; 1,4041 bei 20°. Silberoxyd erzeugt wesentlich  $C_9H_{16}$ .

2.  **$\alpha$ -Jodäthylmethylhexamethylen**  $CH_2 \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2-CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} CH.CHJ.CH_3$ . B. Bei vierstündigem Erhitzen auf 100° des entsprechenden Alkohols  $C_7H_{13}.CH(OH).CH_3$  mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 23). — Flüssig. Siedep.: 178—180° bei 110 mm.

### 3. Jodderivate der Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n-2}$ .

#### I. Derivate des Acetylen.

**Jodacetylen**  $C_2HJ = CH:CJ$ . Entsteht, neben einer flüssigen Verbindung, bei mehrstäbigem Durchleiten von Acetylen durch ein Gemisch aus 25 g Jod, 50 g Jodsäure und etwas absol. Alkohol (PATERNO, PERATONER, *G.* 19, 587). — Flüssig. Siedep.: 29—32°. Verbindet sich, in eisessigsaurer Lösung, leicht mit HJ zu festem Acetylenjodid  $C_2H_2J_2$ .

Beim Erhitzen des Baryumsalzes der Jodpropionsäure im Dampfstrom entsteht ein polymeres (?) Jodacetylen (BAEYER, *B.* 18, 2274).  $C_3HJO_2 = C_2HJ + CO_2$ . — Äußerst unangenehm riechende Krystalle (?). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Wandelt sich, beim Aufbewahren, in eine polymere Modifikation um. — Sehr giftig.

**Dijodacetylen**  $C_2J_2 = CJ:CJ$ . B. Beim Schütteln von Acetylen Silber mit einer ätherischen Jodlösung (BEREND, *A.* 135, 258; BAEYER, *B.* 18, 2275). — Krystalle. Schmelzp.: 78°. Wandelt sich am Lichte, schneller beim Erwärmen im Wasserbade, in eine polymere Modifikation um. Liefert mit überschüssiger, ammoniakalischer Kupferchlorurlösung  $Cu_2J_2$  und Acetylenkupfer. Auf Zusatz von Brom zur ätherischen Lösung desselben entstehen Krystalle  $C_2H_2Br_2J_2$ , die gegen 100° schmelzen (BEREND). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine, mit Alkohol versetzte, ätherische Lösung von Dijodacetylen bilden sich äußerst leicht zersetzbare Krystalle  $C_2H_2J_2(NO_2)$ . Diese Krystalle verlieren nach einigen Wochen allen Stickstoff und hinterlassen Trijodäthylen  $C_2HJ_3$ .

#### 2. Derivate der Allylene $C_3H_4$ .

**Jodallylen**  $C_3H_3J$ . 1.  **$\alpha$ -Jodallylen**  $CH_3.C:CJ$  (?). B. Beim Schütteln von Allylen Silber mit einer Lösung von Jod in Jodkalium (LIEBERMANN, *A.* 135, 270). — Stechend riechendes Oel; Siedep.: 98°; spec. Gew. = 1,7. In Alkohol fast unlöslich. Entwickelt mit Zink und Salzsäure Allylen. Nimmt sehr langsam zwei Atome Jod auf und ist daher vielleicht  $\beta$ -Jodpropylen.

2. **1-Jodpropin, Propargyljodid**  $\text{CH}_3\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{J}$ . B. Aus Propargylbromid und NaJ (HENRY, B. 17, 1132). — Flüssig. Siedep.:  $115^\circ$ . Spec. Gew. = 2,0177 bei  $0^\circ$ . Verbindet sich leicht mit Jod und mit Quecksilber. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas löslich in siedendem Wasser. Bei der Darstellung von Propargyljodid aus Propargylalkohol, Jod und Phosphor entsteht gleichzeitig wenig eines in Wasser unlöslichen Oeles ( $\text{C}_3\text{H}_3\text{J}_2$ ),  $\text{HPO}_3$  (?) (HENRY, *Ann. scient. Brux.* 1878).

### 3. Derivat der Pentine $\text{C}_5\text{H}_8$ .

**1-Jod-3-Methyl-1-Butin, Jodisopropylacetylen**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{J} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{CJ}$ . B. Aus Isopropylacetylsilber und einer Lösung von Jod in KJ (ELTEKOW, *Z.* 9, 225). — Flüssig. Siedep.:  $140^\circ$ . Giebt, beim Erhitzen mit Natriumalkoholat, wieder Isopropylacetylen.

### 4. Derivat der Hexine $\text{C}_6\text{H}_{10}$ .

**Tetraiodhexin**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{J}_4$ . **Dipropargyltetraiodid**. Siehe Dipropargyl  $\text{C}_6\text{H}_6$  S. 140.

### 4. Jodderivat der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ .

**Jodsanton**  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{J}$ . Siehe Santon  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$  S. 139.

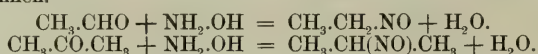
### 5. Jodderivat der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ .

**Dijoddiacetylen**  $\text{C}_4\text{J}_2 = \text{CJ}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{CJ}$ . B. Beim Behandeln von Diacetylsilber mit einer wässrigen Lösung von Jod in KJ (BAEYER, B. 18, 2276). Man presst den gebildeten Niederschlag ab, übergießt ihn mit einigen Tropfen Alkohol und schüttelt ihn wiederholt mit Aether aus. — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.:  $101^\circ$ . Explodiert sehr heftig beim Erhitzen. Wandelt sich, beim Aufbewahren, in eine polymere Modifikation um. Liefert, mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung,  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  und Diacetylenkupfer.

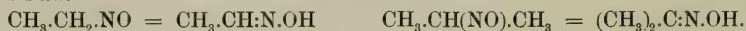
## III. Nitroso- und Nitroderivate.

### A. Nitrosoderivate.

Unter Nitrosoverbindungen versteht man solche, in denen die Gruppe NO enthalten ist. Sie entstehen, wie z. B. Nitrosodiäthylamin  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}$ , mittelst salpetriger Säure. Durch Behandeln von Aldehyden und Ketonen mit Hydroxylamin entstehen Verbindungen, welche, ihrer Zusammensetzung nach, als Nitrosoverbindungen aufgefasst werden können.



Allein das Verhalten dieser Körper spricht mehr dafür, dass es Isonitrosoverbindungen sind:

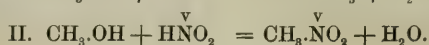
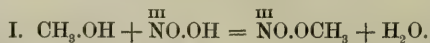


Diese Derivate sind daher bei den Aldehyden, resp. Ketonen beschrieben.

### B. Nitroderivate.

#### I. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ .

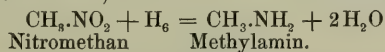
Die Vereinigung der salpetrigen Säure mit Alkoholen, nach der Gleichung  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{OH} + \text{HNO}_2 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , kann in zweierlei Art erfolgen. Entweder lagert sich die  $\text{NO}_2$ -Gruppe mittelst des Sauerstoffes oder mittelst des Stickstoffes an das Alkyl  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ .



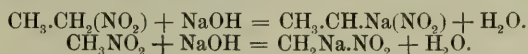


Diejenigen Verbindungen, in welchen der Stickstoff der  $\text{NO}_2$ -Gruppe am Alkyl haftet — die Nitrokarbüre — werden bei der Wechselwirkung von Silbernitrit und Alkyljodiden erhalten. Dabei ist aber die Natur des Jodids von wesentlichem Einflusse auf den Verlauf der Reaktion. Aus  $\text{AgNO}_2$  und Aethyljodid entsteht, außer Nitroäthan, auch noch Salpetrigsäureäthylester, und dasselbe findet bei den nächsten Homologen des Aethyljodids statt. Tertiäres Butyljodid giebt aber wesentlich Salpetrigsäureester und nur sehr wenig Nitrobutan. Eine Spaltung des Jodids in  $\text{C}_4\text{H}_9$  und  $\text{HJ}$  bei diesen Reaktionen anzunehmen, sowie eine darauf folgende Anlagerung von  $\text{HNO}_2$  an  $\text{C}_4\text{H}_9$  (TSCHERNIAK, A. 180, 157) ist unwahrscheinlich. Dann dürfte nämlich aus Propyljodid (und  $\text{AgNO}_2$ ) nur Isopropylnitrit entstehen, weil bei der Addition von Säuren an die Homologen des Äthylens stets Ester von sekundären (oder tertiären) Alkoholen resultiren. Im vorliegenden Falle erhält man aber Propylnitrit und Nitropropan (V. MEYER, FORSTER, B. 9, 529).

Die Nitrokarbüre sind Flüssigkeiten mit bedeutend (um  $80-90^\circ$ ) höherem Siedepunkte, wie die isomeren Nitrite. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure bleibt der Stickstoff mit dem Kohlenstoff verbunden, und es entstehen daher Alkoholbasen.



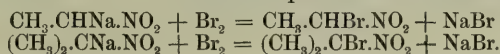
Die Nitrogruppe verhält sich in den Nitrokarbüren wie ein stark saures Radikal, so dass der neben ihr befindliche Wasserstoff leicht durch Metalle — aber auch durch Haloide oder die Nitrogruppe — vertreten werden kann. Merkwürdiger Weise kann aber nie mehr als ein Atom Wasserstoff auf einmal ersetzt werden. Besonders leicht erfolgt die Vertretung durch Natriumäthylat, weil die entstehenden Natriumsalze in Alkohol wenig löslich sind und daher sofort ausfallen.



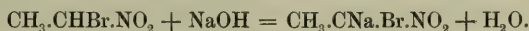
Primäre Nitrokarbüre zerfallen, beim Erhitzen mit konc. Potaschelösung, in  $\text{KNO}_3$ , Nitrile und Isoxazole.  $4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2 = 2\text{HNO}_2 + \text{CH}_3\text{CN} + (\text{CH}_3)_3\text{C}_3\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Primäre  $\text{RCH}_2(\text{NO}_2)$  und sekundäre  $\text{RR}'\text{CH}(\text{NO}_2)$  Nitrokarbüre enthalten vertretbaren Wasserstoff. In den tertiären Nitrokarbüren  $\text{R}_3\text{C}(\text{NO}_2)$  enthält aber der mit der Nitrogruppe verbundene Kohlenstoff keinen Wasserstoff, und diese Körper sind daher indifferent, unlöslich in Alkalien und nicht mit Basen verbindbar.

Durch Behandeln der Alkalisalze mit Chlor oder Brom treten Haloide an die Stelle des Metalls, und es entstehen neue Substitutionsprodukte der Nitrokarbüre.



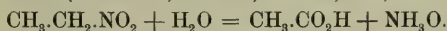
Bei einem sekundären Nitrokarbür entsteht auf diese Weise ein indifferenten Körper. Das Substitutionsprodukt des primären Nitrokarbürs ist aber eine starke Säure, die sich leicht mit Basen verbindet:



Aus dem Metallsalze können durch Chlor und Brom abermals neue Derivate ( $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{NO}_2$  u. s. w.) dargestellt werden.

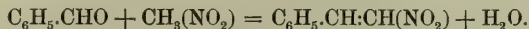
Ein primäres Nitrokarbür liefert demnach, bei abwechselndem Behandeln mit Brom und Kalilauge, zwei Bromnitroderivate, von denen das Monobromderivat saure Eigenschaften besitzt, das Dibromderivat aber indifferent ist. Ein sekundäres Nitrokarbür liefert nur ein indifferentes Monobromderivat. Tertiäre Nitrokarbüre geben überhaupt kein Bromderivat.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf  $140^\circ$  zerfallen die primären Nitrokarbüre glatt in Hydroxylamin und eine Fettsäure, während die sekundären Nitrokarbüre hierbei verharzen (V. MEYER, LOCHER, A. 180, 163).



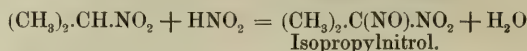
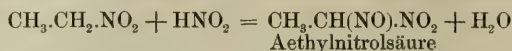
Nitromethan liefert, beim Erhitzen auf  $200^\circ$  mit substituirten Alkoholen, Ameisenester dieser Alkohole, z. B. mit Dichlorhydrin  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{OH}$  den Ester  $\text{CHO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ . Wahrscheinlich verhalten sich die Homologen in gleicher Weise, so dass also z. B. mit Nitroäthan Essigsäureester entstehen werden (PFUNGST, J. pr. [2] 34, 32).

Primäre Nitrokarbüre verbinden sich (bei  $160^\circ$ ) mit Aldehyden (Bittermandelöl), unter Wasseraustritt:

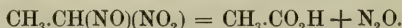


Salpetrige Säure wirkt, in statu nascendi, ein zweites Mal auf primäre und sekundäre Nitrokarbüre ein und erzeugt Nitrolsäuren und Pseudonitrole. Dieselben

haben wiederum entweder den Charakter einer Säure oder sind indifferent, je nachdem sie aus einem primären oder sekundären Nitrokarbür entstanden sind.



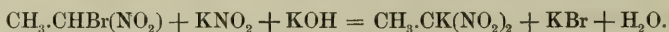
Die Nitrolsäuren bilden sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibromnitrokarbüre.  $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{NO}_2 + \text{NH}_3\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{NO})\text{NO}_2 + 2\text{HBr}$ . Die Nitrolsäuren sind meist fest und lösen sich in Alkalien mit rother Farbe (charakteristische Reaktion). Ihre Salze sind wenig beständig. Koncentrirte Schwefelsäure zerlegt die Nitrolsäuren in Stickoxydul und eine Fettsäure.



Von Natriumamalgam werden die Nitrolsäuren in Azaurolsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{N}_4\text{O}_2$  umgewandelt (s. S. 203, 206).

Die Pseudonitrole  $\text{R}_2\text{C}(\text{NO})\text{NO}_2$  entstehen leichter durch Behandeln von Ketoximen, in ätherischer Lösung, mit flüssiger Untersalpetersäure (SCHOLL, *B.* 21, 508).  $2(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{N}:\text{OH} + 3\text{NO}_2 = 2(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO})\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ . Sie sind ebenfalls fest; beim Erhitzen schmelzen sie zu einer blauen Flüssigkeit (charakteristisch).

Lässt man nicht freie salpetrige Säure auf die Nitrokarbüre einwirken, sondern behandelt man Bromnitrokarbüre mit Kaliumnitrit und Kalilauge, so resultiren Dinitrokarbüre.

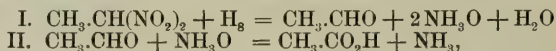


Dieselben Körper entstehen durch Oxydation der Pseudonitrole mit  $\text{CrO}_3$ , in essigsaurer Lösung:



und durch Oxydation von Ketonen ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ )<sub>2</sub>CO oder von alkylirten Ketonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$  mit Salpetersäure. Diäthylketon  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$  oder Methylacetessigsäureäthylester  $\text{CH}_3\text{CO}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  geben hierbei Dinitroäthan  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ , Dipropylketon  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{CO}$  giebt Dinitropropan  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{NO}_2)_2$  u. s. f. Natürlich hat ein Dinitrokarbür  $\text{R}.\text{CH}(\text{NO}_2)_2$  stark saure Eigenschaften, während ein Dinitroderivat, das keinen Wasserstoff neben den Nitrogruppen enthält, z. B.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)_2$ , ein indifferenter Körper ist.

Bei der Reduktion eines sauren Dinitrokarbürs (mit Zinn und Salzsäure) werden Hydroxylamin und ein Aldehyd gebildet, die aber zum größten Theil gleich weiter aufeinander einwirken und schliesslich  $\text{NH}_3$  und eine Fettsäure liefern:



während ein neutrales Dinitrokarbür hierbei Hydroxylamin und ein Keton liefert:



Magnetisches Drehungsvermögen der Nitroderivate: PERKIN, *Soc.* 55, 687.

## I. Derivate des Methans $\text{CH}_4$ .

**Nitromethan (Nitrocarbol)**  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . *B.* Aus  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{AgNO}_2$ , wobei auch Methylnitrit (BEWAD, *Z.* 24, 126) entsteht (V. MEYER, *A.* 171, 32). Durch Kochen von chloressigsaurem Kalium mit Kaliumnitrit (PREIBISCH, *J. pr.* [2] 8, 316).  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CO}_2\text{K} + \text{NO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3(\text{NO}_2).\text{CO}_2\text{K} + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{KHCO}_3 + \text{KCl}$ .

Oel. Siedep.:  $101-101,5^\circ$  bei 764,7 mm; spec. Gew. = 1,0236 bei  $101^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *B.* 19, 567); = 1,1580 bei  $4^\circ$ ; = 1,1441 bei  $15^\circ$ ; = 1,1330 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 55, 687). Giebt mit alkoholischem Aetznatron einen, aus feinen Nadeln bestehenden, Niederschlag  $\text{CH}_3(\text{NO}_2)\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Diese Verbindung verliert über Schwefelsäure den Alkohol; ihre wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen. Der mit  $\text{HgCl}_2$  erhaltene gelbe Niederschlag explodirt, im trocknen Zustande, beim Reiben mit großer Heftigkeit. (Die homologe  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Verbindung ist nicht explosiv.) Mit rauchender Schwefelsäure erhitzt, zerfällt Nitromethan in CO und Hydroxylamin.  $2\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{CO} + 2\text{NH}_3\text{O}.\text{H}_2\text{SO}_4$  (P.). Beim Erhitzen mit concentrirter HCl auf  $150^\circ$  werden Hydroxylamin und Ameisensäure gebildet (V. MEYER, LOCHER, *A.* 180, 164). Erhitzt man mit Salzsäuregas gesättigtes Nitromethan, im Rohr, auf  $130^\circ$ , so erfolgt Spaltung nach der Gleichung:  $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{HCl} = \text{CO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$  (PFUNGST, *J. pr.* [2] 34, 35). Bei der



Reduktion mit (1 Mol.)  $\text{SnCl}_2$  entstehen Methylamin und  $\beta$ -Methylhydroxylamin. Liefert mit Benzaldehyd und  $\text{ZnCl}_2$  die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{NO}_2$ .

**Methazonsäure**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 (= 2\text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{H}_2\text{O})$ . Ihr Natriumsalz entsteht beim Erwärmen von Nitromethan mit alkoholischem Natron. Die freie Säure bildet wenig beständige, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.:  $58-60^\circ$ . Explodirt bei stärkerem Erhitzen (LECCO, B. 9, 705).

**Methylnitrolsäure**  $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{NO}_2)(\text{NO})$  entsteht, wie die Aethylnitrolsäure, aus Nitromethan, Kaliumnitrit und Schwefelsäure bei  $0^\circ$  (TSCHERNIAK, A. 180, 166). — D. Man mischt die Lösungen von 1 g Nitromethan in 10 ccm Wasser und 1,6 g  $\text{KNO}_3$  in 1,6 g Wasser, giebt Eis hinzu und dann 1,5 g Vitriolöl, das vorher mit Eis verdünnt worden ist. Nun wird abgekühlte Kalilauge zutropffelt, bis die Rothfärbung nicht mehr zunimmt, und dann verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bis die Lösung nur noch einen Stich ins Gelbe besitzt. Man schüttelt hierauf dreimal mit  $\frac{1}{6}$  Vol. Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung an der Luft (V. MEYER, CONSTAM, A. 214, 334).

In Wasser leicht lösliche Nadeln. Schmelzp.:  $64^\circ$ . Lässt sich höchstens 24 Stunden lang aufbewahren. Zerfällt beim Erhitzen in  $\text{N}_2\text{O}$  und Ameisensäure und, beim Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in  $\text{N}_2\text{O}$  und Ameisensäure.

**Methylazaurolsäure**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 = \text{CH}_2(\text{NO})\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{CH}_2(\text{NO})$ . B. Aus Methylnitrolsäure und Natriumamalgam (V. MEYER, CONSTAM, A. 214, 328). — Amorphes, gelbes Pulver. Verpufft oberhalb  $100^\circ$  ohne zu schmelzen.

**Dinitromethan**  $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ . B. Das Salz  $\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{K}$  entsteht beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine mit  $\text{NH}_3$  versetzte, concentrirte wässrige Lösung des Kaliumsalzes des Bromdinitromethans (VILLIERS, Bl. 41, 282). Zerreibt man dieses Salz mit einer Lösung von  $\text{K}_2\text{SO}_3$ , der etwas  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zugesetzt ist, so resultirt ein Doppelsalz von Dinitromethanalkalium und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (VILLIERS).

Das Salz  $\text{CH}(\text{NO}_2)_2\text{K}$  bildet hellgelbe, glänzende Krystalle. Explodirt heftig beim Erhitzen auf  $100^\circ$  und auch beim Uebergießen mit verdünnten Säuren. Liefert mit Bromdinitromethanalkalium. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abscheidung von  $\text{KH}\cdot\text{CO}_3$  (V., Bl. 43, 322). —  $8\text{CH}(\text{NO}_2)_2\cdot\text{K} + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ . Gelbliche Krystalle.

**Trinitromethan (Nitroform)**  $\text{CHN}_3\text{O}_6 = \text{CH}(\text{NO}_2)_3$ . B. Beim Kochen von Trinitroacetonitril mit Wasser entsteht das Ammoniaksalz des Nitroforms (SCHISCHKOW, A. 103, 364).  $\text{C}(\text{NO}_2)_3\cdot\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{C}(\text{NO}_2)_3\cdot\text{H}\cdot\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ . — Das freie Nitroform bildet weisse, in Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.:  $15^\circ$ . Starke Säure. Explodirt beim raschen Erhitzen. Mit Zinn und Salzsäure liefert es  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2(\text{OH})$ ,  $\text{CNH}$  und wenig  $\text{N}_2\text{O}$  (MEYER, LOCHER, A. 180, 172).

**Tetranitromethan (Nitrokohlenstoff)**  $\text{CN}_4\text{O}_8 = \text{C}(\text{NO}_2)_4$ . B. Durch Lösen von Nitroform in einem erhitzten Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure (SCHISCHKOW, A. 119, 248). — Weisse, bei  $13^\circ$  schmelzende Krystalle, die bei  $126^\circ$  unzersetzt sieden. Unlöslich in Wasser; nicht entzündlich.

**Chlornitromethan**  $\text{CH}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)$ . B. Aus Natriumnitromethan und Chlorwasser (TSCHERNIAK, B. 8, 608). — Oel. Siedep.:  $122-123^\circ$ ; spec. Gew. = 1,466 bei  $15^\circ$ . Löslich in 20 Theilen  $\text{H}_2\text{O}$ , leicht löslich in Kalilauge.

**Chlordinitromethan**  $\text{CHClN}_2\text{O}_4 = \text{CHCl}(\text{NO}_2)_2$ . B. Das Kaliumsalz dieser Verbindung entsteht beim Behandeln von Chlorbromdinitromethan mit alkoholischem Kali (LOSANTSCH, B. 17, 849) und aus Dinitromethan mit Chlor und Kali (VILLIERS, Bl. 43, 323).

$\text{K}\cdot\text{CClN}_2\text{O}_4$ . Große, gelbe Krystalle. Explodirt bei  $145^\circ$ . Leicht löslich in warmem Wasser, wenig in Alkohol. Leitet man Chlor in die wässrige Lösung, so entsteht Dichlordinitromethan.

**Dichlordinitromethan**  $\text{CCl}_2\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CCl}_2(\text{NO}_2)_2$ . B. Durch Destillation von Naphthalinchlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4$  mit concentrirter  $\text{HNO}_3$  (MARNAG, A. 38, 16). Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Chlordinitromethan (LOSANTSCH, B. 17, 849). Man übergießt 200 g rohes Naphthalintetrachlorid mit 400 ccm rauchender Salpetersäure und destillirt, sobald die heftige Reaktion vorüber ist, so lange, bis der Rückstand stark zu schäumen anfängt. Dann wird das Destillat mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und für sich destillirt (RASCHIG, B. 18, 3328). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, dessen Dämpfe die Augen reizen. Siedep.: über  $100^\circ$ ; spec. Gew. = 1,685 bei  $15^\circ$ . Liefert mit salzsaurem Zinnchlorür Hydroxylamin (R.).

**Trichlornitromethan (Chlorpikrin)**  $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$ . B. Bei der Destillation von Nitrokörpern mit Chlorkalklösung (STENHOUSE, A. 66, 241). Bei der Destillation von Wein-



geist mit Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure (KEKULÉ, A. 101, 212). Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Chloral (KEKULÉ, A. 106, 144) oder auf  $\text{CHCl}_3$  (MILLS, A. 160, 117). Bei der Einwirkung von Chlor auf Nitrilsäure  $(\text{OH})_2\text{C}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$  (LEVY, JEDLIČKA, A. 249, 86). — D. 45 Theile frischer Chlorkalk, mit Wasser zum Brei angerührt, werden mit einer 30° warmen, gesättigten Lösung von 4,5 Theilen Pikrinsäure vermischt. Sobald die heftige Reaktion vorüber ist, destillirt man das Chlorpikrin ab (HOFMANN, A. 139, 111).

Flüssig. Siedep.: 112,8° bei 743 mm (COSSA, J. 1872, 298); 111,91° (kor.); spec. Gew. = 1,69225 bei 0°/4°; Ausdehnungskoeffizient: THORPE, Soc. 37, 198. Fast unlöslich in Wasser. 1 Vol. Alkohol (von 80,5%) löst 3,7 Vol. Chlorpikrin (COSSA). Besitzt einen heftigen, zu Thränen reizenden Geruch. Giebt mit Eisen und Essigsäure Methylamin. Salzsaures Zinnchlorür wirkt nach der Gleichung:  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3 + 6\text{H} = \text{CNCl} + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (RASCHIG, B. 18, 3326). Giebt mit  $\text{K}(\text{CN})$ :  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Cl}(\text{CN})_2$ . Giebt mit Natriumalkoholat Orthokohlensäureäther und mit alkoholischem Ammoniak Guanidin. Verhalten gegen Kaliumdisulfit: GEISSE, A. 109, 284.

Verbindung  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{S} + 23\text{H}_2\text{O}$ : FORCRAND, A. ch. [5] 28, 23.

**Bromnitromethan**  $\text{CH}_3\text{Br}(\text{NO}_2)$ . B. Aus Natriumnitromethan und Brom (TSCHERNIAK, A. 180, 128). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit, von heftigem Geruche (wie Chlorpikrin). Siedep.: 143—144°. In Wasser unlöslich. Starke Säure. Das Kalisalz giebt mit Brom (neben in Natron unlöslichem Brompikrin) Dibromnitromethan.

**Bromdinitromethan**  $\text{CHBrN}_2\text{O}_4 = \text{CHBr}(\text{NO}_2)_2$ . B. Beim Destilliren von  $\alpha$ -Dibromcampher mit konzentrierter Salpetersäure (KACHLER, SPITZER, M. 4, 558). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Dibromhydrin mit Salpetersäure (spec. Gew.: = 1,48) (ASCHAN, B. 23, 1829). Das Kaliumsalz entsteht aus Bromdinitromethan und alkoholischem Kali (K., Sp.) und aus Dibromdinitromethan und alkoholischem Kali (VILLIERS, Bl. 37, 452; LOSANITSCH, B. 16, 51). — Stechend riechendes Oel. Sehr unbeständig; zersetzt sich unter Bildung von  $\text{CBr}_4$ .

$\text{K.CBr}(\text{NO}_2)_2$ . Triklone, gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit intensiv gelber Farbe. Unlöslich in Alkohol und Aether. Spec. Gew. = 1,25 bei 14° (V.). Explodirt gegen 147—150°. Liefert mit Säuren Dibromdinitromethan (LOSANITSCH); scheidet mit Säuren Bromdinitromethan und  $\text{CBr}_4$  aus (KACHLER, SPITZER, B. 16, 1312). Wird von  $\text{SO}_2$ , von Natriumamalgam oder von Zink und Alkali zerlegt nach der Gleichung:  $\text{CHBr}(\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2 = \text{CNH} + \text{NH}_3 + \text{HBr} + 4\text{H}_2\text{O}$  (VILLIERS, Bl. 41, 282). Mit Schwefelammonium entsteht Dinitromethan. —  $\text{Ag.CBr}(\text{NO}_2)_2$ . Glänzende, goldgelbe Nadeln, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit  $\text{AgNO}_3$  (V., Bl. 43, 323).

**Bromtrinitromethan (Bromnitroform)**  $\text{CBrN}_3\text{O}_6 = \text{CBr}(\text{NO}_2)_3$ . B. Aus Nitroform und Brom am Sonnenlicht (SCHISCHKOW, A. 119, 247). Nur mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtige Flüssigkeit. Wird unter 12° fest, zersetzt sich bei 140°; spec. Gew. = 2,8.

**Dibromnitromethan**  $\text{CH}(\text{NO}_2)\text{Br}_2$ . B. Aus Bromnitromethan mit Brom und Kali (TSCHERNIAK, A. 180, 130). — Aeusserst stechend riechendes Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 155—160°. Destillirt mit Wasserdämpfen unzersetzt. Löslich in Natronlauge.

**Dibromdinitromethan**  $\text{CBr}_2\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CBr}_2(\text{NO}_2)_2$ . B. Beim Erwärmen von s-Tribromanilin mit konzentrierter Salpetersäure (LOSANITSCH, B. 15, 472). Beim Erhitzen von Aethylbromid (VILLIERS, Bl. 37, 452), Bromphenol oder Dibrom-p-Toluidin (LOSANITSCH, B. 16, 51, 2731) mit rauchender Salpetersäure. — Schwach grünlichgelbes Oel. Erstarrt einige Grade über 0° krystallinisch. Riecht erstickend und die Augen zu Thränen reizend. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Entwickelt oberhalb 50° Brom. Unlöslich in Wasser, mischbar in Weingeist. Löst sich in Alkalien unter Bildung von gelben, explosiven Salzen  $\text{Me.CBr}(\text{NO}_2)_2$ . Wird von  $\text{Zn} + \text{HCl}$  nicht reducirt. Mit Natriumamalgam entsteht nur das Salz  $\text{CBr}(\text{NO}_2)_2\text{.Na}$  (L.). Liefert mit alkoholischem Schwefelammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$ .

**Tribromnitromethan (Brompikrin)**  $\text{CBr}_3(\text{NO}_2)$ . B. Aus Pikrinsäure und Bromkalk (STENHOUSE, A. 91, 307; GROVES, BOLAS, A. 155, 253). Aus Nitromethan mit Brom und Kalilauge (MEYER, TSCHERNIAK, A. 180, 122). Bei der Einwirkung von Brom auf Nitrilsäure  $(\text{OH})_2\text{C}_6(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$  (LEVY, JEDLIČKA, A. 249, 85). — D. 4 Thle.  $\text{CaO}$  werden mit 50 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  übergossen, nach dem Erkalten, 6 Thle. Br allmählich zugesetzt und hierauf noch 1 Thl. Pikrinsäure. Das Gemenge wird rasch destillirt (G., B.).

Prismatische Krystalle von heftigem Geruche, die bei 10,25° schmelzen. Siedep.: 127° bei 118 mm (L., J.). Spec. Gew. = 2,811 bei 12,5° (G., B.). Giebt mit Brom:  $\text{CBr}_4$ .

**Chlorbromdinitromethan**  $\text{CClBrN}_2\text{O}_4 = \text{CClBr}(\text{NO}_2)_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung des Kaliumsalzes von Bromdinitromethan (LOSANITSCH,

B. 17, 848). — Gelbliches, erstickend riechendes, schweres Oel. Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol. Liefert mit Kalilauge Chlordinitromethan.

**Chlordibromnitromethan**  $\text{CClBr}_2(\text{NO}_2)$ . B. Durch Lösen von  $\text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{Cl}$  in Kali und Versetzen mit Brom (TSCHERNIAK, B. 8, 610). — Nur im Wasserdampfe zu verflüchtigendes Oel; spec. Gew. = 2,421 bei 15°; in Kali unlöslich.

**Joddinitromethan**  $\text{CHJ}(\text{NO}_2)_2$ . Das Salz  $\text{K.CJ}(\text{NO}_2)_2$  entsteht aus Dinitromethan mit Jod und Kali (VILLIERS, Bl. 43, 323). Das Salz bildet gelbe, orangeglanzende Tafeln. Es schwärzt sich rasch.

**Chlordicyannitromethan**  $\text{C}_3\text{ClN}_3\text{O}_2 = \text{C}(\text{CN})_2\text{Cl}(\text{NO}_2)$ . B. Beim Erwärmen von Chlorpikrin mit  $\text{K}(\text{CN})$  und Alkohol (BASSETT, Z. 1866, 590). — Wurde nicht rein erhalten. Beim Versetzen mit Silberlösung fällt die Verbindung  $3\text{C}_3\text{ClN}_3\text{O}_2 \cdot 4\text{AgNO}_3$  als orangefarbenes Pulver nieder. —  $\text{C}_3\text{ClN}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{PbO}$ .

## 2. Derivate des Aethans $\text{C}_2\text{H}_6$ .

**Nitroäthan**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ . [GEUTHER ertheilte dem Nitroäthan die Formel  $\text{CH}_3\text{CO.NH}_2\text{O}$  (GÖTTING, A. 243, 105).] B. Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Silbernitrit entstehen Aethylnitrit und Nitroäthan in etwa gleicher Menge (V. MEYER, A. 171, 1; 175, 88). Bei der Destillation eines äquivalenten Gemenges von äthylschwefelsaurem Kalium mit Natriumnitrit entsteht wenig Nitroäthan, neben Aethylnitrit und Aldehyd (LAUTERBACH, B. 11, 1225).

D. In, durch Kochsalz und Eis gekühltes, Aethyljodid trägt man langsam die theoretische Menge (im Dunkeln bei 30–40° getrocknetes) Silbernitrit ein, indem man nach jedem Zusatz das Gefäß verschließt und umschüttelt. Bei jeder Erwärmung des Gemisches wird das Gefäß sofort wieder ins Kältegemisch gebracht. Das Schütteln wird lange fortgesetzt; dann lässt man das Gefäß einen Tag lang in kaltem Wasser stehen und destillirt hierauf erst aus dem Wasserbade und dann in Oelbade, im Kohlensäurestrom (GÖTTING, A. 243, 115). Man fraktionirt das Destillat und behandelt das unter 100° Siedende mit etwas  $\text{AgNO}_3$  und destillirt.

Brennbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 113–114° bei 737,1 mm; spec. Gew. = 1,0583 bei 13° (M.). Siedep.: 114–114,8° bei 760,7 mm; spec. Gew. = 0,9329 bei 114,5°/4° (R. SCHIFF, B. 19, 567); = 1,0685 bei 4°; = 1,0561 bei 15°; = 1,0461 bei 25° (PERKIN, Soc. 55, 687). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 652. Verhält sich wie eine schwache Säure; giebt mit alkoholischem Natron (aber nicht mit Kali) einen Niederschlag von  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{Na}$ , aus dem, durch doppelte Umsetzung, andere Salze dargestellt werden können, z. B. mit Sublimatlösung das schön krystallisirende  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{HgCl}$ . Das Natriumsalz ist in Wasser äußerst löslich, aber sehr schwer in Alkohol (charakteristische Reaktion). Es kann mit viel Wasser ohne Zersetzung gekocht werden. Für sich auf 100° erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ... Beim starken Erhitzen explodirt es. Von Eisenchlorid wird das Natriumsalz blutroth gefärbt. Methyljodid erzeugt aus dem Natriumsalz eine Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ , Aethyljodid liefert  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$  (s. u.). Beim Erhitzen von Nitroäthan mit einer concentrirten wässrigen Lösung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder auch mit Alkalien entstehen Nitrite, Acetonitril und Trimethylisoxazol.

Nitroäthan wird von Natriumamalgam in Isoäthylnitrolsäure übergeführt. Durch Eisen und Essigsäure geht das Nitroäthan in Aethylamin über. Mit concentrirter  $\text{HCl}$  auf 140° erhitzt, zerfällt es glatt in Essigsäure und Hydroxylamin (MEYER, LOCHER, A. 180, 163). Rauchende Schwefelsäure wirkt bei gelindem Erwärmen lebhaft ein und bildet Aethandisulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ . Phosphorige Säure erzeugt bei 100° Essigsäure und Ammoniak (GEUTHER, B. 7, 1620). Acetylchlorid wirkt lebhaft auf Natriumnitroäthan ein und erzeugt salzsaures Hydroxylamin und eine ölige Säure, die durch  $\text{FeCl}_3$  kirschroth gefärbt wird, vielleicht Diacethydroxamsäure  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{HO}$  (KISEL, Z. 14, 43). Mit Benzoylchlorid entstehen  $\text{NaCl}$ , Dibenzhydroxamsäure und Diacethydroxamsäure (?). Diese Säure liefert ein krystallinisches Kaliumsalz, das sich leicht in Wasser, aber schwer in kaltem Alkohol löst. Ihr Silbersalz ist ein käsiger Niederschlag (KISEL). Aus Nitroäthan, Benzaldehyd und  $\text{ZnCl}_2$  entsteht die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:C}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ .

Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{NO}_2) + \text{NH}_3$ . Tafeln, erhalten durch Einleiten bei –20° von trockenem Ammoniakgas in eine ätherische Nitroäthanlösung (DUNSTAN, DYMOND, Soc. 59, 412).

**Alkylderivate.** Alkyljodide wirken auf Natriumnitroäthan, in der Wärme, ein, unter Bildung von Derivaten, die sich aber von zwei Mol. Nitroäthan ableiten (GÖTTING, A. 243, 121).  $9\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + 6\text{C}_2\text{H}_5\text{J} = 6\text{C}_5\text{H}_7\text{NO} + 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 6\text{NaJ} +$



$3\text{NH}_3\cdot\text{OH} + 9\text{H}_2\text{O}$ . Man löst je 2 g Natrium in 20 g absol. Alkohol, giebt 10 g Nitroäthan und 14 g Alkyljodid (2 Mol. auf 3 Mol. Nitroäthan) hinzu und erhitzt das Gemisch, in zugeschmolzenen Röhren, im Wasserbade, bis der zähflüssige Brei verschwunden ist. Dann schüttelt man den Röhreninhalt, in Cylindern, mit dem doppelten Vol. Wasser, hebt das gebildete rothbraune Oel ab und schüttelt die wässrige Lösung mehrmals mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit dem Oele vereinigt, einmal mit salzsäurehaltigem Wasser und dann mit concentrirter  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  entwässert und im Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wird fraktionnirt und die zu hoch siedenden Antheile, vor der weiteren Rektifikation, mit verd.  $\text{HCl}$  gewaschen.

**Methylderivat**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}$ . Rothgelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei  $150-160^\circ$  (G., A. 243, 124).

**Aethylderivat**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$  (G., A. 243, 117). Gelbliches Oel. Siedep.:  $166-170^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0102 bei  $15^\circ$ . Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Reagirt neutral.

**Propylderivat**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$ . Gelbliches Oel. Siedep.:  $175-178^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9750 bei  $15^\circ$  (G., A. 243, 126). Viel beständiger als das Methyl- oder Aethylderivat.

**Isobutylderivat**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ . Rothgelbes Oel. Siedep.:  $182-185^\circ$  (G., A. 243, 128). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Nach SOKOLOV (Z. 20, 579) liefert Natriumnitroäthan mit Alkyljodiden nur Trimethylisoxazol  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$ . Die Alkyljodide sind also ohne Einfluss, sie verringern nur die Ausbeute an Trimethylisoxazol. Dieser Körper entsteht lediglich infolge der Einwirkung von Alkoholen auf Natriumnitroäthan.

**Aethylnitrolsäure**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{NO})$ . B. Aus Dibromnitroäthan und Hydroxylamin, bei gewöhnlicher Temperatur; aus Natriumnitroäthan und salpetriger Säure (V. MEYER, A. 175, 98). Aethylnitrolsäure entsteht nicht durch Behandeln von Nitroäthan mit salpetriger Säure, auch nicht, wenn mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetztes Nitroäthan zu  $\text{KNO}_3$  gegossen wird.

D. Zu 6 ccm Nitroäthan, das in einem Glas cylinder befindlich ist, fügt man einige klare Eisstücke und dann 15 ccm Kalilösung (enthaltend 6,7 g  $\text{KOH}$ ) und schüttelt bis zu völliger Lösung. Dann füllt man die Lösung in ein Becherglas von 150 ccm Inhalt ein und gießt 15 ccm Natriumnitritlösung (mit 8 g  $\text{NaNO}_2$ ) hinzu. Durch eingelegte Eisstücke hält man die Lösung auf  $0^\circ$ , fügt verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, bis die Lösung hellgelb oder farblos wird und salpetrige Säure entwickelt. Dann macht man die Lösung durch  $\text{KHO}$  alkalisch, fügt wieder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, übersättigt abermals mit Kali und wiederholt dies abwechselnd dreimal. Endlich wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  schwach angesäuert und dreimal mit  $\frac{1}{6}$  des Volumens Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung verdunstet man an der Luft (V. MEYER, CONSTAM, A. 214, 329).

Lichtgelbe, glänzende, zolllange, orthorhombische Krystalle (aus Wasser oder aus Aether). Schmeckt stark süß, reagirt sauer; schmilzt bei  $81-82^\circ$  unter voller Zersetzung. Zerfällt beim Erhitzen, auch schon bei längerem Aufbewahren, in Essigsäure, Untersalpetersäure und Stickstoff:  $2\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{NO}) = 2\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{NO}_2 + \text{N}_2$ . —  $\text{PCl}_5$  ist in der Kälte ohne Wirkung. Zinn und Salzsäure bilden Hydroxylamin und Essigsäure (MEYER, LOCHER, A. 180, 170). Natriumamalgam liefert erst Aethylazaurolsäure und dann Essigsäure, Ammoniak und Salpetersäure. Aethylnitrolsäure, mit überschüssiger concentrirter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergossen, zerfällt in Stickoxydul und Essigsäure. Aethylnitrolsäure zersetzt sich nur wenig beim Kochen mit Wasser. Liefert mit Brom und Kali Dibromnitroäthan. Mit Alkalien färbt sie sich roth. Ihre Salze sind meist unbeständig.

**Isoäthylnitrolsäure**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ . B. Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Nitroäthan, bei  $0^\circ$ , mit Natriumamalgam (KISEL, Z. 15, 91). Man lässt 25 Stunden bei  $0^\circ$  stehen, übersättigt dann bei  $-10^\circ$  mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand abgepresst und aus  $\text{CHCl}_3$  umkrystallisirt. — Prismen oder Nadeln (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.:  $75^\circ$ . Riecht fruchtartig. Reagirt sauer und liefert mit Alkalien feste Salze. Löst sich in Alkalien ohne Rothfärbung.

**Aethylazaurolsäure (Nitrosoazoäthan)**  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NO})\cdot\text{N}_2\cdot\text{CH}(\text{NO})\cdot\text{CH}_3$  (?). B. Beim Behandeln von Aethylnitrolsäure (V. MEYER, CONSTAM, A. 214, 330) oder von Dinitroäthan (TER MEER, A. 181, 14) mit Natriumamalgam. — D. Die Lösung von je 2 g Aethylnitrolsäure in 10 ccm Wasser wird in ein Kältegemisch aus Kochsalz und Eis gebracht und allmählich mit 45 g fünfprocentigem Natriumamalgam versetzt. Dann wird die vom Quecksilber abgeessene Lösung, unter starker Kühlung, mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert. Die gefällte Aethylazaurolsäure wird abgesaugt, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Gelbe, fein verfilzte Nadeln; krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, orangerothen Prismen. Schmilzt unter Verpuffung



bei 142°. Sehr wenig löslich in Wasser und Aether, ziemlich leicht in heissem Alkohol, fast unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  und Ligroin. Löst sich in Alkalien mit intensiv orangerother Farbe; die gelbrothe Lösung in  $\text{NH}_3$  hinterlässt, beim Verdunsten an der Luft, Krystalle der freien Säure. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Zn- und Pb-Salzen intensiv gelbe Niederschläge. Beim Erhitzen für sich zerfällt Aethylazaurölsäure in Stickstoff  $\text{N}_2\text{O}$ , und Aethylleukazon. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Hydroxylamin, Aethylleukazon, unter Entwicklung von Stickstoff und  $\text{N}_2\text{O}$ . Aethylleukazon entsteht auch bei der Einwirkung von concentrirtem  $\text{NH}_3$  auf Aethylazaurölsäure, während Kali oder Natron fast gar keine Einwirkung zeigen. Natriumamalgam erzeugt  $\text{NH}_3$  und Aethylleukazon.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}_4 = \text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Mit Chromsäuregemisch erhält man  $\text{CO}_2$  und Essigsäure.

**Aethylleukazon**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ . *B.* Beim Erhitzen von Aethylazaurölsäure für sich oder beim Kochen mit Essigsäure oder verdünnter  $\text{HCl}$ ; beim Behandeln von Aethylazaurölsäure mit concentrirtem  $\text{NH}_3$  oder mit Natriumamalgam (V. MEYER, CONSTAM, A. 214, 341). — Atlasglänzende Spielfe. Schmelzp.: 158–158,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure. Reagirt sauer. Verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen. —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2$  (bei 100°). Pulver. —  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O} \cdot \text{AgNO}_3$ . Krystallinisch. Schwer löslich in heissem Wasser. Sehr beständig. —  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Glänzende durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 161,5°. Löslich in Alkohol von 90%.

**Dinitroäthan**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ . 1. **1, 1- oder  $\alpha$ -Dinitroäthan**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ . *B.* Bromnitro- oder Dibromnitroäthan, mit Kaliumnitrit und alkoholischem Kali vermischt, giebt einen Niederschlag von Dinitroäthankalium (TER MEER, A. 181, 1).  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}(\text{NO}_2) + \text{KNO}_2 + \text{KHO} = \text{C}_2\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{K} + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ . Beim Behandeln von Propion  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$  mit concentrirter Salpetersäure (CHANCEL, Bl. 31, 504). Beim Behandeln von Methylacetessigsäureäthylester  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (CHANCEL, J. 1883, 1079). — In Wasser etwas lösliche Flüssigkeit. Siedep.: 185–186° (kor.); spec. Gew. = 1,3503 bei 23,5°. Giebt mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin, Ammoniak, Essigsäure und wenig Aldehyd. — Dinitroäthan ist eine starke Säure. Das Kaliumsalz  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{K}$  bildet gelbe, monokline Krystalle, die in Alkohol ziemlich schwer löslich sind. 1 Thl. löst sich bei 0° in 29,12 Thln. Wasser; bei 20° in 14,51 Thln. und bei 40° in 9,56 Thln. Wasser (CHANCEL). Explodirt heftig durch den Schlag. Beim Behandeln mit Natriumamalgam liefert das K-Salz Aethylazaurölsäure. —  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{Ag}$ . Kleine, gelbe Blättchen; schwer löslich in Wasser.

2. **1, 2- oder  $s$ -Dinitroäthan (Aethylnitrit)**  $\text{CH}_3(\text{NO}_2)\text{CH}_2(\text{NO}_2)$ . *B.* Man leitet Aethylen in wasserfreien Aether, in welchen gleichzeitig flüssige Untersalpetersäure eintropft (SEMENOW, J. 1864, 480). — Vierseitige Prismen oder Tafeln. Schmelzp.: 37,5°. Sublimirt in höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether.

Ist ein Nitrit?

**Chlordinitroäthan**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClN}_2\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl}(\text{NO}_2)_2$  (?). *B.* Beim Erhitzen von Aethylendichlorid mit Salpetersäure auf 100° im Rohr (LAUTERBACH, B. 12, 677). — Flüssig.

**Trichlortrinitroäthan**  $\text{C}_2\text{Cl}_3(\text{NO}_2)_3$  (?). Siehe Trichlornitroäthylen  $\text{C}_2\text{Cl}_3(\text{NO}_2)$ .

**Tetrachlordinitroäthan**  $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_2\text{Cl}_4(\text{NO}_2)_2$ . *B.* Aus  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und flüssiger Untersalpetersäure (aus  $\text{As}_2\text{O}_3$  und  $\text{HNO}_3$  bereitet) bei 110–120° (KOLBE, B. 2, 326). — Krystallisirt aus Alkohol in federähnlichen Krystallen. Zersetzt sich bei 140°. Mit Wasserdämpfen unzersetz flüchtig. Riecht wie Chlorpikrin. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether. Mit mäßig concentrirtem, alkoholischem Kali entsteht ein krystallisirtes Salz  $\text{C}_2\text{Cl}_3(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{OK}$  (HOCH, KOLBE, J. pr. [2] 4, 60).

**1, 1-Bromnitroäthan**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrNO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)\text{Br}$ . *D.* Nitroäthan wird mit der äquivalenten Menge Kalilauge versetzt und allmählich in zwei Atome Brom gegossen (TSCHERNIAK, A. 180, 126). Freies Nitroäthan reagirt nicht mit Brom. — In Wasser unlösliche, bei 146–147° unzersetzt siedende Flüssigkeit. Riecht wie Chlorpikrin. Schwache Säure; ihre Salze zersetzen sich schon in der Kälte, unter Bildung von Brommetall.

**1, 1, 1-Bromdinitroäthan**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{BrN}_2\text{O}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CBr}(\text{NO}_2)_2$ . *B.* Aus Dinitroäthankalium und Brom (TER MEER, A. 181, 15). — Nur mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel; liefert mit alkoholischem Kali  $\text{C}_2\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{K}$ .

**1, 1, 1-Dibromnitroäthan**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)\text{Br}_2$ . *B.* Nitroäthan wird mit vier Atomen Brom vermischt und allmählich Kalilauge hinzugefügt, bis zur Entfärbung.

Die alkalische Lösung, mit Brom versetzt, giebt noch etwas Dibromnitroäthan (V. MEYER, B. 7, 1313). Aethylnitrosäure wird mit Kali und Brom behandelt:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{NO}) + 4\text{Br} = \text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)\text{Br}_2 + \text{HBr} + \text{NOBr}$ . Gießt man Brom (2 At.) in Kaliumnitroäthan, so entsteht nicht reines Bromnitroäthan, sondern man erhält einen Niederschlag von Nitro-, Bromnitro- und Dibromnitroäthan, weil das zunächst gebildete Bromnitroäthan — als stärkere Säure — das Nitroäthan aus der Kaliumverbindung abscheidet. Es entsteht daher Bromnitroäthankalium  $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{K} + \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}(\text{NO}_2) = \text{C}_2\text{H}_5(\text{NO}_2) + \text{C}_2\text{H}_3\text{KBr}(\text{NO}_2)]$ , und Dieses reagirt sofort mit Brom:  $\text{C}_2\text{H}_3\text{KBr}(\text{NO}_2) + \text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{Br}_2 + \text{KBr}$  (MEYER, TSCHERNIAK, A. 180, 114).

In Wasser unlösliche, bei 165° siedende Flüssigkeit. Indifferent. Löst sich nicht in Kali (Unterschied von Monobromnitroäthan).

Trichlornitroäthylenbromid  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}_2\text{NO}_2 = \text{CCl}_2\text{Br.CClBr}(\text{NO}_2)$ . B. Beim Erhitzen von Trichlornitroäthylen mit Brom auf 140–150° (HOCH, J. pr. [2] 6, 95). — Krystalle. Zersetzt sich bei 120° unter Abgabe mit Brom.

### 3. Derivate des Propan $\text{C}_3\text{H}_8$ .

Nitropropan  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ . 1. **1-** oder  $\alpha$ -Nitropropan  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ . B. Aus Propyljodid und Silbernitrit (V. MEYER, A. 171, 36). — Mit Wasser nicht mischbares Oel. Siedep.: 130,5–131,5° (kor.); spec. Gew. = 1,0221 bei 4°; = 1,0108 bei 15°; = 1,0023 bei 25° (PERKIN, Soc. 55, 688). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 653. Beim Erhitzen mit schwachen, alkoholischen Kali auf 140° entsteht ein flüssiger Körper  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$ , der nicht unzersetzt bei 217–220° siedet; spec. Gew. = 0,961 bei 0° (SOKOLOV, Ж. 20, 498). —  $\text{Na.C}_3\text{H}_6\text{NO}_2$ . Weisses Pulver.

Propylnitrosäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{NO})$ . B. Aus  $\alpha$ -Nitropropankalium, Kaliumnitrit und Schwefelsäure (MEYER, A. 175, 114). Aus salzsaurem Hydroxylamin und Dibromnitropropan (MEYER, LECCO, B. 9, 395). — Prismen, in Wasser und Aether sehr löslich. Schmelzp.: 60°. Bildet mit Alkalien eine rothe Lösung. Propylnitrosäure schmeckt süß, beissend. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt sie in Propionsäure und Stickoxydul. Starke Säure, doch sind die Salze sehr unbeständig.

Propylazaurolsäure  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O})_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NO})\text{N}_2\text{CH}(\text{NO})\text{CH}_2\text{CH}_3$ . B. Beim Behandeln einer wässrigen Propylnitrosäurelösung mit Natriumamalgam (V. MEYER, CONSTAM, A. 214, 333). — Rothe, durchsichtige, mikroskopische Krystalle. Schmilzt bei 127,5° zu einer farblosen Flüssigkeit. In Alkohol und Aether bedeutend leichter löslich als Aethylazaurolsäure.

2. **2-** oder  $\beta$ -Nitropropan  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NO}_2)\text{CH}_3$ . B. Aus Isopropyljodid und Silbernitrit (V. MEYER, A. 171, 39). — Siedep.: 115–118° (M.) Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 654. Erstarrt mit alkoholischem Aetznatron. Wird beim Erhitzen mit concentrirtem HCl auf 100° total zerstört.

3. **Isonitropropan**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ . B. Entsteht, neben  $\beta$ -Nitropropan, bei der Einwirkung von Isopropyljodid auf Silbernitrit (KISEL, Ж. 16, 135). Man lässt eine ätherische Lösung von Bromnitroäthan einige Stunden mit Zinkmethyl stehen und presst das Produkt in Wasser (BEVAD, Ж. 21, 48). — Flüssig. Siedep.: 43–44°. Wird von HCl heftig angegriffen. Uebergießt man es, im Kältegemisch, mit einer Lösung von Salzsäuregas in Aether, so tritt leicht heftige Reaktion ein, die man durch 24stündiges Stehen in Eis hemmt. Es scheidet sich  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus, und im Aether gelöst bleibt das Salz  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{HCl} = (\text{CHO})_2\text{C:NH.HCl}$  (?) (KISEL, Ж. 16, 138). Dieses Salz ist sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, wenig in heissem Ligroin, fast gar nicht in kaltem. Es krystallisirt in Tafeln. Schmelzp.: 96°. Mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  scheidet das Salz sofort  $\text{AgCl}$  aus und liefert Oxalsäure. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht  $\text{NH}_3$ , und es entstehen KCN und Oxalsäure.

Pseudopropylnitrol  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{C}(\text{NO}_2)(\text{NO})\text{CH}_3$ . B. 2-Nitropropan wird mit  $\text{KNO}_3$  versetzt und verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zugesetzt, wobei die Flüssigkeit sich tiefblau färbt (MEYER, A. 175, 120). Beim Eintragen von (3 Mol.)  $\text{NO}_2$  in die Lösung von 1 Thl. Acetoxim  $(\text{CH}_3)_2\text{C:N.OH}$  in 20 Thln. Aether (SCHOLL, B. 21, 508). Man lässt kalt stehen, solange noch Gas entweicht, wäscht dann mit Natron, trocknet über  $\text{CaCl}_2$  und verdunstet an der Luft. — Monokline, in Wasser und Alkalien unlösliche Krystalle. Schmilzt bei 76° (M.), 67° (BEVAD, B. 24, 976) zur blauen Flüssigkeit. Auch die Lösung in Alkohol oder Chloroform ist blau. Aether löst nur Spuren. Zersetzt sich schon bei der Schmelztemperatur; verflüchtigt sich mit Alkoholdämpfen. Natriumamalgam wirkt nicht auf, in Wasser vertheilt, wohl aber auf in Alkohol gelöstes Pseudopropylnitrol ein, unter Abscheidung von  $\text{NaNO}_2$ .



Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von 2-Nitropropan mit Natriumamalgam, bei 0°, entsteht ein Körper  $C_3H_5N_3O_3$ , der sich ganz wie Pseudopropylnitrol verhält, aber bei 68° schmilzt (KISEL, *Ж.* 15, 93).

**Dinitropropan**  $C_3H_6N_2O_4$ . 1. **1, 1-** oder  **$\alpha$ -Dinitropropan**  $CH_3CH_2CH(NO_2)_2$ . *B.* Aus Bromnitropropan, alkoholischem Kali und  $KNO_3$  (TER MEER, A. 181, 19). Bei der Oxydation von Butyron  $(C_3H_7)_2CO$  (CHANCEL, *Bl.* 31, 503; vgl. A. 52, 296; 64, 331; KURTZ, A. 161, 208) oder von Methylpropylketon (CHANCEL, *J.* 1884, 1048) durch  $HNO_3$ . Beim Behandeln von Äthylacetessigsäure-Äthylester  $CH_3COCH(C_2H_5)CO_2C_2H_5$  mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (CHANCEL, *J.* 1883, 1079). — Bei 189° (kor.) siedendes Oel; spec. Gew. = 1,258 bei 22,5°. Starke, einbasische Säure. Zerfällt, beim Erwärmen mit sehr verdünnter Schwefelsäure, in Propionsäure und NO. Mit Reduktionsmitteln entstehen Propionsäure und Hydroxylamin. — Das Ammoniumsalz entwickelt beim Erhitzen reinen Stickstoff (Ch.). —  $K_2C_3H_5N_2O_4$ . Seideglänzende Krystalle, schwer löslich in Alkohol (K.). 1 Thl. löst sich bei 0° in 33,4 Thln. Wasser, bei 20° in 17,98 Thln. und bei 40° in 9,9 Thln. Wasser (CHANCEL).

2. **2, 2-** oder  **$\beta$ -Dinitropropan**  $CH_3C(NO_2)_2CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Pseudopropylnitrol auf 100°; durch Oxydation von Pseudopropylnitrol mit Chromsäure in essig-saurer Lösung (MEYER, LOCHER, A. 180, 147). Bei zehntägigem Kochen von Isobuttersäure oder auch von Isovaleriansäure (aus Valerianawurzel bereitet) mit  $HNO_3$  (BREDT, *B.* 15, 2322). — Campherartige Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren, bei 53° schmelzen und bei 185,5° (kor.) unzersetzt siedeln. In Wasser sehr wenig löslich. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Aceton und Hydroxylamin.

**Dichlordinitropropan**  $C_3H_4Cl_2N_2O_4 = C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$  (?). *B.* Aus Allylendichlorid (durch Zerlegung von Butyrychloral entstanden, S. 160) und rauchender Salpetersäure (PINNER, A. 179, 49). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure:  $C_3H_4Cl_2$  (Siedep.: 177–180°, =  $CH_3CHClCHCl_2$  ?),  $C_3H_4Cl_3NH_2$  und **Trichlornitropropan**  $C_3H_4Cl_3(NO_2)$  (Siedep.: 190–195°).

**Bromnitropropan**  $C_3H_6BrNO_2$ . 1. **1, 1-** oder  **$\alpha$ -Bromnitropropan**  $CH_3CH_2CH(NO_2)Br$  entsteht, neben Dibromnitropropan, aus 1-Nitropropan mit Aetzkali und Brom (V. MEYER, TSCHERNIAK, A. 180, 116). — Bei 160–165° siedendes, in Kali lösliches Oel.

2. **2, 2-** oder  **$\beta$ -Bromnitropropan**  $CH_3C(NO_2)BrCH_3$ . *B.* Aus 2-Nitropropan, Aetzkali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, A. 180, 112). — In Alkalien unlösliches Oel, von stechendem Geruch. Siedep.: 148–150°.

**1, 1, 1-Dibromnitropropan**  $C_3H_5Br_3NO_2 = CH_3CH_2C(NO_2)Br_3$ . *B.* Aus 1, 1-Bromnitropropan, Kali und Brom (MEYER, TSCHERNIAK, A. 180, 118). — In Kali unlösliches, bei 184–186° siedendes Oel. Liefert mit Hydroxylamin Propylnitrolsäure und HBr.

#### 4. Derivate der Butane $C_4H_{10}$ .

**Nitrobutan**  $C_4H_9NO_2$ . 1. **1-** oder  **$\alpha$ -Nitrobutan**  $CH_3CH_2CH_2CH_2(NO_2)$ . *B.* Aus Normalbutyljodid und Silbernitrit (ZÜBLIN, *B.* 10, 2083). — Siedep.: 151–152° (kor.). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 656.

2. **2-** oder  **$\beta$ -Nitrobutan**  $CH_3CH_2CH(NO_2)CH_3$ . *B.* Aus sekundärem Butyljodid und Silbernitrit (V. MEYER, LOCHER, A. 180, 134). Man lässt eine ätherische Lösung von Zinkäthyl einige Stunden mit Bromnitroäthan (BEWAD, *Ж.* 20, 133) oder mit Dibromnitroäthan (*B.*, *Ж.* 21, 49) stehen und gießt das Produkt in Wasser. — Siedet bei etwa 140°.

3. **1-Nitromethylpropan,  $\alpha$ -Nitroisobutan**  $(CH_3)_2CHCH_2NO_2$ . *B.* Aus Isobutyljodid und Silbernitrit (DEMOLE, A. 175, 142). — Siedet bei 137–140° (D.). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 657. Giebt mit alkoholischem Aetznatron keinen Niederschlag.

4. **2-Nitromethylpropan, tertiäres Nitrobutan**  $(CH_3)_3CNO_2$ . *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Trimethylcarbinolnitrit, bei der Einwirkung von tertiärem Butyljodid auf Silbernitrit (TSCHERNIAK, A. 180, 155). Man fügt zu der Lösung von (1 Mol.)  $Zn(CH_3)_2$  in (2 Thln.) absol. Aether allmählich eine 60procentige Lösung von (1 Mol.) Bromnitropropan  $CBr(NO_2)(CH_3)_2$  in absol. Aether hinzu und lässt das Gemisch mehrere Wochen stehen (BEWAD, *B.* 24, 974). Man gießt in Eiswasser, übersättigt mit  $H_2SO_4$  und fraktionnirt die abgehobene ätherische Schicht. — Krystallmasse. Schmelzp.: 24°. Siedep.: 126–126,5° bei 748 mm. Mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Liefert mit  $Sn + HCl$  tertiäres Butylamin. Unlöslich in Kali. Giebt mit salpetriger Säure kein Nitrol.



**Verbindungen  $C_4H_8N_2O_3$ .** 1. **Pseudobutylnitrol**  $CH_3.C(NO_2)(NO).C_2H_5$ . *B.* Aus 2-Nitrobutan, Kali, Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure (MEYER, LOCHER, A. 180, 136). Beim Stehenlassen einer ätherischen Lösung von Methyläthylketoxim  $CH_3.C(C_2H_5):N.OH$  mit  $NO_2$  (SCHOLL, *B.* 21, 508). — Weißes Pulver; krystallisiert aus  $CHCl_3$  in Prismen. Schmilzt bei  $58^\circ$  zur blauen Flüssigkeit. In Wasser und Alkalien unlöslich.

2. **Normalbutylnitrolsäure**  $C_4H_7.CH(NO_2)(NO)$ . Oel (ZÜBLIN, *B.* 10, 2084).

3. **Isobutylnitrolsäure**  $(CH_3)_2CH.CH(NO_2)(NO)$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Nitroisobutan, Kalilauge, Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure (DEMOLE, A. 175, 146). — Syrup. Färbt sich mit Alkalien orangeroth.

**Dinitrobutan  $C_4H_8N_2O_4$ .** 1. **1,1- oder  $\alpha$ -Dinitrobutan**  $C_4H_7.CH(NO_2)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Bromnitrobutan, wässriger Kalilauge,  $KNO_3$  und verdünnter  $H_2SO_4$  (ZÜBLIN, *B.* 10, 2085). Beim Behandeln von Propylacetessigsäure-Aethylester  $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$  mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) (CHANCEL, *J.* 1883, 1079). — Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung gegen  $197^\circ$ ; spec. Gew. = 1,205 bei  $15^\circ/4^\circ$  (CHANCEL). Die Salze sind nicht explosiv.

$K.C_4H_7(NO_2)_2$ . Goldgelbe Blättchen oder Tafeln. 1 Thl. löst sich bei  $0^\circ$  in 40,3 Thln. Wasser; bei  $20^\circ$  in 21,71 Thln. und bei  $40^\circ$  in 12,2 Thln. Wasser (CHANCEL). — Ag.  $C_4H_7(NO_2)_2$ . Tiefgelbe Blätter (aus heissem Wasser) mit blauvioletttem Dichroismus.

Dasselbe Dinitrobutan (?) entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den unterhalb  $175^\circ$  destillirenden Antheil des rohen Caprons  $(C_5H_{11})_2CO$  (aus Gährungsacpronsäure) (CHANCEL, *J.* 1882, 454).

2. **2,2- oder  $\beta$ -Dinitrobutan**  $CH_3.CH_2.C(NO_2)_2.CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Pseudobutylnitrol für sich, oder beim Oxydiren desselben mit Chromsäure (V. MEYER, *B.* 9, 701). Bei anhaltendem Kochen von Isovaleriansäure (aus Fuselöl bereitet) mit  $HNO_3$  (BREDT, *B.* 15, 2324). — Indifferentes Oel. Siedep.:  $199^\circ$  (kor.). Giebt mit Sn und HCl: Hydroxylamin und das Keton  $CH_3.CO.C_2H_5$ .

3. **1,1-Dinitromethylpropan, Dinitroisobutan**  $(CH_3)_2CH.CH(NO_2)_2$ . *B.* Aus Bromnitroisobutan, Kalilauge,  $KNO_3$  und verdünnter  $H_2SO_4$  (ZÜBLIN, *B.* 10, 2087). — Nicht flüchtiges Oel. — Die Salze  $K.C_4H_7(NO_2)_2$  und  $Ag.C_4H_7(NO_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$  sind nicht explosiv.

4. **Isobutylennitrit**  $C_4H_8(NO_2)_2$ . *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Behandeln von Isobutylen mit concentrirter Salpetersäure (HAITINGER, *M.* 2, 287). — Krystalle.

Dasselbe (?) Butylennitrit erhielten BEILSTEIN und KURBATOW (*B.* 14, 1621) bei eintägigem Kochen des Petroleums von Tiflis (Siedep.:  $40-50^\circ$ ) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52). — Glänzende, breite Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $95-96^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether,  $CS_2$ , Ligroin. Nicht destillirbar; verflüchtigt sich langsam mit Wasserdämpfen.

**Verbindungen  $C_4H_8BrNO_2$ .** 1. **Bromnitrobutan**  $C_4H_7.CHBr(NO_2)$ . Siedep.: 180 bis  $181^\circ$  (kor.) (ZÜBLIN, *B.* 10, 2085).

2. **Bromnitroisobutan**  $(CH_3)_2CH.CHBr.NO_2$ . Oel. Siedep.:  $173-175^\circ$  (ZÜBLIN).

**Verbindungen  $C_4H_7BrN_2O_4$ .** 1. **Bromdinitrobutan**  $C_4H_7.CBr(NO_2)_2$ . Nicht flüchtiges Oel (ZÜBLIN, *B.* 10, 2086).

2. **Bromdinitroisobutan**  $(CH_3)_2CH.C(NO_2)_2.Br$ . *B.* Aus Dinitroisobutan, Kalilauge und Brom (ZÜBLIN, *B.* 10, 2088). — Campherähnlich. Schmelzp.:  $38^\circ$ . Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Alkalien äußerst leicht zersetzt unter Bildung von Dinitroisobutan.

**Verbindungen  $C_4H_8Br_2NO_2$ .** 1. **Dibromnitrobutan**  $C_4H_7.CBr_2(NO_2)$ . Siedep.:  $203-204^\circ$  (kor.) (ZÜBLIN, *B.* 10, 2085).

2. **Dibromnitroisobutan**  $(CH_3)_2CH.C(NO_2)Br_2$ . Oel. Siedep.:  $180-185^\circ$  (DEMOLE).

3. **Nitrobutylenbromid**  $C_4H_7(NO_2)Br_2$ . S. Nitrobutylen S. 212.

## 5. Derivate der Pentane $C_5H_{12}$ .

**Nitropentan  $C_5H_{11}NO_2 = (CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.NO_2$ .** *B.* Aus Isoamyljodid und Silbernitrit (V. MEYER, A. 171, 43; 175, 135). — Siedep.:  $150-160^\circ$ .

**Dinitropentan  $C_5H_{10}N_2O_4$ .** 1. **Verbindung  $C_4H_9.CH(NO_2)_2$ .** *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf normales Capron  $CO(C_5H_{11})_2$  (CHANCEL, *J.* 1882, 453). — Flüssig. Schwerer als Wasser. Geht, durch Reduktion, in normale Valeriansäure über. —  $K.C_5H_9N_2O_4$  Blättchen. — Ag.  $C_5H_9N_2O_4$ .

**2. Amylennitrosat (Amylennitrit)**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus Amylen und  $\text{NO}_2$  (GUTHRIE, A. 116, 248; 119, 84). Man trägt allmählich 7,5 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,385) in ein, im Kältegemisch befindliches, Gemenge aus 11 ccm Trimethyläthylen, 15 ccm Isoamylnitrit und 10 ccm Eisessig (WALLACH, A. 245, 243; 248, 162). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus wenig warmem Benzol (in einer flachen Schale) sodann aus Essigäther umkrystallisiert. — Monokline (KRANTZ, A. 248, 163) Krystalle. Würfel (aus Benzol), die bei 96–97° und Nadeln, die bei 89° schmelzen (WALLACH, A. 241, 292). Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entstehen salpetrige Säure und Amylnitrat. Alkoholisches  $\text{K}(\text{CN})$  bildet  $\text{KNO}_3$  und das Nitril der Ketoxindimethylessigsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{CH}_3$ . Natriumäthylat erzeugt drei isomere Oxime  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NOH}$ . Mit Zinn und Salzsäure tritt aller Stickstoff als Ammoniak aus. Mit Acetessigester und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  entsteht ein Körper  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_4$ . Verbindet sich mit Basen, unter Austritt von  $\text{NHO}_3$ ; so entsteht z. B. mit Diäthylamin:  $\text{OH}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_5\text{H}_9\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , mit Anilin:  $\text{OH}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_5\text{H}_9\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  (s. Ketoxime).

**Amylpseudonitrol**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{NO})\cdot\text{NO}_2$ . *B.* Beim Stehenlassen einer ätherischen Lösung von Diäthylketoxim  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{N.OH}$  mit (3 Mol.)  $\text{NO}_2$  (SCHOLL, B. 21, 509). — Große Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 63°. Löst sich mit blauer Farbe in  $\text{CHCl}_3$  und Aether.

## 6. Derivate der Hexane $\text{C}_6\text{H}_{14}$ .

**2-Nitrohexan**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{C}_5\text{H}_9\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Normalhexan mit  $\text{HNO}_3$  (spec. Gew. = 1,075) auf 135° (KONOWALOW, B. 25 [2] 108). — Flüssig. Siedep.: 176°; spec. Gew. = 0,9509 bei 0°. Beim Behandeln mit Zinkstaub und alkoholischer Essigsäure entstehen 2-Amidohexan und Methylbutylketon.

**Dinitrohexan**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Methylhexylketon (CHANCEL, J. 1882, 454). — Flüssig. Geht durch Reduktion in Normalcapronsäure über. —  $\text{K}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$ . Gelbe Blätter (aus heissem Wasser). Wenig löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_4$ . Gleich dem Kaliumsalz.

**1, 2, 5, 6-Tetranitrohexan (Diallyltetranitrit)**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_8 = \text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2(\text{NO}_2)$ . *B.* Beim Eintragen von  $\text{NO}_2$  in eine, durch Kochsalz und Eis gekühlte ätherische Lösung von Diallyl  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  (HENRY, B. 2, 279). — Krystalle.

## 7. Derivat der Heptane $\text{C}_7\text{H}_{16}$ .

**Nitroheptan (?)**  $\text{C}_7\text{H}_{15}(\text{NO}_2)$ . *B.* Beim Kochen von amerikanischem Petroleum (Siedep.: 95–100°) mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) (BEILSTEIN, KURBATOW, B. 13, 2029). Flüssig. Siedep.: 193–197°; spec. Gew. = 0,9369 bei 19°. Löslich in konzentrierter warmer Kalilauge.

## 8. Derivate der Oktane $\text{C}_8\text{H}_{18}$ .

**Nitrooktan**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}_2$ . *B.* Entsteht, neben Oktylnitrit, aus Oktyljodid und Silbernitrit (EICHLER, B. 12, 1883). — Siedep.: 205–212°.

**Oktylnitrolsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_8\text{H}_{16}(\text{NO})(\text{NO}_2)$ . *B.* Aus Nitrooktan, Kali,  $\text{KNO}_2$  und verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (EICHLER, B. 12, 1885). — Oelig. Zerfällt, mit konzentrierter Schwefelsäure, in  $\text{N}_2\text{O}$  und Caprylsäure.

## 2. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ .

### 1. Derivate des Äthylens $\text{C}_2\text{H}_4$ .

**Trichlornitroäthylen**  $\text{C}_2\text{Cl}_3(\text{NO}_2)(?)$ . *B.*  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  wird tropfenweise in ein gekühltes Gemenge von konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und rauchender Salpetersäure gegossen (HOCH, J. pr. [2] 6, 95). — Äußerst heftig, unangenehm riechendes Öl; scheidet bei –25° feine Nadeln aus. Zersetzt sich mit Wasser. Beim Erhitzen mit Brom auf 140–150° entsteht Trichlornitroäthylenbromid. Aus  $\text{C}_2\text{Cl}_3(\text{NO}_2)$  und flüssiger Untersalpetersäure entstehen bei 115° federförmige Krystalle:  $\dot{\text{C}}_2\text{Cl}_3(\text{NO}_2)_2(?)$ .

**Dibromnitroäthylen**  $\text{C}_2\text{HBr}_2\text{NO}_2 = \text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CBr}_2(?)$ . *B.* Beim Einleiten von bromhaltiger Luft in eine wässrige Lösung von saurem styphninsäurem Natrium  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}_2\text{Na}$  (MERZ, ZETTER, B. 12, 2046). Das ausgefällte Produkt wird durch Waschen mit wässrigem Alkohol vom beigemengten Brompikrin befreit. — Große, sechs-

seitige, rhombische Prismen (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmilzt bei  $112^\circ$  und zersetzt sich bei  $120$  bis  $125^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol u. s. w. Verbindet sich nicht mit Brom bei  $100^\circ$ . Wird von Zinn und Salzsäure zu Aethylamin reducirt.

## 2. Derivat des Propylens $\text{C}_3\text{H}_6$ .

Dichlornitropropylen  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NO}_2)$  entsteht sowohl beim Behandeln von Dichlornitropropan, als auch von Trichlornitropropan mit Natronlauge (PINNER, A. 179, 57). — Oel. Siedep.:  $155-162^\circ$ .

## 3. Derivate der Butylene $\text{C}_4\text{H}_8$ .

Nitrobutylen  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$ . B. Beim Eintröpfeln von 1 Thl. Salpetersäure in 1 Thl. Trimethylcarbinol  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{OH}$  (HAITINGER, A. 193, 366). Man schüttelt das Produkt mit 2–3 Vol. Wasser, hebt die untere, ölige Schicht ab, wäscht sie mit Wasser und destillirt im Wasserdampfströme oder im Vakuum. Entsteht auch in kleiner Menge, neben  $\text{CO}_2$ , Aceton und Fettsäuren, beim Behandeln von Isobutylen mit konzentrierter Salpetersäure (HAITINGER, M. 2, 286). — Blassgelbes Oel. Siedet unter schwacher Zersetzung bei  $154$  bis  $158^\circ$ , aber unzersetzt im Vakuum. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Natronlauge, daraus durch Säuren fällbar. Bei der Reduktion entsteht wesentlich Ammoniak. Zerfällt, beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser auf  $100^\circ$ , in Aceton und Nitromethan.  $\text{C}_4\text{H}_7(\text{NO}_2) + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{CH}_3(\text{NO}_2)$ . Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf  $100^\circ$  entstehen  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2(\text{OH})$ ,  $\text{CO}_2$ , Ameisensäure,  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure und ein neutraler flüchtiger Körper.

$\text{Na}\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_2$ . Gelblicher, pulveriger, Niederschlag, äußerst löslich in Wasser.

Nitrobutylenbromid  $\text{C}_4\text{H}_7(\text{NO}_2)\cdot\text{Br}$ . B. Aus  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$  und Brom (HAITINGER, A. 193, 378). — Oel, siedet unter schwacher Zersetzung.

## 4. Derivat der Amylene $\text{C}_5\text{H}_{10}$ .

Nitropenten  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2$ . 1. **2-Nitro-4-Penten**, *Allylnitroäthan*  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ . B. Aus Allyljodid und alkoholischem Kaliumnitroäthan (GAL, J. 1873, 333). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. Giebt mit Zink und Salzsäure ein bei  $85^\circ$  siedendes Amin  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NH}_2$ .

2. **Nitroamylen**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}_3$  (?). B. Beim Eintröpfeln von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) in Dimethyläthylcarbinol (HAITINGER, M. 2, 290). — Siedep.:  $69-73^\circ$  bei  $14$  mm; siedet nicht unzersetzt bei  $166-170^\circ$ . Mischbar mit Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $100^\circ$  erfolgt Zerlegung in Nitroäthan und Aceton (?). Bei längerem Kochen mit Salzsäure entstehen Essigsäure und Hydroxylamin.

## 5. Derivat der Hexylene $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .

Nitrohexylen  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$  (?). Beim Kochen des bei  $95-100^\circ$  siedenden Antheiles des Petroleums von Baku mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,34) (BEILSTEIN, KURBATOW, B. 13, 1820). — Flüssig. Siedep.:  $210-215^\circ$ .

## 6. Derivate der Oktylene $\text{C}_8\text{H}_{16}$ .

Nitrooktylen  $\text{C}_8\text{H}_{15}(\text{NO}_2)$  bildet sich bei der Einwirkung mäfsig starker Salpetersäure auf Caprylen (aus Ricinusöl), neben Dinitrooktylen. Reiner erhält man es durch Destillation von Dinitrooktylen (BOVIS, A. ch. [3] 44, 77). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

Dinitrooktylen  $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{NO}_2)_2$ . B. Man behandelt Oktylen erst mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Salpeterschwefelsäure (BOVIS, A. ch. [3] 44, 77). — Flüssig, zerfällt beim Destilliren unter Bildung von Nitrooktylen. HJ (spec. Gew. = 1,5) bildet Oktylen und  $\text{NH}_3$  (MILLS, J. 1864, 517).

## 7. Derivat der Nonylene.

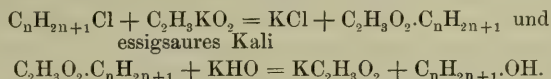
Nitrononaphten  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2$ . B. Beim Erhitzen von Nonaphten  $\text{C}_9\text{H}_{18}$  mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,1) auf  $120^\circ$  (KONOWALOW, B. 21 [2] 107). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $224-227^\circ$ ; Siedep.:  $131-133^\circ$  bei  $40$  mm; spec. Gew. = 1,0062 bei  $0^\circ$ . Beim Behandeln mit Zinkstaub und alkoholischer Essigsäure entstehen die Base  $\text{C}_9\text{H}_{17}\cdot\text{NH}_2$  und das Keton  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ .



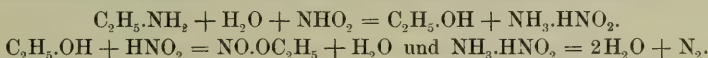
## IV. Alkohole.

## A. Alkohole mit einem Atom Sauerstoff.

Als Alkohole bezeichnet man Hydroxyl(HO)-Derivate der Kohlenwasserstoffe. Es sind größtentheils unzersetzt siedende Flüssigkeiten, deren Löslichkeit in Wasser, mit steigendem Kohlenstoffgehalte, abnimmt. Sie entstehen, indem man die Haloïdderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  mit viel Wasser im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.  $C_nH_{2n+1}Cl + H_2O = C_nH_{2n+1}.OH + HCl$ . Bei wenig Wasser würde die freiwerdende Salzsäure eine Reaktion im entgegengesetzten Sinne bewirken:  $C_nH_{2n+1}.OH + HCl = C_nH_{2n+1}Cl + H_2O$ , d. h. ein Theil des Chlorides bliebe unverändert. Man verhindert die Wirkung der Salzsäure durch einen Zusatz von Base ( $Ag_2O$ ,  $PbO$ ) zum Wasser, oder man stellt zunächst den Ester einer sauerstoffhaltigen Säure dar, und zerlegt denselben durch Behandeln mit Alkali, unter gewöhnlichem Druck:



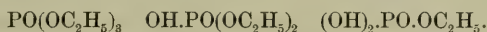
Die Alkohole entstehen beim Behandeln der Amidoderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  mit salpetriger Säure, wobei indes der frei werdende Alkohol meist sofort von der salpetrigen Säure angegriffen wird, und gleichzeitig Stickstoff entweicht.



Alkohole können auch durch Vereinigung der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  mit Wasser erhalten werden (s. u.).

Die Alkohole erinnern, in ihrem Verhalten, an die Basen der Mineralchemie. Wie diese verbinden sich die Alkohole direkt mit Säuren, unter Wasseraustritt, aber die Bildung dieser Verbindungen — zusammengesetzte Aether (Ester) genannt — erfolgt für gewöhnlich nicht quantitativ, durch die ganze Masse beider Komponenten. In den zusammengesetzten Aethern sind die Eigenschaften der (unorganischen) Säuren meist verdeckt; in dem salzsauren Aethylester wird z. B. durch Silberlösung kein Chlorsilber gefällt, die Kohlensäureester brausen nicht mit Säuren. Trotz dieser scheinbaren Beständigkeit können aber die zusammengesetzten Aether schon durch Wasser in ihre Bestandtheile gespalten werden.

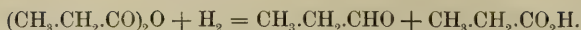
Mit einer einbasischen Säure können die Alkohole nur eine Reihe von neutralen Estern bilden.  $C_2H_5.OH + HNO_3 = NO_3.C_2H_5 + H_2O$ . Mit einer zweibasischen Säure sind zwei Verbindungen möglich: ein neutraler Ester und eine Aethersäure: I.  $H_2SO_4 + 2C_2H_5.OH = SO_4(C_2H_5)_2 + 2H_2O$ . — II.  $H_2SO_4 + C_2H_5.OH = C_2H_5.HSO_4 + H_2O$ . Diese Aethersäuren sind meist unbeständige Verbindungen, welche durch Kochen mit Wasser leicht in Alkohol und die Säure zerfallen. Ihre Salze sind größtentheils leicht löslich in Wasser. Mit einer dreibasischen Säure vermag ein Alkohol drei Verbindungen zu bilden: einen neutralen Ester, eine einbasische und eine zweibasische Aethersäure:



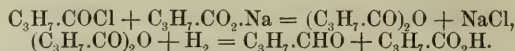
In den Alkoholen kann der Wasserstoff des Hydroxyls auch durch Metalle vertreten werden, doch gelingt eine derartige Substitution direkt nur durch stark elektropositive Metalle, wie Kalium oder Natrium. Die gebildeten Metallderivate werden durch Wasser zersetzt in Alkali und Alkohole.

*Theorie der Alkohole:* KOLBE, A. 132, 102.

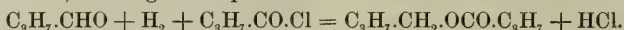
Je nachdem das Hydroxyl an ein zweifach-, einfach- oder gar nicht hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist, unterscheidet man die Alkohole als primäre, sekundäre und tertiäre. Erstere halten also die Gruppe  $R.CH_2.OH$  (wo R ein beliebiges Kohlenwasserstoffradikal bedeutet) und gehen bei der Oxydation erst in ein Aldehyd  $R.CHO$  und dann in eine Säure mit gleichem Kohlenstoffgehalte über:  $R.CH_2.OH + O_2 = R.CO.OH + H_2O$ . Alkohole von der Form  $R.CH(R_1).CH_2.OH$  liefern hierbei außerdem auch noch Ketone  $R.CO.R_1$ . Primäre Alkohole entstehen durch Behandeln der entsprechenden Aldehyde mit Wasser und Natriumamalgam (Würtz, A. 123, 140; FRIEDEL. Bl. 4 [1862] [I] 18).  $CH_3.CHO + H_2 = CH_3.CH_2(OH)$ . Statt der Aldehyde können auch Säureanhydride benutzt werden, welche durch das Natriumamalgam offenbar zunächst zu Aldehyden reducirt werden.



Auch durch Behandeln eines Gemenges von Säurechlorid und Säuresalz mit Natrium-amalgam können Alkohole gebildet werden, weil hierbei zunächst ein Säureanhydrid gebildet wird.



Infolge der Anwesenheit von Säurechlorid erhält man aber nicht sowohl den Alkohol, als einen Säureester, im obigen Beispiele also den Buttersäureester.



Mehrere primäre Alkohole (Aethylalkohol, Propyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol) entstehen bei der Gährung von Zuckerarten (und auch von Glycerin).

In der Natur finden sich primäre Alkohole (Methylalkohol, Hexyl-, Oktylalkohol, die Alkohole  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$ ,  $\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}$ ,  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$ ) aber fast nie frei, sondern meist an organische Säuren gebunden, in ätherischen Ölen und Wachsarten.

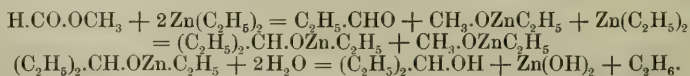
Für die Darstellung primärer Alkohole (namentlich der höheren Glieder der Reihe) aus Aldehyden, benutzt man als Reduktionsgemisch vortheilhafter ein Gemisch von Eisessig und Zinkstaub. Hierbei entstehen natürlich die Essigsäureester der Alkohole (s. Normaldekyllalkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ ).

Die (primären) Alkohole verbinden sich mit Kalk und Baryt zu Alkoholaten  $\text{Ca}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_2$ , resp.  $\text{Ba}(\text{OC}_n\text{H}_{2n+1})_2$ . Man erhält diese Verbindungen durch Erhitzen der wasserfreien Alkohole mit  $\text{CaO}$  oder  $\text{BaO}$  auf  $110-130^\circ$ . Sie zerfallen, mit Wasser in Berührung, sofort in Alkohole und Kalk oder Baryt. Sie lösen sich in den betreffenden Alkoholen, und zwar in der Kälte viel leichter als in der Wärme. Die Kalkverbindungen liefern, bei der trocknen Destillation, ein Keton und daneben Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  und  $\text{CH}_4$ ) und Wasserstoff (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 7).  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Ca} = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CaO} + \text{CH}_4 = 2\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Ca} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{CaO} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$ . Bei der trocknen Destillation der Barytverbindungen werden nur Alkylen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $\text{CH}_4$  und Wasserstoff erhalten, aber keine Ketone.

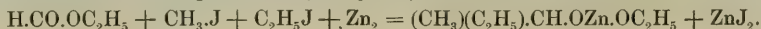
Die sekundären Alkohole  $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{R}_1)\cdot\text{OH}$  entstehen: 1. durch Wasserstoffanlagerung (vermittelt Wasser und Natriumamalgam) an Ketone.  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{OH}$ . Bei der Oxydation werden sie wieder in Ketone übergeführt, welche ihrerseits einer weiteren Oxydation fähig sind (s. Ketone).  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{OH} + \text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . 2. Durch Zusammenbringen von Aldehyden  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  mit Zinkalkylen und Zerlegen der gebildeten Verbindungen durch Wasser.  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO} + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{OZn}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{OZn}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{OH} + \text{ZnO} + \text{C}_2\text{H}_6$ . Die Reaktion verläuft glatt nur mit Zinkmethyl und Zinkäthyl. Schon beim Zinkpropyl erfolgt daneben eine Reduktion des Aldehyds zu dem entsprechenden Alkohol. So erhält man aus Oenanthol  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  und Zinkpropyl zwar Propylhexylcarbinol  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ , aber daneben auch Heptylalkohol.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CHO} + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OZn}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OZn}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} + \text{ZnO} + \text{C}_2\text{H}_6$ . Mit Zinkalkylen von der Form  $(\text{R}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2)_2\text{Zn}$  oder  $(\text{R}_3\cdot\text{CH}_2)_2\text{Zn}$  erfolgt überhaupt nur Reduktion des benutzten Aldehydes  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  in den entsprechenden Alkohol  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen (E. SOKOLOV, *Ж.* 19, 197).

Bei den haloïdsubstituirten Aldehyden gelingt die Reduktion zu Alkohol nur mit Zinkmethyl. So entstehen aus Chloral  $\text{CCl}_3\cdot\text{CHO}$  und Zinkmethyl: Trichlorisopropylalkohol  $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$  und aus Butyrylchloral  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}$  und Zinkmethyl: Methyltrichlorpropylcarbinol  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ . Alle Homologen des Zinkmethyls bewirken aber nur eine Reduktion des substituirten Aldehyds in den zugehörigen Alkohol (GARZAROLLI, *A.* 223, 162). Aus Chloral und Zinkäthyl resultirt schließlich (nach dem Zusatz von Wasser) Trichloräthylalkohol.  $\text{CCl}_3\cdot\text{CHO} + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{CCl}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OZn}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OZn}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} + \text{ZnO} + \text{C}_2\text{H}_6$ . Aus Butyrylchloral  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}$  und Zinkäthyl, Zinkpropyl oder Zinkisobutyl entsteht nur Trichlorbutylalkohol  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}$ .

Ähnlich ist die Bildung von sekundären Alkoholen aus Ameisensäureestern und Zinkalkylen (oder einfacher mit Alkyljodiden und Zink).



Behandelt man den Ameisensäureester mit einem Gemisch aus zwei Alkyljodiden und Zink, so resultirt der entsprechende (dialkylirte) Alkohol:

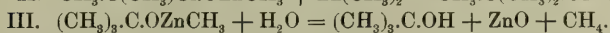
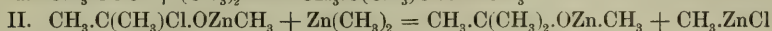
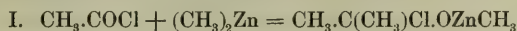




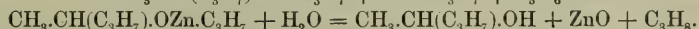
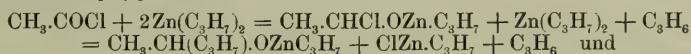
Die Haloïdester sekundärer Alkohole entstehen durch direkte Vereinigung von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$  mit Haloïdsäuren (die Salzsäureester auch durch Chloriren von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$ ). Die Jodwasserstoffsäureester werden außerdem bei der Einwirkung von HJ auf mehratomige Alkohole erhalten (s. S. 188). Alle diese Ester können, wie oben bereits angegeben, in die entsprechenden Alkohole umgewandelt werden.

Bildung von sekundären Alkoholen durch Anlagerung von Wasser an Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  s. unten.

Die tertiären Alkohole  $(RR_1R_1)_2.C.OH$  entstehen bei der Wechselwirkung von Säurechloriden und Zinkradikalen:

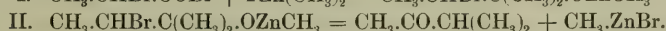


Die Darstellung der tertiären Alkohole, vermittelt Säurechloriden und Zinkalkylen, gelingt aber glatt nur bei Anwendung von Zinkmethyl oder Zinkäthyl und niederer Säurechloride. So entsteht aus Zinkpropyl und Acetylchlorid nicht Methylpropylcarbinol  $C_3H_7O$ , sondern Methylpropylcarbinol  $C_5H_{12}O$ , und aus Zinkpropyl und Butyrylchlorid Dipropylcarbinol  $(C_3H_7)_2.CH.OH$ .

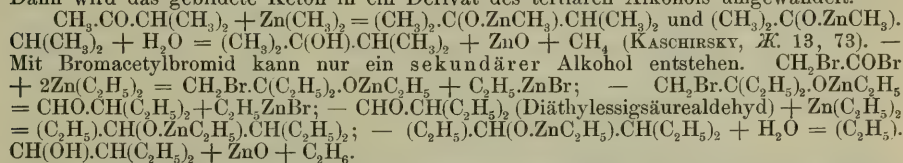


Mit Chloriden der höheren Homologen der Essigsäure oder mit Homologen des Zinkäthyls entstehen also tertiäre und sekundäre Alkohole.

Auch bei der Wechselwirkung von haloïdsubstituirten Säurebromiden und Zinkalkylen entstehen tertiäre Alkohole: aus  $\alpha$ -Brompropionylbromid und Zinkmethyl entsteht z. B. Dimethylisopropylcarbinol. Man kann bei dieser Reaktion annehmen, dass zunächst ein Keton gebildet wird. (Aus Säurechloriden und Zinkalkylen können auch Ketone [s. d.] dargestellt werden.)



Dann wird das gebildete Keton in ein Derivat des tertiären Alkohols umgewandelt.



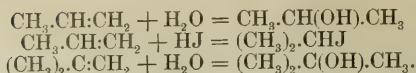
Viel einfacher ist es jedoch, die Bildung der tertiären Alkohole in der Weise zu erklären, dass man zunächst annimmt, es entstehe ein Additionsprodukt des Säurechlorides an das Zinkradikal, und in diesem werde dann das Haloïd gegen Alkyl ausgewechselt (BOGOMOLETZ, A. 209, 88). I.  $CCl_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = CCl_3.C(CH_3)_2Cl.OZnCH_3$ ; — II.  $CCl_3.C(CH_3)_2Cl.OZnCH_3 + 4Zn(CH_3)_2 = C(CH_3)_3.C(CH_3)_2.OZnCH_3 + 4Zn(CH_3)Cl$ ; — III.  $C(CH_3)_3.C(CH_3)_2.OZnCH_3 + H_2O = C(CH_3)_3.C(CH_3)_2.OH + ZnO + CH_4$ .

Bei allen Reaktionen zwischen Zinkalkylen und Säurechloriden muss das Produkt zunächst längere Zeit in der Kälte stehen bleiben, ehe man es durch Wasser zersetzt; widrigenfalls ist die Ausbeute an Alkohol sehr gering. Der Grund hiervon ist der, dass das zunächst entstandene Additionsprodukt von Zinkalkyl an Säurechlorid nur langsam das Haloïd gegen Alkyle auswechselt. Wartet man diese Umsetzung nicht ab, giebt man zum Additionsprodukt sofort Wasser, so erhält man keinen tertiären Alkohol, sondern ein Keton.  $CH_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(CH_3)_2Cl.OZnCH_3$  und  $CH_3.C(CH_3)_2Cl.OZnCH_3 + H_2O = (CH_3)_3.CO + HCl + ZnO + CH_4$ .

Tertiäre Alkohole entstehen auch beim Erwärmen von Ketonen, die keine Methylgruppe enthalten, mit Jodalkylen und Zink und Zerlegen des gebildeten Additionsproduktes durch Wasser.  $C_3H_7.CO.C_3H_7 + Zn + C_2H_5J = (C_3H_7)_2.CO + C_2H_5.ZnJ = (C_3H_7)_2.C(C_2H_5)OZnJ$  und  $(C_3H_7)_2.C(C_2H_5)OZnJ + H_2O = (C_3H_7)_2.C(C_2H_5).OH + ZnO + HJ$ .

Alkohole, sowie deren Ester, werden ferner gebildet durch direkte Anlagerung von Wasser, resp. Säuren, an ungesättigte Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ . Je nachdem hierbei das Hydroxyl (oder der Säurerest) an freien Kohlenstoff oder an ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom tritt, resultirt ein tertiärer oder sekundärer Alkohol (resp. Ester):





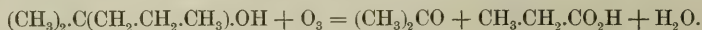
Eine direkte Vereinigung der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  mit Wasser gelingt nicht; eine solche Anlagerung kann nur durch Vitriolöl vermittelt werden. Dieses absorbiert nämlich leicht Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  und erzeugt Aetherschwefelsäuren.  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}:\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = [(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}]\text{HSO}_4$ . Wird das entstandene Produkt mit Wasser gekocht, so zerfällt es in Schwefelsäure und Alkohol.  $[(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}]\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Durch diese Reaktion können primäre Alkohole in sekundäre und tertiäre Alkohole umgewandelt werden. So liefert der Propylalkohol  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , beim Behandeln mit Vitriolöl, Propylen  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ , und dieses wird von Vitriolöl verschluckt unter Bildung von Isopropylschwefelsäure:  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . Wird diese mit Wasser gekocht, so resultiert sekundärer Propylalkohol.  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Ebenso lässt sich aus Isobutylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  Isobutylene  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}:\text{CH}_2$  darstellen, welches, durch Behandeln mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in Trimethylcarbinol  $(\text{CH}_3)_3\cdot\text{C}\cdot\text{OH}$  übergeführt werden kann.

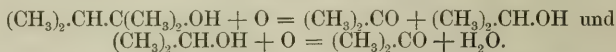
Durch Addition von unterchloriger Säure an Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  entstehen gechlorte Alkohole, welche man durch Natriumamalgam und Wasser in chlorfreie Alkohole umwandeln kann.  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}:\text{CH}_2 + \text{HClO} = (\text{CH}_3)_2\cdot\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  und  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CCl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2 = (\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} + \text{NaCl} + \text{NaOH}$ .

Mehratomige Alkohole können in einatomige umgewandelt werden, z. B. Glycerin  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  in Isopropylalkohol  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ; zwar nicht durch direkte Sauerstoffentziehung, wohl aber dadurch, dass man den mehratomigen Alkohol mit einer Haloidsäure verbindet und dann das Haloïd gegen Wasserstoff austauscht.  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{OH}) + 2\text{HCl} = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_4 = (\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}(\text{OH}) + 2\text{HCl}$ .

Bei der Oxydation liefern tertiäre Alkohole kein Produkt mit gleichem Kohlenstoffgehalt, wie primäre und sekundäre Alkohole, sondern sie geben Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen, als sie selbst im Molekül besitzen. Die Oxydation scheint meist so zu erfolgen, dass zwei der wasserstoffreichsten Kohlenstoffatome mit dem Reste  $\text{C}(\text{OH})$  verbunden bleiben und ein Keton liefern, das sich weiter oxydiert. Das dritte losgelöste Alkyl wird für sich oxydiert und liefert, wenn es  $\text{R}\cdot\text{CH}_3$  zusammengesetzt ist, eine Säure  $\text{R}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .



Ist aber das losgelöste Alkyl von der Form  $\text{RR}_1\cdot\text{CH}$ , so liefert es, bei der Oxydation, ein Keton:



Lässt man völlig entwässerte, tertiäre Alkohole einige Stunden lang mit trockenem Brom und  $\text{CS}_2$  stehen, so kann man in dem Gemisch (durch Eingießen in Wasser) die Gegenwart von Schwefelsäure nachweisen. Mit primären oder sekundären Alkoholen wird keine Schwefelsäure gebildet, oder höchstens Spuren (HELL, URECH, B. 15, 1250).

Tertiäre Alkohole unterscheiden sich auch dadurch von den primären und sekundären Alkoholen, dass sie sich nicht mit Baryt verbinden (MENSCHUTKIN, Z. 10, 368). Mit konzentrierter Salpetersäure liefern tertiäre Alkohole Nitroalkylene. Aus Trimethylcarbinol  $\text{C}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}$  entsteht Nitroisobutylene  $\text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{NO}_2$ , aus  $\text{C}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{OH}$  entsteht  $\text{C}_5\text{H}_9\cdot\text{NO}_2$ .

Von den isomeren Alkoholen besitzen die primären Alkohole den höchsten, die tertiären stets den niedrigsten Siedepunkt. Dasselbe gilt für die korrespondierenden Ester der isomeren Alkohole.

Sekundäre und tertiäre Alkohole sind weniger beständig als primäre. Bei der Einwirkung verschiedener Reagenzien, besonders von Säuren, zerfallen sie viel leichter als diese in Wasser und Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Die Spaltbarkeit der Alkohole in Wasser und Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  (durch wasserentziehende Mittel) ist übrigens allen Alkoholen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\cdot\text{O}$  eigen (vgl. S. 109). Nur das Anfangsglied — Methylalkohol — macht hiervon eine Ausnahme, weil der korrespondierende Kohlenwasserstoff  $\text{CH}_4$  nicht existiert. Aus Methylalkohol  $\text{CH}_4\text{O}$  wird, durch Wasserentziehung, nur Methyläther  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  erhalten. Auch Zinkstaub wirkt bei 300–350° auf die Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\cdot\text{O}$  nur wasserentziehend; doch tritt hier, neben dem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , infolge von Wasserzersetzung, noch Wasserstoff auf. Holzgeist wird von Zinkstaub in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerlegt.  $\text{CH}_4\text{O} = \text{CO} + \text{H}_4$  (JAHN, B. 13, 989). Durch Erhitzen, im Rohr auf 240–250°, in Gegenwart einer Spur Haloïdsäure (besonders HJ), aber auch von Methyljodid zerfallen sekundäre Alkohole und noch leichter tertiäre Alkohole in Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  und

Wasser. Die primären Alkohole sind bedeutend widerstandsfähiger (Lwow, *Ж.* 17, 276). Die reinen Alkohole  $C_nH_{2n+1}OH$  erleiden beim Erhitzen für sich auf 200—300° keine Veränderung; beim Erhitzen mit wenig (1%)  $CH_3J$  (oder  $HJ$ ) zerfallen die primären Alkohole in Aether  $(C_nH_{2n+1})_2O$  und Wasser, die sekundären und tertiären Alkohole in Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  und Wasser (Wolkow, *Ж.* 21, 340).

Nur primäre Alkohole verbinden sich mit Schwefelsäure zu Alkylschwefelsäuren.

Der Wasserstoff im Hydroxyl der Alkohole kann durch Metalle, Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Von Metallen wirken am leichtesten Kalium oder Natrium ein und erzeugen Verbindungen  $C_nH_{2n+1}ONa$ , welche von Wasser in Alkohole und Alkali zerlegt werden. Die anderen Alkoholate, wie  $(C_2H_5O)_2Zn$ , entstehen auf indirektem Wege; sie werden in derselben Weise durch Wasser zerlegt.

Die Alkohole verbinden sich direkt mit Chloralcalien zu kristallisierten Verbindungen von der Formel  $3C_nH_{2n+2}O.CaCl_2$  (HEINDL, *M.* 2, 200). Diese Verbindungen sind sehr unbeständig und zersetzen sich äußerst rasch an der Luft.

Die Alkoholderivate, welche durch Vertretung des Wasserstoffes im Hydroxyl durch Alkohol- und Säureradikale, sowie des Wasserstoffes im Alkyl  $C_nH_{2n+1}$  durch  $NH_2$  u. s. w. entstehen, sind später beschrieben.

Verhalten der Alkohole gegen Haloide: siehe Substitutionsprodukte der Alkohole.

Die niederen Glieder der Reihe  $C_nH_{2n+2}O$  sind dünnflüssig, die mittleren Glieder haben mehr Oelkonsistenz, die höchsten Glieder sind fest, wachsartig. Sehr bemerkenswerth ist, dass die tertiären Alkohole viel leichter, durch Abkühlen, in den festen Zustand übergehen, als die primären oder sekundären.

Die niederen Homologen lassen sich in jedem Verhältniss mit Wasser mischen; der Butylalkohol verlangt schon 12 Thle. Wasser zur Lösung, der Amylalkohol 40 Thle. Die Löslichkeit in Wasser nimmt also rasch ab; die höheren Homologen sind in Wasser ganz unlöslich. Wie es scheint, sind von isomeren Alkoholen die sekundären Alkohole löslicher in Wasser als die primären und die tertiären wieder löslicher als die sekundären. Aus der wässrigen Lösung werden die Alkohole durch leichtlösliche Salze (Potasche) wieder abgeschieden.

Bis zum Gliede  $C_{16}H_{34}O$  sind die Alkohole unzersetzt flüchtig; die höheren Homologen sind wahrscheinlich im Vakuum unzersetzt destillierbar. Bei den Alkoholen analoger Struktur steigt der Siedepunkt für je  $CH_2$  um etwa 19°, sobald durch den Eintritt von  $CH_3$  an die Stelle eines Wasserstoffatoms eine geradlinige Verlängerung der Kohlenstoffkette eintritt, d. h. sobald der Wasserstoff einer Methylgruppe durch Methyl vertreten wird.

Primäre Alkohole	Siedep.	Sekundäre Alkohole	Siedep.	Tertiäre Alkohole	Siedep.
$CH_3O$	66°	$C_3H_7O$	83°	$C_4H_{10}O$	83°
$C_2H_5O$	78°	$C_4H_9O$	99°	$C_5H_{12}O$	102°
$C_3H_8O$	97°	$(CH_3)_2CH(C_2H_5).OH$	118,5°	$(CH_3)_2C(C_2H_5).OH$	122°
$C_4H_{10}O$	117°	$(C_2H_5)_2CH.OH$	116,5°	$(CH_3)_2C(C_2H_5).OH$	123°
$C_5H_{12}O$	137°	$(CH_3)_3C(C_2H_5).OH$	136°	$(C_2H_5)_2C.OH$	141°
$C_6H_{14}O$	157°	$(C_2H_5)_3C.OH$	135°	$(CH_3)_2C_2H_5.C_3H_7.OH$	137°

Tritt das Methyl an die Stelle von Wasserstoff in einem Alkyle  $RCH_2$  oder  $RR_1CH$ , wird also aus dem primären Alkyl ein sekundäres oder tertiäres, so fällt sofort der Siedepunkt.

Primäre Alkohole	Siedep.	Sekundäre Alkohole	Siedep.
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OH$	117°	$CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).OH$	118,5°
$(CH_3)_2.CH.CH_2.OH$	108°	$(CH_3)_2.CH.CH(CH_3).OH$	112,5°
		Tertiäre Alkohole	Siedep.
		$CH_3.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2.OH$	123°
		$(CH_3)_2.CH.C(CH_3)_2.OH$	117°

*Theoretischer Siedepunkt der Alkohole:* FLAWITZKY, *B.* 20, 1948.

*Diffusion der Alkohole*  $C_nH_{2n+2}O$  in Luft u. s. w.: WINKELMANN, *P.* [2] 26, 105.

*Bildungswärme der Alkohole:* THOMSEN, *Thermoch. Unters.* 4, 288. — *Bildungswärme von Alkoholaten der Alkalimetalle:* FORCRAND, *J.* 1885, 208.

*Nachweis von Alkoholen:* siehe Nachweis von Aethylalkohol.

*Diagnose der Alkohole.* Das charakteristische Verhalten der Nitrokarbure gestattet, durch einige leicht anzustellende Reaktionen, die nur wenig Material erfordern, die Konstitution eines Alkohols festzustellen. Man destillirt das Jodid  $C_nH_{2n+1}J$  des entsprechenden Alkohols über Silbernitrit und versetzt das Destillat mit Kaliumnitrit und Kalilauge. Tritt nun auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Rothfärbung ein,

so stammte das Jodid von einem primären Alkohol ab. Tritt Blaufärbung ein, so hat man das Jodid eines sekundären Alkohols vor sich. Das Ausbleiben irgend einer Färbung deutet einen tertiären Alkohol an. Zum Versuch genügen  $\frac{1}{3}$ —1 g Jodid (MEYER, LOCHER, A. 180, 139). Diese Reaktionen gelingen, bei primären Alkoholen, noch beim Oktylalkohol (GUTKNECHT, B. 12, 622); bei sekundären Alkoholen hören sie aber mit dem Gliede  $C_5H_{12}O$  auf. Das sekundäre Hexyljodid giebt bereits keine Farbenreaktion mehr (MEYER, A. 180, 143).

Man übergießt (1 ccm) des Alkohols mit Salpetersäure, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit einigen Tropfen alkoholischen Kalis versetzt. Sekundäre (nicht aber primäre) Alkohole scheiden hierbei gelbe, prismatische Krystalle aus (CHANCELL, BL. 43, 614).

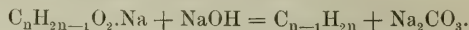
Die Erfahrungen über den Gang der Esterbildung gestatten leicht, die Natur eines Alkohols zu ermitteln, d. h. festzustellen, ob man es mit einem primären, sekundären oder tertiären Alkohol zu thun hat (MENSCHUTKIN, Z. 13, 564). Man erhitzt zu diesem Zwecke gewogene Mengen (äquivalente Gemische) von Alkohol (2 g sind schon genügend) und Essigsäure in zugeschmolzenen Röhren auf  $155^\circ$ . Der angewandte Alkohol muss völlig entwässert sein. Die eine Röhre erhitzt man nur eine Stunde lang (Bestimmung der Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung), die anderen 144 und 216 Stunden lang (Bestimmung des Grenzwertes). Dann werden die Röhren geöffnet, der Röhreninhalt in Alkohol gelöst und die unverbundene Essigsäure durch Titrieren mit Barytwasser (25 g Barythydrat im Liter), unter Zusatz von Rosolsäure, ermittelt. Aus der ermittelten Anfangsgeschwindigkeit und dem Grenzwert der Esterbildung ergibt sich leicht die Konstitution der Alkohole.

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwert
Primäre Alkohole: $CH_3(CH_2)_nCH_2OH$	46,7	66,6
$R_2CHCH_2OH$	44,4	67,4
$C_nH_{2n}O$	35,7	59,4
$C_nH_{2n-2}O$	20,5	—
$C_nH_{2n-6}O$	38,6	60,8
Sekundäre Alkohole: $C_nH_{2n+2}O$	16,9—26,5	58,7—63,1
$C_nH_{2n}O$	15,1	52—61,5
$C_nH_{2n-2}O$	10,6	50,1
$C_nH_{2n-6}O$	18,9	—
$C_nH_{2n-14}O$	22,0	—
Tertiäre Alkohole: $C_nH_{2n+2}O$	0,9—2,2	0,8—6,6
$C_nH_{2n}O$	3,1	0,5—7,3
$C_nH_{2n-2}O$	—	3,1—5,4
$C_nH_{2n-6}O$ (Phenole)	0,6—1,5	8,6—9,6
$C_nH_{2n-12}O$	—	6,2

Das Molekulargewicht und die Atomigkeit der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  mit höherem Kohlenstoffgehalt können durch Erhitzen der Alkohole mit Natronkalk auf  $260$  bis  $280^\circ$  und zuletzt auf  $300$ — $310^\circ$  ermittelt werden. Primäre Alkohole entwickeln hierbei vier Atome Wasserstoff:  $C_nH_{2n+2}O + NaOH = C_{n-1}H_{2n-1}O_2Na + H_4$ . Man braucht nur den Wasserstoff in einem geeigneten Apparate (über Quecksilber) aufzufangen und zu messen, um daraus das Molekulargewicht zu berechnen (HELL, A. 223, 269).

Beispiel. 0,6628 g Myricylalkohol  $C_{30}H_{62}O$  gaben 62,13 ccm Wasserstoff bei  $0^\circ$  und 760 mm = 0,839% H. Nach der Gleichung  $C_{30}H_{62}O + NaOH = C_{30}H_{59}O_2Na + H_4$  berechnen sich 0,915% H.

Bei den niederen Alkoholen ist diese Methode weniger angebracht, weil die gebildeten Natronsalze der Säuren sich leicht weiter zersetzen:



Man kann das Molekulargewicht von Alkoholen auch ermitteln durch Erhitzen derselben mit Essigsäureanhydrid, Verseifen des gebildeten Essigsäureesters durch alkoholisches Kali und Titrieren der verbrauchten Menge Kali (s. S. 54) (BENEDIKT, ULZER, M. 8, 43).

Füttert man Kaninchen mit tertiären Alkoholen (Trimethylcarbinol, Dimethyläthylcarbinol, Pinakon), so treten im Harn linksdrehende Säuren auf, gebildet durch Vereinigung jener Alkohole mit Glykuronsäure  $C_6H_{10}O_7$ . So entsteht aus Trimethylcarbinol  $C_4H_{10}O$  die Trimethylcarbinolglykuronsäure  $C_{16}H_{30}O_7$ , welche, beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$ , wieder in Trimethylcarbinol und Glykuronsäure zerfällt. Primäre und sekundäre Alkohole zeigen ein solches Verhalten nicht (THIERFELDER, MERING, H. 9, 517).



*Nomenklatur der Alkohole.*\* Bezeichnet man den Holzgeist  $\text{CH}_3\text{OH}$  als Carbinol, so ist Weingeist  $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH}) = \text{Methylcarbinol}$ , — Propylalkohol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OH}) = \text{Aethylcarbinol}$  u. s. w. Alkohole von der Form  $\text{R}_1\text{CH}(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2\text{OH}$  werden häufig als Isoalkohole (Isobutylalkohol...) bezeichnet.

BAEYER (Privatmittheilung) schlägt vor, die primären Alkohole speciell als Alkohole zu bezeichnen, die sekundären als Sekole, die tertiären als Tertiole. Die Namen der Alkohole werden gebildet durch Anhängung dieser Endungen an den Namen desjenigen Kohlenwasserstoffes, von welchem der Alkohol sich ableitet. Befinden sich mehrere Alkoholradikale in dem Moleküle, so wählt man die längste Kohlenstoffkette als Stammsubstanz.

$\text{CH}_3\text{OH}$   
Methanalkohol (oder  
abgekürzt Methanol)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$   
Aethanol

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   
Propanol

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$   
Propansekol.

Bei den Homologen zählt man die Kohlenstoffatome von links nach rechts. Ist das Hydroxyl in einer Seitenkette, so wird dies durch den Buchstaben k angedeutet.

$\text{CH}_3$   $\text{CH}_3$   $\text{CH}_2\text{OH}$   
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   
6 5 4 3 2 1 6 5 4 3 2 1 6 5 4 3 2 1  
4-Methylhexanol 4-Methylhexan-6-Alkohol 4-Methylhexan-k-Alkohol.

Am einfachsten wäre es wohl, die Alkohole als Hydroxyderivate (Oxyderivate) der Kohlenwasserstoffe zu benennen (BEILSTEIN).

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$   
6 5 4 3 2 1  
2-Hydroxyhexan

$\text{CH}_2\text{OH}$   
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$   
6 5 4 3 2 1  
k-Hydroxy-4-Methylhexan.

## I. Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ .

**1. Methylalkohol (Holzgeist)**  $\text{CH}_4\text{O} = \text{CH}_3\text{OH}$ . V. An Salicylsäure gebunden im Gaultherialöl. In den Früchten von *Heracleum*-Arten (GUTZEIT, J. 1879, 905); in der Kalmuswurzel (GEUTHER, A. 240, 109). — B. Bei der trocknen Destillation des Holzes (DUMAS, PELIGOT, A. 15, 1), der Schlempe aus Runkelrübenmelasse (VINCENT, Bl. 27, 148) und des ameisen-sauren Calciums (LIEBEN, PATERNO, A. 167, 293; FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 526). — D. Der vom Theer abgegossene rohe Holzessig wird mit Kalk gekocht und der hierbei übergehende Holzgeist rektifiziert und dann mit Wasser verdünnt. Dadurch werden die ölige Beimengungen, Kohlenwasserstoffe u. s. w. gefällt. Der wässrige Holzgeist wird destilliert und über Kalk entwässert. Um ihm die letzten Beimengungen an Aceton und fremden Aethern zu entziehen, stellt man einen zusammengesetzten Aether dar, reinigt diesen durch Destillation und zerlegt ihn durch ein Alkali. Es resultiert ein wässriger Holzgeist, der natürlich noch (über Kalk) zu entwässern ist. Man bereitet zu diesem Zweck zunächst Oxalsäuredimethylester und verseift denselben durch Kochen mit Wasser (WÖHLER, A. 81, 376) oder durch Ammoniak (GRODZKI, KRÄMER, B. 7, 1494). Man zerlegt Benzoesäuremethylester durch Digeriren mit einer Lösung von 1 Thl. Aetznatron in 3 Thln. Wasser und destilliert (CARIUS, A. 110, 210). — 3 Thle. Ameisensäuremethylester werden mit 2 Thln. NaOH (in 6 Thln. Wasser gelöst) digeriert (KRÄMER, GRODZKI, B. 9, 1928). — Einen völlig reinen Holzgeist erhält man durch Auflösen von 1 Thl. Jod in 10 Thln. käuflichem Holzgeist, Zusatz von Natronlauge bis zur Entfärbung und Destillation (REGNAULD, VILLEJEAN, A. ch. [6] 4, 431).

Bestandtheile des rohen Holzgeistes (KRÄMER, GRODZKI, B. 9, 1920): wenig Aldehyd, Dimethylacetal, Allylalkohol, Aceton, Methyläthylketon und höhere Acetone, aus denen, durch Chlorzink, Isoxytol und symmetrisches Dimethyläthylbenzol abgeschieden werden kann.

*Quantitative Bestimmung des Holzgeistes.* Zur Prüfung des käuflichen Holzgeistes lässt man 5 ccm desselben langsam auf 30 g Jodphosphor tropfen (in der Minute zehn Tropfen). Dann erwärmt man am Rückflusskühler fünf Minuten lang im Wasserbade und destilliert das Methyljodid ab. Das Destillat versetzt man mit Wasser bis zu 25 ccm, schüttelt und bestimmt das Volumen des gebildeten Methyljodids. 5 ccm chemisch reinen über Natrium destillirten Holzgeistes geben 7,45 ccm Methyljodid, statt der theoretischen Menge 7,8 ccm (KRELL, B. 6, 1310). GRODZKI und KRÄMER (B. 7, 1495; 9, 1928) ziehen es vor, nur 15 g  $\text{P}_2$  anzuwenden, und, nach dem Zutropfen des Holzgeistes, 5 ccm einer

Lösung von 1 Thl. Jod in 1 Thl. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) zufließen zu lassen. Dann wird digerirt, destillirt u. s. w. — Man verfährt, nach ZEISEL (s. u.), wie bei der Bestimmung von Methoxyl in leichtflüchtigen Verbindungen.

Methylacetal  $C_2H_5(OCH_3)_2$ , das im rohen Holzgeist vorkommt und bei 64° siedet, giebt mit  $PJ_2$  auch Methyljodid, verbindet sich aber nicht mit Anilin zu Dimethylanilin. Soll der Holzgeist zur Darstellung von Dimethylanilin dienen, so liefert die  $PJ_2$ -Probe, bei Gegenwart von Methylacetal, falsche (zu hohe) Resultate (KRÄMER, GRODZKI).

*Nachweis von Aceton in (gereinigtem) Holzgeist.* Man versetzt einige Tropfen des Holzgeistes mit verdünnter Sodalösung und dann mit einer Spur Chamäleonlösung. Gleichzeitig wird ein Parallelversuch mit reinem Holzgeist ausgeführt. In Gegenwart von Aceton erfolgt bald eine Reduktion des Chamäleons (BAEYER, A. 245, 149).

*Bestimmung von Aceton im Holzgeist.* S. Aceton. Zur Bestimmung desselben versetzt man den Holzgeist mit Kalilauge und Jod (KRÄMER, B. 13, 1002; HINTZ, Fr. 27, 183).  $C_2H_6O + J_6 + 4KHO = CH_3 + C_2H_5O_2K + 3KJ + 3H_2O$ . 1—2 ccm des Holzgeistes werden in einer Stöpselflasche mit 20—30 ccm Kalilauge (56 g KHO in 1 l Wasser) geschüttelt, dann tröpfelt man 20—30 ccm  $\frac{1}{5}$ -Normaljodlösung hinzu, schüttelt  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Min. lang, gießt ebensoviel Kubikcentimeter Salzsäure (spec. Gew. = 1,025) hinzu, wie Kalilauge, versetzt mit Stärke und titirt das freie Jod mit  $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumhyposulfitlösung (MESSINGER, B. 21, 3368). Bemerkungen zu diesem Verfahren: COLLISCHONN, Fr. 29, 563. VIGNON (Bl. [3] 3, 597) verdünnt 5 ccm Aceton mit Wasser bis zu 750 ccm, schüttelt 5 ccm dieser wässerigen Lösung mit 10 ccm Natronlauge (80 g NaOH im Liter) und fügt dann 5 ccm Jodlösung (254 g Jod und 332 g KJ in 1 Liter) hinzu und schüttelt. Das gebildete Jodoform nimmt man in 10 ccm alkoholfreiem Aether auf. Man misst die Aetherschicht (V = Volumen der Aetherschicht), verdunstet 5 ccm derselben im Vakuum und wägt das rückständige Jodoform. Ist das Gewicht des gefundenen Jodoforms = p, so enthalten 100 Vol. des Holzgeistes = p. V. 29,44 Vol. Aceton. (Vgl. ARACHEQUESNE, Fr. 29, 695).

*Bestimmung von Aceton in (mit Holzgeist) denaturirtem Spiritus:* VIGNON, Bl. [3] 5, 748. Zum Nachweise und zur Bestimmung von Holzgeist im Weingeist stellt man zunächst (rohes) Methyljodid dar; dieses wird mit Anilin erhitzt, das gebildete Methylanilin in Freiheit gesetzt und durch ein Gemenge von Kochsalz, Kupfernitrat und Quarzsand in Anilinviolett übergeführt. Man löst das Produkt in Alkohol und schätzt, durch kolorimetrisches Vergleichen, den Gehalt an reinem Holzgeist (RICHE, BARDY, B. 8, 697).

*Nachweis und Bestimmung von Methylverbindungen.* Alle Verbindungen, welche die Gruppe  $CH_3O$ — enthalten, entwickeln mit HJ Methyljodid. In einem Kölbchen von 30—35 ccm Inhalt übergießt man 0,2—0,3 g der zu prüfenden Substanz mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,68) und kocht das Gemisch im Kohlensäurestrom. Die entweichenden Dämpfe leitet man durch einen aufrechtstehenden, mit Wasser (40—50°) gefüllten Kühler und dann in einen Kaliapparat, in welchem sich Wasser und 0,2—0,5 g rothen Phosphors befinden. Der Kaliapparat wird in Wasser von 50—60° getaucht. Aus dem Kaliapparate gelangen die Gase in einen Kolben, in welchen sich ein Gemisch einer kaltgesättigten, wässerigen Silbernitratlösung mit absol. Alkohol befindet. Das hier eintretende Methyljodid bewirkt sofort einen Niederschlag von AgJ. Sobald die Silberlösung sich geklärt hat, gießt man dieselbe von AgJ ab und wäscht dieses mit Wasser, zuletzt unter Zusatz von etwas  $HNO_3$ , in der Wärme, aus. Die abgeflossene Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, mit 2—3 Tropfen verd.  $HNO_3$  versetzt und zur Entfernung des Alkohols gekocht und dann wieder mit Wasser verdünnt. Alles gefällte Jodsilber wird gesammelt und gewogen (ZEISEL, M. 6, 989). Leicht flüchtige Verbindungen erhitzt man, in zugeschmolzenen Röhren, 2 Stunden lang mit Jodwasserstoffsäure auf 130° (ZEISEL, M. 7, 406). — Apparat zur Bestimmung des gebildeten  $CH_3J$ : BENEDIKT, GRÜSSNER, Fr. 29, 362, 634; EHMANN, Fr. 30, 633. — Bestimmung des  $CH_3O$ — in schwefelhaltigen Körpern: BENEDIKT, BAMBERGER, M. 12, 1.

Methylalkohol ist eine dem Aethylalkohol in jeder Hinsicht analoge Flüssigkeit. Wirkt im verdünnten Zustande, innerlich eingenommen, berauschend, in concentrirtem Zustande giftig. Löst Fette, Oele, Salze u. s. w. in derselben Weise wie Weingeist und wird daher (in England) häufig, an Stelle des Letzteren, in der Industrie benutzt. Siedep. 66,78° (REGNAULT) 64,8° (VINCENT, DELACHANAL, Bl. 33, 469); 65,75—66,25° (GRODZKI, KRÄMER); spec. Gew. = 0,8142 bei 0°; 0,7984 bei 15°; 0,796 bei 20°. Siedep.: 64,8° bei 763 mm; spec. Gew. = 0,7476 bei 64,8°/4° (R. SCHIFF, A. 220, 100). Spec. Gew. = 0,79726 bei 15°; 0,78941 bei 25° (PERKIN, J. pr. [2] 31, 505). Spec. Gew. bei  $t^\circ = 0,81018 - 0,000\,905\,3 \cdot t - 0,000\,000\,085\,06 \cdot t^2$ ; Dampfdruck bei 0° bis 65°: DITTMAR, FAWSITT, Ph. Ch. 2, 650. Kritische Temperatur = 241,9° (SCHMIDT, A. 266, 287). REGNAULT (J. 1860, 39) bestimmte die Dampftension bei —20° bis +155°. Seine Resultate können durch die Formel:  $\log F = a + b \cdot a^t$  (J. 1863, 68) wiedergegeben werden, wo F = Spannkraft der Dämpfe in Millimetern Quecksilberhöhe ausgedrückt;  $a = 5,321\,498\,7$ ;



$b = -4,320\,622\,0$ ;  $\log \alpha = 1,996\,928\,8$ ;  $t = T + 14$  ( $T$  = Temperatur des Dampfes). RICHARDSON (*Soc.* 49, 726) bestimmte die Dampfensionen bei  $-10^\circ$  bis  $+66^\circ$ ; seine Resultate stimmen mit denen REGNAULT's ziemlich überein. Vgl. auch KONOWALOW, *P.* [2] 14, 40. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte  $a^2 = 5,107$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 69). Molekularverbrennungswärme =  $170,6$  Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 343). Beim Mischen mit Wasser tritt Kontraktion ein. Absoluter Holzgeist löst etwas amorphes, wasserfreien Kupfervitriol mit blaugrüner Farbe, nicht aber den durch Wasseraufnahme krystallinisch gewordenen Kupfervitriol (KLEPL, *J. pr.* [2] 25, 526). — Spec. Gew., Siedepunkt, spec. Wärme u. s. w. von wässerigem Holzgeist: A. DUPRÉ, *J.* 1872, 55. Spec. Gew. und spec. Zähigkeit von wässerigem Holzgeist: J. TRAUBE, *B.* 19, 879. Tabellen über das spec. Gewicht des wässerigen Methylalkohols bei  $0^\circ$  und  $15,6^\circ$ : DITTMAR, FAW-SITT, *Fr.* 29, 83.

Volumen- procente	Spec. Gew. bei $15^\circ$	Gewichtsproc.	Spec. Gew. bei $20,4^\circ$
2	0,9971	10	0,9802
5	0,9029	20	0,9667
10	0,9879	30	0,9520
20	0,9742	35	0,9432
40	0,9500	37,2	0,9401
50	0,9345	40	0,9350
60	0,9234	50	0,9164
80	0,8713	60	0,8953
90	0,8462	80	0,8477
100	0,7995	100	0,7931

(TRAUBE; DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 87).

Bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub zerfällt der Methylalkohol glatt in Kohlenoxyd und Wasserstoff, neben sehr kleinen Mengen Methan (JAHN, *B.* 13, 983). Bei der Einwirkung von  $\text{ZnCl}_2$  auf Holzgeist entstehen hauptsächlich gasförmige Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{n+2}$ , neben etwas Hexamethylbenzol (LEBEL, GREENE, *J.* 1878, 388). Bei der Elektrolyse einer Mischung von Holzgeist und verdünnter Schwefelsäure entsteht Methylal  $\text{CH}_3(\text{OCH}_3)_2$  (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 290). Natriummethylat  $\text{CH}_3\text{ONa}$  verbindet sich bei  $160^\circ$  mit Kohlenoxyd zu Essigsäure. Lässt man CO auf ein Gemisch von  $\text{CH}_3\text{O.Na}$  und Natriumacetat einwirken, so entstehen Propionsäure und eine bei  $210$ — $230^\circ$  siedende, flüssige Säure  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  (?) (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 312).

**Additionsprodukte.** Holzgeist verbindet sich mit Basen und Salzen, nach Art des Krystallwassers. —  $\text{LiCl} \cdot 3\text{CH}_3\text{O}$  (SIMON, *J. pr.* [2] 20, 374). —  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{O}$  (SIMON). —  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{O}$ . Sechsseitige Tafeln; wird durch Wasser gespalten; zersetzt sich nicht bei  $100^\circ$  (KANE, *A.* 19, 168). —  $\text{BaO} \cdot 2\text{CH}_3\text{O}$ . Nadeln (DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 10). — Aus einer Lösung von BaO in warmem (absol.) Holzgeist krystallisiert die Verbindung  $3\text{BaO} \cdot 4\text{CH}_3\text{O}$ ; beim Verdunsten, in der Kälte, erhält man Prismen  $\text{BaO} \cdot \text{CH}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ , die sich in Wasser und Holzgeist lösen (FORCRAND, *Bl.* 46, 337). —  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{CH}_3\text{O}$  Blätter; schmilzt bei  $81^\circ$  (WILLIAMS, *J.* 1876, 332). —  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CH}_3\text{O}$ . Grünlichblaue Krystalle (FORCRAND, *Bl.* 46, 61).

Verhalten von Holzgeist gegen  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SiF}_4$ : KUHLMANN, *A.* 33, 208.

**Alkoholate.**  $\text{CH}_3\text{O.Na}$ ; Lösungs- und Bildungswärme: FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 455. —  $\text{CH}_3\text{O.Na} + \text{CH}_3\text{OH}$ . Lösungs- und Bildungswärme: FORCRAND. —  $\text{CH}_3\text{O.Na} + 2\text{CH}_3\text{OH}$  (FRÖLICH, *A.* 202, 295). —  $\text{NaHO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$ . Aus NaHO, wenig Wasser und  $\text{CH}_3\text{O}$  (GÖTTIG, *B.* 21, 564). —  $5\text{NaHO} + 6\text{CH}_3\text{O}$ . Aus NaHO und absolutem  $\text{CH}_3\text{O}$  (GÖTTIG). Große, dünne Tafeln. —  $\text{CH}_3\text{O.K}$  (FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 462). —  $3\text{KHO} + 5\text{CH}_3\text{O}$ . Große Tafeln. Schmelzp.:  $110^\circ$  (GÖTTIG, *B.* 21, 1835). —  $\text{CH}_3\text{O.Tl}$  (LAMY, *J.* 1864, 466).

## 2. Aethylalkohol (Weingeist, Alkohol) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ .

V. Im Harne der Diabetiker, neben Aceton. Findet sich in kleiner Menge im Harne, nach dem Genuss alkoholischer Getränke (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 236). In der Schafleber; findet sich im Harn und in den Muskeln des Menschen 24 Stunden nach dem Tode (J. BÉCHAMP, *Fr.* 20, 603). Aethylverbindungen finden sich in den unreifen Früchten von *Heracleum giganteum*, *Pastinaca sativa*, *Anthriscus cerefolium* (GUTZEIT, *A.* 177, 344). Findet sich im Boden, namentlich in humusreichem, in den Gewässern (1 g in 1 cbm Regenwasser), und in der Atmosphäre (MÜNTZ, *J. Th.* 1881, 101). HEMILIAN (*B.* 8, 661) fand Weingeist im rohen Holzgeist.



B. Bei der Gärung der Glykose durch Hefe.  $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$ . Die Alkoholgärung des Zuckers ist seit den ältesten Zeiten bekannt, aber erst im 12. Jahrhundert stellte ALBUCASIS Alkohol aus Wein dar. RAIMUND LULLIUS versuchte im 13. Jahrhundert den Weingeist durch Potasche zu entwässern, was erst LOWITZ 1796 (CRELL's Annalen 1796 [1] 195) völlig gelang. LAVOISIER analysirte den Alkohol (Journ. d. Phys. 31, 55), aber erst SAUSSURE (GILBERT's Annalen [1808] 29, 118 und 268) ermittelte die richtige Zusammensetzung. In Früchten (Aepfel, Kirschen u. s. w.) tritt, bei Abschluss von Luft, Alkohol- und Essiggärung ein. Gleichzeitig wird  $CO_2$  gebildet (LECHARTIER, BELLAMY, J. 1869, 1097; 1874, 950). Die gleiche Reaktion erfolgt beim Aufbewahren der Früchte in Kohlensäure (PASTEUR, J. 1872, 852) oder in Stickstoff (MÜNTZ, Bl. 31, 138). In kleiner Menge bei der Gärung von Mannit oder Glycerin mit Kreide und faulem Käse (BERTHELOT, J. 1857, 509). Bei der Absorption des Äthylens  $C_2H_4$  durch Schwefelsäure entsteht Äethylschwefelsäure, welche beim Destilliren mit Wasser Weingeist liefert (HENNEL, P. 14, 282).  $C_2H_4 + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4$  und  $C_2H_5.HSO_4 + H_2O = C_2H_5.OH + H_2SO_4$ . Bei der Reduktion von Aldehyd durch Natriumamalgam (WÜRTZ, A. 123, 140).

D. Aus Zucker. Die durch die Gleichung  $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$  angedeutete Menge Alkohol wird in der Praxis nie erreicht, da nebenbei Glycerin, Bernsteinsäure und Fuselöl, auf Kosten des Kohlenstoffs im Zucker, gebildet werden. In der Spiritusbrennerei wird zunächst Stärkemehl (meist gedämpfte und zerkleinerte Kartoffeln) bei 60–65° durch Diastase (aus gekeimter Gerste) in Glykose verwandelt (eingemaischt). Das Flüssige (die Maische) wird von den Trebern abgesondert, auf 18–20° abgekühlt (um die Bildung von Milchsäure zu vermeiden) und dann mit Hefe in Gärung gesetzt. Die wein-gare Maische wird destillirt, wobei ein roher Spiritus (LUTTER) übergeht, und Schlempe zurückbleibt. Den Rohspiritus rektifizirt man in Apparaten, welche eine sofortige Trennung des Alkohols von der Hauptmenge des mit überdestillirten Wassers und Fuselöls gestatten. Diese sammeln sich als Phlegma im Dephlegmator an. Je höher die Temperatur beim Gähren war, um so mehr bildet sich schweres Fuselöl (PIERRE, J. 1871, 832). Die letzten Antheile von Fuselöl im Weingeist entfernt man durch Filtriren über ausgeglühter Holzkohle. Der entfuselte Weingeist giebt, bei der Destillation im „Kolonnen-apparate“, den Spirit, d. h. rektificirten Weingeist von 90–96% Alkohol. Die ersten Antheile des überdestillirenden Spiritus,  $\frac{1}{15000}$  Vol. des Rohsprits, der Vorlauf, halten Aldehyd, Acetal, Collidin, Essigsäure und Crotonaldehyd (KRÄMER, PINNER, B. 2, 401; 3, 75; 4, 787; KEKULÉ, B. 4, 718). Zuletzt kommt der „Nachlauf“ ( $\frac{1}{300}$  Vol. des Roh-sprits), das sogen. Fuselöl, welches Propyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol enthält. (Zusammensetzung des Runkelrübenfuselöls: PERROT, A. 105, 64). Im schwedischen Fuselöl fand RABUTEAU (Bl. 33, 178): Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol, Methyl-propylcarbinol und oberhalb 132° siedende Produkte.

Absoluter Alkohol. Die letzten Antheile Wasser lassen sich dem Alkohole nicht durch Destillation entziehen. Man entfernt das Wasser durch geglühte Potasche oder entwässerten Kupfervitriol. Im Großen benutzt man Chlorcalcium, das aber mit dem Weingeist eine Verbindung eingeht, die erst in höherer Temperatur allen Weingeist abgiebt. Man hat daher stets Verlust an Weingeist und kann nur in kupfernen Gefäßen arbeiten. Im Kleinen wendet man am besten Aetzkalk an (SOUBEIRAN, A. 30, 356). Man erhitzt den Alkohol mit je 250 Thln.  $CaO$  pro Liter, im Wasserbade, am Rückflusskühler. Nach  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde wird der Alkohol abdestillirt. Auch hier wird eine kleine Menge Alkohol vom Kalk bei 100° zurückgehalten. Enthält der Weingeist mehr als 5% Wasser, so muss die Operation wiederholt werden (ERLENMEYER, A. 160, 249). Bei größerem Wassergehalt wendet man zunächst Potasche an, weil sonst der Kalk zu heftig einwirkt. Alle im absoluten Alkohol enthaltenen Spuren Wasser gehen zunächst über, und auch die letzten Antheile sind wasserhaltig, da absoluter Alkohol dem Kalkhydrat Wasser entzieht (SOUBEIRAN). Bringt man zum Kalk noch etwas Aetzbaryt  $BaO$ , so zeigt die eintretende Gelbfärbung der Flüssigkeit den Moment der völligen Entwässerung an (BERTHELOT, J. 1862, 392). — Beim Erhitzen von wasserhaltigem Alkohol mit Kieselsäure-ester auf 100° entsteht absoluter Alkohol (FRIEDEL, CRAFTS, A. ch. [4] 9, 5). — Weingeist diffundirt durch thierische Membran viel langsamer als Wasser. In eine thierische Blase eingeschlossen, nimmt er daher an Stärke rasch zu (SÖMMERING). Aehnliches beobachtet man beim Lagern des Weingeistes (Branntweins) in Fässern. Eine Concentration des Alkohols erfolgt aber nur in einer trocknen Atmosphäre. Wird der Weingeist in einem porösen Gefäße (Blase, Pergamentpapier) in eine feuchte Atmosphäre gebracht, so entweicht der Alkohol rasch aus dem Gefäße, und in diesem bleibt schließlic Wasser zurück (GAL, Bl. 39, 6, 393).

Nachweis von Wasser im Alkohol. Man schüttelt Paraffinöl (Siedep.: 215–240° bei 6 mm) mit gleich viel absolutem Alkohol und hebt die klare Alkoholschicht ab.

Gießt man wasserhaltigen Alkohol in diese Alkoholschicht, so entsteht sofort eine Trübung durch ausgeschiedenes Wasser (CRISMER, *B.* 17, 650). — Bringt man (1 mg) Anthrachinon mit etwas Natriumamalgam zusammen und gießt absoluten Alkohol darauf, so tritt eine grüne Färbung ein, die beim Durchschütteln mit Luft verschwindet. Enthält der Alkohol eine Spur Wasser, so erhält man eine rothe Färbung, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, bei ruhigem Stehen aber wieder erscheint (CLAUS, *B.* 10, 927).

Wasserhelle Flüssigkeit. Wird bei  $-129^{\circ}$  dickflüssig. Erstarrt bei  $-130,5^{\circ}$  (S. WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, *M.* 4, 338). Siedep.:  $78,4^{\circ}$  bei 760 mm (KOPP, *A.* 92, 9),  $78,3^{\circ}$  (REGNAULT, *J.* 1863, 70). REGNAULT (*J.* 1860, 39) bestimmte die Dampfension des Alkohols bei  $-20^{\circ}$  bis  $+155^{\circ}$ ; seine Resultate lassen sich durch die Formel  $\log F = 5,543\,197\,5 - 5,019\,451 \cdot \alpha^t$  wiedergeben, wo  $F$  = Dampfension,  $\log \alpha = 1,997\,202\,1$ ,  $t = T + 20$  ( $T$  = Temperatur des Dampfes). Hiermit stimmen die Beobachtungen der Dampfension bei  $-3^{\circ}$  bis  $+73,8^{\circ}$  von RICHARDSON (*Soc.* 49, 762) genau überein; vgl. KAHLBAUM, *B.* 16, 2480. Kritische Temperatur =  $240,6^{\circ}$  (SCHMIDT, *A.* 266, 287). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte  $a^2 = 4,782$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 69). Spec. Gew. =  $0,79367$  bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$ . Spec. Gew. =  $0,73815$  bei  $78,2^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 100). Ausdehnungskoeffizient bei hohem Druck: AMAGAT, *Ph. Ch.* 2, 246. Molekularbrechungsvermögen =  $20,87$  (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352, 360). Elektrisches Leitungsvermögen des absol. Alkohols: PFEIFFER, *P.* [2] 26, 31; des wässrigen Alkohols: PFEIFFER, *P.* [2] 26, 226. Aeußerst hygroskopisch; mischt sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung und Kontraktion. Das Maximum der Kontraktion entspricht ungefähr der Formel  $C_2H_6O + 3H_2O$  (49,836 Volume Wasser und 53,939 Vol. Alkohol von  $0^{\circ}$  geben 100,0 Vol. statt 103,775 Volume) (MENDELEJEV, *Z.* 1865, 262). Dies deutet auf das Entstehen einer wahren Verbindung hin. Auch die „Transpiration“ eines Gemisches von  $C_2H_6O + 3H_2O$  ist größer, als bei höherem oder niederm Wassergehalt (GRAHAM, *A.* 123, 102). 1 Thl. Schnee mit 2 Thln. Alkohol von  $99^{\circ}/_0$  und  $0^{\circ}$  gemengt, bewirken eine Temperaturniedrigung von  $-21^{\circ}$ , und bei 70 procentigem Weingeist von  $-20^{\circ}$ .

Alkohol löst Fette, Oele, Harze (überhaupt kohlenstoffreiche Körper). Carbonate und Sulfate (z. B. Gyps) sind in Alkohol unlöslich.  $LiCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $SrCl_2$  sind in Alkohol löslich,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $Sr(NO_3)_2$  aber unlöslich (Trennung des Lithiums vom Kalium und Natrium, Ca und Sr vom Ba . . .). Daher zersetzt in Alkohol gelöste Salpetersäure Calciumcarbonat, aber nicht Baryum- oder Strontiumcarbonat; in Alkohol gelöste Schwefelsäure zersetzt keine Carbonate, wohl aber Acetate.

Alkohol, über schwach erhitzten Zinkstaub geleitet, zerfällt in Aethylen und Wasser (resp. Wasserstoff), während bei Dunkelrothgluth eine glatte Spaltung in  $CO$ ,  $CH_4$  und Wasserstoff eintritt (JAHN, *B.* 13, 987).  $C_2H_6O = CO + CH_4 + H_2$ . Oxydationsmittel führen den Alkohol in Aldehyd und Essigsäure über. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entstehen: Essigsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure, Glykolsäure, Oxalsäure und Salpetrigäther. Salpetersaures Quecksilber bildet Knallquecksilber. Bei der Elektrolyse von absol. Alkohol, in Gegenwart von Vitriolöl, entsteht Aldehyd (HABERMANN, *M.* 7, 533). Beim Erhitzen mit ammoniakalischer Kupferlösung auf  $180^{\circ}$  entstehen  $Cu_2O$  und Essigsäure (LETELLIER, *J.* 1879, 489). Atmosphärischer Sauerstoff wirkt nur bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Substanzen ein (Essiggährung); reiner Alkohol bleibt unverändert. Alkohol, mit etwas Fleisch und Kreide von SENS versetzt, gährt, wobei Capronsäure  $C_6H_{12}O_2$ , Caprylalkohol  $C_8H_{14}O$  und deren Homologe entstehen (BÉCHAMP, *J.* 1868, 430; 1869, 308).

Chlor in Alkohol geleitet, liefert Chloral-Alkoholat, Brom bildet Bromal, Bromoform, Dibromessigsäure und  $CBr_4$  (SCHÄFER, *B.* 4, 366). Beim Erhitzen mit Jod, im Rohr, auf  $80^{\circ}$  entstehen  $C_2H_5J$ ,  $HJ$  und Aethyläther (TRAUBE, NEUBERG, *B.* 24, 521). Beim Destilliren mit wässrigem Chlorkalk entsteht Chloroform. Uebergießt man trocknen Chlorkalk mit absolutem Alkohol, so tritt eine lebhaftere Reaktion ein, und es destillirt ein grünlichgelbes Oel über (Unterschlorigsäureäthylester?), das sich am Lichte oder beim Erwärmen explosionsartig zersetzt. Bei dieser Zersetzung treten Aldehyd,  $HCl$ ,  $HClO_2$ , Monochloracetal, wenig Dichloracetal und Chloroform auf (SCHMIDT, GOLDBERG, *J. pr.* [2] 19, 393). Wird der Alkohol vorher mit Wasser verdünnt, so erzeugt der Chlorkalk nur noch Spuren von Monochloracetal, während die Menge des Chloroforms zunimmt (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 24, 113). — Koncentrirte Schwefelsäure wirkt je nach Stärke, Quantität oder Temperatur ein und liefert Aethylschwefelsäure, Aether oder Aethylen. Letzteres entsteht immer beim Behandeln des Weingeistes mit stark wasserentziehenden Mitteln. — Beim Erhitzen von Alkohol mit schwefliger Säure auf  $200^{\circ}$  werden: Aethylschwefelsäure, freie Schwefelsäure,  $(C_2H_5)_2O$ ,  $C_2H_5(SH)$  und Schwefel gebildet (PAGLIANI, *J.* 1878, 518). — Alkohol, auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zerfällt größtentheils nach der Gleichung:  $2C_2H_6O = H_2 + H_2O + C_2H_4 + C_2H_4O$  (Aldehyd) (LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 22). Antimontrichlorid löst sich in Alkohol; die Lösung bleibt bei  $100^{\circ}$  unver-



ändert, aber bei  $150^\circ$  tritt folgende Reaktion ein:  $SbCl_3 + 4 C_2H_6O = SbOCl + 2 C_2H_5Cl + (C_2H_5)_2O + 2 H_2O$  (H. SCHIFF, *A. Spl.* 5, 218).

Innerlich eingenommen wirkt der Alkohol, in verdünntem Zustande, berauschend, in concentrirtem als tödtliches Gift. Er koagulirt die Albuminate und schützt dadurch thierische Stoffe vor Fäulniß (Aufbewahren anatomischer Präparate).

*Nachweis des Alkohols.* 1. Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit, fügt ein Körnchen Jod hinzu und dann Kalilauge bis zur Entfärbung. Beim Erkalten scheidet sich Jodoform als gelbes Krystallpulver ab, das unter dem Mikroskop in charakteristischen, sechseckigen Tafeln erscheint. Holzgeist und Aether  $C_4H_{10}O$  zeigen diese Reaktion nicht, wohl aber Aceton, Aldehyd, Milchsäure u. a. Zum Nachweis von Weingeist im Aether  $(C_2H_5)_2O$  wird dieser mit etwas Wasser geschüttelt und das abgegossene Wasser wie oben geprüft (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 218). Oder: die zu prüfende Flüssigkeit wird auf  $40$  bis  $50^\circ$  erwärmt, 5–6 Tropfen zehnprocentiger Kalilösung zugefügt und dann Jod (in Jodkalium gelöst) bis zur Bräunung, welche durch wenig Kalilösung entfernt wird (HAGER, *Fr.* 9, 492).

2. Man versetzt die Flüssigkeit mit Benzoylchlorid und zerstört den Ueberschuss davon durch schwache Kalilauge. Es tritt der eigenthümliche Geruch des Benzoëssäureäthylesters hervor (BERTHELOT, *Z.* 1871, 471; BAUMANN, *B.* 19, 3219).

Zum *Nachweise von Weingeist im Holzgeist* erhitzt man diesen mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Es entweicht Aethylen, das man in Brom auffängt. Holzgeist liefert unter diesen Umständen Methyloxyd  $(CH_3)_2O$ , das in Wasser und kalter, concentrirter  $H_2SO_4$  leicht löslich ist (BERTHELOT, *B.* 2, 105; 8, 696).

Oder: man oxydirt die über etwas Schwefelsäure abdestillirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Kaliumhyperpermanganat, entfärbt mit Natriumhyposulfit und fügt Fuchsinlösung hinzu. Bei Gegenwart von Alkohol ist Aldehyd entstanden, welcher die Fuchsinlösung violett färbt (RICHE, BARDY, *Bl.* 26, 93).

**Fuselöl.** Das Fuselöl des Kartoffelbranntweins ist wesentlich Isoamylalkohol (DUMAS, *A.* 13, 80). WÜRTZ (*A.* 85, 197) wies darin Isobutylalkohol nach und JOHNSON (*J.* 1854, 445) Caprinsäure. Das Fuselöl des Getreidebranntweins ist dem des Kartoffelfuselöls sehr ähnlich, nur ist der Isoamylalkohol noch mehr überwiegend. (Vgl. übrigenfalls KOLBE, *A.* 41, 53; MULDER, *Berzel. Jahresber.* 23, 456). WETHERILL (*J.* 1853, 441) konnte darin Essigsäure und Caprylsäure, aber keinen Isobutylalkohol nachweisen.

Runkelrübenfuselöl enthält, außer Isoamylalkohol, Isobutylalkohol (WÜRTZ, *A.* 93, 107), aber keine höheren Homologen (PERROT, *A.* 105, 64). An Säuren sind darin aufgefunden: Capron-, Capryl-, Caprinsäure (MÜLLER, *J.* 1852; 498; FEHLING, *J.* 1853, 441) und Pelargonsäure (PERROT).

Das Fuselöl der schottischen Brennereien enthält Isoamylalkohol, Caprinsäure- und wenig Caprylsäureisoamylester (ROWNEY, *J.* 1851, 422; 1852, 499).

Im Fuselöl aus Krappwurzelweingeist fand JEANJEAN (*A.* 101, 94) Isoamylalkohol einen bei  $160^\circ$  siedenden Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$  und Links-Borneol  $C_{10}H_{18}O$  (vgl. PERROT, *A.* 105, 67).

Es verdient bemerkt zu werden, dass die gewöhnlichen Fuselöle stets mehr oder weniger Weingeist enthalten.

Daneben enthält das Fuselöl aus Maisbranntwein: Normalpropylalkohol, Isobutylalkohol, Ester und Basen (Pyridin?), das Fuselöl aus Cognac (Spiritus, durch Destillation von Wein bereitet): viel Normalbutylalkohol, Propylalkohol, Aethylacetat u. s. w. (ORDONNEAU, *Bl.* 45, 333). Die Zusammensetzung der Fuselöle hängt ab von der Natur der benutzten Hefe; mit *Mycoderma cerevisiae* (Bierhefe) entstehen Isobutylalkohol, Isoamylalkohol u. s. w., mit *Mycoderma ellipsoideus* (Weinhefe) entsteht der viel aromatischer riechende normale Butylalkohol (ORDONNEAU).

Weinfuselöl (Drusenöl, Oenanthäther) wird durch Destillation von Weinhefe mit Wasser und  $\frac{1}{2}$  Procent Schwefelsäure bereitet. Der Geruch desselben ist im concentrirten Zustande unangenehm, betäubend. Es wird zur Fabrikation von Cognacessenz und Kunstwein verwendet, da es den specifischen Weingeruch (nicht zu verwechseln mit dem Bouquet der Weine) vermittelt. Seine Bestandtheile sind wesentlich Caprinsäure, etwas Caprylsäure und sehr wenig Buttersäure, theils frei, zumeist aber an Isoamylalkohol und theilweise an Aethylalkohol gebunden (FISCHER, *A.* 118, 307; GRIMM, *A.* 157, 264). ORDONNEAU (*Bl.* 45, 335) wies außerdem im Weinfuselöle nach: Caprinsäure, Oenanthsäure, Pelargonsäure, Laurinsäure, Myristinsäure und ein bei  $173^\circ$  siedendes Terpen, das nach alten Orangenschalen und Chocolate roch.

Das Fuselöl des aus Weintrebern bereiteten Branntweins hält Propylalkohol (CHANCELL, *J.* 1853, 503), Hexylalkohol (FAGET, *A.* 88, 325) und höhere Homologe.

*Nachweis und Bestimmung von Fuselöl im Branntwein.* Man verdünnt den Branntwein mit Wasser, bis er einen Alkoholgehalt von 12–15% zeigt, und schüttelt



dreimal je  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit  $\frac{1}{3}$  des Gesamtvolumens an  $\text{CHCl}_3$  aus. Die Chloroformlösung wird dreimal mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt und dann mit einem Gemenge von 30 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , 2 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 5 Thln.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  versetzt. Man lässt das Gemisch in einer verkorkten Flasche sechs Stunden lang bei  $85^\circ$  stehen und destilliert dann mit Wasser das Chloroform und die gebildete Isovaleriansäure ab. Das Destillat wird mit  $\text{BaCO}_3$  gesättigt und der in Lösung gegangene Baryt bestimmt und als isovaleriansaures Baryum berechnet, nach Abzug von etwas  $\text{BaCl}_2$  (aus dem Chlor des  $\text{CHCl}_3$  herrührend) (MARQUARDT, *B.* 15, 1371). RÖSE (*J.* 1886, 1959) bringt den Spiritus auf 50% und schüttelt je 100 cem desselben mit 20 cem Chloroform. Man verwendet aus Chloral bereitetes Chloroform und reinigt dieses durch sechsständiges Erwärmen mit Chromsäuregemisch (220 cem Chloroform,  $3\frac{1}{2}$  g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 1,4 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Wasser) auf  $85^\circ$ . Das abdestillierte Chloroform wird durch  $\text{BaCO}_3$  von einem Säuregehalt befreit (M., *B.* 15, 1662). — Man versetzt 5 cem Weingeist mit 2 Tropfen einer  $\frac{1}{2}$  procentigen, wasserigen Furfurolösung und gießt, unter Abkühlen, 5 cem Vitriolöl hinzu, so dass die Temperatur nicht über  $60^\circ$  steigt. Bei Gegenwart von Fuselöl entsteht an der Berührungsfäche der Flüssigkeiten ein rother, allmählich ins Violette übergelender Farbenring. Bei großen Mengen Fuselöl ist die Färbung so intensiv, dass auch das Absorptionsspektrum der Flüssigkeit (eine kräftige, etwas diffus begrenzte Absorption, welche zwischen E und C beginnt und bis F oder etwas darüber) beobachtet werden kann (UDRANSZKY, *H.* 13, 261).

Um die Menge des Fuselöls quantitativ zu bestimmen, verdünnt man den Branntwein mit Wasser, bis er etwa 20 Volumproc. Alkohol enthält, und bestimmt dann seine Steighöhe in einem Kapillarrohr. Gleichzeitig führt man denselben Versuch mit einem reinen Alkohol von gleicher Stärke aus. Die Differenz der Steighöhen ergibt den Fuselölgehalt (*J. TRAUBE, B.* 19, 894; *Fr.* 28, 26). Für einen Branntwein mit 20% Alkohol beträgt die Steighöhe in Millimetern bei 0% Kartoffelfuselöl = 50; bei 0,1% Fuselöl = 49,2; bei 0,2% = 48,25; bei 0,3 = 47,5; bei 0,4 = 47,1; bei 0,5 = 46,6; bei 1% = 43,95 mm. Bemerkungen hierzu: STUTZER, REITMAIR, *Fr.* 26, 382. VALSON'S Liquometer: *J.* 1857 [2] 3; 1867, 14. — Oder: Man destillirt von 100 cem Spiritus, nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge, 80 cem ab, füllt das Destillat mit Wasser bis zu 100 cem auf und ermittelt den Alkoholgehalt (durch das spec. Gewicht). 50 cem dieses wasserigen Destillates werden mit so viel Wasser verdünnt, dass ein Alkohol von 30% Volumproc. resultirt, und dann füllt man mit reinem Alkohol von 30 Volumproc. bis zu 100 cem auf. Diese 100 cem werden nun in einer getheilten Röhre mit 1 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (spec. Gew. = 1,826) und 20 cem  $\text{CHCl}_3$  geschüttelt und, nach dem Abkühlen auf  $15^\circ$ , die Volumzunahme des Chloroforms ermittelt. Es entspricht eine Volumvermehrung des  $\text{CHCl}_3$  um 0,2 cem = 0,1% Fuselöl; 0,35 = 0,2%; 0,5 = 0,3%; 0,65 = 0,4%; 0,8 = 0,5%; 0,95 = 0,6%; 1,10 = 0,7%; 1,25 = 0,8%; 1,40 = 0,9%; 1,55 = 1,0% Fuselöl. Die gefundene Procentzahl ist natürlich zu verdoppeln (STUTZER, REITMAIR, *Fr.* 26, 377; RÖSE, *Fr.* 26, 375; TRAUBE, *Fr.* 28, 31). Einfacher ist es, den Branntwein u. s. w. mit Wasser auf annähernd 20 Volumproc. zu verdünnen, die Flüssigkeit in den sogen. Stalagmometer zu bringen und die Anzahl der in einem bestimmten Volum enthaltenen Tropfen zu zählen. Man vergleicht diese Tropfenzahl mit der entsprechenden Zahl, welche sich bei dem, bei gleicher Temperatur, mit reinem Weingeist (von 20%) ausgeführten Versuche ergibt (TRAUBE, *B.* 20, 2646, 2827; *Fr.* 28, 28; vgl. DUCLAUX, *J.* 1870, 32; *B.* 7, 596). Ein Plus von 1,6 Tropfen auf 100 Tropfen deutet 0,1% Fuselöl an u. s. w. Noch genauer wird die Bestimmung, wenn man im Scheidetrichter 300 cem eines auf 20 Volumproc. verdünnten Alkohols mit 110–120 g Ammoniumsulfat schüttelt, bis sich zwei nach entgegengesetzten Seiten gekrümmte Menisken zeigen. Dann gießt man die untere Schicht ab, versetzt sie in einem anderen Scheidetrichter mit 2–3 Tropfen Alkohol und einigen Krystallen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und schüttelt abermals. Die abgehobenen Fuselölschichten werden in Wasser gelöst, die wässrige Lösung zu zwei Drittel überdestillirt, das Destillat auf 100 cem gebracht und darin das spec. Gewicht (also der Alkoholgehalt) und die Tropfenzahl ermittelt. Man vergleicht die erhaltene Tropfenzahl mit der Zahl eines aus reinem Alkohol dargestellten Weingeistes, von gleichem spec. Gewicht und bei derselben Temperatur, der mit bestimmten Mengen Fuselöl versetzt ist.

**Quantitative Alkoholbestimmung.** Hat man es mit einem Gemenge von Alkohol und Wasser zu thun, so genügen die Angaben des Alkoholometers nach TRALLES, welches den Alkoholgehalt in Volumenprocenten angiebt.

Tabellen zur Bestimmung des Alkoholgehaltes in Gewichts- und Volumenprocenten aus dem specifischen Gewicht (bei  $15,5^\circ$ ): HEHNER, *Fr.* 19, 486; DAHM, *Fr.* 21, 485.

Analyse des käuflichen Alkohols: MOHLER, *A. ch.* [6] 23, 121.

Bestimmung des Alkohols volumetrisch (mit  $\text{CrO}_3$ ): BOURCART, *Fr.* 29, 609.

*Specifisches Gewicht des wässerigen Alkohols.*

Gew.-Proc. Alkohol	Sp. Gew. bei 20°/40	Gew.-Proc. an abs. Alk.	Siedep.	Vol.-Proc. an abs. Alk.	Sp. Gew. bei 15°	Vol.-Proc. an abs. Alk.	Sp. Gew. bei 15°
100	0,78945	10	90,98	1	0,9985	35	0,9594
90	0,81801	20	86,50	2	0,9970	40	0,9523
80	0,84366	30	84,01	3	0,9956	45	0,9440
70	0,86781	40	82,52	5	0,9929	50	0,9348
60	0,89129	45	81,99	10	0,9867	60	0,9141
50	0,91400	50	81,33	15	0,9812	70	0,8907
40	0,93511	60	80,47	20	0,9763	80	0,8645
30	0,95403	70	79,61	25	0,9711	90	0,8346
20	0,96877	80	78,84	30	0,9657	100	0,7947
10	0,98195	90	78,01	(DUCLAUX, A. <i>ch.</i> [5] 13, 88).			
(MENDELEJEV, Z. 1865, 257 u. P. 138, 103 u. 230);		100	77,89				
vgl. J. TRAUBE, B. 19, 880.		(DUPRÉ, PAGE, J. 1869, 96).					

Gew.-Proc.	Spec. Gew. gegen Wasser von 4° bei 15°	4° bei 25°	Gew.-Proc.	Spec. Gew. gegen Wasser von 4° bei 15°	4° bei 25°
100	0,80257	0,79326	68	0,88516	0,87631
98	0,80875	0,79943	64	0,89479	0,88601
96	0,81467	0,80533	60	0,90401	0,89524
92	0,82593	0,81658	56	0,91297	0,90427
88	0,83649	0,82728	52	0,92177	0,91324
84	0,84681	0,83747	48	0,93045	0,92206
80	0,85683	0,84750	44	0,93875	0,93056
76	0,86655	0,85718	40	0,94655	0,93875
72	0,87600	0,86678			0,94655

(E., H. u. C. SQUIBB, Fr. 26, 95).

Bei Gegenwart gelöster Stoffe wird ein bestimmtes Volumen der alkoholhaltigen Flüssigkeit zur Hälfte abdestillirt, das Destillat auf das ursprüngliche Volumen gebracht und mit dem Alkoholometer geprüft. — Bei Alkoholbestimmungen im Wein ist demselben — zur Bindung der Essigsäure — vorher Kalk oder Natron zuzusetzen. Enthält das Destillat Ammoniak, so muss es, nach Zusatz von verdünnter  $H_2SO_4$ , nochmals destillirt werden (MAUMENÉ, A. *ch.* [5] 9, 496).

Oder: Man bestimmt den Siedepunkt des alkoholischen Gemisches; — man ermittelt den Ausdehnungskoeffizient im Dilatometer; — GEISSLER'S Vaporimeter giebt den Alkoholgehalt durch die Tension der Dämpfe der siedenden Flüssigkeit an.

*Gefrierpunkt von wässerigem Alkohol* (RAOULT, A. *ch.* [5] 20, 221).

Gefrierpunkt	Gramm Alkohol auf 100 g $H_2O$	Gefrierpunkt	Gramm Alkohol auf 100 g $H_2O$	Gefrierpunkt	Gramm Alkohol auf 100 g $H_2O$
—1,0°	2,65	— 8°	19,80	—20°	42,8
—2,0°	5,50	— 9°	21,90	—22°	46,6
—3°	7,95	—10°	23,60	—24°	50,6
—4°	10,60	—12°	27,6	—26°	54,8
—5°	13,00	—14°	31,3	—28°	59,2
—6°	15,30	—16°	35,1	—30°	64,6
—7°	17,80	—18°	39,0	—32°	70,0

Es kann daher der Alkoholgehalt auch durch Gefrierenlassen bestimmt werden. Bei Gegenwart von fremden Beimengungen (also in nicht destillirten, alkoholischen Getränken) ist aber der beobachtete Gefrierpunkt stets niedriger als der nach dem Alkoholgehalte berechnete, und zwar um 0,1° für je 1% (nach TRALLES) (RAOULT).

*Wärmeleitungsvermögen des wässerigen Alkohols*: HENNEBERG, P. [2] 36, 146. *Fluidität des wässerigen Alkohols*: NOACK, P. [2] 27, 289. *Spec. Zähigkeit des wässerigen Alkohols*: TRAUBE, B. 19, 880.

Geistige Getränke. — Rum wird in West- und Ostindien durch Gärung von Zuckerrohrmelasse bereitet; Arrac aus Reis (auf Java), Cognac (Franzbranntwein) durch Destillation von Wein in Cognac (Frankreich). — Durch Destillation gegohrener Fruchtsäfte erhält man: 1. Kirschwasser (badischer Schwarzwald, Schweiz), dessen Aroma von freier Blausäure herrührt, da man den Kirschsaft mit zerschlagenen, amygdalinhaltigen Kirschkernen gähren lässt; 2. Slibowitz aus Zwetschen. — Genever (Gin).

Dem Branntwein werden, bei der Rektifikation, Wachholderbeeren zugesetzt. — Beim Absinth (Schweiz) giebt man dem Branntwein Wermuth, Anis und Fenchel zu und färbt das Destillat durch Wermuth, Melisse und Ysop. — Whisky ist Kornbranntwein, dessen Geruch von dem Rauche des beim Malzdarren verwendeten Torfes herrührt. — Kumis wird durch Gährung von Stutenmilch, Kephir durch Gährung von Kuhmilch bereitet. — Wein entsteht durch Gährung des Traubenmostes und enthält, außer den gewöhnlichen Produkten der Alkoholgährung, Weinsäure, Aetherarten, Mineralsalze u. s. w. Der Farbstoff der rothen Weintrauben ist in Wasser unlöslich, daher ist auch der Most dieser Beeren fast farblos. Indem man die zerquetschten Beeren mit den Schalen gähren lässt, entsteht Alkohol, welcher den blauschwarzen Farbstoff der Schalen löst. Die freie Weinsäure des Traubensaftes wandelt dann diese Farbe in eine röthliche um. Zu gleicher Zeit wird aus den Schalen Gerbstoff ausgezogen, der in weißen Weinen meist fehlt. Südliche Weine haben mehr Zucker und Alkohol, nördliche mehr Säure und Bouquet. Das Letztere wird durch die Gegenwart sehr geringer Mengen verschiedener saurer Aetherarten bedingt, welche meist langsam entstehen, durch zu langes „Lagern“ aber oft wieder verschwinden. Beim Gähren des Mostes scheidet sich an den Wänden der Fässer Weinstein ab, und auf dem Boden Weinhefe. Aus Letzterer gewinnt man, durch Destillation, Branntwein und Oenanthäther (Wein- oder Drusenöl), der einen specifischen Weingeruch besitzt und zur künstlichen Weinbereitung benutzt wird. Aus der Weinhefe kann dann noch Weinstein und eine feine Kohle gewonnen werden. (Rebschwarz). Die Trester verarbeitet man auf Wein oder Branntwein, Weinstein, Potasche und Rebschwarz.

Alkoholgehalt verschiedener Getränke (GLÄSNER, J. 1872, 1043):

Rheinwein . . . . .	8,4—10,0 Vol. %	Genever . . . . .	51,6
„ geringere Sorte . . . . .	7,8—8,4	Tockayer . . . . .	16,84
Bordeaux . . . . .	10,5	Xeres . . . . .	20,96
Malaga . . . . .	12,5		
Bier . . . . .	2,9	Porter . . . . .	4,2
Bockbier . . . . .	4,0	Ale . . . . .	8,9
Portwein . . . . .	15,0	Whisky . . . . .	54,3

Arac hält 60; Cognac 50—54; Rum 73—77; Kirschwasser 50—58 Volumproc. Alkohol (W. FRESSENIUS, *Fr.* 29, 286).

*Additionsprodukte des Alkohols.*  $\text{LiCl} \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (SIMON, *J. pr.* [2] 20, 373). —  $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Verliert bei 100° 8/9 Mol. Alkohol (DEMONT, *Bl.* [3] 5, 743). —  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (SIMON). —  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (CHODNEW, *A.* 71, 256). —  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (CHODNEW). —  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Aeußerst zerfließliche, prismatische Krystallgruppen (HEINDL, *M.* 2, 207).

$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Krystalle (ROBIQUET, *J.* 1854, 560). Unzersetzbar flüchtig. Liefert, beim Erhitzen mit Alkohol, Aethylchlorid und Aether (GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 454).  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SnCl}_4$  siehe Alkoholate S. 228. —  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Krystalle. Schmelzp.: 105—110° (DÉMARÇAY, *B.* 8, 75). Wird durch Wasser leicht zersetzt.

$\text{AsCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Flüssig. Raucht an der Luft. Siedet nicht unzersetzt bei 148°. Wird durch Feuchtigkeit rasch zerlegt (LUYNES, *A.* 116, 368). —  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Nadeln. Schmelzp.: 66° (WILLIAMS, *J.* 1876, 331). —  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 388).

$\text{SeO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Tafeln. Verliert über Vitriolöl allen Alkohol (HINSBERG, *A.* 260, 41).

*Alkoholate.* Natrium löst sich in absolutem Alkohol unter Wasserstoffentwicklung. Aus der gesättigten, warmen Lösung krystallisirt beim Erkalten  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Die Verbindung verliert im Vakuum bei 180° allen Alkohol und hinterlässt amorphes Natriumalkoholat  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$  (GEUTHER, *Z.* 1868, 378). WANKLYN (*A.* 150, 200) erhielt die Verbindung  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Dieselbe entsteht durch Destillation einer Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, im Vakuum, bei 20°. Erhitzt man hierbei auf 70°, so hinterbleibt die Verbindung  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (FORCRAND, *Bl.* 40, 177). Bildungswärme von Natriumalkoholat: FORCRAND. Chlor wirkt auf Natriumalkoholat ein unter Bildung von Aldehyd und Essigsäure (MALY, *Z.* 1869, 345). Brom erzeugt mit  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{O}$ : Aethylbromid, Bromal, Essigäther, HBr und NaBr (BARTH, *B.* 9, 1456). Mit alkoholhaltigem Natriumalkoholat entstehen: Aethylbromid, Essigäther, Bromessigäther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BrO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_4$  (Siedep.: 150°) (SELL, SALZMANN, *B.* 7, 496). Jod erzeugt mit gewöhnlichem Natriumalkoholat wesentlich  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , neben wenig Jodoform (BUTLEROW, *A.* 107, 110).

Natriumäthylat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  verbindet sich bei 160° mit Kohlenoxyd zu Propionsäure, Wird CO bei 205° über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat geleitet, so entstehen: Normalbuttersäure, Diäthyllessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ , eine bei 250—260° siedende flüssige Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$  und Mesitylensäure  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$  — und ferner die Ketone  $\text{C}_2\text{H}_5\text{H}_3\text{O}$  und  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ . — Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumalkoholat



und isovaleriansaurem Natrium bei  $160^\circ$  entstehen die flüssigen Säuren  $C_7H_{14}O_2$  (Siedep.:  $220^\circ$ ),  $C_{11}H_{18}O_2$  (?) (Siedep.:  $270-280^\circ$ ),  $C_{13}H_{20}O_2$  (?) (Siedep.:  $280-300^\circ$ ),  $C_{23}H_{30}O_2$  (?) (Siedep.: über  $360^\circ$ ), Mesitylsäure, — und die Ketone:  $C_7H_{14}O$ ,  $C_{13}H_{20}O$ ,  $C_{23}H_{30}O$  (?) (Siedep.:  $200-210^\circ$ ),  $C_{27}H_{36}O$  (?) (Siedep.:  $240-260^\circ$ ),  $C_{45}H_{66}O$  (?) (Siedep.: über  $360^\circ$ ) (GEUTHER, A. 202, 305 und 321).

$KOH + 2 C_2H_6O$ . Krystalle. Schmilzt gegen  $60^\circ$ , dabei 2 Schichten bildend, von denen die untere aus wässriger Kalilauge besteht (ENGEL, B. 46, 338).  $KOH + 2 C_2H_6O = C_2H_5O.K + C_2H_6O + H_2O$ . —  $C_2H_5O.K$  (FORCRAND, A. ch. [6] 11, 463). Lösungswärme: FORCRAND. —  $K_2C_2H_5O + 3 C_2H_6O$  (F.). — Alkoholische Kalilösung färbt sich bald braun, infolge der Bildung von Aldehydharz. Alkoholisches Kali wirkt reducierend auf Nitro-körper, nach MAUMENÉ (J. 1878, 712) infolge eines Gehaltes an dihydrodedsaurem Kalium  $K.C_4H_7O_4$  (?). Dieses Salz soll sich bei längerem Aufbewahren von alkoholischem Kali in dunklen, krystallinisch-körnigen Massen ausscheiden und durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, farblos erhalten lassen.

$CaO$  verbindet sich langsamer mit Alkohol als  $BaO$ . Die Verbindung  $(C_2H_5O)_2Ca$  ist aber beständiger als die Barytverbindung (DESTREM, A. ch. [5] 27, 13). Sie zerfällt bei der trocknen Destillation in Aceton,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $CH_4$ , viel Wasserstoff und  $CaCO_3$ . —  $Ba(C_2H_5O)_2$ . Fällt beim Kochen einer Lösung von  $BaO$  in absolutem Alkohol nieder. Der Niederschlag löst sich beim Erkalten (BERTHELOT, Z. 1868, 352). Zerfällt bei der trocknen Destillation in  $BaCO_3$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$  und Wasserstoff (DESTREM, A. ch. [5] 27, 23; vgl. DUMAS, STAS, A. ch. [2] 23, 158). Bildungswärme: FORCRAND, Bl. 40, 180.

$AlJ_3.Al(C_2H_5O)_3$ . B. Beim Behandeln von (2 g) fein zerschnittenem Aluminiumblech mit (1 g) Jod und (20 cem) absolutem Alkohol (GLADSTONE, TRIBE, J. 1876, 329).  $3C_2H_6O + 2AlJ_3 = Al_2(OC_2H_5)_3J_3 + 3HJ$ ; —  $Al_2(OC_2H_5)_3J_3 + 3C_2H_6O = 2Al(OC_2H_5)_3 + 3HJ$ . —  $Al + 3HJ = AlJ_3 + H_2$ . — Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol, in Äthyljodid und Thonerde. Destillirt man die Verbindung im Vakuum, so geht gelblichweißes Aluminiumalkoholat  $Al(C_2H_5O)_3$  über. Dasselbe schmilzt bei  $130^\circ$ ; spec. Gew. = 1,147 bei  $4^\circ$ . Fast unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, mäßig in Benzol. Destillirt nur im Vakuum unzersetzt. Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Thonerde (GLADSTONE, TRIBE, Soc. 39, 3). Aluminiumalkoholat zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in Thonerde, Äthylen, Alkohol und wenig Aether (GLADSTONE, TRIBE, Soc. 41, 5). —  $Tl(C_2H_5O)$ . B. Aus Thallium und absolutem Alkohol in Gegenwart von Sauerstoff (LAMY, A. ch. [4] 3, 373). — Flüssig. Spec. Gew. = 3,685. Wird durch Wasser zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit Holzgeist auf  $150^\circ$ , die entsprechende Methylverbindung  $Tl(CH_3O)$ .

$C_2H_5O.SnCl_3 + C_2H_6O$ . B. Durch Mischen von 20 Thln.  $SnCl_4$  mit 14 Thln. absol. Alkohol (O. FISCHER, M. 5, 427). — Glänzende, rhombische Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Alkohol, aber weder  $C_2H_5Cl$  noch Aether. — Durch Versetzen von abs. Alkohol mit Natrium und  $SnCl_4$  erhält man, neben  $NaCl$ , eine Lösung, die nach dem Verdunsten die Verbindung  $C_2H_5O.Sn(OH)_3$  hinterlässt (FISCHER). Dieselbe ist amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Eisenäthylat  $Fe(OC_2H_5)_3$  (?). Durch Eintragen einer Lösung von 1,4 g Natrium in 25 cem absoluten Alkohol in eine Lösung von 3,25 g  $FeCl_3$  in 25 cem absoluten Alkohol wird alles Chlor als  $NaCl$  ausgefällt. Die davon abfiltrirte Lösung hinterlässt, beim Verdampfen, einen schwarzen Rückstand, der sich in Alkohol,  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin löst. Durch wenig Wasser wird aus der Verbindung Eisenoxydhydrat gefällt, gießt man aber die alkoholische Lösung in viel Wasser, so erfolgt erst nach einigem Stehen, rascher beim Erwärmen, eine Fällung. Auch  $CO_2$ ,  $H_2SO_4$  und Salze bewirken die Ausfällung von Eisenoxydhydrat, nicht aber Essigsäure,  $HNO_3$ ,  $HCl$  oder  $NH_3$  (GRIMAUD, Bl. 41, 157).

### 3. Alkohole $C_3H_8O$ .

Je nachdem man in der rationellen Formel des Weingeistes  $CH_3.CH_2.OH$  ein Wasserstoffatom am ersten oder zweiten Kohlenstoffatom durch Methyl ersetzt, erhält man normalen oder sekundären Propylalkohol.

1. **Normaler (primärer) Propylalkohol, 1-Hydroxypropan**  $CH_3.CH_2.CH_2.OH$ . V. Im Weintreiberfuselöl (CHANCELL, J. 1853, 503 und A. 151, 298); im Vorlauf des Rohspiritusfuselöls (KRÄMER, PINNER, B. 3, 75; FITTIG, Z. 1868, 44; PIERRE, PUCHOT, A. 163, 265). — B. Durch Erhitzen von Allylalkohol mit Kali (TOLLENS, Z. 1870, 457; 1871, 249). Aus Propionsäurealdehyd (ROSSI, A. 159, 80) oder Propionsäureanhydrid mit Natriumamalgam (LINNEMANN, A. 148, 251; 160, 231; 161, 18). Entsteht in kleiner Menge, bei der Gährung von Glycerin durch den *Bacillus butylicus* (FITZ, B. 13, 1311; MORIN, Bl. 48, 803). Durch Behandeln des Einwirkungsproduktes von Trioxymethylen auf Zink-

äthyl mit Wasser (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 19, 483). Beim Destilliren der Lösung von Trimethylen in Vitriolöl mit Wasser (GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 36, 301). — Stark alkoholisch riechende Flüssigkeit; brennt mit leuchtender Flamme. Siedep.:  $97,4^{\circ}$  (kor.); spec. Gew. = 0,8205 bei  $0^{\circ}$ ; 0,8066 bei  $15^{\circ}$ . Spec. Gew. = 0,8044 bei  $20^{\circ}/4^{\circ}$  (BRÜHL, *A.* 203, 268). Siedep.:  $97,4^{\circ}$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8069 bei  $17^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 153. Spec. Gew. = 0,8177 bei  $0^{\circ}$  (ZANDER, *A.* 224, 79). Siedep.:  $97,1^{\circ}$  bei 752,4 mm; spec. Gew. = 0,7366 bei  $97,1^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 101). Siedep.:  $16,2^{\circ}$  bei 10,22 mm;  $22,3^{\circ}$  bei 16,78 mm;  $31,4^{\circ}$  bei 30,2 mm;  $35,6^{\circ}$  bei 39,6 mm;  $43,2^{\circ}$  bei 62,18 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2480). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 63. Dampftension bei  $1,7^{\circ}$  bis  $91,2^{\circ}$ : RICHARDSON, *Soc.* 49, 763; bei 50 mm =  $40,3^{\circ}$ ; 200 mm =  $66,5^{\circ}$ ; 350 mm =  $78,8^{\circ}$ ; 500 mm =  $86,9^{\circ}$ ; 650 mm =  $92,5^{\circ}$ ; 750 mm =  $96^{\circ}$ . Dampftension: bei  $16,5^{\circ}$  10,9 mm; bei  $52,4^{\circ}$  101,1 mm; bei  $59,9^{\circ}$  148,5 mm; bei  $70,5^{\circ}$  247,7 mm; bei  $82,1^{\circ}$  411,4 mm (KONOWALOW, *P.* [2] 14, 41). Kritische Temperatur:  $254,1^{\circ}$  (NADESCHDIN, *Ж.* [2] 14, 539);  $270,5^{\circ}$  (SCHMIDT, *A.* 266, 287); spezifische Wärme = 0,593 für 1 g (FORCRAND, *J.* 1885, 209). Spec. Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 664; TRAUBE, *B.* 19, 881. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte  $a^2 = 4,718$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 70). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, wird durch Chlорcalcium aus der wässrigen Lösung wieder abgeschieden. Mit Salpetersäure geschichtet, entstehen  $\text{CO}_2$ , Oxalsäure und Propylacetat (KLIMENKO, *B.* 1, 1604). Wird durch den Pilz *Bacterium aceti* zu Propionsäure oxydirt (diese Oxydation gelingt beim Aethylalkohol, aber nicht beim Holzgeist und Isobutylalkohol) (BROWN, *Soc.* 49, 177). Mit Jod und Kalilauge entsteht  $\text{CH}_3\text{J}$  (LIEBEN, *A. Spl.* 7, 230), mit Brom: Propylbromid  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ . Zerfällt, bei der Destillation über Zinkstaub, in  $\text{C}_2\text{H}_6$  und Wasser (resp. Wasserstoff) (JAHN, *B.* 13, 988). Auch beim Auftröpfeln von Propylalkohol auf stark erhitztes  $\text{ZnCl}_2$  entsteht wesentlich Propylen, neben etwas Propionaldehyd und Oelen (LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 23). Beim Erhitzen mit wenig  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  $218^{\circ}$ , entstehen n-Propyläther und Wasser (WOLKOW, *Ж.* 21, 338).

Spec. Gew. des wässrigen Propylalkohols: TRAUBE, *B.* 19, 881. Gewichtsprocente an Propylalkohol: 10% ; spec. Gew. bei  $20^{\circ}/4^{\circ} = 0,9840$ ; 30% = 0,9510; 50% = 0,9141;  $52,6^{\circ}$  = 0,9044; 55% = 0,8995; 70% = 0,8697; 100% = 0,8051.

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Lösungswärme: FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 457. —  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$  (FRÖLICH, *A.* 202, 295). —  $\text{K}_2\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ . Lösungswärme: FORCRAND. — Propylalkohol liefert mit  $\text{CaO}$  und  $\text{BaO}$  eben solche Verbindungen wie der Aethylalkohol (DESTREZ, *A. ch.* [5] 27, 15). Die Kalkverbindung liefert bei der trocknen Destillation:  $\text{CaCO}_3$ , Diäthylketon,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_4$  und Wasserstoff. Die Barytverbindung liefert, bei gleicher Behandlung,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{CH}_4$ , Wasserstoff und etwas Aethylen. —  $\text{CaCl}_2 + 3\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ . Kurze Nadeln (GÖTTIG, *B.* 23, 181). —  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ . D. Wie die Aethylverbindung (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 4). — Schmelzp.:  $60^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,026 bei  $4^{\circ}$ .

Derivate: SCHMIDT, *Z.* 1870, 576; LINNEMANN, *A.* 161, 18.

**2. Sekundärer Propylalkohol (Iso- oder Pseudopropylalkohol, 2-Hydroxypropan).**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ . B. Propylen  $\text{C}_3\text{H}_6$  verbindet sich mit Schwefelsäure zu Isopropylschwefelsäure, und letztere zerfällt, beim Destilliren mit Wasser, in Schwefelsäure und sekundären Propylalkohol (BERTHELOT, *J.* 1855, 611). Aus wässrigem Aceton und Natriumamalgam (FRIEDEL, *A.* 124, 327). Aus Propylenoxyd, Wasser und Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 140, 178). Bei längerem Erhitzen von 1 Thl. Isopropyljodid und 20 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $100^{\circ}$  (NIEDERIST, *A.* 186, 391). Bei folgenden zwei Reaktionen entsteht, wider Erwarten, sekundärer Propylalkohol anstatt des primären. 1. Aus Zinkmethyl und 2-Jodalkohol  $\text{CH}_3\text{J} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  (BUTLEROW, OSSOKIN, *A.* 145, 257). — 2. Aus Propylamin und salpetriger Säure, neben Normalpropylalkohol (LINNEMANN, *A.* 161, 43). In diesem Falle wird Propylen frei und verbindet sich, in statu nascendi, zum Theil mit Wasser zu sekundärem Propylalkohol (MEYER, *B.* 9, 535; vgl. LINNEMANN, *B.* 10, 1111). — D. Man kocht 1 Thl. Isopropyljodid mit 10 Thln. Wasser und überschüssigem Bleioxydhydrat am Rückflusskühler (FLAWITZKY, *A.* 175, 380). — 1 Vol. Aceton wird mit 5 Vol. Wasser gemischt und Natriumamalgam allmählich zugesetzt (LINNEMANN, *A.* 136, 38).

Flüssig, siedet bei  $82,85^{\circ}$  (kor.); spec. Gew. = 0,7876 bei  $16^{\circ}$ ; = 0,7887 bei  $20^{\circ}/4^{\circ}$  (BRÜHL, *A.* 203, 12). Siedep.:  $82,8^{\circ}$  (i. D.); spec. Gew. = 0,7861 bei  $17^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 155. Siedep.:  $81,3^{\circ}$  bei 763,3 mm; spec. Gew. = 0,7329 bei  $81,3^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 331). Kritische Temperatur =  $234,9^{\circ}$  (PAWLEWSKY, *B.* 15, 3035);  $234^{\circ}$  (NADESCHDIN, *Ж.* 14, [2] 539). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte  $a^2 = 4,592$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 70). Bildet mit Chlорcalcium eine krystallisirte Verbindung. Mischt man den Alkohol mit concentrirter Chlорcalciumlösung und erwärmt auf  $45^{\circ}$ , so entstehen zwei Schichten, die beim Erkalten verschwinden. Zerfällt, beim Erhitzen mit wenig  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  $218^{\circ}$ , in Propylen und Wasser (WOLKOW, *Ж.* 21, 337). Mit Brom entsteht Aceton, sekundäres Propylbromid u. s. w. — Charakteristisch für den Isopropylalkohol ist, dass



sein Benzoësäureester  $C_7H_5O_2 \cdot C_3H_7$ , bei der Destillation, sich völlig in Benzoësäure und Propylen spaltet (LINNEMANN).

Spec. Gewicht und spec. Zähigkeit des wässerigen Isopropylalkohols: TRAUBE, *B.* 19, 882; vgl. PRIBRAM, *HANDL.* *M.* 2, 667.

Volumproc. an Isopropylalkohol	Spec. Gew. d. wäss. Lösung bei 15°	Volumproc. an Isopropylalkohol	Spec. Gew. d. wäss. Lösung bei 15°
5 . . . . .	0,9934	40 . . . . .	0,9477
10 . . . . .	0,9868	60 . . . . .	0,9064
18,2 . . . . .	0,9787	80 . . . . .	0,8584
30 . . . . .	0,9605	100 . . . . .	0,7970

(DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 90).

Hydrate. Isopropylalkohol mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Destillirt man die wässrige Lösung aus dem Wasserbade, so geht das Hydrat  $(C_3H_8O)_3 + 2H_2O$  über, das bei 78–80° bei 738 mm siedet und ein spec. Gew. = 0,832 bei 15° besitzt (LINNEMANN, *A.* 136, 40). Versetzt man die wässrige Lösung des Isopropylalkohols mit  $K_2CO_3$ , so scheidet sich das Hydrat  $(C_3H_8O)_2 + H_2O$  (Siedep.: 80°) ab (ERLENMEYER, *A.* 126, 307). Entwässert man Isopropylalkohol über  $CuSO_4$ , so resultirt das Hydrat  $(C_3H_8O)_3 + H_2O$  (LINNEMANN); dasselbe siedet bei 81°, spec. Gew. = 0,800 bei 15°.

Verbindung  $C_3H_7O.Na + 3C_3H_8O$  (FORCRAND, *B.* 25 [2] 324); =  $C_3H_7O.Na$  (FORCRAND).

#### 4. Alkohole $C_4H_{10}O$ .

1. *Normaler Butylalkohol, 1-Hydroxybutan*  $CH_3(CH_2)_3.CH_2.OH$  (LIEBEN, ROSSI, *C. r.* [1869] 68, 1561; *A.* 158, 137; 165, 109). *B.* Aus Butyrylchlorid, Buttersäure und Natriumamalgam (SAYTZEW, *Z.* 1870, 108; LINNEMANN, *A.* 161, 178). Bei der Gärung von Glycerin durch den *Bacillus butylicus*, in Anwesenheit von Calciumcarbonat. Daneben entstehen normale Buttersäure und wenig Weingeist (FITZ, *B.* 9, 1348; MORIN, *Bl.* 48, 803). Entsteht, neben Butyraldehyd und Crotylalkohol, beim Behandeln von Crotonaldehyd oder Trichlorbutyraldehyd mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 825, 842). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von Zinkpropyl auf Trioxymethylen mit Wasser (TISCHTSCHENKO, *K.* 19, 484). — *D.* 1. Man behandelt Butyraldehyd, in schwach saurer Lösung, mit Natriumamalgam (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 137; 165, 145). — 1, Aus Glycerin, nach FITZ (VIGNA, *B.* 16, 1438).

Flüssig. Siedep.: 116° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,8239 bei 0°, = 0,8105 bei 20°; = 0,7994 bei 40°; = 0,7738 bei 98,7° (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 137). Siedep.: 117,5° (i. D.); spec. Gew. = 0,8233 bei 0°; Volumen bei t° (bei 0° = 1) =  $1 + 0,0_880922 \cdot t + 0,0_628397 \cdot t^2 - 0,0_311605 \cdot t^3$  (ZANDER, *A.* 224, 80). Siedep.: 116,88° (kor.); spec. Gew. = 0,8099 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 16); spec. Gew. = 0,72695 bei 116,7/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 101). Kritische Temperatur: 287,1° (PAWLEWSKY, *B.* 16, 2634). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, *HANDL.* *M.* 2, 668; spec. Zähigkeit des wässerigen Butylalkohols: TRAUBE, *B.* 19, 882. Löslich in 12 Thln. Wasser; daraus durch  $CaCl_2$  fällbar. Zerfällt, beim Auftropfen auf stark erhitztes Chlorzink, in Wasser und 2-Butylen  $CH_3.CH:CH.CH_3$ , neben weniger Normalbutylen (LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 24).

2. *Sekundärer Butylalkohol (Methyläthylcarbinol, 2-Hydroxybutan)*  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_3$ . *B.* Aus dem entsprechenden Jodid  $CH_3.CHJ.C_2H_5$  (s. S. 193). 2-Butylen  $CH_3.CH:CH.CH_3$  giebt mit unterchloriger Säure  $CH_3.CHCl.CH(OH).CH_3$  und Letzteres mit Natriumamalgam sekundären Butylalkohol (LIEBEN, *A.* 151, 121). Beim Behandeln eines Gemisches von Ameisensäureäthylester, Methyljodid und Äthyljodid mit Zink und Zerlegen des Produktes mit Wasser (SAYTZEW, *A.* 175, 374). 2-Jodäthylalkohol und Zinkäthyl bilden sekundären Butylalkohol (BUTLEROW, OSSOKIN, *A.* 145, 263). Äthylidenoxychlorid  $(CH_3.CHCl)_2O$  giebt mit Zinkäthyl sekundären Butyläther  $(C_4H_9)_2O$ . Letzterer, liefert beim Erhitzen mit konzentrirtem HJ auf 130°, sekundäres Butyljodid (KESSEL, *A.* 175, 44). Zinkäthyl und Aldehyd verbinden sich zu krystallisirtem  $CH_3.CH(C_2H_5)_2O.ZnC_2H_5$ , das, mit Wasser, in sekundären Butylalkohol,  $ZnO$  und  $C_2H_6$  zerfällt (WAGNER, *A.* 181, 261). Neben Normalbutylalkohol, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Normalbutylamin (MEYER, *B.* 10, 130). — *D.* Nach WAGNER. — Oder: man behandelt sekundäres Butyljodid mit Silberacetat und zerlegt das gebildete Acetat mit Kali. Normaler Butylalkohol kann in sekundären übergeführt werden. Das Jodid des ersteren giebt mit Kali Normalbutylen  $CH_3.CH_2.CH:CH_2$ , welches sich mit HJ zu sekundärem Butyljodid verbindet (SAYTZEW, *Z.* 1870, 327).

Flüssig, siedet bei 99° (bei 738,8 mm); spec. Gew. = 0,827 bei 0°; 0,819 bei 22° (LIEBEN, *A.* 150, 114). Wird durch Erhitzen auf 300° nicht verändert, eine Spur



von HJ oder  $\text{CH}_3\text{J}$  bewirkt aber Zerfall in Pseudobutylene und Wasser (WOLKOW, *JK* 21, 329).

3. **Isobutylalkohol (Isopropylcarbinol, 1-Hydroxymethylpropan)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{OH}$ . V. Im Runkelrübenfuselöl (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 42, 129). An Angelikäsäure (und Isobuttersäure) gebunden im römischen Kamillenöl (KÖBIG, *A.* 195, 96). — *B.* Isobutylene  $(\text{CH}_3)_2\text{C}.\text{CH}.$  verbindet sich mit unterchloriger Säure zu gechlortem Isobutylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}.\text{CH}_2.\text{OH}$ , und Letzterer giebt, mit Natriumamalgam und Wasser, Isobutylalkohol (BUTLEROW, *A.* 144, 24). Bei der Reduktion von Isobutyraldehyd durch Natriumamalgam (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 11). — Flüssig, siedet bei  $108,4^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8168 bei  $0^\circ$ , und = 0,8003 bei  $18^\circ$  (LINNEMANN, *A.* 160, 238). Siedep.:  $106,6$ – $106,8^\circ$  bei 763,2 mm; spec. Gew. = 0,7265 bei  $106,6/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 102). Dampftension bei  $25,3^\circ$  bis  $107,7^\circ$ : RICHARDSON, *Soc.* 49, 763; bei 50 mm =  $49,0^\circ$ ; 150 mm =  $69,8^\circ$ ; 300 mm =  $85,0^\circ$ ; 450 mm =  $94,4^\circ$ ; 600 mm =  $101,4^\circ$ ; 750 mm =  $107,0^\circ$ . Siedep.:  $25,4^\circ$  bei 9,46 mm;  $27,2^\circ$  bei 10,36 mm;  $30,5^\circ$  bei 12,5 mm;  $43^\circ$  bei 26,3 mm;  $45,2^\circ$  bei 30,2 mm;  $50,0^\circ$  bei  $42,46$  mm;  $106,4^\circ$  bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 87). Dampftension: bei  $14,75^\circ$  — 5,8 mm; bei  $30,85^\circ$  — 17,7; bei  $50,45^\circ$  — 55,5; bei  $60,4^\circ$  — 94,1; bei  $70,7^\circ$  — 160,05; bei  $80,0^\circ$  — 246,0; bei  $91,0^\circ$  — 395,2; bei  $99,9^\circ$  — 570,3 mm (KONOWALOW, *P.* [2] 14, 42). Spec. Gewicht und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 63. Kritische Temperatur: NADESCHDIN, *JK* 14 [2], 538. Spec. Wärme = 0,610 für 1 g (FORCRAND, *J.* 1885, 209). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte  $a^2 = 4,416$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 70). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, *HANDL*, *M.* 2, 670; spec. Zähigkeit des wässerigen Isobutylalkohols: TRAUBE, *B.* 19, 883. Löst sich in 10,5 Thln. Wasser bei  $18^\circ$ .

Volumproc. an Isobutylalkohol:	2,5	5	6	10
Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei $15^\circ$ :	0,9950	0,9930	0,9915	0,9875

(DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 91).

Zerfällt, bei der Destillation über Zinkstaub, in Isobutylene und Wasser (resp. Wasserstoff) (JAHN, *B.* 13, 989). Zerfällt, beim Auftröpfeln auf stark erhitztes Chlorzink, in Wasser, Isobutylene und sehr viel  $\beta$ -Butylene  $\text{CH}_3.\text{CH}.\text{CH}.\text{CH}_3$  (LE BEL, GREENE, *Am.* 2, 23). Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Isobuttersäure, Essigsäure, Kohlensäure, Aceton u. s. w. (KRÄMER, *B.* 7, 252; SCHMIDT, *B.* 7, 1361). Jod wirkt auf Natriumisobutylat  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ONa}$  unter Bildung des Aldehydderivates  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9).\text{CH}(\text{OH}).\text{OC}_4\text{H}_9$ , von Isobuttersäure, einer Säure  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$  u. a. Körper (GORBOW, KESSLER, *JK* 19, 456). Verhalten von Methylenejod und Jodoform zu Natriumisobutylat: s. jene Körper (S. 189).

*Derivate*: CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1869, 434; REIMER, *B.* 2, 756; PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 274). —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}.\text{Na}$  und  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}.\text{Na} + 3\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}$ ; Lösungswärme: FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 459. —  $\text{NaOH} + 6\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$  (GÖTTIG, *B.* 23, 2246). Prismen. Verliert über Schwefelsäure 5 Mol.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}.\text{K}$  (FORCRAND). —  $\text{CaCl}_2.3\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Fettglänzende Prismen oder Blättchen (HEINDL, *M.* 2, 208). —  $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ . Schmelzpt.:  $140^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9825 bei  $4^\circ$ . — *D.* Wie die analoge Äthylverbindung (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 6).

4. **Tertiärer Butylalkohol (Trimethylcarbinol, 2-Hydroxymethylpropan)**  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_3$ . *B.* 1 Mol. Acetylchlorid und 2 Mol. Zinkmethyl scheiden, nach mehrstündigem Stehen bei  $0^\circ$ , Krystalle einer Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{OZnCH}_3 + \text{CH}_3.\text{ZnCl}$  aus, die auch durch Zinkmethyl und Chlorkohlenoxyd entsteht. Wasser zersetzt die Krystalle unter Bildung von Trimethylcarbinol (BUTLEROW, *J.* 1864, 496; *A.* 144, 1). Aus Isobutylene und Schwefelsäure (BUTLEROW, *A.* 144, 22). Isobutyliodid giebt, beim Behandeln mit Essigsäure und Silberoxyd u. s. w., Trimethylcarbinol (LINNEMANN; BUTLEROW, *A.* 168, 143). Beim Behandeln von Isobutylamin mit salpetriger Säure; beim Zerlegen von Isobutylcarbimid  $\text{CO}.\text{N}.\text{C}_4\text{H}_9$  mit Kali (LINNEMANN, *A.* 162, 12). Bei zweitägigem Stehen von 20 g tertiärem Butyliodid  $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$  mit 50 g Wasser, in der Kälte, wird viel Trimethylcarbinol gebildet (DOBBIN, *Soc.* 37, 238). Beim Erhitzen von Acetonchloroform mit Zn und Salzsäure auf  $100^\circ$  (WILLGERODT, DÜRR, *J. pr.* [2] 39, 287). — *D.* Man schließt flüssiges Isobutylene mit dem doppelten Volumen eines Gemenges gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure in Röhren ein und destillirt nach vollendeter Lösung die vorher mit Natron neutralisirte Flüssigkeit. Aus dem Destillate fällt man den Alkohol durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (BUTLEROW, *A.* 180, 246; vgl. *Z.* 1870, 237). — Isobutylalkohol, mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, giebt ein Gemenge von sekundärem und tertiärem Butylchlorid. Die Chloride werden mit dem sechsfachen Volumen Wasser auf  $100^\circ$  erhitzt. Nur das tertiäre Butylchlorid setzt sich in HCl und Trimethylcarbinol um (FREUND, *J. pr.* [2] 12, 25).

Rhombische Tafeln oder Prismen, zerfließlich, schmilzt bei  $25^\circ$ , Siedep.:  $82,94^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,7792 bei  $37^\circ$  (LINNEMANN, *A.* 162, 26); = 0,7788 bei  $30^\circ$  (BUTLEROW, *A.* 162, 229); = 0,7864 bei  $20^\circ$  und 0,7802 bei  $26^\circ$  (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) (BRÜHL, *A.* 203, 17). Kritische Temperatur:  $234,9^\circ$  (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Bildet mit Wasser ein Hydrat

$2C_4H_{10}O \cdot H_2O$ , das flüssig ist, bei  $80^\circ$  siedet und ein spec. Gew. = 0,8276 (bei  $0^\circ$ ) zeigt (BUTLEROW, A. 162, 229). Zerfällt, beim Erhitzen mit etwas  $CH_3J$  auf  $218-250^\circ$ , in Isobutylen und Wasser (WOLKOW, *Ж.* 21, 333). Löst sich in konz.  $HNO_3$  unter Bildung von Nitrobutylen  $C_4H_7NO_2$ . Trimethylcarbinol liefert, beim Oxydiren mit Chromsäure: Aceton, Kohlensäure, Essigsäure und wenig Isobuttersäure (BUTLEROW, Z. 1871, 485). Mit Chlor, an der Sonne, entstehen tertiäres Butylchlorid, Pseudobutylchlorid (?) u. a. Körper (D'OTREPPÉ, J. 1881, 512).

### 5. Alkohole $C_5H_{12}O$ .

1. **Normaler Amytalkohol, 1-Hydroxypentan**  $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$ . V. Viel leicht im Fuselöl (WYSCHNEGRADSKY, A. 190, 350). — B. Aus normalem Valeraldehyd und Natriumamalgam (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 70). Aus normalem Amylchlorid, welches bei der Einwirkung von Chlor auf (Petroleum-) Pentan entsteht, durch Behandeln mit Kaliumacetat u. s. w. (SCHORLEMMER, A. 161, 268). Bei der Gährung von Glycerin durch den *Bacillus butylicus* wandeln sich 0,44% des Glycerins in Normalamylalkohol um (MORIN, *Bl.* 48, 803).

Flüssig; Siedep.:  $137^\circ$  (bei 740 mm); spec. Gew. = 0,8296 bei  $0^\circ$ ; = 0,8168 bei  $20^\circ$ ; = 0,8065 bei  $40^\circ$ ; = 0,7835 bei  $99,2^\circ$  (L., R.). Siedep.:  $137,8-137,9^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8282 bei  $0^\circ$ ; Vol. bei  $t^\circ$  (bei  $0^\circ = 1$ ) =  $1 + 0,0,8909 \cdot t - 0,0,43623 \cdot t^2 + 0,0,17521 \cdot t^3$  (ZANDER, A. 225, 81). In Wasser unlöslich.

2. **Methylpropylcarbinol, 2-Hydroxypentan**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus Methylpropylketon und Natriumamalgam (FRIEDEL, J. 1869, 513; BELOHOUBEK, B. 9, 924). Aus dem entsprechenden Chlorid  $C_5H_7 \cdot CHCl \cdot CH_3$  (s. d.) oder Jodid  $C_5H_7 \cdot CHJ \cdot CH_3$  (s. d.). Aus Zinkpropyl und Acetylchlorid (MARKOWNIKOW, *Ж.* 15, 407), neben Äthylalkohol (WAGNER, *Ж.* 16, 333). — Siedep.:  $118,5^\circ$  bei 753,2 mm (SAYTZEW, WAGNER, A. 179, 313); spec. Gew. = 0,8239 bei  $0^\circ$  (BELOHOUBEK). Gibt, mit Kali und Jod, Jodoform. Löst sich in 6 Vol. Wasser.

Lässt man in (aus  $CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7$  bereitetem) Methylpropylcarbinol *Penicillium glaucum* sich entwickeln, so zeigt der restirende Alkohol ein Drehungsvermögen für 22 cm =  $-12^\circ 33'$  (LEBEL, J. 1879, 492).

3. **Diäthylcarbinol, 3-Hydroxypentan**  $C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ . B. Man behandelt Ameisensäureäthylester mit Äthyljodid und Zink und zerlegt das Produkt mit Wasser (SAYTZEW, WAGNER, A. 175, 351). — Flüssig. Siedep.:  $116,5^\circ$  bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,8315 bei  $0^\circ$ .

4. **Isoamylalkohol (Fuselöl, Gährungsamylalkohol, 1-Hydroxy-3-Methylbutan)**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . V. Hauptmasse des Fuselöls („Nachlaufs“) bei der Spiritusbrennerei, besonders aus Kartoffeln. Das „Fuselöl“ war bereits SCHEELE (CRELL's *Ann.* 1785 [1] 61) bekannt. Genauer untersuchte es PELLETAN (*Berz. Jahresb.* 6, 264). Die Zusammensetzung stellte DUMAS (A. 13, 80) fest. An Angelikäsäure und Tiglinsäure gebunden im römischen Kamillenöl (KÖBIG, A. 195, 99). — B. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam (FRIEDEL, A. 124, 326) oder von Kalk (FITTIG, A. 114, 66) auf Isovaleraldehyd. — D. Der käufliche, selbst wiederholt rektifizierte Isoamylalkohol enthält Beimengungen, namentlich Furfurol, die störend einwirken, sobald ein solcher Alkohol zu analytischen Zwecken (Nachweis von Farbstoffen, Ausziehen von Alkaloiden u. s. w.) dienen soll. Einen völlig reinen Isoamylalkohol erhält man, wenn man isoamylschwefelsaures Kalium darstellt, dieses durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit viel Äther reinigt und dann 5 Stunden lang mit 10 procentiger Schwefelsäure erhitzt (UDRÁNSZKY, H. 13, 251).

Nachweis von Fuselöl s. S. 224.

Flüssig; riecht eigenthümlich, hustenreizend. Erstarrt bei  $-134^\circ$  amorph (OLSZEWSKI, M. 5, 128). Siedep.:  $131,6^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8248 bei  $0^\circ$ ; = 0,8113 bei  $18,7^\circ$  (KOPP, A. 94, 289). Siedep.:  $128,9-129,8^\circ$  bei 740,9 mm; spec. Gew. = 0,8104 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, A. 203, 23). Siedep.:  $130,5-131^\circ$  bei 759,2 mm; spec. Gew. = 0,7154 bei  $130,5^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, A. 220, 102). Siedep.:  $40,9^\circ$  bei 9,78 mm;  $46,8^\circ$  bei 14,18 mm;  $53^\circ$  bei 21,6 mm;  $61^\circ$  bei 34,66 mm;  $67,8^\circ$  bei 54,32 mm;  $129,7^\circ$  bei 760 mm (KARLBAUM, *Siedetemp. u. Druck.* 94). Dampfension bei  $34,7^\circ$  bis  $128,6^\circ$ : RICHARDSON, *Soc.* 49, 764; bei 50 mm =  $68,3^\circ$ ; bei 200 mm =  $96,8^\circ$ ; bei 350 mm =  $109,5^\circ$ ; bei 500 mm =  $118,5^\circ$ ; bei 650 mm =  $125,4^\circ$ ; bei 750 mm =  $129,6^\circ$ . Kritische Temperatur:  $306,6^\circ$  (PAWLEWSKI, B. 16, 2634). Spec. Zähigkeit: PRIÉBRAM, HANDL, M. 2, 672; spec. Zähigkeit des wässerigen Isoamylalkohols: TRAUBE, B. 19, 883. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte  $a^2 = 4,289$  (R. SCHIFF, A. 223, 71). Mittlere spec. Wärme bei  $t$  bis  $t_1$  =  $0,5012 + 0,00135 \cdot (t + t_1)$  (R. SCHIFF, A. 234, 325). Macht auf Papier Fettflecke. Löst sich bei  $16,5^\circ$  in 39 Thln. Wasser (WITTEIN, J. 1862, 408); bei  $13,5^\circ$  in 50 Thln.  $H_2O$ , diese Lösung trübt sich bei  $50^\circ$  milchig



(BALBIANO, *B.* 9, 1437). Wirkt verdünnt berauschend, in konzentriertem Zustande giftig. Vom Weingeist bis zum Fuselöl steigt die toxische Wirkung mit dem Molekulargewicht (DUJARDIN, AUDIGÉ, *B.* 8, 1345). Die stumpfe Betäubung des Schnapsrausches rührt vom Fuselöl her. Verdunstet man einen fuselhaltigen Branntwein auf der Hand, so kann der Geruch des Fuselöles leicht wahrgenommen werden.

Die Dämpfe des Isoamylalkohols, durch eine glühende Röhre geleitet, liefern Acetylen, Aethylen, Propylen, Butylen u. s. w. Fuselöl liefert mit salpetersaurem Quecksilber keine dem Knallquecksilber ähnliche Verbindung, sondern Krystalle eines Doppelsalzes von Quecksilberoxalat und -nitrat:  $2\text{HgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (GILM, *J.* 1858, 402). Chlor in Fuselöl geleitet, giebt Amylchlorid und ölige Körper:  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}$  (zersetzt sich mit alkoholischem Kali in Chlorkalium und Valeriansäure) und  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3$  (das, über Kalk destilliert, in  $\text{HCl}$  und  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_4$  zerfällt) (BARTH, *A.* 119, 216). Mit Chlorkalk entstehen Isovaleraldehyd und Isovaleriansäureisoamylester und ein bei  $72^\circ$  siedendes Chlorid  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  (?) (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 24, 116). Zinkchlorid und Fuselöl geben Amylen, Pentan und deren Homologe.

**Additionsprodukte.** —  $3\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O} \cdot \text{CaCl}_2$ . Krystallbüschel (HEINDL, *M.* 2, 209). —  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ . Zerfließliche Krystalltafeln; werden durch Wasser zersetzt; geben, auf  $100^\circ$  erhitzt, Amylen und Amylenchlorid:  $2(\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}) = 3\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4 + \text{SnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (BAUER, KLEIN, *A.* 147, 249). —  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  krystallisiert.

**Alkoholate.** —  $\text{Na} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ . Lösungswärme: FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 461. —  $\text{Na} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \cdot 2\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$  (FRÖLICH, *A.* 202, 295). Kohlenoxyd, bei  $165^\circ$  über Natriumisoamylat  $\text{Na} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$  geleitet, erzeugt Isovaleriansäure  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$  und eine Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Ist dem Natriumisoamylat Aetznatron beigemengt, so entstehen die Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , sowie die Ketone  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$  (?) und  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$  (?) (Siedep.:  $280-285^\circ$ ). Wirkt endlich das Kohlenoxyd bei  $160^\circ$  auf ein Gemenge von  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONa}$  und Natriumisovalerat, so resultieren die Säuren  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$  und  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 294). —  $\text{K} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ . Lösungswärme: FORCRAND. —  $\text{Al}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$ . *D.* Wie die Aethylverbindung (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 7). Schmelzp.:  $70^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9804 bei  $4^\circ$ . —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OTl}$  entsteht beim Erhitzen von Thalliumäthylat mit Fuselöl (LAMY, *J.* 1864, 465). Oel, spec. Gew. = 2,5.

5. **Methylisopropylcarbinol (sekundärer Isoamylalkohol, 2-Hydroxy-3-Methylbutan)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Methylisopropylketon und Natriumamalgam (MÜNCH, *A.* 180, 339). Aus Bromacetylbromid  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{COBr}$  (WINOGRADOW, *A.* 191, 125) oder Chloracetylchlorid (BOGOMOLETZ, *A.* 209, 86) und Zinkmethyl. Die Amylene, welche bei der Destillation des Erdpeches von PECHELBRONN erhalten werden, verbinden sich mit Salzsäure zu den Chloriden von Methylpropyl- und Methylisopropylcarbinol (LE BEL, *B.* 5, 216).

Siedet bei  $112,5^\circ$  (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 338); spec. Gew. = 0,833 bei  $0^\circ$  = 0,819 bei  $19^\circ$  (W.). Wird durch konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder schwache Jodwasserstoffsäure in Trimethyläthylen und Wasser gespalten und liefert daher mit  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{HJ}$  Derivate des tertiären Amylalkohols. Seine Ester entstehen aus Isopropyläthylen  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$  und  $\text{HJ}$  oder  $\text{HBr}$  u. s. w. (WYSCHNEGRADSKY). Chromsäure oxydirt zu Kohlensäure, Essigsäure, Aceton und Methylisopropylketon (W.).

6. **Dimethyläthylcarbinol, Amylenhydrat, 3-Hydroxy-3-Methylbutan**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Aus Zinkmethyl und Propionylchlorid (POPOW, *B.* 145, 292; JERMO-LAJEW, *Z.* 1871, 275; WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 336). Aus Fuselölamylen und konzentrierter Schwefelsäure (OSIPOW, *B.* 8, 1240). Beim Erwärmen von  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , gelöst in Wasser, mit  $\text{AgNO}_3$  (FREUND, LENZE, *B.* 24, 2519). — *D.* 300 cem Amylen und 600 cem Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  und 1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) werden bei  $0^\circ$  oder darunter geschüttelt (WYSCHNEGRADSKY). — Flüssig; schmilzt bei  $-12^\circ$  (WYSCHNEGRADSKY). Siedep.:  $101,6-102^\circ$  bei 762,2 mm; spec. Gew. = 0,7241 bei  $101,6^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 102). Spec. Gew. = 0,81438 bei  $15^\circ$ ; = 0,80689 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *J. pr.* [2] 31, 510). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte  $a^2 = 4,283$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 71). Zerfällt, beim Erhitzen mit wenig  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  $218-250^\circ$ , in Trimethyläthylen und Wasser (WOLKOW, *X.* 21, 334). Löst sich in konc.  $\text{HNO}_3$  unter Bildung von Nitroamylen. Bei der Oxydation entsteht Essigsäure und Aceton. Seine Ester entstehen auch bei der Einwirkung von  $\text{HJ}$ ,  $\text{PCl}_5$  u. s. w. auf Methylisopropylcarbinol. Mit Acetylchlorid entsteht nicht das Acetat des Dimethyläthylcarbinols, sondern das entsprechende Chlorid (s. den Essigsäureester).

7. **Aktiver Amylalkohol (Methyläthylcarbinol, k-Hydroxymethylbutan)**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$  (?) (L. PASTEUR, *A.* 96, 255; POPOW, *B.* 6, 560; LEY, *B.* 6, 1362; BAKHOVEN, *J. pr.* [2] 8, 272; LE BEL, *B.* 6, 70; 9, 358, 732; *Bl.* 25, 545; CHAPMAN, *Z.* 1870, 406; PEDLER, *A.* 147, 243).

— Käuflicher Amylalkohol enthält meistens die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Durch Behandeln mit Schwefelsäure lässt er sich



in einen aktiven und inaktiven Theil trennen. Das Barytsalz der aktiven Amylschwefelsäure ist in Wasser  $2\frac{1}{2}$ mal löslicher, als jenes der inaktiven Säure. Aktiver Alkohol verbindet sich, in der Wärme, viel schwerer mit Salzsäure, als inaktiver. Ein auf die letzte Art erhaltener Alkohol drehte  $\alpha_D = -4,38^\circ$  (LE BEL). Durch Erhitzen mit Aetznatron wird das Drehungsvermögen zerstört. Das Natriumamylat, aus aktivem Alkohol dargestellt, dreht bereits nicht. — Eine verdünnte wässrige Lösung von linksdrehendem Fuselöl längere Zeit mit Hefe, Schimmel und wenig Schwefelsäure in Berührung gebracht, hält rechtsdrehenden Alkohol, der ein linksdrehendes Amyljodid liefert (LE BEL, *Bl.* 31, 104). — Siedep.:  $128^\circ$  (PEDLER).

Nach der obigen Formel, welche sich einstweilen nur auf die Hypothese stützt, dass optisch-aktive Körper ein asymmetrisches Kohlenstoffatom haben, sollte der aktive Alkohol, bei der Oxydation, eine von der gewöhnlichen Valeriansäure  $(CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$  verschiedene Säure liefern. PEDLER erhielt in der That eine rechtsdrehende, schon bei  $170^\circ$  siedende Valeriansäure (die gewöhnliche Valeriansäure siedet bei  $175^\circ$ ) und Kohlensäure, während inaktiver Alkohol bei der Oxydation keine Kohlensäure entwickelt. Nach CHAPMAN, SMITH (*J.* 1869, 367) giebt hierbei aktiver Alkohol überhaupt keine Valeriansäure. — Die Eigenschaften des aus Fuselöl bereiteten Amylens machen es sehr wahrscheinlich, dass das Fuselöl Isoamylalkohol, Methyläthylcarbincarbinol und normalen Amylalkohol enthält (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 365).

**Methyläthylcarbincarbinol** entsteht beim Behandeln von Tiglinaledehyd  $CH_3CH:C(CH_3).CHO$  mit Essigsäure und Eisen (HERZIG, *M.* 3, 123; LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 60). — Siedep.:  $128,7^\circ$  (kor.) bei 742,3 mm (von  $0^\circ$ ); spec. Gew. = 0,8341 bei  $0^\circ$ ; = 0,8179 bei  $25^\circ$  (L., Z.). Inaktiv. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch: Methyläthyllessigsäure, Ameisensäure und Methyläthylketon.

8. **Tertiärbutylcarbincarbinol, 1-Hydroxydimethylpropan**  $(CH_3)_3C.CH_2.OH$ . *B.* Aus  $(CH_3)_3C.CH_3.NH_4.HCl$ , gelöst in Wasser, und  $AgNO_3$  (FREUND, LENZE, *B.* 23, 2868). — Flüssig. Siedep.:  $102-103^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8122 bei  $20^\circ$ .

Ist nach TISSIER (*B.* 24 [2] 557) Dimethyläthylcarbincarbinol.

Tertiärbutylcarbincarbinol entsteht durch Behandeln eines Gemenges von Trimethylacetylchlorid und Trimethyllessigsäure mit Natriumamalgam (TISSIER, *B.* 24 [2] 557). — Krystalle. Schmelzp.:  $48-50^\circ$ ; Siedep.:  $112-113^\circ$ .

**6. Alkohole**  $C_6H_{14}O$ . Siebzehn Formen möglich; acht primäre, sechs sekundäre, drei tertiäre.

1. **Normaler Hexylalkohol, 1-Hydroxyhexan**  $CH_3(CH_2)_4.CH_2.OH$ . *V.* Im Weinreberfuselöl (FAGET, *A.* 88, 325). An Essigsäure und Buttersäure gebunden, neben Oktylverbindungen, im Oel des Samens von *Heracleum giganteum* (FRANCHIMONT, ZINCKE, *A.* 163, 193). Im Oele der Früchte von *Heracleum spondylium* ist wenig Hexylacetat enthalten (MÖSLINGER, *A.* 185, 41). — *B.* Durch Reduktion von Capronaldehyd (LIEBEN, JANECEK, *A.* 187, 135). Beim Destilliren von salpetrigsaurem Hexylamin (dargestellt durch Füllen von salzsaurem Hexylamin mit  $AgNO_3$ ) mit Wasser (FRENTZEL, *B.* 16, 744). — Siedet bei  $157,2^\circ$  (kor.) bei 740,8 mm; spec. Gew. = 0,8333 bei  $0^\circ$ ; = 0,8204 bei  $20^\circ$ ; = 0,8107 bei  $40^\circ$  (LIEBEN, JANECEK). Siedep.:  $156,4-156,8^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8327 bei  $0^\circ$ . Vol. bei  $t^\circ$  (bei  $0^\circ = 1$ ) =  $1 + 0,038271 \cdot t + 0,0612682 \cdot t^2 + 0,0670955 \cdot t^3$  (ZANDER, *A.* 224, 82).

2. **Methylbutylcarbincarbinol, 2-Hydroxyhexan**  $CH_3CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ . *B.* Durch Schütteln von Hexylen mit Schwefelsäure (von  $89\%$ ) (ERLENMEYER, WANKLYN, *J.* 1863, 520; HECHT, *A.* 165, 151). Aus sekund. Hexyljodid mit  $Ag_2O$  und Wasser (E., W., *A.* 135, 138). Aus Dichloräther  $CH_2Cl.CHCl.OCC_6H_5$  und Zinkäthyl (LIEBEN, *A.* 178, 22) (siehe Aethylpropylcarbincarbinol). Die Hexylene aus Normalhexan verbinden sich mit Salzsäure zu Chloriden, aus denen ein bei  $125-129^\circ$  und ein bei  $132-137^\circ$  siedender Alkohol erhalten werden. Der Letztere ist Methylbutylcarbincarbinol (MORGEN, *A.* 177, 307). — Siedet bei  $136^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8327 bei  $0^\circ$  (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 130). Giebt, bei der Oxydation, Essigsäure und normale Buttersäure. Der aus Petroleumhexan gewonnene Alkohol siedet bei  $140-141^\circ$  (SCHORLEMMER, *A.* 161, 272).

3. **Aethylpropylcarbincarbinol, 3-Hydroxyhexan**  $CH_3CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2CH_3$ . *B.* Aus Aethylpropylketon und Natriumamalgam (VÖLKER, *B.* 8, 1019; OECHSNER, *Bl.* 25, 7). — Siedep.:  $135^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,8335 bei  $0^\circ$ ; = 0,8188 bei  $20^\circ$  (V.).

Aus Dichloräther und Zinkäthyl müsste Aethylpropylcarbincarbinol entstehen. Das Produkt verhält sich aber im Siedepunkt ( $138^\circ$ ) und bei der Oxydation wie Methylbutylcarbincarbinol (s. d.). Bei jener Reaktion entstehen außerdem  $C_6H_{12}$  (Siedep.:  $66-68^\circ$ ),  $C_{12}H_{24}O_2$  (Siedep.:  $200^\circ$ ),  $C_{22}H_{46}O$  (siedet über  $300^\circ$ ) (LIEBEN, *A.* 178, 22).

4. **Methyl- $\beta$ -Butylcarbinol, 2-Hydroxy-3-Methylpentan**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Bei der Reduktion von Methyl- $\beta$ -Butylketon (WISLÉNUS, A. 219, 309). — *D.* Man vermischt 150 g Methylbutylketon mit dem doppelten Volum Aether und 250 g Wasser und trägt, in Portionen von 2 g, 75 g Natrium ein, unter guter Abkühlung. So oft ein Stück Natrium gelöst ist, wird gut umgeschüttelt. Die ätherische Schicht wird abgehoben, erst aus dem Wasserbade destilliert und dann über freiem Feuer. Erst geht das Carbinol  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$  über, dann das Pinakon  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}(\text{OH})_2$  (W.). — Dickliches Öl. Siedep.:  $134^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8307 bei  $18^\circ/4^\circ$ .

5. **Methyldiäthylcarbinol, 3-Hydroxy-3-Methylpentan**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus Acetylchlorid und Zinkäthyl (BUTLEROW, Z. 1865, 615). Entsteht, neben Hexylen und Hexan, beim Behandeln von  $\text{CH}_3\cdot\text{CHJ}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ , in eisessigalkoholischer Lösung, mit Zink (WISLÉNUS, A. 219, 315). Bei mehrtägigem Stehen von Methyldiäthylcarbinoljodid mit sehr verdünnter Kalilauge, in der Kälte (WISLÉNUS, A. 219, 319). Aus Diäthylketon, Zink und  $\text{CH}_3\text{J}$  und Zerlegen des gebildeten Produktes durch Wasser (REFORMATSKY, J. pr. [2] 36, 340). — Erstarrt nicht bei  $-38^\circ$ . Siedep.:  $123^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,8237 bei  $20^\circ$ ; = 0,8210 bei  $25^\circ$ ; = 0,8179 bei  $30^\circ$ ; = 0,8143 bei  $35^\circ$  (R.). Giebt bei der Oxydation Essigsäure.

6. **Pseudohexylalkohol, Diäthylcarbincarbinol, k-Hydroxy-3-Methylpentan**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . *B.* Aus salzsaurem Pseudohexylamin  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$  und überschüssigem Silbernitrit (FREUND, HERMANN, B. 23, 195). — Flüssig. Siedep.:  $139-143^\circ$ . Riecht campherartig und zugleich fuselig.

7. **Isohexylalkohol, 1-Hydroxy-4-Methylpentan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . *B.* Durch Reduktion von Isobutylessigsäurealdehyd mit Natriumamalgam, in schwach saurer Lösung (ROSSI, A. 133, 180). — Flüssig. Siedep.:  $150^\circ$ .

Vielleicht ist der im Weintreiberfuselöle enthaltene und der aus Petroleumhexan dargestellte Hexylalkohol nicht normaler Hexylalkohol, sondern Isohexylalkohol.

8. **Methylisobutylcarbinol, 2-Hydroxy-4-Methylpentan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Man vermischt 5 Thle. Isovaleraldehyd mit 6 Thln. Zinkmethyl und zerlegt das Produkt, nach mehrtägigem Stehen, durch  $\text{H}_2\text{O}$  (KUWSCHINOW, Z. 19, 205). Aus Acetaldehyd und Zinkisobutyl entsteht Aethylalkohol, aber fast gar kein Methylisobutylcarbinol (E. SOKOLOW, Z. 19, 203). — Flüssig. Siedep.:  $130-131^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8271 bei  $0^\circ$ ; = 0,8183 bei  $17^\circ/0^\circ$ .

9. **Aethylisopropylcarbinol, 3-Hydroxy-4-Methylpentan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Entsteht, neben Diäthylisopropylcarbinol und Aethylisopropylketon, bei 5 bis 6 monatlichem Stehen eines, während der ersten drei Tage mit Eis gekühlten, Gemisches aus (1 Mol.) Isobutyrylchlorid und (2 Mol.)  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und Behandeln des Produkts mit Eiswasser (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, Z. 23, 164). — Siedep.:  $127-127,5^\circ$  bei 721 mm; spec. Gew. = 0,8383 bei  $0^\circ$ ; = 0,8243 bei  $20^\circ$ .

10. **Dimethylpropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Methylpentan**  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ . *B.* Aus Butyrylchlorid und Zinkmethyl (BUTLEROW, Z. 1865, 617). — Erstarrt nicht bei  $-38^\circ$ . Siedet bei  $122,5-123,5^\circ$  bei 762 mm (JAWIN, A. 195, 254). Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und Propionsäure.

11. **Methylpropylcarbincarbinol, Methylpropyläthol, k-Hydroxy-4-Methylpentan**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . *B.* Entsteht, neben Methyläthylallylalkohol u. s. w., beim Behandeln von Methyläthylakrolein  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 31). — *D.* Siehe Methyläthylallylalkohol. Das Gemenge von Methylpropylcarbincarbinol und Methyläthylallylalkohol wird mit der 30-fachen Menge Wasser und dann mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Man kocht nun 12 Stunden lang am Kühler und destilliert dann  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit ab. Das im Destillat befindliche Öl wird destilliert, das Destillat mit  $\text{NaHSO}_3$  geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen, erst über  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , dann über  $\text{CaO}$  entwässert und hierauf fraktioniert.

Flüssig, Siedep.:  $146,8^\circ$  bei 737 mm; spec. Gew. = 0,8375 bei  $0^\circ$ ; = 0,8257 bei  $17,6^\circ$ . Optisch-inaktiv. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Methylpropylessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ , den Hexylester dieser Säure und etwas Methylpropylketon.

12. **Aktiver Hexylalkohol, 1-Hydroxy-2,3-Dimethylbutan, Pentylcarbinol, Methyläthylpropylalkohol**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  (?). *V.* An Angelikasäure und Tiglinsäure gebunden in den über  $220^\circ$  siedenden Antheilen des römischen Kamillenöls (KÖBIG, A. 195, 102). — *B.* Aus gechlortem Diisopropyl (SILVA, B. 6, 147). — Siedep.:  $152-153^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8295 bei  $15^\circ$  (K.). Siedep.:  $154^\circ$  (i. D.) bei 758 mm;  $[\alpha]_D = +8,2^\circ$  (ROMBURGH, R. 5, 220). Wird von Chromsäuregemisch zu aktiver Capronsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  oxydirt.



13. **Dimethylisopropylcarbinol, 2-Hydroxy-2, 3-Dimethylbutan**  $CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3)_2$ . B. Aus Isobutyrylchlorid und Zinkmethyl (PRIANISCHNIKOW, Z. 1871, 275). Aus  $\alpha$ -Brompropionylbromid und Zinkmethyl (KASCHIRSKY, Z. 13, 82). Aus Dichloracetylchlorid und Zinkmethyl (BOGOMOLETZ, A. 209, 82). I.  $CHCl_3 \cdot COCl + Zn(CH_3)_2 = CHCl_2 \cdot C(CH_3)Cl \cdot OZnCH_3$ ; — II.  $CHCl_3 \cdot C(CH_3)Cl \cdot OZnCH_3 + 3Zn(CH_3)_2 = CH(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OZnCH_3 + 3Zn(CH_3)Cl$ ; — III.  $CH(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OZnCH_3 + H_2O = CH(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH + ZnO + CH_4$ . Aus Chloral und ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) Zinkmethyl (RIZZA, Z. 14, 99). — Riecht campherig; erstarrt bei  $-14^\circ$ . Siedet bei  $117^\circ$  bei 744,0 mm (PAWLOW, A. 196, 123); spec. Gew. = 0,8387 bei  $0^\circ$ ; = 0,8232 bei  $19^\circ$  (PAWLOW). Zerfällt, beim Erhitzen mit wenig  $CH_3J$  auf  $218^\circ$ , in Tetramethyläthylen und Wasser (WOLKOW, Z. 21, 336). Die Oxydation (mit  $KMnO_4$ ) liefert Aceton, wenig Essigsäure und Pinakon (WAGNER, J. pr. [2] 44, 310).

14. **Pinakolinalkohol (Methylpseudobutylcarbinol, 2-Hydroxy-3, 3-Dimethylbutan)**  $(CH_3)_3C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus Pinakolin und Natriumamalgam (FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 339). — Bei  $0^\circ$  seidglänzende Nadeln; schmilzt bei  $+4^\circ$ ; riecht campherig. Siedep.:  $120-121^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8347 bei  $0^\circ$ . Bei der Oxydation entsteht Pinakolin und dann Trimethyllessigsäure. Mit Brom entsteht  $C_6H_{12} \cdot Br_2$  u. s. w.

## 7. Alkohole $C_7H_{16}O$ .

1. **Normaler Heptylalkohol, 1-Hydroxyheptan**  $CH_3(CH_2)_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von Oenanthol (BOUIS, CARLET, A. 124, 352). Durch Destillation von ricinölsäurem Natron mit Natron, neben sekundärem Oktylalkohol (CHAPMAN, Z. 1865, 737; WILLS, J. 1853, 508; PETERSEN, A. 118, 69; RAILTON, J. 1853, 507). Aus normalem (Steinöl-) Heptan durch Chloriren u. s. w. (SCHORLEMMER, A. 127, 315; 161, 278).

FAGET (J. 1862, 412) hat einen Heptylalkohol aus Weintreberfusöl abgeschieden, der zwar bei  $155-160^\circ$  siedete, bei der Oxydation aber Oenanthsäure gab.

D. Zu einem kalt gehaltenen Gemisch von 2 Thln. Oenanthol mit 1 Thl. Eisessig fügt man eine geringe Menge 50procentiger Essigsäure und dann nach und nach zweiprocentiges Natriumamalgam (= 0,22 Thl. Natrium), sowie hin und wieder etwas Eisessig hinzu. Dann verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit Soda und behandelt das abgeschiedene Öl, genau wie das reine Oenanthol, noch zweimal in gleicher Weise mit Eisessig und Natriumamalgam. Hierauf wird das abgeschiedene Öl mit Kalilauge gekocht, die Lösung mit verdünnter  $H_2SO_4$  angesäuert und der über  $K_2CO_3$  entwässerte Heptylalkohol bei  $90-100$  mm destillirt. Zuletzt erfolgt eine Rektifikation bei gewöhnlichem Drucke (JOURDAN, A. 200, 102; vgl. SCHORLEMMER, A. 177, 303; CROSS, A. 189, 2). — Zweckmäßiger reducirt man das Oenanthol durch Zinkstaub und Essigsäure (KRAFFT, B. 16, 1723).

Siedep.:  $175,5^\circ$  (i. D.) bei 755 mm (SCHORLEMMER, A. 177, 303); spec. Gew. = 0,838 bei  $0^\circ$ ; = 0,830 bei  $16^\circ$  (CROSS). Siedep.:  $175,8^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8342 bei  $0^\circ$ ; Vol. bei  $t^\circ$  (bei  $0^\circ = 1$ ) =  $1 + 0,0,30165 \cdot t + 0,0,22422 \cdot t^2 + 0,0,10972 \cdot t^3$  (ZANDER, A. 224, 84).

2. **Methylamylcarbinol, 2-Hydroxyheptan**  $CH_3(CH_2)_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Aus dem entsprechenden Chlorid (SCHORLEMMER, A. 127, 315; 161, 278). Aus (Petroleum-) Heptylen und Salzsäure (MORGAN, A. 177, 308; vgl. PELOUZE, CAHOUS, J. 1863, 528). — Siedet bei  $164-165^\circ$ ; giebt oxydirt ein Keton  $C_7H_{14}O$  (siedet bei  $150-152^\circ$ ) und dann Essigsäure und Normalvaleriansäure.

3. **Dipropylcarbinol, 4-Hydroxyheptan**  $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot OH$ . B. Aus Butyron und Natriumamalgam (FRIEDEL, J. 1869, 513; KURTZ, A. 161, 205). Aus Zinkpropyl und Butyrylchlorid (SCHTSCHERBAKOW, Z. 13, 345). Bei mehrtägigem Stehen von 50 g Butyron mit 220 g Propyljodid und überschüssigem Zink (USTINOW, SATZEW, J. pr. [2] 34, 469). — Flüssig. Siedep.:  $153-154^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8325 bei  $0^\circ$  (SCH.). Siedep.:  $154-155^\circ$ ; spec. Gew. = 0,82003 bei  $20^\circ$ ; = 0,81183 bei  $30^\circ$  (U., S.). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Propionsäure und Buttersäure.

4. **Methyläthylpropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Methylhexan**  $(CH_3, C_2H_5, C_3H_7) \cdot C \cdot OH$ . B. Aus Butyrylchlorid mit Zinkmethyl und Zinkäthyl (PAWLOW, A. 188, 122). Entsteht, neben einem Kohlenwasserstoffe  $C_7H_{14}$ , bei längerem Digeriren von Aethylpropylketon mit  $CH_3J$  und Zink (SOKOLOV, J. pr. [2] 39, 431). — Siedep.:  $140,3^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,82338 bei  $20^\circ$ ; 0,81519 bei  $30^\circ$  (S.). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Propionsäure.

5. **Isohexylcarbinol, 1-Hydroxy-5-Methylhexan (?)**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  (?). B. Aus Aethylamyl durch Chloriren u. s. w. (GRIMSHAW, A. 166, 167), und ebenso aus dem bei  $90^\circ$  siedenden Petroleumheptan (SCHORLEMMER, A. 166, 172). — Siedet bei  $163-165^\circ$  (GR.), bei  $165-170^\circ$  (SCH.). Giebt bei der Oxydation Isoänanthsäure.



6. **Methylisoamylcarbinol, 2-Hydroxy-5-Methylhexan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ . B. Aus Aethylamyl durch Chloriren u. s. w. (GRIMSHAW, A. 166, 167). Aus Methylisoamylketon und Natriumamalgam (ROHN, A. 190, 309). Entsteht, neben Aethylalkohol, beim Zusammenbringen von Acetaldehyd mit Zinkisoamyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung durch Wasser (E. SOKOLOV, *Ж.* 19, 199). — Siedep.: 148–150°; spec. Gew. = 0,8185 bei 17,5°. Riecht fuselig. Giebt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Methylisoamylketon (Siedep.: 142–144°, resp. Essigsäure und Isovaleriansäure (R.).

Aus dem bei 90° siedenden Petroleumheptan erhält man einen bei 148–150° siedenden Alkohol, der bei der Oxydation ein bei 142–146° siedendes Keton, weiter aber nur Essigsäure liefert (SCHORLEMMER, A. 166, 172).

7. **Aethylisobutylcarbinol, 3-Hydroxy-5-Methylhexan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Isovaleraldehyd und Zinkäthyl (WAGNER, *Ж.* 16, 287). — Siedep.: 147–148° bei 756,5 mm. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Aethylisobutylketon, Essigsäure und Isovaleriansäure.

8. **Triäthylcarbinol, 3-Hydroxy-3-Aethylpentan**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C.OH}$ . B. Aus Propionylchlorid und Zinkäthyl (NAHAPEYAN, *З.* 1871, 274). Bei mehrtägigem Stehen von 40 g Diäthylketon mit 220 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und überschüssigem Zink (BARATAJEV, SAYTSEV, *Ж.* pr. [2] 34, 463). — Siedet bei 140–142°; spec. Gew. = 0,8593 bei 0° (N.); = 0,84016 bei 20°; = 0,83237 bei 30° (B., S.). Giebt bei der Oxydation Essigsäure und Propionsäure (N.), neben Diäthylketon,  $\text{CO}_2$  und Heptylen (B., S.).

9. **Dimethylisobutylcarbinol, Pseudoheptylenhydrat, 2-Hydroxy-2,4-Dimethylpentan**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Isovalerylchlorid und Zinkmethyl (PAWLOW, A. 173, 192). Aus Pseudoheptylen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und Jodwasserstoff und Zerlegen des gebildeten Jodids mit Silberoxyd (MARKOWNIKOW, *З.* 1871, 269). — Sehr schwer in Wasser lösliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei –20°. Siedep.: 130° (P.). Giebt bei der Oxydation Essigsäure und Isobuttersäure.

10. **Diisopropylcarbinol, 3-Hydroxy-2,4-Dimethylpentan**  $([\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{CH.OH}$ . B. Aus Diisopropylketon und Natriumamalgam (MÜNCH, A. 180, 333) (M.). — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 0,8445 bei 0°/4°; = 0,8288 bei 20°/4°; Dispersionskonstante und Brechungskoeffizient: POLETAJEV, B. 24, 1310. Wird von Chromsäuregemisch zu Diisopropylketon  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{CO}.\text{C}_3\text{H}_7$ , Isobuttersäure und Aceton oxydiert.

11. **Methyläthylisopropylcarbinol, 3-Hydroxy-3,4-Dimethylpentan**  $(\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5).\text{C}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Isobutylchlorid, Zinkmethyl und Zinkäthyl (PAWLOW, A. 188, 124). — Siedet bei 124–127° keton und Essigsäure.

Bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Brombutyrylbromid auf Zinkmethyl erhielt KASCHIRSKY (*Ж.* 13, 89) einen tertiären Heptylalkohol, der sehr wahrscheinlich Methyläthylisopropylcarbinol war. Derselbe war flüssig, erstarrte nicht bei –30°. Siedep.: 138–140° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,8487 bei 0°; = 0,8329 bei 21°. Giebt bei der Oxydation Aceton, Methyläthylketon und Essigsäure.

12. **Pentamethyläthol, 2-Hydroxy-2,3,3-Trimethylbutan**  $(\text{CH}_3)_3\text{C.C}(\text{CH}_3)_2.\text{OH}$ . B. Aus Trimethylessigsäurechlorid und Zinkmethyl, unter Zusatz von etwas Natrium (BUTLEROW, A. 177, 176). Die zunächst gebildete Zinkverbindung wird durch Wasser zerlegt. Beim Destilliren entweicht das Hydrat des Alkohols. Aus Bromisobutylbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr.COBr}$  und Zinkmethyl (KASCHIRSKY, *Ж.* 13, 86). Aus Trichloracetylchlorid und (5 Mol.) Zinkmethyl (BOGOMOLETZ, A. 209, 78).

Das Hydrat des Pentamethyläthols  $5\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  bildet lange, campherig riechende Nadeln. Es schmilzt bei 83°, verflüchtigt sich sehr leicht und ist in Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen im Rohr auf 100° zerfällt es in Wasser und das freie krystallinische Pentamethyläthol, das bei 17° schmilzt und bei 131° siedet. Es zieht sehr begierig Wasser an. Aus dem Jodid des Aethols scheidet alkoholisches Kali ein Heptylen ab, das mit Alkohol und schwacher Salpetersäure wieder Pentamethyläthol liefert.

13. **Heptylalkohole aus Heptylen** (MORGAN, A. 177, 307; vgl. SCHORLEMMER, A. 127, 318; 136, 268; 161, 278; 166, 172). a) Aethylbutylcarbinol (?)  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3$ . Gechlortes Normalheptan (aus Petroleum), über glühenden Kalk geleitet, giebt Heptylene, die bei 96–99° siedend. Ein Theil derselben verbindet sich, in der Kälte, mit Salzsäure zu einem bei 138–142° siedenden Chlorid, das sich aber, beim Behandeln mit Kaliumacetat, in  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  und  $\text{HCl}$  spaltet. Aus dem entsprechenden Jodid kann jedoch ein Alkohol  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$  gewonnen werden, der bei 140–141° siedet und durch Chromsäure zu Essigsäure und Buttersäure oxydiert wird.

Das in der Kälte nicht mit Salzsäure verbindbare Heptylen liefert, bei 120° mit  $\text{HJ}$ , das Jodid des b) Methylamylcarbinols.

## 8. Oktylalkohole $C_8H_{18}O$ .

1. **Normaler Oktylalkohol, 1-Hydroxyoktan**  $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$ . V. An Essigsäure gebunden im Oel der Früchte von *Heracleum spondylium* L. (ZINCKE, A. 152, 1; MÖSLINGER, A. 185, 26). Das Oel aus *Heracleum giganteum* besteht aus Oktylacetat und Hexylbutyrat (ZINCKE, FRANCHIMONT, B. 4, 822). Das Oel der reifen Früchte von *Pastinaca sativa* L. besteht fast ganz aus Oktylbutyrat (RENESE, A. 166, 80).

Siedep.:  $195,5^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8375 bei  $0^\circ$ ; Vol. bei  $t^\circ$  (bei  $0^\circ = 1$ ) =  $1 + 0,0375268.t + 0,013293.t^2 + 0,0034642.t^3$  (ZANDER, A. 224, 84).

Derselbe (?) Alkohol kann auch aus Derivaten des Petroleumoktans gewonnen werden (SCHORLEMMER, A. 152, 155).

2. **Methylhexylcarbinol, 2-Hydroxyoktan**  $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_3$ . B. Bei der Destillation von ricinölsäurem Natron mit Aetznatron (BOUIS, A. 97, 34; MOSCHNIN, A. 87, 111; DACHAUER, A. 106, 269; SCHORLEMMER, A. 147, 222; STÄDELER, J. 1857, 359). Wurde von Einigen für Heptylalkohol gehalten. Letzterer scheint in der That zuweilen gebildet zu werden. Nach NEISON (Soc. [2] 12, 301, 507, 537) sind die Produkte verschieden je nach der Bereitung der Ricinusölseife. — Methylhexylcarbinol entsteht auch durch Chlorieren des Petroleumoktans u. s. w. (SCHORLEMMER, A. 152, 152; PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 528) und durch Destillation der Seife aus dem Oele der Früchte von *Curcas purgans* (SILVA, Z. 1869, 185). — D. Nach STÄDELER, J. 1857, 359; FREUND, SCHÖNFELD, B. 24, 3353.

Siedet bei  $179,5^\circ$  (SCHORLEMMER, J. 1875, 285); spec. Gew. = 0,823 bei  $16^\circ$  (NEISON). Siedep.:  $177,6-177,8^\circ$  bei 745,4 mm; spec. Gew. = 0,8193 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, A. 203, 28). Siedep.:  $179-179,2^\circ$  bei 762 mm; spec. Gew. = 0,67815 bei  $179^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, A. 220, 103). Siedep.:  $75,5^\circ$  bei 10,1 mm;  $83,7^\circ$  bei 23,02 mm;  $93,5^\circ$  bei 47,64 mm;  $103,3^\circ$  bei 78 mm;  $108,2^\circ$  bei 118,92 mm;  $178,5^\circ$  bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, 92). Zerfällt, beim Erhitzen mit wenig  $CH_3J$  auf  $218^\circ$ , in Oktylen und Wasser (WOLKOW, Z. 21, 337). Gibt bei der Oxydation ein Keton  $C_8H_{16}O$  und dann Essigsäure und Normalcapronsäure.

Für den Alkohol aus Oktan wird ein höherer Siedepunkt ( $180-184^\circ$ ) angegeben. SCHORLEMMER (A. 152, 157) erhielt aus Oktan, außer Methylhexylcarbinol, noch einen Alkohol, der bei der Oxydation ein Keton, Propion- und Valeriansäure gab.

3. **Methyldipropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Methylheptan**  $CH_3C(C_2H_5)_2OH$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von 70 g Butyron mit 262 g  $CH_3J$  und überschüssigem Zink (GORTALOW, SAYTSEV, J. pr. [2] 33, 204). — Siedep.:  $161, 5^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,82479 bei  $20^\circ$ ; = 0,81746 bei  $30^\circ$ ; = 0,81389 bei  $35^\circ$ . Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Propionsäure, sowie kleine Mengen  $CO_2$  und Buttersäure.

4. **3-Hydroxy-4-Aethylhexan**  $(C_2H_5)_2CH.CH(OH).C_2H_5$ . B. Aus Bromacetyl bromid und Zinkäthyl (WINOGRADOW, A. 191, 149). — Siedep.:  $164-166^\circ$ . Verbindet sich mit Jodwasserstoff erst beim Erwärmen.

5. **Diäthylpropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Aethylhexan**  $(C_2H_5)_2C(C_2H_5).OH$ . B. Aus Zinkäthyl und Butyrylchlorid (BUTLEROW, Z. 1865, 615). Entsteht, neben einem Oktylen, bei 14tägigem Stehen von Aethylpropylketon mit  $C_2H_5J$  und Zink (SOKOLOV, J. pr. [2] 39, 440). — Siedep.:  $160,5^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,83794 bei  $20^\circ/0^\circ$ ; = 0,83008 bei  $30^\circ/0^\circ$  (S.). Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure.

7. **Diäthylisopropylcarbinol, 3-Hydroxy-4-Methyl-3-Aethylpentan**  $(CH_3)_2CH.C(OH)(C_2H_5)_2$ . B. Entsteht, neben Aethylisopropylcarbinol und Aethylisopropylketon, bei 5-6 monatlichem Stehen eines, während der ersten drei Tage mit Eis gekühlten, Gemisches aus (1 Mol.) Isobutyrylchlorid und (2 Mol.)  $Zn(C_2H_5)_2$  und Behandeln des Produkts mit Eiswasser (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, Z. 23, 169). — Siedep.:  $159,5-161^\circ$  bei 750 mm; spec. Gew. = 0,8463 bei  $0^\circ$ , 0,8295 bei  $20^\circ$ .

7. **Isodibutol, 2-Hydroxy-2, 4, 4-Trimethylpentan**  $(CH_3)_3C.CH_2.C(CH_3)_2.OH$ . B. Aus Jodwasserstoff-Diisobutylen und  $Ag_2O$  (BUTLEROW, A. 189, 53). — Erstarrt bei  $-20^\circ$ . Siedep.:  $146,5-147,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8417 bei  $0^\circ$ . Gibt oxydirt: Aceton, Trimethylessigsäure, Essigsäure, eine Säure  $C_8H_{16}O_2$  und ein Keton  $C_7H_{14}O$ .

8. **Diisobutylhydrat**  $C_8H_{18}O$ . a) Primärer Alkohol. B. Aus gechlortem Diisobutyl (WILLIAMS, Soc. 35, 127). — Bleibt bei  $-17^\circ$  flüssig. Siedep.:  $179-180^\circ$ ; spec. Gew. = 0,841 bei  $0^\circ$ ; = 0,828 bei  $20^\circ$ ; = 0,821 bei  $30^\circ/4^\circ$ . Gibt bei der Oxydation eine Säure  $C_8H_{16}O_2$ .

b) Sekundärer Alkohol. B. Aus gechlortem Diisobutyl (WILLIAMS). Entsteht nur in geringer Menge. — Siedep.:  $160-163^\circ$ ; spec. Gew. = 0,820 bei  $15^\circ$ ; = 0,811 bei  $30^\circ$ . Gibt bei der Oxydation ein Keton  $C_8H_{16}O$ .



9. **Caprylenhydrat**. *B.* Das Jodid dieses Alkohols entsteht aus Caprylen und Jodwasserstoff (CLERMONT, Z. 1868, 492; 1869, 727). — Siedet bei 174–178°; spec. Gew. = 0,811 bei 0°. Giebt, bei der Oxydation, Essigsäure, Capronsäure und ein Keton  $C_8H_{16}O$ , also dieselben Produkte wie Methylhexylcarbinol.

## 9. Nonylalkohole $C_9H_{20}O$ .

1. **Normalnonylalkohol, 1-Hydroxynonan**  $CH_3(CH_2)_8.CH_2.OH$ . *B.* Beim Behandeln des entsprechenden Aldehyds  $C_8H_{17}.CHO$  mit Zinkstaub und Eisessig (KRAFFT, B. 19, 2221). — Schmelzp.:  $-5^\circ$ ; Siedep.: 107,5 bei 15 mm; 213,5° (i. D.) bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,8415 bei 0°/4°; = 0,8346 bei 10°/4°; = 0,8279 bei 20°/4°.

2. **Alkohol**. *B.* Aus Petroleumnonan (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 529). — Siedep.: 186–189°; spec. Gew. = 0,855 bei 18,5° (LEMOINE, Bl. 41, 164).

3. **Aus isovaleriansaurem Isoamylester und Natrium** (LOURENÇO, AGUIAR, Z. 1870, 404). — Siedep.: 205–212°; spec. Gew. = 0,847 bei 14°. Liefert eine Sulfonsäure.

4. **Aethylhexylcarbinol, 3-Hydroxynonan**  $C_2H_5.CH(OH).C_6H_{13}$ . *B.* Aus Oenanthol und Zinkäthyl und Zerlegen des Gemisches, nach zweimonatlichem Stehen, mit Wasser (WAGNER, Z. 16, 306). — Flüssig. Siedep.: 194,5–195° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,839 bei 0°; = 0,825 bei 20°/4°.

5. **Aethyldipropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Aethylheptan**  $(C_2H_5)_2C(C_3H_7)_2.OH$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 70 Thln. Butyron mit 287 Thln. Aethyljodid und überschüssigem Zink (TSCHEBOTAREW, SAYTZEW, J. pr. [2] 33, 198). — Flüssig. Siedep.: 179,5° (kor.); spec. Gew. = 0,83492 bei 20°; = 0,82827 bei 30°; = 0,82503 bei 35°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch:  $CO_2$ , Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Butyron.

6. **Nonylalkohol**  $C_6H_{13}.C(CH_3)_2.OH(?)$ . *B.* Entsteht, neben Nonylen, beim Erhitzen von  $C_6H_{13}.CH(CH_3).CH_2.NH_2.HCl$  mit  $AgNO_2$  und Wasser (FREUND, SCHÖNFELD, B. 24, 3359). — Oel. Siedep.: 183–184°; spec. Gew. = 0,8211 bei 12°.

## 10. Dekatylalkohole (Dekylalkohole) $C_{10}H_{22}O$ .

1. **Normaldekatylalkohol, 1-Hydroxydekan**  $CH_3(CH_2)_9.CH_2.OH$ . *B.* Durch Reduktion von Caprinaldehyd (KRAFFT, B. 16, 1717). — *D.* Man verseift Essigsäuredekatylester (s. d.) durch alkoholisches Kali. — Dickflüssiges, stark lichtbrechendes Oel, das beim Abkühlen zu großen, glasglänzenden, rektangulären Tafeln oder auch großblättrig erstarrt. Schmelzp.:  $+7^\circ$ . Siedep.: 119° bei 15 mm; 231° (kor.) bei 760 mm (Kr., B. 19, 2221). Spec. Gew. im flüssigen Zustande bei 7°/4° = 0,8389; bei 20° = 0,8297; bei 98,7° = 0,7734.

2. **Propylhexylcarbinol, 4-Hydroxydekan**  $C_3H_7.CH(OH).C_6H_{13}$ . *B.* Entsteht, neben Normalheptylalkohol, beim Zusammenbringen von Oenanthol mit Zinkpropyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung, nach drei Wochen, mit Wasser (WAGNER, Z. 16, 329). — Dickes Oel. Siedep.: 210–211°; spec. Gew. = 0,839 bei 0°; = 0,826 bei 20°/0°.

3. **Aus Petroleumdekan** (Primär?). Siedet bei 210–215° (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 529). Siedep.: 200°; spec. Gew. = 0,858 bei 18,5° (LEMOINE, Bl. 41, 166).

4. **Isocaprinalkohol**. *B.* Aus Isovaleraldehyd und Natrium (BORODIN, J. 1864, 338; Z. 1870, 415). — Siedet bei 203,3° bei 764,2 mm; spec. Gew. = 0,8569 bei 0°. Giebt bei der Oxydation sogenannten Isocaprinalkdehyd und die Säure  $C_{10}H_{18}O_2$ .

Aus Isovaleriansäure-Isoamylester und Natrium entsteht ein bei 225–235° siedender Alkohol (LOURENÇO, AGUIAR, Z. 1870, 404). Spec. Gew. = 0,8396.

5. **Diisomylalkohol**. *B.* Durch Chloriren von Diisomyl entstehen zwei Chloride  $C_{10}H_{21}Cl$ , aus denen zwei Alkohole (Siedep.: 202–203° und 211–213°) gewonnen werden können. Beide Alkohole liefern, bei der Oxydation mit  $CrO_3$ , Essigsäure (GRIMSHAW, B. 10, 1602).

## II. Hendekatylalkohol $C_{11}H_{24}O$ .

1. **Aus Rautenöl und Natriumamalgame** entsteht ein sekundärer Alkohol (GIESSECKE, Z. 1870, 428). — Siedet bei 228–229°; spec. Gew. = 0,8263 bei 19°.

2. **Aus isovaleriansaurem Isoamylester und Natrium** (LOURENÇO, AGUIAR, Z. 1870, 404). — Siedep.: 245–255°.

## 12. Dodekylalkohole $C_{12}H_{26}O$ .

1. **Normaldodekylalkohol, 1-Hydroxydodekan**  $CH_3[CH_2]_{10}.CH_2.OH$ . *B.* Durch Reduktion von Laurinaldehyd  $C_{12}H_{24}O$  (KRAFFT, B. 16, 1719). — *D.* Wie bei Normal-



dekyllalkohol. — Grofse, silberglänzende Blätter (aus schwachem Weingeist). Schmelzpz.: 24°; Siedep.: 143,5° bei 15 mm. Spec. Gew. im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) = 0,8309 bei 24°; = 0,8201 bei 40°; = 0,7781 bei 99°.

2. **Alkohol.** B. Aus Isovaleriansäure-Isoamylester und Natrium (LOURENÇO, AGUIAR, Z. 1870, 404). — Siedep.: 265—275°.

**13. Dihexylcarbinol, 7-Hydroxytridekan**  $C_{13}H_{28}O = (C_6H_{13})_2 \cdot CH.OH$ . B. Bei der Reduktion von Dihexylketon (KIPPING, Soc. 57, 536). — Tafeln. Schmelzpz.: 41—42°. Sehr leicht löslich in Alkohol,  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin.

**14. Alkohole**  $C_{14}H_{30}O$ .

1. **Normaltetradekylalkohol**  $CH_3[CH_2]_{12}.CH_2.OH$ . B. Bei allmählichem Versetzen einer Lösung von (1 Thl.) Myristinaldehyd in (15 Thln.) Alkohol mit (1,2 Thln.) Natrium (KRAFFT, B. 16, 1720; B. 23, 2360). — Schmelzpz.: 38°. Siedep.: 167° bei 15 mm. Spec. Gew. im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) = 0,8236 bei 38°; = 0,8153 bei 50°; = 0,7813 bei 98,9°.

2. **Amylheptylätthylalkohol**  $(C_5H_{11})CH(C_7H_{15}).CH_2.OH$ . B. Bei anhaltendem Behandeln des Alkohols  $C_{14}H_{30}O$  oder des Aldehyds  $C_{14}H_{28}O$  mit Natriumamalgam (PERKIN, B. 15, 2811). Beim Behandeln von Diönanthaldehyd  $C_{14}H_{28}O$  mit Zink und Eisessig (PERKIN, Soc. 43, 76). — Flüssig. Erstarrt bei  $-10^\circ$  zu einer wachsartigen Masse. Siedep.: 270—275°; spec. Gew. = 0,8368 bei 15°; = 0,8301 bei 30°.

**15. Cetylalkohol (Aethyl)**  $C_{16}H_{34}O$ . V. An Palmitinsäure gebunden im Wallrath (CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras*, 170). In der Talgdrüse (Bürzeldrüse) der Gänse und Enten (DE JONGE, H. 3, 225). — B. Bei der Destillation von sebacinäurem Baryt (SCHORLEMMER, B. 3, 616). Bei der Reduktion von Palmitinaldehyd (KRAFFT, B. 16, 1721). — D. 1000 g Wallrath werden mit 200 g Aetzkali und 500 g Alkohol 48 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht und dann kochend in eine warme  $CaCl_2$ -Lösung gegossen. Den Niederschlag wäscht man mit Wasser, trocknet bei 50° und kocht ihn mit Alkohol aus. Die alkoholischen Auszüge werden verdunstet, das rückständige Aethyl wiederholt mit Wasser ausgekocht, in Aether gelöst und mit Thierkohle digerirt. Das krystallisirte Aethyl wird wiederholt in Wasser geschmolzen (BERTHELOT, PÉAN, J. 1862, 313). Da demselben leicht etwas Oktadekylalkohol  $C_{18}H_{38}O$  anhaftet, so führt man es in das Acetat über und reinigt dieses durch Fraktionniren im Vakuum (s. Oktadekylalkohol).

Krystallisirt (aus Weingeist) in kleinen Blättchen. Schmilzt bei 49—49,5° (HEINTZ, J. 1852, 504); bei 50°; siedet unzersezt bei 344°. Siedep.: 189,5° bei 15 mm (KRAFFT, B. 16, 1721). Spec. Gew. im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) = 0,8176 bei 49,5°; = 0,8105 bei 60°; = 0,7837 bei 98,7° (KRAFFT). Elektrisches Leitungsvermögen: BARTOLI, G. 14, 522. Giebt bei der Oxydation Palmitinsäure  $C_{16}H_{32}O_2$ . Salpetersäure erzeugt in der Kälte Cetyl nitrat, in der Wärme Pinelin-, Sebacin- und Korksäure (CLAUS, J. pr. [2] 43, 152). Mit Chlor entsteht Cetylchloral  $C_{16}H_{33}Cl_2O$ .

*Derivate:* FRIDAU, A. 83, 1. —  $C_{16}H_{33}O.Na$  schmilzt bei 110°.

**16. Oktadekylalkohol**  $C_{18}H_{38}O$ . V. An Säuren gebunden im Wallrath (KRAFFT, B. 17, 1628; vgl. HEINTZ, A. 92, 299). — B. Durch Reduktion von Stearinaldehyd (KRAFFT, B. 16, 1722). — D. Man stellt aus Wallrath (rohen) Cetylalkohol dar, führt diesen (durch Essigsäure +  $HCl$ ) in das Acetat über und trennt die Acetate  $C_2H_3O_2.C_{16}H_{33}$  und  $C_2H_3O_2.C_{18}H_{37}$  durch Fraktionniren im Vakuum (KRAFFT, B. 17, 1628).

Grofse, silberglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzpz.: 59°. Siedep.: 210,5° bei 15 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter einem Druck von 100 mm. Spec. Gew. im flüssigen Zustande und gegen Wasser von 4° = 0,8124 bei 59°; = 0,8048 bei 70°; = 0,7849 bei 99,1°.

**17. Medicagol**  $C_{20}H_{42}O$ . V. In den Blättern von *Medicago sativa* (ETARD, B. 25 [2] 286). — Mikroskopische Krystalle (aus Essigäther). Schmelzpz.: 80°; Siedep.: 395°.

**18. Dilaurylalkohol**  $C_{24}H_{48}O = (C_{11}H_{23})_2 \cdot CH.OH$ . B. Aus Lauron (gelöst in Aether) mit Natrium und Sodalösung (KIPPING, Soc. 57, 983). — Tafeln (aus Aether). Schmelzpz.: 75—76°.

**19. Ein primärer Alkohol**  $C_{25}H_{52}O$  oder  $C_{24}H_{50}O$  findet sich, an Säuren gebunden, in kleiner Menge im Bienenwache (SCHWALB, A. 235, 142).

**20. Alkohole**  $C_{27}H_{56}O$ .

1. **Cerylalkohol**. V. An Cerotinsäure gebunden im chinesischen Wachse (BRODIE, A. 67, 201). Der Ueberzug der reifen Samenkapsel des Mohns (Opiumwachs) besteht aus palmitinsäurem Cerylester (schmilzt bei  $79^{\circ}$ ), cerotinsäurem Cerylester und einem dritten Körper (HESSE, B. 3, 637). An Säuren gebunden im Wollschweiße der Hammel (BUISSINE, Bl. 42, 201). Im Flachs (CROSS, BEVAN, Soc. 57, 198). — D. Chinesisches Wachs wird mit alkoholischem Kali verseift, die Seife mit  $BaCl_2$  gefällt und der Cerylalkohol aus dem Niederschlage mit Weingeist ausgezogen. — Krystalle, Schmelzp.:  $79^{\circ}$ . Mit Natronkalk erhitzt, entsteht Cerotinsäure  $C_{27}H_{54}O_2$ . Chlor liefert ein Harz  $C_{27}H_{41}Cl_{13}O$  (Br.).

2. **Isocerylalkohol**. Der in kaltem Aether schwer lösliche Antheil des Wachses von *Ficus gummitiflua* (KESSEL, B. 11, 2113). — Krystalle, Schmelzp.:  $62^{\circ}$ .

3. Ein bei  $76^{\circ}$  **schmelzender Alkohol**  $C_{27}H_{56}O$  findet sich, an Säuren gebunden, im Carnaubawachs (STÜRCKE, A. 223, 293). Derselbe liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk, Cerotinsäure  $C_{27}H_{54}O_2$ .

Ein **primärer Alkohol**  $C_{27}H_{56}O$  oder  $C_{26}H_{54}O$  findet sich, an Säuren gebunden, im Bienenwachse (SCHWALB, A. 235, 142).

**21. Myricylalkohol**  $C_{30}H_{62}O$ . V. Palmitinsäuremyricylester ist der in Alkohol unlösliche Antheil des Bienenwachses (BRODIE, A. 71, 147). Im Heu und Stroh (?) (KÖNIG, B. 3, 566). Frei und an Säure gebunden im Carnaubawachs (MASKELYNE, Z. 1869, 300), neben wenig Cerylalkohol (PIEVERLING, A. 183, 344) und anderen Körpern (STÜRCKE, A. 223, 283). — D. aus Carnaubawachs und Derivate: PIEVERLING. — Krystallisirt (aus Aether) in kleinen Nadeln; schmilzt bei  $85^{\circ}$ . Mit Natronkalk auf  $200^{\circ}$  erhitzt, entsteht Melissinsäure  $C_{30}H_{60}O_2$ .

Während dem Alkohol aus Carnaubawachs sicher die Formel  $C_{30}H_{62}O$  zukommt, theilt SCHWALB (A. 235, 126) dem **Alkohol aus Bienenwachs** die Formel  $C_{31}H_{64}O$ .

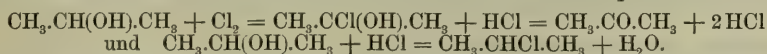
**22. Dipalmitylcarbinol**  $C_{31}H_{64}O = (C_{15}H_{31})_2.CH.OH$ . B. Beim Eintragen von Natrium in eine siedende alkoholische Lösung von Palmiton (KIPPING, Soc. 57, 986). — Seideglänzende Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $84-85^{\circ}$ .

**23. Tarchonylalkohol**  $C_{50}H_{102}O$  (?). V. In den Blättern von *Tarchonanthus camphoratus* (Cap der guten Hoffnung) (CANZONERI, SPICA, G. 12, 227). — D. Man kocht die getrockneten Blätter mit Alkohol aus und reinigt die ausgeschiedene Masse durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol. — Silberglänzende Schuppen. Schmelzp.:  $82^{\circ}$ . Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. Wird von Vitriolöl, conc. HCl oder schmelzendem Kali nicht angegriffen. Liefert mit  $PCl_5$  ein bei  $68-70^{\circ}$  schmelzendes Chlorid, das aus Alkohol in glänzenden, kleinen Platten krystallisirt.

### Substitutionsprodukte der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ .

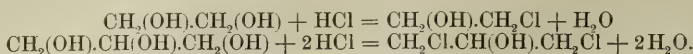
Der Wasserstoff im Alkoholradikal der Alkohole kann durch Haloide (Cl, Br, J, CN) vertreten werden. Leitet man Chlor in einen primären oder sekundären Alkohol, so wird — ganz wie bei den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n+2}$  — Wasserstoff durch Chlor verdrängt, und zwar erfolgt der Angriff des Chlors, wie fast immer in solchen Fällen, am hydroxylhaltigen Kohlenstoffatom, also dort, wo sich bereits ein negatives Element befindet:  $CH_3.CH_2.OH + Cl_2 = CH_3.CHCl.OH + HCl$ . Halogene und Hydroxyl — als zwei negative Stoffe — können nicht an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein, es tritt daher, im Momente der Bildung jenes gechlorten Alkohols, sofort ein weiteres Zerfallen ein:  $CH_3.CHCl.OH = CH_3.CHO + HCl$ . Es entsteht also in diesem Falle ein Aldehyd, und das Chlor hat daher auf den Alkohol oxydirend (wasserstoffentziehend) eingewirkt. Das Chlor kann dann auf den Aldehyd weiter einwirken, aber auch der frei werdende Chlorwasserstoff bewirkt Nebenreaktionen, er verbindet sich mit dem Alkohol, mit dem Aldehyd u. s. w. Die Einwirkung des Chlors auf primäre Alkohole ist demnach eine sehr complicirte.

Mit sekundären Alkoholen ist die Reaktion ähnlich wie bei primären:

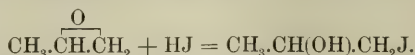


Ist der Wasserstoff im Hydroxyl der Alkohole durch Radikale vertreten, so kann auch ein Haloïd an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sein:  $CH_3.CHCl.OC_2H_5$ .

Gechlornte und gebromte Alkohole entstehen durch Behandeln von zwei- und dreiatomigen Alkoholen mit Haloïdsäuren (oder mit  $PCl_5$ ,  $PBr_5$ ):



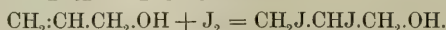
Jodirte Alkohole können auf diese Weise nicht dargestellt werden, weil die Wirkung des HJ sich sofort auf alle Hydroxyle erstreckt (S. 188). Man erhält die jodirten Alkohole durch Behandeln der gechlorten Alkohole mit HJ oder durch direkte Vereinigung von HJ mit Alkylenoxyden  $C_nH_{2n}O$ :



In dieser Weise können auch gechlorte und gebromte Alkohole erzeugt werden. Gechlorte Alkohole entstehen ferner: 1) aus den Chloriden  $C_nH_{2n-1}Cl$  durch Behandeln mit Schwefelsäure, ganz so wie die Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  aus den Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$  erhalten werden können:  $CH_3.CH.CH_2Cl + H_2O = CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ .

2) Durch Vereinigung von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$  (oder deren Haloïdderivaten) mit unterchloriger Säure:  $CH_3.CH_2 + ClOH = CH_2Cl.CH_2.OH$ .

Mehrfach-haloïdsubstituierte Alkohole werden gebildet durch direkte Vereinigung von Haloïden mit Alkoholen  $C_nH_{2n}O$ ,  $C_nH_{2n-2}O$ :



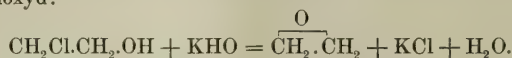
Die Homologen des Zinkmethyls bewirken eine Reduktion von halogensubstituierten Aldehyden zu halogensubstituierten Alkoholen. Aus Chloral  $CCl_3.CHO$  und Zinkäthyl entsteht Trichloräthylalkohol  $CCl_3.CH_2.OH$  (S. 214). Durch Zinkmethyl erfolgt Reduktion des Aldehyds und zugleich Synthese eines kohlenstoffreicheren Alkohols. Aus Chloral und Zinkmethyl resultiert auf diese Weise Trichlorisopropylalkohol  $CCl_3.CH(OH).CH_3$ .

Die substituierten Alkohole behalten viele der charakteristischen Eigenschaften der Stammsubstanzen. Der Wasserstoff im Hydroxyl kann z. B. durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Primäre Alkohole liefern, bei der Oxydation (mit  $CrO_3$ ), die entsprechende Säure:  $CH_2Cl.CH_2.OH + O_2 = CH_2Cl.CO_2H + H_2O$ .

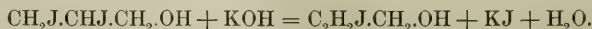
$PCl_5$  ersetzt den Wasserstoff des Hydroxyls gegen Chlor:



Alkalien wirken sehr leicht auf halogensubstituierte Alkohole ein und entziehen das Haloïd als Haloïdwasserstoff. Aus einem einfach-substituierten Alkohol entsteht auf diese Weise ein Alkylenoxyd:



Aus einem disubstituierten Alkohol  $C_nH_{2n+2}O$  kann ein ungesättigter Alkohol hervorgehen:



Beim Behandeln der substituierten Alkohole mit KHS (oder mit  $K_2S$ ) entstehen Thioalkohole (oder Sulfide):  $CH_2Cl.CH_2.OH + KHS = CH_2(SH).CH_2.OH + KCl$ .

Ammoniak erzeugt Amidoalkohole:  $CH_2Cl.CH_2.OH + 2NH_3 = CH_2(NH_2).CH_2.OH + NH_4Cl$ .

Mit Kaliumsulfid entstehen Alkoholsulfonsäuren:  $CH_2Cl.CH_2.OH + K_2SO_3 = SO_3K.CH_2.CH_2.OH + KCl$ .

$P_2O_5$  wirkt wasserentziehend:  $CH_3.CH(OH).CH_2Cl - H_2O = CH_3.CH:CHCl = CH_2:CH.CH_2Cl$ .

Beim Erhitzen der substituierten Alkohole mit Nitromethan auf  $200^\circ$  entstehen die Ameisensäureester jener Alkohole.

Die Haloïde können wieder gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Bei den monosubstituierten Alkoholen gelingt dies durch Behandeln derselben mit Natriumamalgam, in Gegenwart von Wasser:  $CH_2Cl.CH_2.OH + H_2 = CH_3.CH_2.OH + HCl$ .

Auch s-Dichlorisopropylalkohol  $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$  konnte, auf diese Weise, in Isopropylalkohol umgewandelt werden. Sonst aber bewirkt das gleichzeitig entstehende Natron Zersetzungen, indem Haloïdwasserstoff entzogen wird.

## I. Derivate des Aethylalkohols $C_2H_6O$ .

1. 2-Chloräthylalkohol (Glykolechlorhydrin, Salzsäureglykolester)  $C_2H_5ClO = CH_2Cl.CH_2.OH$ . B. Mit Salzsäuregas gesättigter Glykol wird auf  $100^\circ$  erwärmt (Würtz,



A. 110, 125); bei überschüssiger Salzsäure entsteht Aethylenchlorid (SCHORLEMMER, *Soc.* 39, 143). Aus Glykol und CIS (CARIUS, A. 124, 257).  $2\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 4\text{CIS} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO} + 2\text{HCl} + \text{SO}_2 + \text{S}_2$ . Aus Aethylen und ClOH (CARIUS, A. 126, 197; vgl. BUTLEROW, A. 144, 40). — D. Man leitet langsam trocknes Salzsäuregas durch, auf  $148^\circ$  erhitzten, Glykol, wobei das gebildete Chlorhydrin abdestillirt. Nach und nach steigert man die Temperatur des Bades auf  $160^\circ$  (LADENBURG, B. 16, 1408; vgl. BOUCHARDAT, J. 1885, 1165).

Siedep.:  $128^\circ$  (WÜRTZ);  $130\text{—}131^\circ$  (HENRY, B. 7, 70). Spec. Gew. = 1,24 bei  $8^\circ$ ; = 1,2233 bei  $0^\circ$  (BOUCHARDAT). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Geht, durch Natriumamalgam und Wasser, in Alkohol über (LOURENÇO, A. 120, 92). Wird von Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydirt (KRIWAXIN, Z. 1871, 265). Entwickelt mit Kali Aethylenoxyd. Beim Erhitzen mit Kaliumdisulfidlösung auf  $180^\circ$  wird Isäthionsäure gebildet.

Erhitzt man 1 Mol. salzsauren Glykol mit 2 Mol. Brom 3 Stunden lang auf 130 bis  $140^\circ$ , so entstehen, neben HCl und HBr,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClBr}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{BrO}_2$ , Bromessigsäure und Dibromessigsäure. Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$  und HBr entstehen bei  $160\text{—}170^\circ$  wesentlich  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  und daneben  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClBr}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BrO}$  (DEMOLE, B. 9, 556),  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CBr}_4$  und Bromal (BOUCHARDAT).

2. 2, 2-Dichloräthylalkohol  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O} = \text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . B. Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Dichloraldehyd mit Zinkäthyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung durch Wasser (DE LACRE, J. 1887, 1247). — Flüssig. Siedep.:  $146^\circ$ ; spec. Gew. = 1,145 bei  $15^\circ$ . Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird von  $\text{HNO}_3$  zu Dichloressigsäure oxydirt.

3. 2, 2, 2-Trichloräthylalkohol  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O} = \text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . B. Chloral verbindet sich heftig mit Zinkäthyl, weshalb beide Körper, vor dem Zusammenbringen, mit Aether zu vermischen sind.  $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{CCl}_3\text{CH}_2\text{OZnC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$ . Uebergießt man die entstandene kristallinische Verbindung mit Wasser, so entsteht Trichloräthylalkohol (GARZAROLLI, A. 210, 63). Beim Kochen von Urochloralsäure mit verdünnten Mineralsäuren (MERING, H. 6, 487).  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$  (Glykuronsäure). Der gebildete Trichloräthylalkohol scheidet sich zunächst ölig ab; durch Fraktionniren und starkes Abkühlen wird er kristallisirt erhalten. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.:  $17,8^\circ$ . Siedep.:  $151^\circ$  bei 737 mm. Spec. Gew. = 1,5500 bei  $23,3^\circ$ . Riecht angenehm ätherisch. Sehr hygroskopisch. Wenig löslich in Wasser; in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Löst sich in Kalilauge (spec. Gew. = 1,25) völlig auf; nach einiger Zeit erfolgt sehr heftige Einwirkung, und es resultiren Chloressigsäure, Trichloräthoxylessigsäure und wenig Ameisensäure. Wird von rauchender Salpetersäure zu Trichloressigsäure oxydirt. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung. Liefert mit  $\text{PCl}_3$  das Phosphit  $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{Cl}_3)_3$  und mit  $\text{PCl}_5$  das Phosphat  $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_3\text{Cl}_3)_3$ . Wirkt hypnotisch; geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Trichloräthylglykuronsäure über (E. KÜTZ, *Ztsch. f. Biol.* 20, 161).

Zinktrichloräthylalkoholat  $\text{ZnC}_2\text{H}_4\text{Cl}_6\text{O}_2 = \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O})_2$ . B. Bei Zusatz einer ätherischen Chlorallösung zu dem, durch Vermengen der ätherischen Lösungen von (1 Mol.)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$  und (1 Mol.) Chloral gebildeten, Körper  $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{O.Zn.C}_2\text{H}_5$  (DE LACRE, Bl. 48, 785). — Pulver. Zersetzt sich mit Wasser.

4. 2-( $\alpha$ )-Bromäthylalkohol (Glykolbromhydrin)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BrO} = \text{CH}_2\text{Br.CH}_2\text{OH}$ . B. Aus Glykol und  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  bei  $115\text{—}120^\circ$ , neben Polyäthern (LOURENÇO, A. ch. [3] 67, 284). Aus Glykol und HBr bei  $100^\circ$  (HENRY, J. 1872, 304). Aus 3 Mol. Glykol und 1 Mol.  $\text{PBr}_5$  (DEMOLE, B. 9, 48). — Siedep.:  $147^\circ$  (H.),  $155^\circ$  (L.); spec. Gew. = 1,66 bei  $8^\circ$  (H.).

5. 2, 2-( $\alpha$ )-Dibromäthylalkohol  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2\text{O} = \text{CHBr}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . B. Aus  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$  und einer 7—8procentigen Lösung von  $\text{HBrO}$ , neben  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br.Br}_2$  und dem Körper  $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrO}_3$  (DEMOLE, B. 9, 49). — Flüssig. Siedep.:  $179$  bis  $181^\circ$ ; spec. Gew. = 2,35 bei  $0^\circ$ . In Alkohol leicht löslich, wenig in kaltem Wasser, mehr in heissem. Reducirt die ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Bromäthylenoxyd  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br.O}$  und HBr.

6. 2-( $\alpha$ )-Jodäthylalkohol (Glykoljodhydrin)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{JO} = \text{CH}_2\text{J.CH}_2\text{OH}$ . Glykol verbindet sich mit Jodwasserstoffgas direkt zu Aethylenjodid (SIMPSON, A. 113, 121). Man erhält das Jodhydrin durch Kochen des Chlorhydrins mit KJ (BUTLEROW, OSSOKIN, A. 144, 42). — Nicht unzersetzt flüchtiges Oel. In Wasser ziemlich löslich. Gibt mit Zinkmethyl Isopropylalkohol und mit  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  sekundären Butylalkohol. Liefert mit Silbernitrit Nitroäthylalkohol.

7. 2-Nitroäthylalkohol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3 = \text{CH}_2(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ . B. Bei allmählichem Eintragen von ( $1\frac{1}{4}\text{—}1\frac{1}{2}$  Mol.) trockenem Silbernitrit in eine Lösung von (1 Mol.) 2-Jodäthylalkohol

in dem gleichen Volumen Aether (DEMUTH, MEYER, A. 256, 29). Das Filtrat vom Jodsilber befreit man vom Aether, lässt das zurückbleibende Oel einige Tage stehen, wobei sich noch etwas Jodsilber ausscheidet, löst es dann in gleichen Vol. absoluten Alkohols und fällt durch eine alkoholische Lösung von chemisch reinem Natron. Die mit absol. Alkohol und Aether gewaschene und dann getrocknete Natriumverbindung zerlegt man durch verdünnte Schwefelsäure. — Oel. Nicht unzersetzt destillierbar. Spec. Gew. = 1,1691 bei 19,4°. Salpetrige Säure erzeugt Methylnitrolsäure und Glykolsäure. Die Natriumverbindung liefert mit Diazobenzolchlorid Benzolazonitrooxyäthan. —  $Na.C_2H_4.NO_3$ . Kröniges Pulver. Verpufft bei 120°. Leicht löslich in Wasser. Wird von Aethyljodid nicht angegriffen.

## 2. Derivate der Propylalkohole $C_3H_8O$ .

1. Alkohole  $C_3H_7ClO$ . a. **3-Chlorpropylalkohol**  $CH_2Cl.CH_2.CH_2.OH$ . B. Aus Trimethylenglykol und Salzsäure, bei 100°, neben Trimethylenchlorid (REBOUL, A. ch. [5] 14, 491). — Flüssig. Siedep.: 160—162° (kor.); spec. Gew. = 1,132 bei 17°. Löslich in 2 Thln. Wasser.

b. **Chlorisopropylalkohol (1-Chlor-2-Hydroxypropan)**  $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ . B. Aus Propylenglykol und HCl (OSER, A. Spl. 1, 254). Allylchlorid mit 3 Thln. konc.  $H_2SO_4$  übergossen, nach 24 Stunden im Wasserbade erwärmt und dann mit der 8—10-fachen Menge  $H_2O$  destilliert, geht in 1-Chlor-2-Hydroxypropan über (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 367). — D. Man schüttelt 250 g Propylenglykol mit 500 g Chlorschwefel, erwärmt dann 5—6 Stunden lang auf dem Wasserbade, lässt erkalten und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit konc. Potaschelösung gewaschen, über  $K_2CO_3$  entwässert und dann destilliert (MORLEY, GREENE, Soc. 47, 133). Der so dargestellte Chlorisopropylalkohol hält etwas 2-Chlorpropylalkohol (?). — Siedep.: 127°; spec. Gew. = 1,1302 bei 0°. Gibt mit  $P_2O_5$  ein Gemisch von Allylchlorid und Chlorpropylen (HENRY, Z. 1871, 600) und mit  $HNO_3$  Chloressigsäure (HENRY, Bl. 25, 389). Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entsteht wesentlich Chloraceton, neben etwas Chlorpropionaldehyd (?) (MORLEY, GREENE, B. 18, 24). Zerfällt, beim Erhitzen mit ZnO oder PbO, in HCl, Propionaldehyd und Aceton (ELTEKOW, K. 10, 222).

Nach MARKOWNIKOW (Z. 1870, 423; K. 8, 25) entsteht 1-Chlor-2-Hydroxypropan aus Propylen und unterchloriger Säure. Siedep.: 127,7° (kor.); es wird von Chromsäuregemisch zu Chloraceton oxydiert. — Nach HENRY (Bl. 7, 1649, 1790) wird bei dieser Reaktion 2-Chlorpropylalkohol  $CH_3.CHCl.CH_2.OH$  erhalten, welcher von Salpetersäure zu  $\alpha$ -Chlorpropionsäure oxydiert wird.

2. Alkohole  $C_3H_6Cl_2O$ . a. **2,3-Dichlor-1-Hydroxypropan,  $\alpha\beta$ -Dichlorpropylalkohol (Allylalkoholchlorid)**  $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$ . B. Durch Einleiten von Chlor in Allylalkohol (TOLLENS, A. 156, 164; HÜBNER, MÜLLER, A. 159, 179). Aus Allylchlorid und ClHO (GEGERFELT, A. 154, 247; B. 6, 720; HENRY, B. 3, 352; 7, 414), vielleicht neben isomerem Dichlorhydrin. — Siedep.: 182°; spec. Gew. = 1,3799 bei 0°; = 1,3681 bei 11,5° (T.); = 1,355 bei 17,5° (G.). Gibt mit Kali Epichlorhydrin  $C_3H_5ClO$  (MÜNDER, TOLLENS, Z. 1871, 252). Wird von Salpetersäure zu  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure oxydiert. HJ (und Phosphor) erzeugt bei 180° Isopropyljodid und Isopropylchlorid (?) (TORNÖE, B. 24, 2670).

b. **1,3-Dichlor-2-Hydroxypropan, s-Dichlorisopropylalkohol (s-( $\alpha$ )-Dichlorhydrin)**  $CH_3Cl.CH(OH).CH_2Cl$ . B. Aus Glycerin und überschüssiger Salzsäure (BERTHELOT, A. 92, 302). Aus Glycerin und Chlorschwefel (CARIUS, A. 122, 73).  $C_3H_5O_3 + 4SCl = C_3H_5Cl_2O + 2HCl + SO_2 + 3S$ . Beim Schütteln von Epichlorhydrin  $C_3H_5ClO$  mit rauchender Salzsäure (REBOUL, A. Spl. 1, 225). Aus Allylchlorid und unterchloriger Säure (HENRY, B. 3, 352). — D. Aus Glycerin und Chlorschwefel: CLAUS, A. 168, 43. Man erhitzt Epichlorhydrin mit wässriger Salzsäure (MARKOWNIKOW, A. 208, 352). Man leitet trocknes Salzsäuregas durch, auf 120—130° erhitztes, Glycerin und fraktioniert das Produkt im Vakuum (FAUCONNIER, SANSON, Bl. 48, 237; 50, 212). Die hierbei übergehende wässrige Lösung hält viel Dichlorhydrin (BIGOT, A. ch. [6] 22, 437).

Siedep.: 176—177° (i. D.); spec. Gew. = 1,396 bei 16° (WATT, B. 5, 258). Siedep.: 175,8—176,3° (i. D.) bei 765 mm; spec. Gew. = 1,383 bei 0°; = 1,367 bei 19° (MARKOWNIKOW). Siedep.: 67,8° bei 8,2 mm; 70,4° bei 10,28 mm; 83° bei 24,3 mm; 94,6° bei 46,56 mm; 104,2° bei 76 mm; 182° bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, 97). Löslich in 9 Thln. Wasser bei 19° und in 6 Thln. bei 72°. Wird von Natriumamalgam in Epichlorhydrin (TORNÖE, B. 21, 1290) und wenig Isopropylalkohol übergeführt (LOURENÇO; BUFF, A. Spl. 5, 250). Beim Behandeln mit Natrium, in ätherischer Lösung, entstehen  $C_3H_6$ ,  $\alpha$ -Epichlorhydrin (BIGOT, A. ch. [6] 22, 479) und Allylalkohol (HÜBNER, MÜLLER).



HJ (und Phosphor) erzeugt bei 180° Isopropyljodid und Isopropylehlorid (?) (TORNÖE, *B.* 24, 2670). Wird von Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydirt (CLAUS, *B.* 5, 354); bei heftiger Einwirkung entsteht aber symmetrisches Dichloracetone (MARKOWNIKOW; HOERMANN, *B.* 13, 1707). Beim Erwärmen mit konc. Salpetersäure entstehen Monochloressigsäure und Chlordinitromethan. Phosphorsäureanhydrid erzeugt 1,3-Dichlorpropylen  $C_3H_4Cl_2$  S. 160. Bei der Einwirkung von Chlorameisenester und Natriumamalgam bildet sich  $\beta$ -Dichloroxyisobuttersäureester  $C_4H_5Cl_2O_3 \cdot C_2H_5$ . Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entsteht Dichloridibromacetone und dann Chlortribromacetone. Festes Aetznatron spaltet Dichlorhydrin in HCl und Epichlorhydrin  $C_3H_5ClO$ . Ein- oder anderthalbprocentiges alkoholisches Ammoniak erzeugt Diamidohydrin  $C_3H_{10}N_2O$  und Glycidamin  $C_3H_7NO$ ; mit vierprocentigem Ammoniak entsteht Chlorhydrinimid  $C_{12}H_{27}N_3ClO_4$  (CLAUS). Trimethylamin erzeugt die beiden Chloride  $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$  und  $OH \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_3]Cl_2$  (s. Amidoalkohole).

Verbindung  $AlCl_3(C_3H_5Cl_2O)$ . *B.* Beim Eintragen von  $AlCl_3$  in ein Gemisch aus Dichlorhydrin und  $CS_2$  (CLAUS, MERCKLIN, *B.* 18, 2932). — Krystalle. Wird von Wasser sofort in Dichlorhydrin und Aluminiumoxychlorid zerlegt.

3. **Trichlorisopropylalkohol, 3, 3, 3-Trichlor-2-Hydroxypropan**  $C_3H_2Cl_3O = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Beim Eintropfen einer ätherischen Chlorallösung in (1 Mol.) Zinkmethyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung, nach sechs Tagen, mit Wasser (GARZAROLI, *A.* 210, 77).  $CCl_3 \cdot CHO + Zn(CH_3)_2 = CCl_3 \cdot CH(CH_3) \cdot OZnCH_3 + CCl_3 \cdot CH(CH_3) \cdot OZnCH_3 + H_2O = CCl_3 \cdot CH(CH_3) \cdot OH + ZnO + CH_4$ . — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 49,2°. Siedep.: 150–160°. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zerfließt zu einem Oel beim Zusammentreffen mit Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Riecht angenehm, campherartig. Löslich in concentrirter Kalilauge; die Lösung scheidet sehr bald ein Oel aus.

4. **Alkohole  $C_3H_7BrO$ . a. 3-Brom-1-Hydroxypropan, 3-Brompropylalkohol (Trimethylenglykolbromhydrin)**  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Man leitet Bromwasserstoffsäure bis zur Sättigung in ein Gemisch von 100 Thln. Trimethylenglykol und 70 Thln. Bromwasserstoffsäure (Siedep.: 125–126°) und erhitzt das Gemisch, im Rohr, 4–5 Stunden lang im Wasserbade. Dann wird mit Wasser verdünnt, die vom Trimethylenbromid getrennte Flüssigkeit mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man destillirt die ätherische Lösung erst im Wasserbade und dann bei höherer Temperatur im Vacuum (FRÜHLING, *M.* 3, 697). — Dickliche Flüssigkeit. Siedep.: 98–112° bei 185 mm. Spec. Gew. = 1,5374 bei 20°. Löslich in 6 Thln. kaltem Wasser.

b. **1-Brom-2-Hydroxypropan, Bromisopropylalkohol**  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$  (?). *B.* Aus Propylenoxyd und HBr (MARKOWNIKOW, *Z.* 1870, 423). — Siedep.: 145–148°. In  $H_2O$  weniger löslich als das Chlorhydrin.

5. **Alkohole  $C_3H_6Br_2O$ . a. 2, 3-Dibrom-1-Hydroxypropan,  $\alpha\beta$ -Dibrompropylalkohol (Allylalkoholbromid,  $\beta$ -Dibromhydrin)**  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Allylalkohol und Brom (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 138; MARKOWNIKOW, *J.* 1864, 490). — *D.* S. TOLLENS, MÜNDER, *A.* 167, 224. — Man lässt innerhalb 3–4 Stunden 60 g Brom, gelöst in 300 g  $CS_2$ , in ein kalt gehaltenes Gemisch aus 20 g Allylalkohol und 100 g  $CS_2$  tropfen. Der Schwefelkohlenstoff wird abdestillirt und der Rückstand im Vacuum destillirt (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 18). — Siedep.: 118° bei 17 mm (FINK, *M.* 8, 562). Siedep.: 219° (kor.); spec. Gew. = 2,1682 bei 0°. Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,0374036 \cdot t + 0,0017744 \cdot t^2 + 0,000078943 \cdot t^3$  (WEGER, *A.* 221, 84). Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure, Oxalsäure und Tribromhydrin  $C_3H_2Br_3O$  gebildet. Mit Chlorameisenester und Natriumamalgam erhält man Kohlensäureester,  $CO_2$  und  $C_3H_6$  (KELLY, *B.* 11, 2221).  $C_3H_6Br_2O + 2ClCO_2 \cdot C_2H_5 + 4Na = 2NaCl + 2NaBr + CO_2(C_2H_5)_2 + CO_2 + C_3H_6$ .

b. **1, 3-Dibrom-2-Hydroxypropan,  $\alpha$ -Dibromisopropylalkohol ( $\alpha$ -Dibromhydrin)**  $CH_3Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$ . *B.* Aus Glycerin und  $PBr_3$  (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 313; vgl. REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 32). Aus Glycerin und Brom (BARTH, *A.* 124, 349). Aus Glycerinäther  $(C_2H_5)_2O_2$  und Brom (ZOTTA, *A.* 174, 96). — *D.* Man tröpfelt 420 g Brom in ein Gemisch von 450 g syrupdickem Glycerin und 60 g weißem Phosphor, lässt 24 Stunden stehen, erwärmt dann 3 Stunden lang auf dem Wasserbade, lässt hierauf erkalten, giebt das 3–4fache Volum Wasser hinzu und schüttelt die abfiltrirte Lösung mit dem doppelten Vol. Aether. Die ätherische Lösung wird mit Soda gewaschen, über  $CaCl_2$  entwässert, dann verdunstet und der Rückstand destillirt (ASCHAN, *B.* 21, 2890).

Siedep.: 219°; spec. Gew. = 2,11 bei 18° (B., L.), = 2,02 bei 18,5° (Z.). Siedep.: 124° bei 38 mm (ASCHAN). Bei der Destillation entstehen Epibromhydrin und Akrolein. Natrium erzeugt Epibromhydrin und Allylalkohol. Beim Erwärmen mit konc. Salpetersäure entstehen Bromdinitromethan und wenig Monobromessigsäure (ASCHAN, *B.* 23, 1828).



Wird von  $CrO_3$  zu Dibromaceton oxydirt. Beim Einleiten von Ammoniakgas in Dibromhydrin entsteht die Base  $C_6H_{12}BrNO_2$ ; wird aber das Dibromhydrin vorher in absol. Alkohol gelöst, so entsteht Glyceramin  $C_3H_9NO_2$  (BERTHELOT).

6. Alkohole  $C_3H_6ClBrO$ . a. **2-Chlor-3-Brom-1-Hydroxypropan,  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Brompropylalkohol**  $CH_3Br.CHCl.CH_2OH$ . B. Aus Allylbromid und unterchloriger Säure (HENRY, B. 3, 352; LAUCH, B. 18, 2288). — Siedep.:  $197^\circ$ ; spec. Gew. = 1,7641 bei  $9^\circ$ . Giebt bei der Oxydation Chlorbrompropionsäure (HENRY, B. 7, 758).

Das durch Einwirkung von Brom auf Chlorjodhydrin (Allylalkohol + Chlorjod) entstehende Chlorbromhydrin (HENRY, B. 3, 600) muss mit  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Brompropylalkohol oder mit  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Brompropylalkohol identisch sein.

b. **3-Chlor-2-Brom-1-Hydroxypropan,  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Brompropylalkohol**  $CH_3Cl.CHBr.CH_2OH$ . B. Aus Allylchlorid und unterbromiger Säure (HENRY, B. 7, 757). — Siedep.:  $197^\circ$ ; spec. Gew. = 1,759 bei  $11^\circ$ . Wird von Salpetersäure zu Chlorpropionsäure oxydirt.

c. **1-Chlor-3-Brom-2-Hydroxypropan, s-Chlorbromisopropylalkohol**  $CH_3Br.CH(OH).CH_2Cl$ . B. Aus Epichlorhydrin und HBr oder aus Epibromhydrin und HCl (REBOUL, A. Spl. 1, 225). — Siedep.:  $197^\circ$ ; spec. Gew. = 1,740 bei  $12^\circ$ . Zerfällt mit konzentriertem Kali in HBr und Epichlorhydrin. Wird zu Chlorbromaceton oxydirt (HENRY, B. 7, 758).

7. Jodpropylalkohole  $C_3H_7JO$ . B. Aus Propylenoxyd und HJ (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 423). — Flüssig. Siedep.:  $105^\circ$  bei 60 mm.

8. Alkohole  $C_3H_6J_2O$ . a. **2,3-Dijod-1-Hydroxypropan,  $\alpha\beta$ -Dijodpropylalkohol (Allylalkoholjodid)**  $CH_3J.CHJ.CH_2OH$ . B. Durch allmähliches Versetzen von 25 Thln. Jod mit 10 Thln. Allylalkohol (HÜBNER, LELLMANN, B. 14, 207). — Lange, farblose Nadeln, die sich am Lichte und in der Wärme rasch braun färben. Schmilzt bei  $45^\circ$  unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Benzol. Zerfällt durch Sodalösung in HJ und Jodallylalkohol.

b. **1,3-Dijod-2-Hydroxypropan, s-Dijodisopropylalkohol (Glycerin-dijodhydrin)**  $C_3H_6J_2O = CH_3J.CH(OH).CH_2J$ . B. s-Dichlorhydrin wird mit etwas mehr als 2 Mol. Jodkalium und einer zur völligen Lösung hinreichenden Menge Wasser im Salzbad erhitzt (CLAUS, A. 168, 24). — Gelbliches Oel. Erstarrt bei  $-16^\circ$  bis  $-20^\circ$  krystallinisch. Spec. Gew. = 2,4 bei  $15^\circ$ . Nicht unzersetzt flüchtig.

9. Chlorjodpropylalkohole  $C_3H_6ClJO$ . a. **3-Chlor-1-Jod-2-Hydroxypropan**  $CH_3Cl.CH(OH).CH_2J$  (?). B. Aus Epijodhydrin und Salzsäure oder aus Epichlorhydrin und rauch. HJ (REBOUL, A. Spl. 1, 225). — Siedep.:  $226^\circ$ . Spec. Gew. = 2,06 bei  $10^\circ$ . Wird von konzentrierter Kalilauge in HJ und Epichlorhydrin gespalten. Unlöslich in Wasser.

b. Die Alkohole  $CH_3Cl.CHJ.CH_2OH$  und  $CH_3J.CHCl.CH_2OH$  entstehen beim Zusammenbringen von Allylalkohol mit Chlorjod (BIGOT, A. ch. [6] 22, 465; vgl. HENRY, B. 3, 351). — Beim Eintragen von festem Natron in die ätherische Lösung des Gemisches entstehen Allylalkohol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Epichlorhydrin  $C_3H_5ClO$ ,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Epijodhydrin  $C_3H_5JO$ .

10. **3-Brom-1-Jod-2-Hydroxypropan, Bromjodpropylalkohol**  $C_3H_6BrJO = CH_3Br.CH(OH).CH_2J$  (?). B. Aus Epibromhydrin und HJ (REBOUL, A. Spl. 1, 227). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig.

11. **2,3-Dicyan-1-Hydroxypropan, Dicyanpropylalkohol (Allylalkoholecyanid)**  $C_3H_6N_2O = CH_2(CN).CH(CN).CH_2OH$ . B. Durch Einleiten von Cyan in Allylalkohol (TOLLENS, B. 5, 621 und 1045). — Siedep.:  $150-151^\circ$ . Zerfällt mit rauchender Salzsäure in  $NH_4Cl$  und Cyanameisensäureallylester und daneben in Allylchlorid  $C_3H_5Cl$  und Oxamid.

### 3. Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$ .

1.  $\alpha$ -Chlorisobutylalkohol, **2-Chlor-1-Hydroxy-2-Methylpropan**  $C_4H_9ClO = (CH_3)_2CCl.CH_2OH$ . B. Aus Isobutylen und  $HClO$  (BUTLEROW, A. 144, 25). — Siedep.:  $126-127^\circ$  bei 736,4 mm (EVANS, Ph. Ch. 7, 338). In viel Wasser löslich. Salpetersäure oxydirt zu Chlorisobuttersäure (HENRY, B. 9, 1034).

2. Alkohole  $C_4H_8Cl_2O$ . a. **1,1-Dichlor-2-Hydroxymethylpropan, Dichlor-trimethylcarbinol**  $(CH_3)_3C(OH).CHCl_2$  (?). B. Aus Chlorisobutylen  $(CH_3)_2C:CHCl$  und unterchloriger Säure (OECONOMIDES, J. 1881, 388). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei  $143,5^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 1,0335 bei  $0^\circ$ .

b. **Dichlorbutylalkohol**  $C_4H_8Cl_2O$ . Siehe Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_3$ .

3. **2,2,3-Trichlor-1-Hydroxybutan, Trichlorbutylalkohol**  $C_4H_7Cl_3O = CH_3.CHCl.CCl_2.CH_2OH$ . *B.* Beim Kochen von Urobutyrylchloralsäure mit verdünnter HCl (MERING, *H.* 6, 493). Beim Versetzen von Butyrylchloral mit Zinkäthyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung durch verdünnte HCl (GARZAROLLI, *A.* 213, 369).  $C_4H_7Cl_3.OH + Zn(C_2H_5)_2 = C_3H_4Cl_3.CH_2.OZn.C_2H_5 + C_2H_4$  und  $C_3H_4Cl_3.CH_2.OZn.C_2H_5 + H_2O = C_3H_4Cl_3.CH_2.OH + ZnO + C_2H_6$ . Ebenso aus Butyrylchloral und Zinkpropyl oder Zinkisobutyl (GARZAROLLI, POPPER, *A.* 223, 166). — Prismen. Schmelzp.: 61,5–62°; Siedep.: 120° bei 45 mm (G.). Siedep.: 199–200° (M.). Wenig löslich in heissem Wasser, fast gar nicht kaltem; leicht in Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit konzentrierter  $HNO_3$ , Trichlorbuttersäure. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen. Wird von Zink und Salzsäure in Chlorerotylalkohol  $C_4H_7ClO$  übergeführt. Wirkt hypnotisch; geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Trichlorbutylglykuronsäure über (E. KÜLZ, *Ztschr. f. Biolog.* 20, 161).

Trichlorbutylalkohol (?) s. Acetonchloroform.

4. **2,3-Dibrom-1-Hydroxybutan, Dibrombutylalkohol**  $C_4H_8Br_2O = CH_3.CHBr.CHBr.CH_2OH$ . *B.* Beim Versetzen von Crotylalkohol  $CH_3.CH:CH.CH_2OH$  mit Brom (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 828). — Nicht flüchtiges Oel. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Butenylglycerin  $C_4H_7(OH)_3$ . Zerfällt bei der Destillation (unter 50 mm Druck) in HBr und Bromerotylalkohol  $C_4H_7BrO$  (?). Wird von Natriumamalgam in Crotylalkohol übergeführt.

5. **Chlordibrombutylalkohol**  $C_4H_7ClBr_2O$ . Siehe Chlorerotylalkohol  $C_4H_7ClO$ .

#### 4. Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$ .

Chloramylalkohole  $C_5H_{11}ClO$ . 1. **Amylenglykolchlorhydrin**. *B.* Aus (rohem) Amylen und  $HClO$  (CARIUS, *A.* 126, 199). — *D.*: ELTEKOW, *Æ.* 14, 360. — Siedep.: 155°. In Wasser leicht löslich. Zerfällt mit wässrigem Kali in HCl und Amylenoxyd.

2. **Aus Isopropyläthylen**. *B.* Aus Isopropyläthylen und  $HClO$  (ELTEKOW, *Æ.* 14, 364).

3. **3,3,4-Trichlor-2-Hydroxypentan, Methyltrichlorpropylcarbinol**  $C_5H_9Cl_3O = CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).CH_3$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen von (1 Mol.) Butyrylchloral, gelöst in Aether, in (1 Mol.) Zinkmethyl (GARZAROLLI, *A.* 223, 149). Man lässt einige Tage stehen, gießt dann Wasser hinzu, löst das ausgeschiedene Zinkoxyd in HCl und schüttelt die ätherische Schicht wiederholt mit Aether. Die ätherische Lösung wird dann im Wasserbade verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionirt. — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Riecht campherartig. Schmelzp.: 50,5°. Siedep.: 108 bis 109° bei 20 mm; 123–124° bei 41 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, verkohlt. Wird von rauchender Salpetersäure zu Trichlorbuttersäure (Schmelzp.: 59,5°) oxydirt. Mit Chromsäuregemisch entsteht Methyltrichlorpropylketon  $CH_3.CO.C_3H_4Cl_3$ . Wird von Eisen und Essigsäure zu Methylchlorallylcarbinol reducirt.

**Bromamylalkohol**  $C_5H_{11}BrO = CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2Br$  (?). *B.* Durch Erwärmen von  $\gamma$ -Pentylenglykol  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2OH$  mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85) auf 80° (PERKIN, FREER, *B.* 19, 2569). — Flüssig. Siedep.: 144 bis 145° bei 150 mm.

**Dibromamylalkohole**  $C_5H_{10}Br_2O$ . 1. **1,2-Dibrom-3-Hydroxypentan**,  $CH_3Br.CHBr.CH(OH).C_2H_5$ . *B.* Aus Vinyläthylcarbinol  $C_5H_{10}O$  und Brom (WAGNER, *Æ.* 16, 320). — Dicke Flüssigkeit. Entwickelt beim Stehen HBr. Nicht destillirbar.

2. **Dibrommethylisopropylalkohol, 3,4-Dibrom-2-Hydroxy-3-Methylbutan**  $CH_3.CBr(CH_2Br).CH(OH).CH_3$ . *B.* Aus Methylisopropenylalkohol  $C_5H_{10}O$  und Brom (KONDAKOW, *Æ.* 17, 298). — Flüssig.

**Jodamylalkohol (Amylenglykoljodhydrin)**  $C_5H_{11}JO$ . *B.* Aus Amylen, Jod, Quecksilberoxyd und Wasser (LIPPMANN, *A. Spl.* 5, 124). — Nicht flüchtig.

Bei der Einwirkung von Jod,  $HgO$  und absolutem Alkohol auf Amylen entstehen Aethyljodhydrine (?).

**Pentaerythrit-Trijodhydrin**  $C_5H_8J_3O = OH.CH_2.C(CH_2J)_3$  (?). *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 150° von 2 g Pentaerythrit  $C_5H_{12}O_4$  mit 5 ccm HJ (spec. Gew. = 1,96) und 0,7 g rothem Phosphor (TOLLENS, WIGAND, *A.* 265, 330). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°.

#### 5. Derivate der Hexylalkohole $C_6H_{14}O$ .

Chlorhexylalkohole  $C_6H_{13}ClO$ . 1.  **$\delta$ -Chlorhexylalkohol**  $CH_3.CHCl(CH_2)_3.CH_2OH$ . *B.* Aus  $\delta$ -Hexylenglykol  $CH_3.CH(OH)(CH_2)_3.CH_2OH$  und rauch. Salzsäure bei 100°;

aus  $\delta$ -Hexylenoxyd und Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) bei  $100^\circ$  (LIPP, B. 18, 3283). — Flüssig. Verbindet sich bei  $100^\circ$  mit rauch. Salzsäure zu  $\delta$ -Hexylendichlorid.

2. **3-Chlor-2-Hydroxyhexan**  $C_6H_{13}ClCH(OH)CH_3$ . B. Aus  $\beta$ -Hexylen und  $HClO$  (DOMAG, M. 2, 319). — Flüssig. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Nicht destillierbar. Wird von Eisenfeile und Essigsäure zu Methylbutylcarbinol reducirt.

3. **2-Chlor-3-Hydroxyhexan**  $CH_3CHClCH(OH)CH_2CH_2CH_3$ . B. Aus Hexylenoxyd und  $HCl$  (HENRY, Bl. 41, 362). — Zähes Oel. Siedep.:  $170-171^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0143 bei  $11^\circ$ . Unlöslich in Wasser.

4. **2-Chlor-3-Hydroxy-2,3-Dimethylbutan, Chlorhexylalkohol**  $(CH_3)_2CCl.C(CH_3)_2.OH$ . B. Durch Versetzen einer ätherischen Lösung von  $(CH_3)_2C.C(CH_3)_2$  mit einer wässrigen Lösung von (1 Mol.)  $HClO$  (ELTEROW, Z. 14, 390). — Lange, campherartig riechende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $55^\circ$ . Liefert, mit Kalilauge, Pinakon und mit festem Kali Tetramethyläthylenoxyd.

Dichlorhexylalkohol  $C_6H_{12}Cl_2O$ . B. Aus Hexenylalkohol  $C_6H_{12}O$  (s. d.) und Chlor.

**2-Brom-3-Hydroxyhexan**  $C_6H_{13}BrO = CH_3CHBrCH(OH)CH_2CH_2CH_3$ . B. Aus Hexylenoxyd und  $HBr$  (HENRY, Bl. 41, 363). — Flüssig. Siedep.:  $188-189^\circ$ ; spec. Gew. = 1,2959.

Dibromhexylalkohole  $C_6H_{12}Br_2O$ . 1. **1,2-Dibrom-4-Hydroxy-4-Methylpentan**  $(CH_3)_2C(CH_2CHBrCH_2Br)OH$ . B. Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Dimethylallylcarbinol mit (1 Mol.) Brom (M. u. A. SAYTSEW, A. 185, 154). — Dicks, bräunliches Oel. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CS_2$ .

2. **3,4-Dibrom-5-Hydroxy-4-Methylpentan**  $C_6H_{13}CHBr.CBr(CH_3)CH_2.OH$ . B. Aus Methyläthylallylalkohol  $C_6H_{12}O$  und Brom (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 29). — Zersetzt sich selbst beim Destilliren im Vakuum. Wird durch Kochen mit Wasser in Hexenylglycerin und Methyläthylakrolein  $C_6H_{10}O$  zersetzt.

3. Aus Hexenylalkohol  $C_6H_{12}O$  (s. S. 253) und Brom.

4. Aus Methylcrotylcarbinol  $C_6H_{12}O$  (s. S. 252) und Brom.

5. Aus Dimethylisopropenylcarbinol  $C_6H_{12}O$  (s. d.) und Brom (S. 253).

Chlordibromhexylalkohol  $C_6H_{11}ClBr_2O$ . Siehe Chlorhexenylalkohol  $C_6H_{11}ClO$  und den gechlorten Alkohol  $CH_2Cl.CH(C_2H_5).CH_2.OH$  (S. 254).

## 6. Derivate der Heptylalkohole $C_7H_{16}O$ .

Chlorheptylalkohol  $C_7H_{15}ClO$ . B. Aus Oktylen und einer 2–3-procentigen Lösung von unterchloriger Säure (CLERMONT, Z. 1870, 411). — Siedep.:  $206-208^\circ$ ; spec. Gew. = 1,014 bei  $0^\circ$ ; = 1,001 bei  $14^\circ$ .

1,2,6,7-Tetrabrom-4-Hydroxyheptan (Diallylcarbinoltetrabromid)  $C_7H_{12}O.Br_4 = (CH_2Br.CHBr.CH_2)_3.CH.OH$ . B. Aus Diallylcarbinol und Brom (M. SAYTSEW, A. 185, 135). — Nicht flüchtiges Oel.

Versetzt man eine ätherische Lösung des Essigesters  $C_7H_{11}.C_2H_3O_2$  mit (4 Atomen) Brom, so entsteht die syrupartige Verbindung  $C_7H_{11}Br_4.C_2H_3O_2$ . Aus ihr kann, durch Silberacetat, der Ester  $C_7H_{11}(C_2H_3O_2)_5$  erhalten werden.

## 7. Derivate der Oktylalkohole $C_8H_{18}O$ .

Chloroktylalkohol  $C_8H_{17}ClO$ . B. Aus  $C_8H_{16}$  und  $HClO$  in  $\frac{3}{4}$ procentiger wässriger Lösung (CLERMONT, Z. 1870, 411). — Nicht unzersetzte flüchtige Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,003 bei  $0^\circ$ ; = 0,987 bei  $31^\circ$ .

Tetrabromoktylalkohol  $C_8H_{14}Br_4O$ . Siehe Methylallylcarbinol  $C_8H_{14}O$ .

## 8. Derivat der Dekylalkohole $C_{10}H_{22}O$ .

Dibromdekyalkohol  $C_{10}H_{20}Br_2O$ . B. Aus Allyldiisopropylcarbinol  $C_{10}H_{20}O$  (s. d.) und Brom.

## 9. Derivat des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$ .

Chlorcetylalkohol  $C_{16}H_{33}ClO$ . B. Aus Ceten und  $HClO$  (CARIUS, A. 126, 201). — Unzersetzt bei  $300^\circ$  siedende Flüssigkeit. Giebt mit Kali Cetenoxyd (?).



## 2. Alkohole $C_nH_{2n}O$ .

Die ungesättigten Alkohole  $C_nH_{2n}O$  — die Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  — zerfallen, ganz wie die gesättigten, in primäre, sekundäre und tertiäre. Der primäre Allylalkohol  $C_3H_6O$  zeigt in seinem Verhalten die größte Aehnlichkeit mit Weingeist. Das primäre Isopropenylcarbinol  $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH$  entsteht beim Kochen von Isobutenylchlorid  $CH_2:C(CH_3).CH_2.Cl$  mit Potaschelösung.

Die sekundären Alkohole  $C_nH_{2n}O$  entstehen durch Reduktion der ungesättigten Ketone  $C_nH_{2n-2}O$  oder aus den entsprechenden Alkyljodiden  $C_nH_{2n-1}J$  (Additionsprodukte der Haloölsäuren an die Carbüre  $C_nH_{2n-2}$ ).

Tertiäre Alkohole erhält man aus Zinkalkylen und den Chloriden der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  oder leichter durch Behandeln eines Gemenges von Alkyljodid  $C_nH_{2n-1}J$  und Keton  $C_nH_{2n}O$  mit Zink.  $C_3H_5J + (CH_3)_2CO + Zn = (CH_3)_2(C_3H_5).C.OZnJ$  und  $(CH_3)_2(C_3H_5).COZnJ + H_2O = (CH_3)_2(C_3H_5).C.OH + ZnO + HJ$ .

Die ungesättigten Alkohole gehen direkte Verbindungen mit den Haloïden, Haloïdsäuren und  $HClO$  ein. Die gleiche Eigenschaft kommt auch ihren sämtlichen Derivaten zu.

Ungesättigte Alkohole, in welchen das Hydroxyl an einem doppeltgebundenen Kohlenstoffatom hängt, existiren meist nicht im freien Zustande. Es tritt bei ihrer Bildung gewöhnlich eine Umlagerung und Bildung von (isomeren) Aldehyden ein (ELTEKOW, *Ж.* 9, 235).  $CH_2:CH.OH = CH_3.CHO$ . Ist hierbei das Hydroxyl an ein nicht hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden, so entstehen Ketone (ERLENMEYER, *B.* 13, 309; 14, 320).  $CH_2:C(OH).CH_3 = CH_3.CO.CH_3$ . Aether solcher Alkohole können aber dargestellt werden, z. B.  $CH_3:CCl(OC_2H_5)$  u. a. Uebrigens wandeln sich auch andere Alkohole  $C_nH_{2n}O$  leicht in Aldehyde um. So geht z. B. Isopropenylcarbinol, beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser, leicht in Isobutyraldehyd über.  $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH = (CH_3)_2.CH.CHO$ . Diese Umwandlung erfolgt augenscheinlich in zwei Stadien: erst nimmt der Alkohol Wasser auf, und dann zersetzt sich das gebildete Glykol unter Wasserabgabe.  $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH + H_2O = (CH_3)_2.C(OH).CH_2.OH = (CH_3)_2.CH.CHO + H_2O$ .

Die Alkohole  $C_nH_{2n}O$  werden von  $KMnO_4$  zunächst in der Weise oxydirt, dass an jedes doppeltgebundene Kohlenstoffatom ein Hydroxyl tritt.  $CH_2:CH.CH_2.OH + O + H_2O = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ .

**I. Vinylalkohol**  $C_2H_4O = CH_2:CH.OH$ . *V.* Im käuflichen Aethyläther (POLECK, THÜMMEL, *B.* 22, 2863). — *B.* Entsteht, in geringer Menge, neben Wasserstoffsperoxyd, bei der Oxydation von Aether durch Luft an der Sonne, auch bei der Oxydation des Aethers durch Ozon oder  $CrO_3$  (P., TH.). — Kann dem Aether entzogen werden durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, durch Phenylhydrazin, Brom oder durch ein Gemisch von  $HgCl_2$  und  $K_2CO_3$ . Wird von Kali völlig zersetzt. Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  oder mit  $KMnO_4$  entsteht hauptsächlich Essigsäure. Liefert mit Phenylhydrazin Acetylidenphenylhydrazin. —  $CH_2:CH.O.HgO + Hg_2Cl_2$ . *D.* Durch Schütteln von käuflichem Aether mit einem Gemisch aus (1 Vol.) gesättigter Sublimatlösung und (4,5 Vol.) gesättigter Potaschelösung (P., TH.). Amorph. Bläht sich bei 170° stark auf. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in Salzsäure, Jodwasserstoffsäure u. s. w., unlöslich in Vitriolöl. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, die Verbindungen  $CH:CHg + Hg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$  und  $CH:CHg.O.HgCl_2$ . Mit Brom entstehen Bromalhydrat oder Bromoform und Ameisensäure; mit Jod entsteht Jodoform. Mit  $H_2S$ , in Gegenwart von Wasser, entstehen Thioacetaldehyd und Trithioacetaldehyd; Schwefelammonium erzeugt Acetamid.

## 2. Allylalkohol, 1-Hydroxypropylen $C_3H_6O = CH_2:CH.CH_2.OH$ .

BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 286; CAHOUS, HOFMANN, *A.* 102, 285; TOLLENS, *A.* 156, 129.

*V.* Im rohen Holzgeiste (ARONHEIM, *B.* 7, 1381) zu 0,1–0,2% (GRODZKI, KRÄMER, *B.* 7, 1492). — *B.* Aus  $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$  und Natriumamalgam (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 323) oder Natrium (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 173) oder Kupfer und Jodkalium (SWARTS, *Z.* 1868, 259). Aus Akrolein mit Zink und Salzsäure (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 260). Bei der Destillation von Glycerin mit Oxal- oder Ameisensäure (TOLLENS).  $C_3H_5(OH)_3 + C_2H_2O_4 = C_3H_5(CHO_2)(HO)_2 + CO_2 + H_2O$  und  $C_3H_5(CHO_2)(HO)_2 = C_3H_5(OH) + CO_2 + H_2O$ . Nach ROMBURGH (*J.* 1881, 508) entsteht der Allylalkohol durch Zerlegung von vorher gebildetem Diformin.  $C_3H_5(OH)(CHO)_2 = CHO.C_3H_5 + CO_2 + H_2O$  und  $C_3H_5(OH)(CHO)_2 + C_3H_5(OH)_3 = 2C_3H_5.OH + 2CO_2 + 2H_2O$ . — *D.* Man erhitzt 1 Thl. krystallisirte Oxalsäure (ist dieselbe, wie gewöhnlich, alkalihaltig, so wird  $\frac{1}{2}$ –1% Salmiak zugesetzt) mit 4 Thln. Glycerin langsam auf 220–230°, zuletzt bis auf 260°. Das bei 195–260° Ueber-

gehende wird für sich aufgefangen, rektifizirt, mit festem Kali erwärmt, destillirt und über BaO entwässert (TOLLENS; vgl. BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 464). — Siehe Allyljodid S. 197.

Siedep.:  $96,6^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,87063 bei  $0^\circ$ ; = 0,8573 bei  $15^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* 37, 210; vgl. ZANDER, *A.* 214, 140. Siedep.:  $96,4-96,5^\circ$  bei 753,3 mm; spec. Gew. = 0,7809 bei  $96,4^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 102). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, *Handl.* M. 2, 662. Kritische Temperatur:  $271,9^\circ$  (NADESCHDIN, *Z.* 14 [2] 538). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte:  $a^2 = 5,006$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 71). Wasserhaltiger Allylalkohol siedet bei  $90-100^\circ$ . Riecht stechend. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Chromsäurelösung oxydirt zu Akrolein und Ameisensäure (RINNE, TOLLENS, *A.* 159, 110); mit verdünnter Salpetersäure entstehen Ameisen- und Oxalsäure (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 387). Bei der Oxydation durch  $KMnO_4$  entstehen Akrolein, Glycerin und Ameisensäure (WAGNER, *B.* 21, 3351). Verbindet sich direkt mit Chlor, Brom, Chlorjod, Cyan und Ammoniumsulfid. Mit unterchloriger Säure entsteht  $CH_2(OH).CHCl.CH_2(OH)$ . Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure sind ohne Wirkung. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht eine geringe Menge Propylalkohol (LINNEMANN, *B.* 7, 856). Beim Erhitzen mit festem Kali auf  $150^\circ$  wird Propylalkohol gebildet; daneben Weingeist, Ameisensäure, Propionsäure u. s. w. (TOLLENS, *A.* 159, 92). Beim Erhitzen mit Jod und Aluminiumschmelzen entweichen Propylen und viel Wasserstoff (GLADSTONE, TRIBE, *Soc.* 39, 9).  $3C_3H_7(OH) + Al_3 + J_3 = Al(OC_3H_7)_3 + 3HJ + Al_3 = 3C_3H_6 + AlJ_3 + Al_2O_3$ .  $P_2O_5$  und  $H_2SO_4$  wirken heftig ein, ohne Allylen  $C_3H_4$  abzuscheiden (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 482). Beim Erwärmen mit Salzsäure (von 10%) auf  $100^\circ$  entstehen Allylchlorid und Allyläther  $(C_3H_7)_2O$ , Propylenglykol, Methyläthylakrolein  $C_6H_{10}O$  und Propionaldehyd (SOLONINA, *Z.* 19, 302).

Verbindung  $2C_3H_7O.BaO$ . Sehr leicht löslich in Allylalkohol; diese Lösung trocknet über  $H_2SO_4$  zu einer amorphen Masse ein, die oberhalb  $100^\circ$  verkohlt. In dieser Lösung ist auch Barythydrat löslich (VINCENT, DELACHANAL, *J.* 1880, 606).

Chlorallylalkohol  $C_3H_5ClO$ . 1.  **$\alpha$ -Chlorallylalkohol, 2-Chlor-1-Hydroxypropylen**  $CH_2.CCl.CH_2.OH$ . *B.* Bei längerem Kochen von  $CH_2.CCl.CH_2.Cl$  mit einer verdünnten Alkalilösung (HENRY, *Bl.* 39, 526). Beim Erhitzen von  $CH_2.CCl.CH_2.J$  mit verdünnter Kalilauge oder mit  $Ag_2O$  (ROMBURGH, *R.* 1, 238). — Schwach aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $136-140^\circ$  (i. D.) (R.). Spec. Gew. = 1,164 (H.). Löst sich in Vitriolöl unter Entwicklung von  $HCl$ ; wird die Lösung mit Wasser destillirt, so resultirt Acetylcarbinol  $CH_3.CO.CH_2.OH$ .

2.  **$\beta$ -Chlorallylalkohol, 3-Chlor-1-Hydroxypropylen**  $CHCl.CH.CH_2.OH$ . *B.* Beim Erhitzen von  $CHCl.CH.CH_2.Cl$  mit (1 Mol.) Kalilauge auf  $100^\circ$  (ROMBURGH, *Bl.* 36, 557). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $153^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,162 bei  $15^\circ$ . Wenig löslich in Wasser. Wirkt auf der Haut stark blasenziehend.

Mit den Chlorallylalkoholen isomer ist das Epichlorhydrin (s. d.).

Bromallylalkohol  $C_3H_5BrO$ . 1.  **$\alpha$ -Bromallylalkohol, 2-Brom-1-Hydroxypropylen**  $CH_2.CBr.CH_2.OH$ . *B.* Beim Erhitzen von  $CH_2.CBr.CH_2.Br$  mit 3 Vol. Wasser auf  $130^\circ$  (HENRY, *B.* 14, 464). — Flüssig. Siedep.:  $152^\circ$ . Liefert mit wässrigem Kali Propargylalkohol  $C_3H_3O$ .

2.  **$\beta$ -Bromallylalkohol, 3-Brom-1-Hydroxypropylen**  $CHBr.CH.CH_2.OH$ . *B.* Aus dem Acetat  $C_3H_4Br.C_2H_3O_2$  (s. d.) und festem Natron (HENRY, *B.* 5, 453). — Siedep.:  $155^\circ$ ; spec. Gew. = 1,6 bei  $15^\circ$ . Giebt mit  $PCl_5$   $CHBr.Cl.CH_2.Cl$  und mit Aetzkali Propargylalkohol  $C_3H_3O$ .

Die Natur des  $\beta$ -Bromallylkohols und seiner Derivate ist nicht sicher festgestellt. Vielleicht ist es  $\alpha$ -Bromallylalkohol. HENRY benutzte zur Darstellung der hierher gehörigen Verbindung ein Dibromglycid  $C_3H_4Br_2$ , ohne anzugeben, ob er die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Verbindung unter Händen hatte.

Jodallylalkohol  $C_3H_7JO = CH_2.CJ.CH_2.OH$  (?). *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von Allylalkoholjodid  $C_3H_7(OH)J_2$  in  $CHCl_3$  (HÜBNER, LELLMANN, *B.* 14, 207. — Nadeln; Schmelzp.:  $160^\circ$ . Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser. Wird von Essigsäureanhydrid nicht angegriffen.

### 3. Alkohole $C_4H_8O$ .

1. **1-Hydroxy-2-Butylen, Crotylalkohol (Crotonylalkohol)**  $CH_3.CH:CH.CH_2.OH$ . *B.* Entsteht, neben Butylalkohol und Butyraldehyd, beim Behandeln von Crotonaldehyd  $C_4H_6O$  oder Butyrylchloral  $C_4H_7Cl_2O$  mit Essigsäure und Eisenfeile (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 825). — Siedep.:  $117^\circ$ . Liefert mit  $HJ$  sekundäres Butyljodid und mit Jodphosphor Crotyljodid  $C_4H_7J$ .



**Chlorerotylalkohol, 2-Chlorhydroxy-2-Butylen**  $C_4H_7ClO = CH_3.CH:CCl.CH_2.OH$  (?). *B.* Bei der Reduktion von Trichlorbutylalkohol  $C_4H_7Cl_3O$  (GARZAROLLI, *A.* 213, 375). — *D.* Man übergießt Trichlorbutylalkohol mit der 10–15fachen Menge Wasser, giebt etwas mehr als die theoretische Menge Zinkstaub und dann 2–3 ccm Salzsäure hinzu. Sowie sich Wasserstoff zu entwickeln beginnt, kühlt man das Gemisch ab, gießt die Lösung ab und reinigt das abgesogene Oel durch Destillation mit Wasser. Es wird über  $K_2CO_3$  entwässert (G.). — Flüssig. Siedep.:  $158,3^\circ$  (i. D.) bei 742,5 mm. Erstarrt im Kältgemisch aus Eis und  $CaCl_2$  krystallinisch; spec. Gew. = 1,1312 bei  $15,8^\circ$ . Ziemlich löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung durch  $K_2CO_3$  abgeschieden. Riecht allylartig. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

**Bromid**  $C_4H_7ClO.Br_2$ . *D.* Durch Vermischen von Chlorerotylalkohol mit Brom, beide in  $CHCl_3$  gelöst (GARZAROLLI). — Wenig beständig. Wird von  $HNO_3$  zu Chlordinobrombuttersäure oxydirt, welche, beim Behandeln mit Zinkstaub und Wasser, in  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure übergeht.

**2. 1-Hydroxy-2-Methylpropylen, Isopropenylcarbinol**  $CH_2:C(CH_3).CH_2.OH$ . *B.* Bei 20–30-stündigem Kochen von 1 Thl. Isopropenylchlorid  $CH_2:C(CH_3).CH_2.Cl$  mit  $1\frac{1}{2}$  Thln.  $K_2CO_3$  und 30 Thln. Wasser (SCHESCHUKOW, *Ж.* 16, 499). Man destillirt die erhaltene Lösung und schüttelt das Destillat mit  $K_2CO_3$ , wobei das Isopropenylcarbinol abgeschieden wird, das man über  $CaO$  entwässert. — Flüssig. Siedep.:  $112–113,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8695 bei  $0^\circ$ ; = 0,8574 bei  $19^\circ$ . Wandelt sich, beim Erhitzen mit schwefelsäurehaltigem Wasser, leicht in Isobutyraldehyd um. Liefert mit  $HJ$  tertiäres Butyljodid  $(CH_3)_3CJ$ .

#### 4. Alkohole $C_5H_{10}O$ .

**1. Methylallylcarbinol, 2-Hydroxy-3-Penten**  $CH_3.CH:CH.CH(OH).CH_3$ . *B.* Durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Allyljodid und Acetaldehyd (KUWSCHIRNOW, *B.* 21, 3350). — Siedep.:  $115–116^\circ$ . Wird durch  $KMnO_4$  zu  $\gamma$ -Pentenylglycerin  $C_5H_9(OH)_3$  oxydirt; daneben entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Acetaldehyd (WAGNER, *B.* 21, 3351).

**Methylchlorallylcarbinol, 3-Chlor-2-Hydroxy-3-Penten**  $C_5H_9ClO = CH_3.CH:CCl.CH(OH).CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von Methyltrichlorpropylcarbinol  $C_5H_9Cl_3.CH(OH).CH_3$  mit Eisenpulver und Essigsäure (von 40%) oder mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure (GARZAROLLI, *A.* 223, 154). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $158–159^\circ$  bei 724,4 mm; spec. Gew. = 1,08821 bei  $14,1^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser, reichlich in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$  und Aether. Nimmt Brom auf unter Bildung eines höchst unbeständigen Additionsproduktes. Liefert, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung,  $CO_2$  und Essigsäure.

**2. Tiglylalkohol, 1-Hydroxy-2-Methyl-2-Buten**  $CH_3.CH:C(CH_3).CH_2.OH$ . *B.* Beim Behandeln von Tiglinaldehyd  $C_5H_8O$  mit Essigsäure und Eisen (HERZIG, *M.* 3, 123).

**3. Methylisopropenylcarbinol, 2-Hydroxy-3-Methyl-3-Buten**  $CH_2:C(CH_3).CH(OH).CH_3$ . *B.* Entsteht, bei 2–3-wöchentlichem Stehen von  $CH_3.CHCl.C(CH_3):CH_2$  (s. S. 161) (durch Einleiten von Chlor in Trimethyläthylen bereitet) mit 15 Vol. Wasser (KONDAKOW, *Ж.* 17, 296). Man schüttelt die wässrige Schicht mit  $K_2CO_3$  und hebt den gebildeten Alkohol ab. — Flüssig. Siedep.:  $115–117^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8571 bei  $0^\circ$ ; = 0,8419 bei  $20,5^\circ$ . Wird durch Schwefelsäure in das isomere Methylisopropylketon umgewandelt. Verbindet sich, in Gegenwart von etwas  $HCl$ , sehr langsam mit Wasser zu Trimethyläthylenglykol  $C_5H_{12}O_2$ .

**4.  $\alpha$ -Aethylallylalkohol,  $k$ -Hydroxy-3-Methyl-3-Buten**  $CH_2:C(C_2H_5).CH_2.OH$ . *B.* Bei 25stündigem Erwärmen von  $\alpha$ -Aethylallylchlorid  $CH_2:C(C_2H_5).CH_2.Cl$  (S. 161) mit zweiprocentiger  $K_2CO_3$ -Lösung (KONDAKOW, *Ж.* 20, 152). — Flüssig. Siedep.:  $133^\circ$  bis  $134,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8714 bei  $0^\circ$ ; = 0,8682 bei  $18^\circ$ . Giebt, beim Erwärmen mit  $H_2SO_4$  (von 1%),  $CH_3.CH(C_2H_5).CHO$ . Bei der Oxydation mit einer verd. Chamäleonlösung entstehen  $\alpha$ -Aethylakrylaldehyd, Acetaldehyd und Propionaldehyd, Pentenylglycerin  $C_5H_9(OH)_3$ , Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Glykolsäure u. s. w.

**5. Vinyläthylcarbinol, 3-Hydroxy-4-Buten**  $CH_2:CH.CH(OH).C_2H_5$ . *B.* Beim Eintröpfeln von Akrolein in Zinkäthyl und Zerlegen der gebildeten Verbindung, nach einiger Zeit, mit Wasser (WAGNER, *Ж.* 16, 319). — Flüssig. Riecht nach Allylalkohol, aber nicht so stechend. Siedep.:  $114–114,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,856 bei  $0^\circ$ ; = 0,840 bei  $19,5^\circ$ . Nimmt direkt Brom auf unter Bildung eines unbeständigen Bromids  $C_5H_{10}Br.O$ . Wird von  $KMnO_4$  zu  $\beta$ -Pentenylglycerin  $C_5H_9(OH)_3$  oxydirt, daneben entstehen Ameisensäure, Propionsäure, Propionylameisensäure, Oxalsäure, Propionaldehyd und Vinyläthylketon (?) (WAGNER, *B.* 21, 3349).



6. **Valerylenhydrat.** *B.* Aus dem zugehörigen Acetat (s. Essigsäure) und festem Kali (REBOUL, Z. 1867, 174). — Siedep.: 115—120°.

## 5. Alkohole $C_6H_{12}O$ .

1. **Methyläthylalkylalkohol, 5-Hydroxy-4-Methyl-3-Penten**  $C_6H_{12}CH: C(CH_3)_2CH_2OH$ . *B.* Entsteht, neben Methylpropylcarbincarbinol  $C_6H_{13}(OH)$  u. a. Körpern, bei vierwöchentlichem Stehen von Methyläthylakrolein  $C_6H_{10}O$  mit Eisenfeile und Essigsäure (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 28). — *D.* Siehe Methylpropylacetaldehyd  $C_6H_{12}O$ . Das in  $NaHSO_3$  unlösliche Oel wird mit Natronlauge gekocht und dann destilliert. Das übergegangene Oel wird fraktioniert.

Ist bis jetzt nicht frei von Methylpropylcarbincarbinol erhalten worden. Unterscheidet sich von diesem dadurch, dass es direkt Brom aufnimmt. Das gebildete Bromid  $C_6H_{12}Br_2O$  zerfällt, bei der Destillation mit Wasser, in Hexenylglycerin  $C_6H_{14}O_3$ , Methyläthylakrolein  $C_6H_{10}O$  und  $HBr$ .

### 2. Aethylenbutylalkohol $CH_3C_4H_8CH_2OH$ .

**Aethylenchlorbutylalkohol,  $\kappa^1$ -Hydroxy-1-Chlor-1, 2-Dimethyltetramethylen**  
 $CH_2CH_2$

$C_6H_{11}ClO = CH_3CH_2CHClCH_2OH$ . *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Dichloräthylenbutylalkohol  $C_6H_{10}Cl_2O$  in Essigsäure (von 69%) mit Eisenfeile (NATTERER, M. 5, 579). Man versetzt das Produkt mit Wasser und destilliert, kocht das in den ersten Anteilen enthaltene Oel mit Barytwasser, destilliert wieder mit Wasser und sättigt die flüchtigsten Anteile mit  $K_2CO_3$ . Der abgeschiedene Alkohol wird fraktioniert. — Flüssig. Siedep.: 165—168°. Schwerer als Wasser, schwer löslich in Wasser. Nimmt nicht Brom direkt auf. Wird durch Natriumamalgam nicht verändert.



**Aethylendichlorbutylalkohol**  $C_6H_{10}Cl_2O = CH_2ClCH_2CHClCH_2OH$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen von (28,5 g)  $\alpha$ - $\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd in (25 g) Zinkäthyl, verdünnt mit dem gleichen Volum Aether (NATTERER, M. 5, 570). Man versetzt das Produkt mit Wasser, säuert vorsichtig mit verdünnter  $H_2SO_4$  an und schüttelt mit Aether aus. Der in den Aether übergegangene Alkohol wird im Vakuum fraktioniert. — Ziemlich dickliche Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Destillieren an der Luft. Siedet unzersetzt bei 115 bis 119° bei 20 mm. Fast unlöslich in Wasser. Bei längerem Kochen des entsprechenden Acetates  $C_6H_{10}O_2C_2H_5Cl$  mit Baryt entstehen Baryumacetat,  $BaCl_2$  u. a. Produkte. Beim Erhitzen dieses Acetates mit Silberacetat und Eisessig auf 110° tritt ein Atom Chlor als  $AgCl$  aus. Von Essigsäure und Eisen wird der Alkohol  $C_6H_{10}Cl_2O$  in den Alkohol  $C_6H_{11}ClO$  umgewandelt. Beim Schütteln mit kalter Natronlauge treten beide Chloratome aus. Beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung und etwas Kalilauge wird Silber reducirt, unter Spiegelbildung. Bei der Oxydation durch kalte, rauchende Salpetersäure entstehen  $CO_2$  und Oxalsäure. Beim Erwärmen mit Brom erfolgt leicht Substitution.

3. **Methylrotylecarbinol (Methylbutallylcarbinol), 2-Hydroxy-5-Hexen**  $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH:CH_2$ . *B.* Aus Allylaceton  $C_5H_8CH_2COCH_3$  mit Natriumamalgam (Crow, A. 201, 42). — Flüssig. Siedep.: 138—139°; spec. Gew. = 0,842 bei 16,2°/17,5°. Wenig löslich in Wasser. Nimmt direkt Brom auf; die Verbindung  $C_6H_{12}Br_2O$  ist sehr unbeständig.

4. **Diallylhydrat**  $CH_2:CH.CH_2CH_2CH(OH).CH_3$  (?). *B.* Aus Diallylmono- oder Dihydrojodid und  $Ag_2O$  oder aus dem zugehörigen Acetat (s. Essigsäure) und Kali (WÜRTZ, A. ch. [4] 3, 173). — Siedep.: 140°; spec. Gew. = 0,8604—0,8625 bei 0°. Unlöslich in Wasser. Gibt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure (SOROKIN, J. pr. [2] 23, 21). Ist vielleicht identisch mit Methylrotylecarbinol.

5. **Dimethylallylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Methyl-1-Penten**  $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2$ . *B.* Aus Aceton, Allyljodid und Zink (M. und A. SAYTZEW, A. 185, 151, 175). — *D.* Man gießt sehr langsam (innerhalb zweier Tage) ein Gemisch gleicher Moleküle Aceton und Allyljodid auf granulirtcs Zink, das sich in einer durch Eis gekühlten Retorte befindet. Man versetzt dann mit Wasser, destilliert, giebt zum Destillat Potasche und trocknet das abgeschiedene Oel über Baryt. Das beigemengte Aceton kann durch  $NaHSO_3$  entfernt werden. — Siedep.: 119,5° (kor.); spec. Gew. = 0,8438 bei 0°; = 0,8307 bei 18°/0°. Spec. Gew. = 0,8462 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient von 0—32° = 0,00094; Refraktionskoeffizient (für einen Strahl von unendlicher Wellenlänge)  $n_D = 1.424\,549 - 0.00051.T$ . Molekularrefraktion = 49,84 (KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880], 80). Riecht campherartig. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich mit Wasser zu einem Hydrat  $C_6H_{12}O + H_2O$ , das bei 116—117° siedet. Chromsäurelösung oxydirt zu Ameisen-

säure, Aceton und  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure  $C_5H_{10}O_3$ . Mit überschüssiger Chromsäure entstehen  $CO_2$ , Essigsäure und Aceton. Chamäleonlösung liefert mehr  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure und daneben Ameisensäure und Oxalsäure (SCHROKOW, *J. pr.* [2] 23, 205). Liefert, beim Erhitzen mit sehr verdünnter Schwefelsäure auf  $100^\circ$ , einen Kohlenwasserstoff  $C_6H_{10}$  und beim Erhitzen damit auf  $120$ – $150^\circ$  hauptsächlich einen Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{20}$  (NIKOLSKY, SAYTZEV, *Ж.* 15, 132).

6. **Dimethylisooallylcarbinol**, **4-Hydroxy-4-Methyl-2-Penten**  $CH_3.CH:CH.C(CH_3)_2.OH$ . *B.* Aus Crotonsäurechlorid und Zinkmethyl (PAWLOWSKI, *J.* 1872, 349). — Siedep.:  $110$ – $115^\circ$ .

7. **Dimethylisopropenylcarbinol**, **2-Hydroxy-2,3-Dimethyl-3-Buten**  $(CH_3)_2C(OH).C(CH_3)_2.CH_2$ . *B.* Bei 5–6 tägigem Erhitzen im Rohr von (1 Vol.) Chlortetramethyläthylen  $C_6H_{11}Cl$  mit (10–15 Vol.) Wasser (CHUPOTSKY, MARIUZA, *Ж.* 21, 432). — Flüssig. Siedep.:  $117,5$ – $118^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8560$  bei  $0^\circ$ ; =  $0,8416$  bei  $19,5^\circ$ . Liefert, beim Erhitzen mit verd.  $HCl$ , Diisopropenyl  $[CH_2.C(CH_3)_2]_2$ .

**Bromid**  $C_6H_{12}Br_2O$ . *B.* Aus Dimethylisopropenylcarbinol und Brom (CHUPOTSKY, MARIUZA, *Ж.* 21, 433).



8. **Methyltetramethylencarbinol**  $CH_3.CH(OH).CH.CH_2$ . *B.* Aus Methyltetramethylenketon, gelöst in Aether, konc. Natronlauge und Natrium (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 50). — Flüssig. Riecht pfefferminzartig. Siedep.:  $144$ – $145^\circ$ .

9. **Hexenylalkokol**. *B.* Bei der trocknen Destillation von Glycerinkalk (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 58).  $3C_3H_6O_3.Ca + H_2O = C_6H_{12}O + 3CaCO_3 + H_2$ . — *D.* Man leitet die Destillationsprodukte durch stark abgekühlte Vorlagen, hebt die hier gebildeten Oelschichten von der wässrigen Schicht ab, destillirt letztere aus dem Wasserbade und versetzt den Rückstand mit  $K_2CO_3$ , wodurch ein Oel abgeschieden wird. Alle Oelschichten, sowie das Destillat werden vereinigt und mit  $NaHSO_3$  geschüttelt. Man lässt einige Stunden stehen, hebt dann die ungelöste Oelschicht ab, filtrirt die gefällten Disulfitsalze ab und neutralisirt die filtrirte Disulfitlösung mit  $K_2CO_3$ , wodurch noch etwas Oel abgeschieden wird. Das mit  $NaHSO_3$  nicht verbindbare Oel wird über  $K_2CO_3$  entwässert und dann fraktionirt. Erst geht Holzgeist über, dann Weingeist und hierauf Hexenylalkohol.

Lebhaft und durchdringend nach Allylalkohol und Pfefferminzöl riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $137^\circ$  bei  $765$  mm; spec. Gew. =  $0,891$  bei  $10^\circ$ . Löslich in 10 Thln. Wasser bei  $10^\circ$ . Mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Brenzterebinsäure  $C_6H_{10}O_2$ . —  $C_6H_{11}O.Na$ . Gelbe, gelatinöse, durchscheinende Masse.

**Chlorid**  $C_6H_{12}Cl_2O$ . *B.* Durch Einleiten von Chlor in kalt gehaltenen Hexenylalkohol (DESTREM). — Durchdringend riechendes Oel; Siedep.:  $205$ – $210^\circ$ . Spec. Gew. =  $1,4$  bei  $12^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, im Rohr, auf  $100^\circ$ :

**Chlorhexenylalkohol**  $C_6H_{11}ClO$ , ein bei  $185$ – $187^\circ$  siedendes Oel, das in Wasser fast unlöslich ist, sich aber mit Alkohol und Aether mischt.

**Hexenylalkoholbromid**  $C_6H_{12}Br_2O$ . Heftig riechendes Oel. Siedep.:  $252$ – $255^\circ$ ; spec. Gew. =  $1,90$  bei  $15^\circ$  (DESTREM).

**Hexenylchlorid**  $C_6H_{11}Cl$ . *B.* Aus Hexenylalkohol und  $PCl_3$  (DESTREM). — Flüssig. Siedep.:  $70$ – $71^\circ$ . Leichter als Wasser und darin unlöslich.

**Verbindung**  $C_6H_{11}Cl.Br_2$ . *B.* Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Hexenylchlorid in  $CCl_4$  (D.). — Flüssig. Siedep.:  $218$ – $220^\circ$ . Mischbar mit Alkohol und Aether.

**Hexenylbromid**  $C_6H_{11}Br$ . *B.* Man übergießt ein Gemenge von Hexenylalkohol und  $NaBr$  mit  $H_2SO_4$  (verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser) (DESTREM). — Flüssig. Siedep.:  $99$ – $100^\circ$ ; spec. Gew. =  $1,35$  bei  $12^\circ$ .

**Hexenyljodid**  $C_6H_{11}J$ . *B.* Aus dem Alkohol und  $PJ_3$  (DESTREM). — Flüssig. Siedep.:  $130$ – $132^\circ$ ; spec. Gew. =  $1,92$  bei  $10^\circ$ .

**Hexenylacetat**  $C_8H_{14}O_2 = C_2H_3O_2.C_6H_{11}$ . *B.* Aus Hexenyljodid und Silberacetat (DESTREM). — Angenehm ätherisch riechendes Oel. Siedep.:  $145^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser.

**Hexenylsulfid**  $C_{12}H_{22}S = (C_6H_{11})_2S$ . *B.* Aus dem Jodid und  $K_2S$  (DESTREM). — Widerlich riechendes Oel. Siedep.:  $168$ – $170^\circ$ . Leichter als Wasser und darin sehr wenig löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich unzersetzt und mit kastanienbrauner Farbe in Vitriölöl.

**Hexenylschwefelsäure**  $C_6H_{11}.HSO_4$ . —  $Ba.A_2$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (DESTREM).



10. **Ein Körper**  $C_6H_{12}O$  oder  $(C_6H_{12}O)_x$  entsteht bei der trockenen Destillation von Carnaubawachs (KESSEL, *B.* 11, 2114). — Schuppen (aus Lignoïn). Schmelzp.:  $62^\circ$ ; Siedep.:  $345-354^\circ$ . Verbindet sich nicht mit Brom. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, eine krystallisierbare Säure  $C_{27}H_{54}O_2$  (Schmelzp.:  $62^\circ$ ).

Das krystallinische Acetat schmilzt bei  $57^\circ$ .

11. **Allylchlorpropylalkohol**  $C_6H_{11}ClO = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.C_3H_5$  oder  $CH_2Cl.CH(C_3H_5).CH_2.OH$ . *B.* Beim Eintropfen eines Gemisches aus 150 g Epichlorhydrin und 273 g Allyljodid auf Zink bei  $0^\circ$  (LOPATKIN, *J. pr.* [2] 30, 390).  $CH_2Cl.CH \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2$   
 $+ C_3H_5J + Zn = CH_2Cl.C_3H_5(C_3H_5)O.ZnJ$  und  $CH_2Cl.C_3H_5(C_3H_5)O.ZnJ + H_2O = CH_2Cl.C_3H_5(C_3H_5).OH + ZnO + HJ$ . Man versetzt das Produkt mit Wasser und destilliert. Ein Theil des gechlorten Alkohols scheidet sich ölig aus, den Rest entzieht man dem Destillate durch Ausschütteln mit Aether. Man verdunstet die ätherische Lösung und fraktionirt den Rückstand über  $AgCl$ . — Flüssig. Siedep.:  $183-187^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0321 bei  $20^\circ$ . Molekularbrechungsvermögen = 58,3. Schwärzt sich am Lichte. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Chloroxyvaleriansäure  $C_5H_9ClO_3$ .

Bromid  $C_6H_{11}ClBr_2O$ . Dicke, dunkelbraune Flüssigkeit (LOPATKIN, *J. pr.* [2] 30, 393).



6. **Aethyltetramethylencarbinol**  $C_7H_{14}O = C_2H_5.CH(OH).CH.C_2H_5$ . *B.* Wie bei Methyltetramethylencarbinol (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 54). — Flüssig. Siedep.:  $162^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9092 bei  $4^\circ$ ; 0,9007 bei  $15^\circ$ .

## 7. Alkohole $C_8H_{16}O$ .

1. **Methylallylpropylcarbinol (4-Hydroxy-4-Methyl-6-Hepten)**  $CH_2.CH.C_2H_5.C(OH, CH_3).C_3H_7$ . *B.* Aus Methylpropylketon, Allyljodid und Zink (ZEMLIANICIN, *J. pr.* [2] 23, 363). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $159-160^\circ$  bei 748,2 mm; spec. Gew. = 0,8486 bei  $0^\circ$ ; = 0,8345 bei  $20^\circ/0^\circ$  (Z.). Spec. Gew. = 0,8506 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient von  $15-27^\circ = 0,000930$ ; Refraktionsäquivalent bei  $T^\circ$   $n_D = 1,432389-0,000383.T$ . Molekularrefraktion = 65,10 (KANONNIKOW). Wird von verdünnter Chamäleonlösung, in der Kälte, zu Methylpropylketon,  $CO_2$  und  $\beta$ -Methylpropyläthylmilchsäure  $C_7H_{14}O_3$  oxydirt.

2. **Diäthyläthylcarbinol (4-Hydroxy-4-Aethyl-1-Hexen)**  $CH_3.CH_2.C(OH, C_2H_5).CH_2.CH.CH_2$ . *B.* Aus Diäthylketon, Allyljodid und Zink (SAYTSEV, SCHIRKOW, *A.* 196, 113). — Riecht campherartig. Siedep.:  $156^\circ$  bei 726,7 mm; spec. Gew. = 0,8891 bei  $0^\circ$ ; = 0,8711 bei  $20^\circ/0^\circ$  (S., SCH.). Spec. Gew. = 0,8644 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient von  $0-33^\circ = 0,00104$ ; Refraktionsäquivalent:  $n_D = 1,438215-0,00048.T$ ; Molekularrefraktion = 64,62 (KANONNIKOW, *Dissertation*, Kasan [1880], 83). Wird von Chromsäuregemisch zu Diäthylketon,  $CO_2$ , Essigsäure und Propionsäure oxydirt. Mit  $KMnO_4$  entstehen Oxalsäure und  $\beta$ -Diäthyläthylmilchsäure  $C_7H_{14}O_3$ .

3. **Methylpentamethylennmethylcarbinol**  $CH(CH_3).CH.CH(OH).CH_3$ . *B.* Entsteht, neben einem Körper  $C_{16}H_{32}O_2$ , beim Eintragen von Natrium (6 At.) in eine, mit Wasser versetzte, ätherische Lösung von Methyl-dihydropentenmethylketon  $CH_3.C \begin{smallmatrix} C.CO.CH_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} CH_2$  (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 245). — Flüssig. Siedep.:  $180^\circ$ . Riecht nach Menthol. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w.

4. **Oktonaphtenol**. *B.* Aus gechlortem Oktonaphten  $C_8H_5Cl$  (Siedep.:  $168^\circ$ ) mit Natriumacetat u. s. w. (SHUKOWSKY, *Z.* 24, 205). — Flüssig. Siedep.:  $182,5-184,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8920 bei  $0^\circ$ .

## 8. Alkohole $C_9H_{18}O$ .

1. **Nonenylalkohol (Dimethylisopropyl-Allylcarbinol)**  $C_9H_{17}.CH:CH.CH_2.C(CH_3)_2.OH(?)$ . *B.* Beim Behandeln eines Gemenges von Dimethylallylcarbinol  $C_6H_{10}O$  und Isopropyljodid mit Zink (DREW, *J. pr.* [2] 27, 364). Entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung des Dimethylallylcarbinols (aus Aceton, Allyljodid und Zink), wenn das angewandte Allyljodid Isopropyljodid enthält. — Flüssig. Siedep.:  $176^\circ$ . Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Isobuttersäure (KONONOWICZ, *J. pr.* [2] 30, 408). Nimmt direkt (zwei Atome) Brom auf, unter Bildung eines äußerst unbeständigen Additionsproduktes.



**Chlorid**  $C_9H_{17}Cl$ . *D.* Aus Nonenylalkohol und  $PCl_5$  (DIJEW). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 175–185°.

2. **Methylhexamethylen-Methylcarbinol**  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ \diagdown CH_2 - CH_2 \end{matrix} CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

*B.* Beim Eintragen von (40 At.) Natrium in eine mit 60 cem Wasser versetzte Lösung von 1 Thl. Methyltetrahydrobenzol-Methylketon  $CH_3 \cdot CO \cdot C_7H_{11}$  (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 21). Man fraktioniert das Produkt im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 195–200°; 130 bis 133° bei 40 mm. Riecht nach Menthol. Schwer löslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w.

3. **Methyl-Dimethylpentamethylencarbinol**  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH - (CH_3)CH \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot \dot{C}H_2 \end{matrix}$

*B.* Aus Methyl-Dimethyldihydropentenketon  $CH_3 \cdot CO \cdot C \begin{matrix} \diagup C(CH_3) \cdot CH_2 \\ \diagdown CH_2 - \dot{C}H(CH_3) \end{matrix}$ , gelöst in Aether, mit Natronlauge und Natrium (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 79). — Flüssig. Siedep.: 184–187° bei 100 mm. — Das Acetylderivat siedet bei 200–202°.

4. **Nononaphthylalkohol**. *B.* Aus Jodnononaphten, Silberacetat u. s. w. (KONOWALOW, *Ж.* 22, 128). — Flüssig. Siedep.: 189–192°; spec. Gew. = 0,8972 bei 20°. Bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure, Capronsäure u. s. w.

**Hydroxyjoddimethylheptamethylen**  $C_9H_{17}JO = CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot J \cdot CH_3 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \cdot \dot{C}(CH_3) \cdot OH \end{matrix}$  *B.*

Beim Erwärmen von Dioxydimethylheptamethylen  $C_7H_{16}(OH)_2$  mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) auf 100° (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 59, 224). — Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

## 9. Alkohole $C_{10}H_{20}O$ .

1. **Allyldiisopropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Propyl-6-Hepten**  $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(OH, C_3H_7) \cdot C_3H_7$ . *B.* Aus Butyron  $(C_3H_7)_2CO$ , Allyljodid und Zink (P. und A. SAYTZEV, *A.* 196, 109). — Flüssig; Siedep.: 192° (i. D.) bei 769 mm; spec. Gew. = 0,8602 bei 0°, = 0,8427 bei 24°/0° (P. S., A. S.). Spec. Gew. = 0,8607 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient von 15–29° = 0,00101; Refraktionsäquivalent bei T°:  $n_D = 1,438\ 789 - 0,000\ 392 \cdot T$ ; Molekularrefraktion = 79,64 (KANONNIKOW). Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Butyron,  $CO_2$ , Propionsäure und Buttersäure, während mit  $KMnO_4$  Oxalsäure und  $\beta$ -Dipropyläthylenmilchsäure  $C_9H_{18}O_3$  erhalten werden.

2. **Allyldiisopropylcarbinol, 4-Hydroxy-5-Methyl-4-Isopropyl-1-Hexen**  $CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(OH, C_3H_7) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isobutyron  $[(CH_3)_2CH]_2CO$ , Allyljodid und Zink (LEBEDINSKY, *Ж.* 13, 37; *J. pr.* [2] 23, 22). — Flüssig; riecht nach Terpinolöl. Siedep.: 169–171°; spec. Gew. = 0,8671 bei 0°; = 0,8477 bei 24°/0°. Bildet mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt  $C_{10}H_{20}Br_2O$ . Liefert, bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ , Isobuttersäure, Oxalsäure und  $\beta$ -Diisopropyläthylenmilchsäure  $C_9H_{16}O_3$ .

3. **Alkohol**  $C_{10}H_{20}O$ . *B.* Beim Eintropfen eines Gemisches aus 75 g Aceton, 205 g Allyljodid und 230 g Isobutyljodid auf gekörntes Zink und Destillieren des Produktes mit Wasser (SCHATZKY, *J. pr.* [2] 30, 216). — Flüssig. Siedep.: 192–196°.

4. Dem S. 239 beschriebenen **Isocaprinalkohol** kommt wohl eher die Formel  $C_{10}H_{20}O$  zu, da er durch Oxydation in eine Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  übergeht (BORODIN, *B.* 5, 481).

5. **Alkohol**  $C_{10}H_{20}O$ . *B.* Das Jodid  $C_{10}H_{19}J$  (aus Terpinhydrat und HJ) liefert mit Silberacetat ein bei 220–225° siedendes **Acetat**  $C_2H_3O_2 \cdot C_{10}H_{19}$ , das man durch (1 Mol.) Kali verseift (BERKENHEIM, *B.* 25, 697). — Flüssig. Siedep.: 210–214°; spec. Gew. = 0,9151 bei 0°; = 0,9063 bei 15°.

10. **k-Hydroxy-8-Methyl-7-Trideken**  $C_{14}H_{28}O = C_6H_{13} \cdot CH : C(C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Behandeln des Aldehyds  $C_{14}H_{26}O$  mit Natriumamalgam (PERKIN, *B.* 15, 2808), oder bei längerem Stehen desselben mit alkoholischem Kali (P., *B.* 16, 211). Entsteht, neben Heptylalkohol und dem Aldehyd  $C_{14}H_{26}O$ , bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine eissigsäure Lösung von Oenanthol (PERKIN, *Soc.* 43, 68). — Schwach riechendes Öl. Siedep.: 280–283°; spec. Gew. = 0,8520 bei 15°; = 0,8444 bei 30°; = 0,8418 bei 35°. Fast unlöslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam sehr langsam in den Alkohol  $C_{14}H_{30}O$  übergeführt.

**Acetat**  $C_{16}H_{30}O_2 = C_2H_3O_2 \cdot C_{14}H_{27}$ . Öl. Siedep.: 285–290°; spec. Gew. = 0,8680 bei 15°; = 0,8597 bei 30°; = 0,8568 bei 35° (PERKIN, *B.* 15, 2809).

**II. Alkohol  $C_{15}H_{30}O$  (?)**

V. Der in kaltem Aether leicht lösliche Antheil des **Wachses** von *Ficus gummiiflua* entspricht der Formel  $C_{15}H_{30}O$  (KESSEL, *B.* 11, 2114). — Warzenförmige Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.:  $73^{\circ}$ .

**12. Vitol  $C_{17}H_{34}O$ .** V. In den Weinblättern (ETARD, *B.* 25 [2] 286). — Schmelzp.:  $74^{\circ}$ ; siedet gegen  $300^{\circ}$ .

**13. Alkohol  $C_{24}H_{48}O$ .**

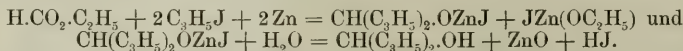
**Cerosin.** V. Auf der Rinde des violetten Zuckerrohrs (AVEQUIN, *A.* 37, 170; DUMAS, *A.* 37, 173; LEWY, *A. ch.* [3] 13, 451). — Krystallisiert (aus Alkohol) in Blättchen. Schmelzp.:  $82^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,961 bei  $16^{\circ}$ . Löst sich nicht in kaltem Alkohol, leicht in kochendem. Wenig löslich in kochendem Aether, fast gar nicht in kaltem. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk auf  $250^{\circ}$ , krystallinische Cerosinsäure  $C_{24}H_{48}O_2$  (?), die bei  $93,5^{\circ}$  schmilzt.

**14. Alkohol (?)  $C_{36}H_{72}O$ .** V. An Säuren gebunden (?) im Fett der Cochenille (RAIMANN, *M.* 6, 893). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $66,6^{\circ}$ .

**3. Alkohole  $C_nH_{2n-2}O$ .**

$\alpha$ - und  $\beta$ -Bromallylalkohol  $C_3H_4Br.OH$  verlieren, beim Behandeln mit Aetzkali, HBr und gehen in Propargylalkohol  $C_3H_4O$  über. Den Bromiden  $C_nH_{2n-1}Br_3$  wird durch alkoholisches Kali ebenfalls Bromwasserstoff entzogen unter Bildung von  $C_nH_{2n-2}Br_2$ . Lässt man auf diese Bromide  $C_nH_{2n-2}Br_2$  noch einmal alkoholisches Kali einwirken, so entstehen entweder gebromte Aether  $C_nH_{2n-2}Br.OC_2H_5$  oder die Aether  $C_nH_{2n-3}.OC_2H_5$ .

Alkohole  $C_nH_{2n-2}O$  entstehen ferner bei der Einwirkung eines Gemenges von Zink und ungesättigten Alkyljodiden auf Ester der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  und Zerlegen des Reaktionsproduktes mit Wasser. Es wird hierbei der doppelt gebundene Sauerstoff im  $CO.OH$  der Säuren durch ungesättigte Alkyle vertreten.



Die Alkohole  $C_nH_{2n-2}O$ , sowie ihre Aether, nehmen direkt vier Atome Brom auf. Diejenigen von ihnen, welche die Gruppe  $C:CH$  enthalten, erzeugen in ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung Niederschläge, ganz analog den Carbüren  $R.C:CH$ .

Die Oxydation der tertiären Alkohole  $(C_nH_{2n-1})_1.(C_nH_{2n+1})_1.C.OH$  erfolgt in der Weise, dass die Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung losgelöst werden. Es entstehen zunächst (mit  $KMnO_4$ ) zweibasische Säuren  $C_nH_{2n-2}O_5$ , welche bei weiterer Oxydation (mit  $CrO_3$ ) Fettsäuren  $(C_nH_{2n+1})_2.CO_2H$  liefern (SOROKIN, *Ж.* 11, 393).



Mit den Alkoholen  $C_nH_{2n-2}O$  isomer ist eine Reihe alkoholartiger Körper, denen aber eine ringförmige Struktur zuzuschreiben ist. Es gehören hierher Borneol (Borneo Campher) und verschiedene ätherische Oele. Diese verbinden sich nicht direkt mit Brom. Sie sind als Additionsprodukte aromatischer Körper zu betrachten und bei den Campherarten beschrieben.

**I. Propargylalkohol (1-Hydroxypropin)  $C_3H_4O = CH:C.CH_2.OH$ .** *B.* 2-Bromallylalkohol (S. 250) wird mit wenig überschüssiger, konzentrierter wässriger Kalilauge gekocht. Man sättigt hierauf das Kali mit  $CO_2$  und destilliert mit Wasser. Aus dem Destillat wird der Alkohol durch Potasche abgeschieden und über  $K_2CO_3$  entwässert (HENRY, *Ann. scient. Brux.* 1878). Aus Propargylamin und  $HNO_3$  (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3039). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $114-115^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,984 bei  $18,8^{\circ}$ ; = 0,9628 bei  $21^{\circ}$ ; = 0,9715 bei  $20^{\circ}/4^{\circ}$  (BRÜHL, *A.* 235, 78). Brechungskoeffizient:  $Br_{D_{20}}^{20} = 1,400$ , 218. In Wasser löslich. Beim Erhitzen mit festem Aetzkali zerfällt der Alkohol in  $CO_2$ , H und Acetylen. Er verbindet sich direkt mit Brom; mit HBr zu Bromallylalkohol. Liefert mit  $PCl_3$  Propargylchlorid  $C_3H_3Cl$  und mit  $PBr_3$  Propargylbromid  $C_3H_3Br$  und  $C_2H_3Br_2$ . Mit Jod und Phosphor entsteht Tetraajoddiallylphosphit  $PHO_3(C_3H_3J_2)_2$ . Salpetersäure wirkt heftig ein und erzeugt  $CO_2$  und Oxalsäure. Erzeugt in ammoniakalischer  $Cu_2Cl_2$ -Lösung einen zeisiggelben Niederschlag  $(C_3H_3O)_2Cu_2$ , der

beim Erhitzen explodirt und mit verdünnten Säuren Propargylalkohol regenerirt. Die Silberverbindung  $C_3H_3AgO$  ist weiß; sie verpufft beim Erhitzen. Die Aether des Propargylalkohols gehen, mit Wasser und  $HgBr_2$  in Berührung, in Aether des Acetylcarbinols  $CH_3.CO.CH_2.OH$  über.

Propargylalkohol verbindet sich lebhaft mit Baryt zu  $(C_3H_3O)_2Ba.C_3H_3O$ . Kleine Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

**2. Diallylcarbinol (4-Hydroxy-1,6-Heptadien)**  $C_7H_{12}O = (CH_2.CH.CH_2)_2.CH.OH$ . *B.* Aus Ameisensäureäthylester, Allyljodid und Zink (M. SAYTZEW, *A.* 185, 129); auch aus Ameisensäureäthylester, Allyljodid, Äthyljodid und Zink (KANONNIKOW, A. SAYTZEW, *A.* 185, 148). — *D.* 1 Vol. Ameisenester und 2 Vol. Allyljodid werden allmählich auf überschüssiges Zink gegossen. Die Mischung bleibt über Nacht bei 0° stehen und wird dann mit Wasser destillirt. Das ölige Destillat wird über Potasche entwässert. — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 151° (kor.); spec. Gew. = 0,8758 bei 0°; = 0,8644 bei 12°/0° (S.). Spec. Gew. = 0,8752 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient bei 0–32° = 0,001 013; Refraktionskoeffizient bei T°;  $n_D = 1,445\ 760 - 0,000\ 59.T$ ; Molekularrefraktion = 56,6 (KANONNIKOW, Dissertation, Kasan [1880], 91). In Wasser beinahe unlöslich. Wird von Chromsäuregemisch zu  $CO_2$  und Ameisensäure oxydirt. Mit  $KMnO_4$  entstehen Oxalsäure und eine von Oxyglutarsäure verschiedene Säure (SCHIROKOW, *J. pr.* [2] 23, 207). Eine einprocentige neutrale Chamäleonlösung erzeugt die Alkohole  $C_7H_{11}(OH)_3$  und  $C_7H_{11}(OH)_5$ .

**3. Methylallylcarbinol (4-Hydroxy-4-Methyl-1,6-Heptadien)**  $C_8H_{14}O = (CH_2.CH.CH_2)_2.C(CH_3).OH$ . *B.* Durch Kochen von 1 Mol. Essigsäureäthylester und 2 Mol. Allyljodid mit Zink und Destilliren des Produktes mit Wasser (SOROKIN, *A.* 185, 169). — Siedep.: 158,4° (kor.); spec. Gew. = 0,8638 bei 0°; = 0,8523 bei 13°/0° (S.). Spec. Gew. = 0,8629 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient von 0–26° = 0,00110; Refraktionskoeffizient bei T°;  $n_D = 1,435\ 893 - 0,000\ 418.T$ ; Molekularrefraktion = 63,82 (KANONNIKOW). Wird von Chromsäuregemisch zu  $CO_2$  und Essigsäure oxydirt; von  $KMnO_4$  zu  $CO_2$  und  $\beta$ -Methylglutarsäure  $C_6H_{10}O_5$  (SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 27).

**4. Alkohole  $C_8H_{16}O$ .**

1. **Methylallylcarbinol (4-Hydroxy-4-Aethyl-1,6-Heptadien)**  $(CH_2.CH.CH_2)_2.C(C_2H_5).OH$ . *B.* Aus Propionsäureäthylester, Allyljodid und Zink (SMIRENSKY, *J. pr.* [2] 25, 59). — Flüssig. Siedep.: 175–176°; spec. Gew. = 0,8776 bei 0°; = 0,8637 bei 17°/0°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Oxalsäure.

2. **Methyltetrahydrobenzol-Methylcarbinol**  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2.C(CH_3) \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{matrix} C.CH(OH).CH_3$ .

*B.* Beim Behandeln einer Lösung von o-Methyltetrahydrobenzol-Methylketon  $CH_3.CO.C_7H_{11}$  in wasserhaltigem Aether mit (etwas über 2 At.) Natrium (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 24). — Flüssig. Siedep.: 141–143° bei 50 mm.

**5. Alkohole  $C_{10}H_{18}O$ .**

1. **Divalerylenhydrat (?)**. *B.* Man schüttelt Valerylen  $C_5H_8$  mit Schwefelsäure, die vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, fügt Wasser hinzu und trocknet die gefällte ölige Schicht über KHO oder  $K_2CO_3$  (REBOUL, *A.* 143, 373). — Stark riechende Flüssigkeit. Siedep.: 175–177°.

REBOUL hält den Körper für einen Aether  $(C_5H_9)_2O$ .

2. **Diallylpropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Propyl-1,6-Heptadien**  $(C_3H_5)_2.C(C_3H_7).OH$ . *B.* Aus (norm.) Buttersäureäthylester, Allyljodid und Zink (P. und A. SAYTZEW, *A.* 193, 362). — Siedep.: 194° bei 756,7 mm; spec. Gew. = 0,8707 bei 0°; = 0,8564 bei 20°/0° (P. S.; A. S.). Spec. Gew. = 0,8795 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient von 0–20° = 0,00082; — Refraktionskoeffizient bei T°;  $n_D = 1,448\ 103 - 0,000\ 292.T$ ; Molekularrefraktion = 78,74 (KANONNIKOW). Zersetzt sich bei öfterem Destilliren unter Wasserabscheidung. Unlöslich in Wasser. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen  $CO_2$ , Essigsäure, Buttersäure u. a. Säuren. Verbindet sich begierig mit Brom zu einer sehr unbeständigen Verbindung.

3. **Diallylisopropylcarbinol, 4-Hydroxy-4-Isopropyl-1,6-Heptadien**  $(C_3H_5)_2.C(C_3H_7).OH$ . *B.* Aus Isobuttersäureäthylester, Allyljodid und Zink (RIABININ, SAYTZEW, *A.* 197, 70). — Flüssig. Siedep.: 182–185° (i. D.); spec. Gew. = 0,8647 bei 0°; = 0,8512 bei 20°/0°. Oxydirt sich beim Stehen an der Luft. Giebt, beim Kochen mit Chromsäuregemisch,  $CO_2$  und Essigsäure.

4. **Alkohol  $C_{10}H_{18}O$** . *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Methylallylcarbinol aus Essigäther, Allyljodid und Zink (SCHESTAKOW, *J. pr.* [2] 30, 215). Flüssig. Siedep.: 207–215°.



4. Alkohole  $C_nH_{2n-4}O$ .I. Anthemol  $C_{10}H_{16}O$ .

V. Der über  $220^\circ$  siedende Antheil des römischen Kamillenöls besteht aus dem Angelika- und Tiglinsäureester des Anthemols (KOEIG, A. 195, 104). — Dicke, campherartig riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $213,5-214,5^\circ$ . Wird von Chromsäuregemisch sehr lebhaft angegriffen und zu  $CO_2$  und Wasser verbrannt. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen p-Toluylsäure und Terephtalsäure.

2. Alkohol (?)  $C_{15}H_{26}O$ .

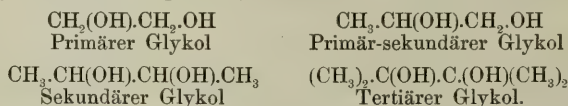
V. An Säuren gebunden (?) im Fett der Cochenille (RAIMANN, M. 6, 893). — Schmilzt bei Handwärme.

## B. Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

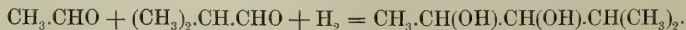
I. Zweisäurige Alkohole (Glykole)  $C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(OH)_2$ .

Der Austausch zweier Wasserstoffatome in Kohlenwasserstoffen gegen zwei HO-Gruppen führt zu Glykolen. Um diese Körper zu erhalten, behandelt man gewöhnlich die Bromide  $C_nH_{2n}Br_2$  mit Silberacetat oder mit Kaliumacetat und Alkohol und zerlegt den gebildeten Essigester mit Kali oder Baryt. Auch durch bloßes Erhitzen der Bromide mit viel Wasser oder Kochen mit Potaschelösung werden Glykole gebildet. Erhitzt man das Gemenge der Bromide  $C_nH_{2n}Br_2$  mit Wasser (und PbO) sehr stark, so erleiden die gebildeten Glykole, infolge der hohen Temperatur, eine weitere Zersetzung und zerfallen in Wasser und Ketone oder Aldehyde. Die Alkylenoxyde  $C_nH_{2n}O$  (s. d.) verbinden sich direkt mit Wasser zu Glykolen. Glykole entstehen durch Behandeln von Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n}$  mit einer kalten Chamäleonlösung (entsprechend 1,5–2 Atomen Sauerstoff) (WAGNER, B. 21, 1231, 3346).  $C_4H_8 + O + H_2O = C_4H_{10}O_2$ . Es lagert sich hierbei an jedes doppelt gebundene Kohlenstoffatom je ein Hydroxyl an. Die Alkohole  $C_nH_{2n-2}O$  verbinden sich, in Gegenwart von etwas HCl, langsam mit  $H_2O$  zu Glykolen (s. Trimethyläthylenglykol  $C_5H_{12}O_2$ ).

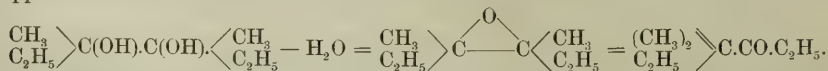
In den Glykolen kommen primäre, sekundäre und tertiäre Alkoholreste vor:



Sekundäre Glykole entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Kali (und auch von Natriumamalgam) auf Aldehyde  $C_nH_{2n}O$ , und zwar sowohl aus einfachen Aldehyden als auch aus Gemischen derselben. So erhält man aus Isobutyraldehyd Diisopropyläthylenglykol. I.  $3(CH_3)_2.CH.CHO + KHO = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2 + (CH_3)_2.CH.CO_2K$ . — II.  $2(CH_3)_2.CH.CHO + H_2 = (CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$ . Aus einem Gemisch von Acetaldehyd und Isobutyraldehyd geht Methylisopropyläthylenglykol hervor.



Glykole, welche zweimal die tertiäre Gruppe  $R_3C(OH)$  enthalten, werden Pinakone genannt. Sie entstehen durch Reduktion der Ketone  $C_nH_{2n}O$  mit Natrium, in Gegenwart von Wasser.  $2C_nH_{2n}O + H_2 = C_{2n}H_{4n+2}O_2$ . Beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in Wasser und Pinakoline  $C_nH_{2n}O$ , d. h. Ketone mit einem tertiären Alkoholradikal. Es tritt hierbei eine Wanderung der einen  $(CH_3)_2$  Alkylgruppe ein.

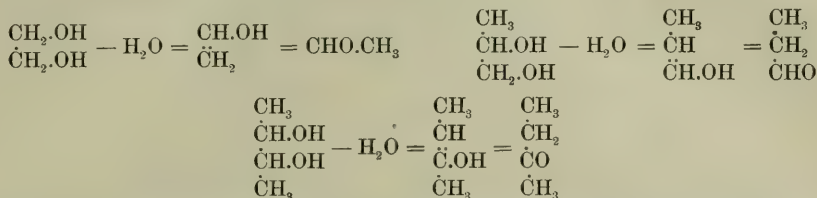


Die Natur der Glykole (ob dieselben primäre, sekundäre oder tertiäre Alkoholreste enthalten) kann durch Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit und des Grenzwertes ihrer Esterbildung ermittelt werden, ganz wie bei den einatomigen Alkoholen.

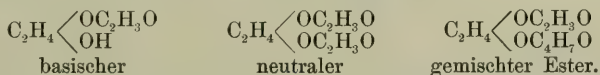
Die Glykole sind meist hoch siedende Flüssigkeiten, nur die Pinakone sind fest und krystallisirt. Die Glykole sind mit Alkohol mischbar und auch in Wasser leicht löslich (namentlich die niederen Glieder); in Aether sind sie unlöslich.

Durch Natrium werden aus den Glykolen ein oder zwei Wasserstoffatome ausgetrieben und Natriumverbindungen gebildet, analog den Natriumalkoholaten.

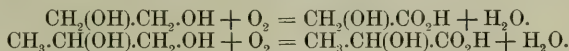
Durch wasserentziehende Mittel ( $P_2O_5$ ,  $ZnCl_2$ ), auch schon durch starkes Erhitzen, verlieren die Glykole  $1H_2O$  und gehen in Aldehyde oder Ketone über. Wahrscheinlich erfolgt diese Reaktion derart, dass zunächst eine Hydroxylgruppe mit einem, an ein benachbartes Kohlenstoffatom gebundenem, Wasserstoffatome als Wasser austritt. Die gebildete ungesättigte Verbindung unterliegt dann einer Umwandlung (s. S. 249).



Die Glykole vermögen, nach Analogie mit den zweisäurigen Mineralbasen, wie  $Ba(OH)_2$  u. a., sich mit 1 oder 2 Mol. einer einbasischen Säure zu verbinden. Es resultiren dann basische, neutrale und gemischte Ester der Glykole.



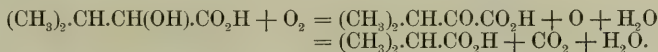
Diejenigen Glykole, welche die Gruppe  $CH_2.OH$  enthalten, unterliegen einer normalen Oxydation, d. h. sie tauschen zwei Atome H gegen ein Atom Sauerstoff aus.  $C_nH_{2n+2}O_2 + O_2 = C_nH_{2n}O_3 + H_2O$ . Die gebildeten Säuren können aber sofort einer weiteren Oxydation, durch das Oxydationsmittel, unterliegen. So entstehen normal: aus Aethylenglykol: Glykolsäure und aus Propylenglykol: Milchsäure:



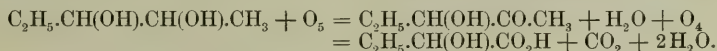
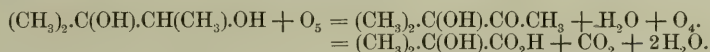
Auch Isopropyläthylenglykol wird von verdünnter  $HNO_3$  normal oxydirt:



Wendet man aber Chromsäuregemisch an, so resultirt Isobuttersäure, offenbar gebildet durch Oxydation der vorher entstandenen  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure.



Sekundäre und tertiäre Glykole liefern bei der Oxydation Körper (Ketone, Fettsäuren) mit niederem Kohlenstoffgehalt als das Ausgangsmaterial. Bei den sekundären Glykolen wird wahrscheinlich zunächst ein Keton gebildet, welches in bekannter Weise weiter oxydirt wird.



Das tertiäre Pinakon  $(CH_3)_2.C(OH).C(OH)(CH_3)_2$  liefert bei der Oxydation nur Aceton  $(CH_3)_2.CO$ .

Haloïdsstitutionsprodukte der Glykole entstehen analog den substituirten Alkoholen durch Behandeln der dreiwertigen Alkohole mit Haloïdsäuren (oder  $PCl_5$  u. s. w.).  $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.OH + HCl = CH_2(OH).CH(OH).CH_2Cl + H_2O$ .

Ein Methylenglykol  $CH_2(OH)_2$  ist nicht existenzfähig. Es giebt zwar Aether  $CH_2(OR)_2$  dieses Körpers, dieselben sind aber als Derivate des Ameisensäurealdehyds bei diesem beschrieben, da bei den Spaltungen dieser Derivate nur Ameisensäurealdehyd, oder dessen nächste Umwandlungsprodukte, auftreten.

**I. Aethylenglykol (1, 2-Dihydroxyäthan)**  $C_2H_6O_2 = OH.CH_2.CH_2.OH$  (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 400).

B. Der Diessigsäureester entsteht aus Aethylenbromid und Silberacetat (WÜRTZ). Aus Aethylenchlorojodid und feuchtem Silberoxyd bei 160–200° (SIMPSON, *A. Spl.*

6, 253). Eine konzentrierte wässrige Lösung des Neurins zerfällt, beim Kochen, in Trimethylamin und Glykol (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 200). Beim Erhitzen von Aethylenchlorid oder Aethylenbromid mit PbO und dem 15–20fachen Volumen Wasser auf 140–170° (ELTEKOW, *B.* 6, 558); auch aus Aethylenbromid und Wasser bei 140–150° (NIEDERIST, *A.* 186, 393). Bei der Oxydation von Aethylen durch kalte Chamäleonlösung (WAGNER, *B.* 21, 1234). — *D.* Man kocht ein Gemenge von 188 g  $C_2H_4Br_2$ , 188 g  $K_2CO_3$  und 1 l  $H_2O$  [oder 32 Thle.  $C_2H_4Br_2$ , 25 Thle.  $K_2CO_3$ , 350 Thle.  $H_2O$  (GROSHEINTZ, *Bl.* 31, 293)] 10 Stunden lang am Rückflusskühler (bis alles  $C_2H_4Br_2$  verschwunden), verdampft die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Krystallisation des KBr, filtrirt und wäscht das KBr mit absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird zunächst im Wasserbade und dann über freiem Feuer destillirt (ZEIDLER, HÜFNER, *J. pr.* [2] 11, 229). Daneben entsteht  $C_2H_5Br$ . Statt Potasche kann, aber weniger vorteilhaft, Soda angewendet werden. Baryumcarbonat ist ohne Wirkung (STEMMENEWSKY, *A.* 192, 241). ERLÉNMEYER (*A.* 192, 255) rath, den gebildeten Glykol statt mit Alkohol allein, mit Alkohol unter Zusatz des gleichen Gewichtes Aether auszuziehen und den Auszug mit  $CO_2$  zu sättigen, um das gebildete Kaliumglykolat  $C_2H_5KO_2$  zu zerstören. — Bei 130stündigem Erhitzen von Aethylenbromid mit 26 Thln. Wasser, in geschlossenen Gefäßen auf 100°, erhält man über 60% der theoretischen Ausbeute an Glykol (NIEDERIST, *A.* 196, 354).

Süßschmeckende Flüssigkeit. Erstarrt bei –13 bis –25° und schmilzt dann bei +11,5° (BOUCHARDAT, *Bl.* 43, 613). Siedep.: 197–197,5° (i. D.) bei 764,5 mm; spec. Gew. = 1,125 bei 0° (WÜRTZ). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 673. Mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol, aber nicht mit Aether. Eine wässrige Glykol-lösung wird von Platinschwarz zu Glykolsäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Glykolsäure, Oxalsäure und Glyoxylsäure (DEBUS, *A.* 110, 316). Glykol, mit festem Kali auf 250° erhitzt, zerfällt fast vollständig in Oxalsäure und viel Wasserstoff (charakteristisch).  $C_2H_6O_2 + 2KHO = K_2C_2O_4 + 8H$ . Beim Erwärmen mit Kalilauge und  $PbO$ , entstehen Wasserstoff und Ameisensäure (GLÄSER, MORAWSKI, *M.* 10, 582)  $C_2H_6O_2 + O_2 = H_2 + 2CH_2O_2$ . Bei der Einwirkung von Chlor auf Glykol entstehen chlorhaltige und chlorfreie Verbindungen. Von Letzteren ist die eine krystallisirbar, bei 39° schmelzbar und siedet gegen 200°; die andere Verbindung  $C_6H_6O_4$  ist ölig und siedet bei 240° (A. MITSCHERLICH, *J.* 1863, 485). Bei der Elektrolyse von, mit verdünnter  $H_2SO_4$  versetztem, Glykol entstehen Ameisensäure, Glykolsäure, einfaches und polymeres Trioxymethylen  $C_3H_6O_3$  (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 313). Durch Chlorzink wird Glykol bei 250° in Wasser, Aldehyd und Crotonaldehyd  $C_4H_6O$  gespalten. Glykol, mit viel Wasser auf 200–210° erhitzt, giebt ebenfalls Aldehyd (NEVOLE, *Bl.* 25, 289). Beim Erhitzen mit trockenem Salmiak auf 190° entsteht Collidin  $C_8H_{11}N$ . Mit Natrium entsteht die Verbindung  $C_2H_5NaO_2$  (krystallinische Masse).

*Alkoholate:* FORCRAND, *A. ch.* [6] 20, 442. —  $C_2H_5O_2Na + CH_4O$  Schuppen; —  $C_2H_5O_2Na + C_2H_6O$ ; —  $C_2H_5O_2Na + C_2H_5OH$ . —  $Na_2C_2H_4O_2 + 10H_2O$ . Tafeln (FORCRAND, *Bl.* [3] 7, 123). —  $C_2H_5O_2Na + C_2H_4(OH)_2$ . Krystalle. —  $C_2H_5O_2Na + 3Iso-C_3H_8O$  (F., *C. r.* 114, 302). — Glykol löst  $Ca(OH)_2$  und sehr leicht Aetzkali.

Polyäthylenglykole  $(C_2H_4O)_xH_2O$ . Aethylenoxyd  $C_2H_4O$  verbindet sich direkt mit Wasser zu Glykol. Ist das Aethylenoxyd im Ueberschuss, so entstehen Polyäthylenglykole (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 330). Dieselben Polyglykole erhält man durch Erhitzen von überschüssigem Glykol mit Aethylenbromid auf 115–120°. Steigt hierbei die Temperatur über 130°, so resultiren die Bromwasserstoffsäureester der Polyglykole. Die entsprechenden HCl-Ester der Polyglykole erhält man aus Glykolchlorhydrin und Glykol bei 160° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 275).  $C_2H_4(OH)_2 + C_2H_4Br_2 = 2C_2H_4Br(OH)$  und  $C_2H_4Br(OH) + C_2H_4(OH)_2 = C_4H_{10}O_3 + HBr = C_4H_9O_2Br + H_2O$ . Ebenso  $C_2H_4Br(OH) + 2C_2H_4(OH)_2 = C_6H_{14}O_4 + HBr + H_2O$  u. s. w.

1. *Diäthylenglykol*  $C_4H_{10}O_3 = CH_2(OH).CH_2O.CH_2.CH_2OH$ . *B.* Aus Glykol und  $C_2H_4Br_2$  oder Bromhydrin bei 115–120° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 275). Aus Aethylenoxyd und Wasser oder besser Aethylenoxyd und Glykol bei 100° (WÜRTZ). Aus Glykolmonoacetat und Natriumglykol bei 130–140° (MOHS, *Z.* 1866, 495).  $C_2H_4(OH).(C_2H_5O_2) + C_2H_4(OH)ONa = C_4H_{10}O_3 + Na.C_2H_3O_2$ . — Siedep.: 250°; spec. Gew. = 1,132 bei 0°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit konzentrierter HJ bei 100° Aethylenjodid. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) zu Glykolsäure, Oxalsäure und Diglykolsäure  $C_4H_6O_5$  oxydirt.

*Chlorhydrin*  $C_4H_8O_2.Cl$ . *B.* Durch Sättigen von Aethylenoxyd mit HCl-Gas; aus Aethylenoxyd und Glykolchlorhydrin bei 140° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 39, 338). 1 Mol. Glykolchlorhydrin und 2 Mol. Glykol werden auf 140° erhitzt, dann mit HCl-Gas gesättigt und wieder auf 100° erhitzt (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 290). — Siedep.: 180–185° (L.); 190–200° (?) (W.). Löst sich in Wasser.



**Bromhydrin**  $C_4H_9O_2.Br$ . *B.* Aus Glykol und  $C_2H_4.Br_2$  bei  $160^\circ$  (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 285). — Siedep.:  $205^\circ$ .

2. **Triäthylenglykol**  $C_6H_{14}O_4 = CH_2(OH).CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.OH$ . *B.* Wie Diäthylenglykol (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 279; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 333). — Siedep.:  $290^\circ$ ; spec. Gew. = 1,138. Mit Alkohol und Wasser mischbar, löslich in viel Aether. Wird von Salpetersäure zu Diglykoläthylensäure  $C_6H_{10}O_6$  oxydirt.

**Chlorhydrin**  $C_6H_{13}O_3.Cl$ . *B.* Wie Diäthylenglykolchlorhydrin (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 292). — Siedep.:  $222-232^\circ$ . Löslich in Wasser.

**Bromhydrin**  $C_6H_{13}O_3.Br$ . Siedet nicht unzersetzt bei  $250^\circ$  (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 286).

3. **Tetraäthylenglykol**  $C_8H_{18}O_4$ . *B.* Wie Diäthylenglykol, aus Glykol und  $C_2H_4.Br_2$  (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 280; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 334). Siedep.:  $230^\circ$  bei 25 mm.

**Chlorhydrin**  $C_8H_{17}O_4.Cl$ . Siedep.:  $262-272^\circ$ . Löslich in Wasser (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 293).

4. **Pentaäthylenglykol**  $C_{10}H_{22}O_5$ . *B.* Aus Glykol und  $C_2H_4.Br_2$  bei  $120^\circ$  (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 280). — Zähflüssigkeit. Siedep.:  $281^\circ$  bei 25 mm. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

5. **Hexaäthylenglykol**  $C_{12}H_{26}O_6$ . *B.* Wie Diäthylenglykol (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 281). — Siedep.:  $325^\circ$  bei 25 mm. Sehr zähe Flüssigkeit.

## 2. Propylenglykole $C_3H_8O_2$ .

1. **Gewöhnliches, 1, 2-Dihydroxypropan**  $CH_3.CH(OH).CH_2.OH$ . *B.* Aus Propylenbromid und  $Ag.C_2H_3O_2$  u. s. w. (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 438). Aus Propylenchlorid oder Bromid, 15–20 Vol.  $H_2O$  und  $PbO$  bei  $140-150^\circ$ , neben Aceton und Propionaldehyd (ELTEKOW, *Z.* 10, 210). Aus 125 g  $C_3H_7.Br_2$ , 87,7 g  $K_2CO_3$  und 1,5 l  $H_2O$  entstehen, bei dreitägigem Kochen, nur 5 g Propylenglykol (HARTMANN, *J. pr.* [2] 16, 383). Bei längerem Kochen von 1 Thl. Propylenbromid mit 26 Thln. Wasser werden 43% der theoretischen Menge Propylenglykol erhalten (NIEDERIST, *A.* 196, 359). Propylenglykol entsteht beim Behandeln von Glycerinchlorhydrin  $C_3H_7ClO_2$  mit Natriumamalgam (LOURENÇO, *A.* 120, 91) oder besser aus Glycerinacetobromhydrin (Rohprodukt der Einwirkung von Acetylbromid auf Glycerin) mit Kupfer-Zink und etwas Salzsäure (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 84). Bei der Destillation von Mononatriumglycerin (BELOHOUBECK, *B.* 12, 1873). Entsteht, neben andern Körpern, beim Erhitzen von Allylalkohol mit Salzsäure (von 10%) auf  $100^\circ$  (SOLOVINA, *Z.* 19, 311). — *D.* Man erhitzt 1300 g Glycerin (von 95%) mit 550 g gepulvertem Natron, so lange sich dieses noch löst, und destillirt dann das Gemenge (MORLEY, GREEN, *Soe.* 47, 132).

Siedep.:  $188-189^\circ$ ; spec. Gew. = 1,051 bei  $0^\circ$ ; = 1,038 bei  $23^\circ$  (WÜRTZ). Spec. Gew. = 1,0403 bei  $19,4^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 177. Schmeckt süßlich. Mit Wasser oder Alkohol mischbar. Löslich in 12–13 Vol. Aether. Wird von Platinschwarz zu Milchsäure oxydirt. Salpetersäure erzeugt Glykolsäure und Oxalsäure. Chromsäuregemisch oxydirt ausschließlich zu Essigsäure (FLAWITZKY, *B.* 11, 1256). Zerfällt, beim Erhitzen mit festem Kali auf  $250^\circ$ , in Wasserstoff und Oxalsäure. Mit Chlorzink entsteht Propionaldehyd. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure reducirt zu Isopropyljodid. Beim Erhitzen mit 20 Thln. Wasser und 1–2 Tropfen Salzsäure auf  $215-220^\circ$  wird Propionaldehyd gebildet (LINNEMANN, *A.* 192, 61). Beim Erhitzen mit Wasser auf  $180-190^\circ$  entstehen Propionaldehyd und Aceton. Beim Behandeln mit Chlorzink oder mit 50procentiger Schwefelsäure entsteht nur Propionaldehyd (FLAWITZKY, *Z.* 10, 348).

**Chlorpropylenglykol ( $\alpha$ -Monochlorhydrin) 3-Chlor-1, 2-Dihydroxypropan**  $C_3H_7ClO_2 = CH_2.Cl.CH(OH).CH_2.OH$ . *B.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure auf  $100^\circ$  (BERTHELOT, *A.* 88, 311). Aus Epichlorhydrin  $C_3H_7ClO$  und Wasser (REBOUL, *A. Spl.* 1, 233) bei  $120^\circ$  (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 62). — *D.* Glycerin wird mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt und 100 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr, im Wasserbade, erhitzt. Man destillirt das Produkt bei 20 mm, aus dem Wasserbade, so lange noch saure Flüssigkeit übergeht, und zuletzt über freiem Feuer. Man fängt das bei  $130-170^\circ$  Siedende gesondert auf und rektifizirt es im Vakuum. Man darf nicht eher über freiem Feuer destilliren, als bis alle Salzsäure entfernt ist, da sich sonst das Monochlorhydrin mit Salzsäure zu Polyglyceriden verbindet (HANRIOT). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $213^\circ$ . Siedep.:  $139^\circ$  bei 18 mm. Spec. Gew. = 1,338 bei  $0^\circ$ . In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Wird durch Natriumamalgam zu Propylenglykol reducirt. Beim Eintragen von Natrium in die ätherische Lösung entstehen Glycid  $C_3H_6O_2$  und Wasserstoff. — Verhalten gegen Silber: FRIEDEL, HENNINGER, *Bl.* 14, 179.

**Brompropylenglykol ( $\alpha$ -Monobromhydrin), 3-Brom-1, 2-Dihydroxypropan**  $C_3H_7BrO_2 = CH_2.Br.CH(OH).CH_2.OH$ . *B.* Aus Glycerin und  $PBr_3$ , neben andern Bromiden

(BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 304). Entsteht, neben Dibrompropylalkohol, aus Allylalkohol und Brom, in Gegenwart von Wasser (FINK, *M.* 8, 562). — Siedep.:  $138^{\circ}$  bei 17 mm (F.)  $180^{\circ}$  bei 10 mm (B., L.). Geht, beim Erhitzen mit wässerigem Kali auf  $100^{\circ}$ , in Glycerin über.

**Ein isomeres Monobromhydrin** (?) entsteht beim Einleiten von Bromwasserstoffgas in Glycerin (VELEY, *J.* 1883, 858). — Bleibt bei  $-15^{\circ}$  flüssig. Siedep.:  $160^{\circ}$  bei 60 mm; spec. Gew. = 1,717 bei  $4^{\circ}$ . Wird von  $\text{CrO}_3$  zu Bromessigsäure oxydirt. Mit Natriumamalgam entsteht Akrolein.

**Jodpropylenglykol, 3-Jod-1,2-Dihydroxypropan**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{JO}_2 = \text{CH}_2\text{J.CH(OH).CH}_2\text{OH}$ . B. Aus dem entsprechenden Chlorhydrin  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2$  und KJ (REBOUL, *J.* 1860, 459). — Spec. Gew. = 2,03 bei  $13^{\circ}$ .

**2. Normaler Propylenglykol (Trimethylenglykol), 1,3-Dihydroxypropan**  $\text{OH.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . B. Das Diacetat des normalen Propylenglykols entsteht beim Kochen von normalem Propylenbromid mit Natriumacetat. Es wird mit Barythydrat verseift (REBOUL, *A. ch.* [5] 14, 491). Beim Erwärmen von Normalpropylenbromid mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und Wasser (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1497), oder bei mehrstündigem Sieden mit 35 Thln. Wasser (NIEDERIST, *M.* 3, 839). Bei der, durch Schizomyceten bewirkten, Gährung einer wässerigen Glycerinlösung (von 23%), in Gegenwart von  $\text{CaCO}_3$  (FREUND, *M.* 2, 638). — D. Durch Gährung von Glycerin. Die flüchtigen Gährungsprodukte werden abdestillirt, der Rückstand mit der genau erforderlichen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und das Filtrat vom Gypse destillirt. Was bei  $115-200^{\circ}$  übergeht, wird im Wasserbade concentrirt und dann zu dem bei  $200-220^{\circ}$  siedenden Antheile gefügt (FREUND). — Man kocht Trimethylenbromid mit verdünnter Potaschelösung (ZANDER, *A.* 214, 178).

Sehr dicke, süß schmeckende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei  $-30^{\circ}$ , wohl aber in einem Gemisch aus fester Kohlensäure und Aether zu einer seidglänzenden Krystallmasse. Siedep.:  $214^{\circ}$  (i. D.); spec. Gew. = 1,0526 bei  $18^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 178. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar.

**Chlortrimethylenglykol (2-Chlor-1,3-Dihydroxypropan)**  $\text{OH.CH}_2\text{CHCl.CH}_2\text{OH}$ . B. Entsteht in kleiner Menge, neben  $\alpha$ -Monochlorhydrin, beim Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure auf  $100^{\circ}$  und wird von der  $\alpha$ -Modifikation durch Fraktionniren im Vakuum getrennt (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 73). Aus Allylalkohol und unterchloriger Säure (HANRIOT; vgl. HENRY, *B.* 5, 449). — Flüssig. Siedep.:  $146^{\circ}$  bei 18 mm; spec. Gew. = 1,328 bei  $0^{\circ}$ .

### 3. Butylenglykole $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ .

**1. 1,2-Dihydroxybutan**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(OH).CH}_2\text{OH}$  (SAYTZEW, GRABOWSKY, *A.* 179, 332). — Siedep.:  $191-192^{\circ}$  bei 747,1 mm; spec. Gew. = 1,0189 bei  $0^{\circ}$  = 1,0059 bei  $17,5^{\circ}/0^{\circ}$ . Leicht löslich in Wasser. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Glykolsäure und Oxalsäure oxydirt.

**2.  $\beta$ -Butylenglykol, 1,3-Dihydroxybutan**  $\text{CH}_3\text{CH(OH).CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . B. Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Reduktion einer verdünnten wässerigen Lösung von Aldehyd mit Natriumamalgam, unter stetem Zusatz von verdünnter Salzsäure (KEKULÉ, *A.* 162, 310).  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2 = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Aus  $\beta$ -Oxybuttersäurealdehyd und Natriumamalgam (WÜRTZ, *J.* 1873, 474; *Bl.* 41, 362). — Siedep.:  $203,5-204^{\circ}$  (K.); spec. Gew. = 1,0259 (W.). In Wasser sehr leicht löslich, nicht in Aether. Bei der Oxydation entstehen Oxalsäure, Essigsäure und Crotonaldehyd.

**3. Tetramethylenglykol, 1,4-Dihydroxybutan**  $\text{OH.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . B. Entsteht, neben anderen Produkten, bei 3stündigem Kochen von 10 g Tetramethylenindinitramin  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{NH.NO}_2)_2$  mit 50 cc Schwefelsäure (von 2%) (DEKKERS, *R.* 9, 101). — Dickflüssig. Siedep.:  $203-205^{\circ}$  bei 752 mm; spec. Gew. = 1,0111.

**4. s-Dimethyläthylenglykol, 2,3-Dihydroxybutan**  $\text{CH}_3\text{CH(OH).CH(OH).CH}_3$ . B. Bei 6-7stündigem Erhitzen von 1 Vol. s-Dimethyläthlenoxyd  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  mit 3 Vol. Wasser auf  $100^{\circ}$  (ELTEKOW, *Z.* 14, 372). — Flüssig. Siedep.:  $183-184^{\circ}$ .

**5. Isobutylenglykol 1, 2-Dihydroxy-2-Methylpropan**  $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH).CH}_2\text{OH}$ . B. Isobutylenbromid wird mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gekocht (NEVOLE, *Bl.* 27, 63). Bei der Oxydation von Isobutylen durch kalte Chamäleonlösung (WAGNER, *B.* 21, 1232). Entsteht in kleiner Menge bei der Alkoholgährung des Zuckers (HENNINGER, SANSON, *Bl.* 49, 976). Siedep.:  $176-178^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,0129 bei  $0^{\circ}$  = 1,003 bei  $20^{\circ}$ . Beim Erhitzen mit Wasser auf  $180-200^{\circ}$  wird Isobuttersäurealdehyd gebildet (NEVOLE, *B.* 9, 448).

**6.** Aus rohem Butylenbromid (das Butylen aus Fuselöldampf erhalten) stellte WÜRTZ, (*A. ch.* [3] 55, 452) einen **Butylenglykol** dar, der bei  $183-184^{\circ}$  siedete. Spec. Gew. = 1,048 bei  $0^{\circ}$ . In allen Verhältnissen mit Wasser und Aether mischbar. Mit Salpetersäure lieferte er eine Oxybuttersäure  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$  (?).



**Chlorbutylenglykol**  $C_4H_8ClO_2$ . Siehe S. 277.

**Dichlorbutylenglykol (Erythritdichlorhydrin)**  $C_4H_8Cl_2O_2 = CH_2Cl.CH(OH).CH(OH).CH_2Cl$  (?). *B.* Bei 100stündigem Erhitzen von Erythrit mit 12–15 Thln. konzentrierter Salzsäure auf 100° (LUYNES, *A. ch.* [4] 2, 385). — *D.* Das Reaktionsprodukt wird bei 40° bis zur Krystallisation verdampft. Die Mutterlange liefert, bei 3–4 tägigem Erhitzen mit Salzsäure (von 43%) auf 100°, neue Mengen des Dichlorhydrins (PRZIBYTEK, *B.* 17, 1092). — Kleine Krystalle (aus Äther). Schmelzp.: 125–125,5° (P.); 126,5°; Siedep.: 152° bei 30 mm (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 228). Sehr leicht löslich in Alkohol. Liefert mit festem Kali das Anhydrid  $C_4H_6O_2$ .

**Dibrombutylenglykole**  $C_4H_8Br_2O_2$ . a. **Verbindung (Erythritdibromhydrin)**  $= CH_2Br.CH(OH).CH(OH).CH_2Br$  (?). *B.* Aus Erythrit und konzentrierter HBr bei 100° (CHAMPION, *Z.* 1871, 348). — Krystalle. Schmelzp.: 132° (GRIMAU, CLOËZ, *Bl.* [3] 3, 419). Unlöslich in Wasser.

b. **3, 4-Dibrom-1, 2-Dihydroxybutan**  $CH_2Br.CHBr.CH(OH).CH_2.OH$ . *B.* Aus Erythrit  $CH_2.CH(OH).CH_2.OH$  und Brom, beide gelöst in  $CHCl_3$  (GRIMAU, CLOËZ, *Bl.* [3] 3, 418). — Hexagonale Tafeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 81–82°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und  $CHCl_3$ .

#### 4. Amylenglykole $C_5H_{12}O_2$ .

1.  **$\gamma$ -Pentylenglykol, 1, 2-Dihydroxypentan**  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.OH$ . *B.* Beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Acetylpropylalkohol  $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$  mit Natriumamalgam (PERKIN, FREER, *Soc.* 51, 836; LIPP, *B.* 22, 2567). Man sättigt die Lösung mit  $CO_2$  und füllt mit dem 10fachen Vol. absoluten Alkohols. Das gefällte  $K_2CO_3$  befreit man vom anhängenden Glykol durch Zerreiben und Waschen mit absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird fraktioniert (mit einer GLINSKY'schen Röhre (siehe S. 34), bis das Thermometer auf 95° gestiegen ist (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 53, 191). — Sehr dickes Oel. Siedep.: 219–220° (i. D.) bei 713 mm; spec. Gew. = 1,0003 bei 0° (LIPP). Mischbar mit Wasser, Alkohol und  $CHCl_3$ , unlöslich in Ligroin. Beim Erhitzen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure auf 100° entsteht das Anhydrid  $C_5H_{10}O$ ; mit rauchender Bromwasserstoffsäure entsteht daneben noch Pentylenbromid  $C_5H_{10}.Br_2$ .

2. **Pentamethylenglykol, 1, 5-Dihydroxypentan**  $OH.CH_2[CH_2]_3.CH_2.OH$ . *B.* Beim Behandeln von Pentamethylendiamin mit salpetriger Säure (DEMJEANOW, *J.* 22, 388). — Dickflüssig. Siedep.: 162° bei 31 mm, spec. Gew. = 1,0041 bei 0°. Mischbar mit Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther.

3. **s-Methyläthylenglykol, 2, 3-Dihydroxypentan**  $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_3$ . *B.* Das Diacetat dieses Glykols wird aus  $C_5H_8.CHBr.CHBr.CH_3$  und Silberacetat bereitet (WAGNER, SAYTSEW, *A.* 179, 308). Man trägt in eine gekühlte Lösung von Methyläthylketol  $CH_3.CO.CH(OH).C_2H_5$  in der 15fachen Menge Wasser, unter Durchleiten von  $CO_2$ , Natriumamalgam ein (mit 3% Na), bis eine Probe FEHLING'sche Lösung nicht mehr reducirt (PECHMANN, DAHL, *B.* 23, 2426). — Siedep.: 187,5°. Spec. Gew. = 0,9945 bei 0°; = 0,9800 bei 19°/0°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu  $\alpha$ -Oxybuttersäure, Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure. Wird von Bromwasser zu Acetylpropionyl oxydirt.

Dasselbe (?) Glykol wurde aus dem Bromid des käuflichen Amylens, neben dem Trimethyläthylenglykol, erhalten (FLAWITZKY, *B.* 9, 1600). — Siedep.: 185–190°. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt (FLAWITZKY, *B.* 11, 679).

4. **Dimethyltrimethylenglykol, 2, 4-Dihydroxypentan**  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von Acetylaceton  $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$  mit einprozentigem Natriumamalgam, in, durch Essigsäure, stets sauer gehaltener wässriger Lösung (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 229). Man übersättigt die Lösung schliesslich stark mit  $K_2CO_3$  und schüttelt mit Äther oder mit  $CHCl_3$  aus. — Bleibt bei –20° flüssig. Siedep.: 177°. Löslich in Wasser.

5. **Isopropyläthylenglykol, 1, 2-Dihydroxy-3-Methylbutan**  $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH_2.OH$ . *B.* Das Diacetat entsteht aus Isopropyläthylenbromid und Silberacetat (FLAWITZKY, *A.* 179, 351). Bei der Oxydation von Isopropyläthylen durch kalte Chamäleonlösung (WAGNER, *B.* 21, 1232). — Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,9987 bei 0°; = 0,9843 bei 21,5°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Oxyvaleriansäure; mit Chromsäuregemisch erhält man Isobuttersäure (FL., *B.* 10, 230).  $P_2O_5$  oder  $ZnCl_2$  erzeugen Valeraldehyd und Methylisopropylketon (FLAWITZKY, *B.* 10, 2240).

Das Diacetat desselben (?) **Glykols** entsteht beim Erhitzen von Isopropyläthylenchlorid mit essigsaurem Kali auf 120° (KONDAKOW, *J.*, 20, 146). — Siedep.: 212–219°.

6. **Trimethyläthylenglykol, 2, 3-Dihydroxy-3-Methylbutan**  $(CH_3)_3.C(OH).CH(OH).CH_3$ . *B.* Das Diacetat entsteht aus Trimethyläthylenbromid und Silberacetat (WÜRTZ,



*A. ch.* [3] 55, 458). Bei 10 Monate langem Stehen eines Gemisches von Methylisopropenylcarbinol  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  und sehr verdünnter  $\text{HCl}$  bei Zimmertemperatur (KONDAKOW, *Ж.* 20, 32). Aus Trimethyläthylen und  $\text{KMnO}_4$  (WAGNER, *B.* 21, 1235). — Siedep.:  $177^\circ$ ; spec. Gew. = 0,987 bei  $0^\circ$ . In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Zerfällt, bei anhaltendem Erhitzen auf  $220^\circ$ , in  $\text{H}_2\text{O}$  und Methylisopropylketon (ELTEKOW, *Ж.* 10, 217).  $\text{P}_2\text{O}_5$  erzeugt Methylisopropylketon. Salpetersäure oxydirt zu Oxyisobuttersäure. Chromsäuregemisch oxydirt zu Aceton und Essigsäure (FLAWITZKY, *B.* 10, 2240). Amylenglykol wird von konc.  $\text{HCl}$  bei  $100^\circ$  völlig zersetzt (BAUER, *A.* 115, 90). Erhitzt man Amylenglykol mit verdünnter Salzsäure auf  $90$ – $100^\circ$  und behandelt das Produkt mit Kali, so entsteht Methylisopropylketon.

7. **Diamylenglykol**  $(\text{C}_5\text{H}_{10})_2\text{O}(\text{HO})_2$ . *B.* Aus Amylenoxyd und Amylenglykol bei  $100$  bis  $150^\circ$ , neben Triamylenglykol  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_4$  (?) (BAUER, *J.* 1861, 661). — Dicke, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Siedep.: über  $200^\circ$ .

**Bromamylenglykol**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}(\text{OH})_2$ . Gebromtes Amylenbromid  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br} \cdot \text{Br}_2$  giebt mit Silberacetat:  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und dieses mit festem Kali: gebromtes Amylenglykol (BAUER, *J.* 1861, 664).

8. **s-Methyläthyläthylenglykol 3, 4-Dihydroxy-3-Methylbutan**  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . *B.* Aus a-Methyläthyläthylen und  $\text{KMnO}_4$  (WAGNER, *B.* 21, 1236). — Siedep.:  $185$ – $189^\circ$ .

9. **Valerylendihydrat**. *B.* Valerylendihydrobromid  $\text{C}_5\text{H}_9 \cdot 2\text{HBr}$  (S. 132) giebt mit Silberacetat Valerylenacetat und Valerylendiacetat  $\text{C}_5\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2$ . Letzteres siedet bei  $205^\circ$  und wird von Kali verseift (REBOUL, *Z.* 1867, 174).

**Pentaerythritdijodhydrin**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{J}_2\text{O}_2 = (\text{OH} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2)_2$  (?). *B.* Beim Destilliren von 4 g Pentaerythrit  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$  mit 25 ccm  $\text{HJ}$  (spec. Gew. = 1,656) und 1,5 g rothem Phosphor im  $\text{CO}_2$ -Strome (TOLLENS, WIGAND, *A.* 265, 329). — Krystalle. Schmelzp.:  $130^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

## 5. Hexylenglykole $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ .

1. **2, 3-Dihydroxyhexan, Methylpropyläthylenglykol**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Methylpropyläthylenoxyd  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  mit Wasser auf  $100$ – $110^\circ$  (ELTEKOW, *Ж.* 14, 377). — Flüssig. Siedep.:  $206$ – $207^\circ$ .

2. **2, 3-Dihydroxyhexan** (?) (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 180). *B.* Man kocht am Rückflußkühler ein Gemenge von 20 Thln.  $\text{C}_6\text{H}_{10} \cdot \text{Br}_2$  (aus Mannit), 11,5 Thln.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 140 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , unter Zusatz einiger Kubikcentimeter verdünnter Kalilösung. Man sättigt mit  $\text{CO}_2$ , fügt genügend  $\text{K}_2\text{CO}_3$  hinzu und schüttelt mit Aether aus (HECHT, MUNIER, *B.* 11, 1154). — Siedep.:  $207^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9669 bei  $0^\circ$ . Mit Wasser mischbar. Giebt mit  $\text{HJ}$  sekundäres Hexyljodid. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure,  $\text{CO}_2$  und Buttersäure oxydirt.

**Diacetat**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Siedep.:  $215$ – $220^\circ$ ; spec. Gew. = 1,014 bei  $0^\circ$  (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 180).

3. **2, 5-Dihydroxyhexan, Diallyldihydrat**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Diallyldihydrojodid (S. 195) reagirt, in Gegenwart von Aether, auf Silberacetat unter Bildung von freiem Diallyl, Diallylacetat und Diallyldiacetat. Letzteres wird durch Baryt verseift (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 162; SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 18). — Siedep.:  $212$ – $215^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9638 bei  $0^\circ$  (W.). SOROKIN beobachtete (*Ж.* 10, 399) den Siedepunkt  $219$  bis  $220^\circ$  (i. D.) bei  $745,2$  mm; spec. Gew. = 0,9759 bei  $0^\circ$ ; = 0,9605 bei  $24^\circ/0^\circ$ . Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch treten  $\text{CO}_2$  und Essigsäure auf (SOROKIN).

**Chlorhexylenglykol**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ClO}_2 = \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  oder  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Man vermischt 10 g Methylbutylcarbinol  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  mit 200 ccm einer gesättigten, wässrigen Borsäurelösung, fügt 50,6 ccm Chlorkalklösung (in 1 ccm = 0,011 232 g  $\text{HClO}$  enthaltend) hinzu, läßt 1 Tag im Dunkeln stehen, giebt dann noch 136 ccm Chlorkalklösung (mit 0,034 47 g  $\text{HClO}$  in 1 ccm) hinzu, läßt wieder 1 Tag im Dunkeln stehen, schüttelt dann mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und fraktionirt den Rückstand im Vakuum (KABLUKOW, *Ж.* 19, 506). — Dickflüssig. Zerfällt bei der Destillation an der Luft in  $\text{HCl}$  und  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ . Siedep.:  $125^\circ$  bei  $10$ – $12$  mm;  $155$ – $158^\circ$  bei  $30$  mm.

**Dichlorhexylenglykol**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  (?) *B.* Aus Diallyl ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )<sub>2</sub> und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 7, 415; LAUCH, *B.* 18, 2288). Man zerstört die überschüssige unterchlorige Säure durch  $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3$ , übersättigt dann mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , filtrirt durch ein angesäuertes Filter und schüttelt das Filtrat mit Aether aus (PRZYBYTEK, *B.* 18, 1351). — Dicke, zähe Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,4 bei  $7^\circ$ . Nicht destillirbar. Sehr

wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Kali in HCl und das Oxyd  $C_6H_{10}O_2$  zerlegt.

4. ***δ-Hexylenglykol, 2, 6-Dihydroxyhexan***  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Man trägt viermal je 50 g dreiprocentiges Natriumamalgam in ein 60–70° warmes Gemisch aus 10 g Acetobutylalkohol  $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$  und 30 g  $H_2O$ , wobei von Zeit zu Zeit mit HCl neutralisirt wird. Dann übersättigt man mit  $K_2CO_3$  und schüttelt mit Aether aus (LIPP, *B.* 18, 3282; PERKIN, *Soc.* 51, 722). — Flüssig. Siedep.: 234–235° bei 710 mm; spec. Gew. = 0,9809 bei 0° (L.). Siedep.: 228–233° (P.). Liefert, beim Erwärmen mit Schwefelsäure (von 60%), Hexylenoxyd  $C_6H_{12}O$ .

5. ***Methylisopropyläthylenglykol, 2, 3-Dihydroxy-4-Methylpentan***  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln eines Gemenges aus Acetaldehyd und Isobutyraldehyd mit alkoholischem Kali (FOSSEK, SWOBODA, *M.* 11, 389). — Dickflüssig. Siedep.: 206–207°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

6. ***Pinakon, 2, 3-Dihydroxy-2, 3-Dimethylbutan***  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot C(OH) \cdot (CH_3)_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton (FITTIG, *A.* 110, 25; 114, 54; STÄDELER, *A.* 111, 277) oder von Natriumamalgam auf wässriges Aceton (FRIEDEL, *A.* 124, 329). Aus Tetramethyläthylendibromid und Silberacetat und Zerlegen des gebildeten Pinakondiacetates mit Baryt (PAWLOW, *A.* 196, 126). — *D.* Eine wässrige Lösung von  $K_2CO_3$  von solcher Stärke, dass sie Aceton nicht merklich löst, aber von Natrium noch leicht zersetzt wird, wird mit (600–700 Thln.) Aceton übergossen und Natrium (200–250 Thle.) in erbsengroßen Stücken eingetragen. Man fraktionirt die obere Schicht und erhält Isopropylalkohol und (60–75 Thle.) Pinakon (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 340). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 35–38°; Siedep.: 171–172° bei 739 mm. Leicht löslich in kaltem Alkohol, wenig in kaltem  $CS_2$  (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 374). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem; beim Erkalten scheidet sich das Hydrat ab. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$ , in Pinakolin  $C_6H_{12}O$  und Wasser. Ebenso bei der Einwirkung von Chlor. Wird von Chromsäuregemisch zu Aceton oxydirt. Jodwasserstoffgas, über Pinakon geleitet, erzeugt Isopropyljodid und wenig  $C_6H_{14}$  (LINNEMANN, *J.* 1871, 422). Beim Erhitzen von Pinakon mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 160° entstehen Pinakolin und ein Jodid  $C_6H_{11}J$ . Steigert man die Temperatur auf 270°, so wird Hexan gebildet (BOUCHARDET, *Z.* 1871, 699).  $POCl_3$  liefert das krystallisirte Chlorid  $C_6H_{12}Cl_2$  (Schmelzp.: 160°), während  $PCl_5$  die Chloride  $C_6H_{11}Cl$  und  $C_6H_{10}Cl_2$  erzeugt (FRIEDEL, SILVA, *B.* 6, 35). Pinakon, durch ein schwach glühendes Rohr geleitet, zerfällt in Aceton und Isopropylalkohol (THÜRNER, ZINCKE, *B.* 13, 645).  $C_6H_{14}O_2 = C_3H_8O + C_3H_6O$ . Acetylchlorid erzeugt einen chlorhaltigen Körper. In der Kälte liefert Essigsäureanhydrid Pinakondiacetat (COUTURIER, *Bl.* [3] 4, 31); bei 90°, entsteht daneben  $\beta$ -Dipropylene  $C_6H_{10}$ . Auch  $H_2SO_4$  und  $P_2O_5$  erzeugen Dipropylene.

***Pinakonhydrat***  $C_6H_{14}O_2 \cdot 6H_2O$  (FITTIG). Pinakon vereinigt sich leicht mit Wasser. — Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 46,5° (LINNEMANN). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Zerfällt, bei der Destillation, in Wasser und Pinakon. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure.

***2-Chlor-1, 4-Dihydroxy-4-Methylpentan***  $C_6H_{13}ClO_2 = (CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2(OH)$ . *B.* Beim Versetzen, unter Kühlung auf 0°, von Allyldimethylcarbinol mit wässriger unterchloriger Säure (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 40, 397). — Dickes Oel.

***Divinylkoltetrabromid, 1, 2, 5, 6-Tetrabrom-3, 4-Dihydroxyhexan***  $C_6H_{10}Br_4O_2 = CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH_2Br$ . *B.* Durch Vermischen bei –15° der Lösungen von Divinylglykol  $C_6H_{10}O_2$  und Brom entstehen 2 isomere Tetrabromide, die man durch Krystallisiren aus Benzol trennt (GRINER, *thèse*, S. 69).

a. ***α-Derivat***. Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 174°.

b. ***β-Derivat***. Feine Nadeln. Schmelzp.: 98–99°. Leichter löslich in Benzol als das  $\alpha$ -Derivat.

Beim Eintragen von gepulvertem Kali in eine ätherische Lösung der Tetrabromide entsteht ein Oxyd  $C_6H_8Br_2O_2$  (Blättchen; Schmelzp.: 102°).

## 6. Oktylenglykole $C_8H_{18}O_2$ .

1. ***Diisopropylglykol, 3, 4-Dihydroxy-2, 5-Dimethylhexan***  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von Kali auf Isobutyraldehyd (FOSSEK, *M.* 4, 664). — *D.* Man trägt 200 g reinen (acetonfreien) Isobutyraldehyd in 400 g alkoholischer Kalilösung (mit 13,5% KOH) ein, destillirt nach zwölf Stunden den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand durch Erhitzen im Vakuum auf 100° entwässert und dann im Vakuum destillirt (F.). — Grobe, monokline Tafeln (bei sehr langsamem Krystallisiren).



Schmelzp.: 51,5°; Siedep.: 222—223°; 150—151° bei 25 mm. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Wasser. Verbindet sich mit  $\text{CaCl}_2$ , aber nicht mit Wasser. Liefert, bei der Oxydation mit konc.  $\text{HNO}_3$ , Oxalsäure und Isobuttersäure. Mit  $\text{KMnO}_4$  entstehen  $\text{CO}_2$  und Essigsäure. Beim Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden zwei Ketone  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$  gebildet. Mit rauchender Jodwasserstoffsäure entsteht bei 140° ein öliges, nicht destillierbares Jodid, aus welchem alkoholisches Kali Oktylen  $\text{C}_8\text{H}_{16}$  abspaltet.

2. **3,4-Dihydroxy-3,4-Dimethylhexan, Dimethylpinakon**  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{C(OH).C(OH)} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . B. Entsteht in 2 Modifikationen aus Methyläthylketon und Natriumamalgam, neben Methyläthylcarbinol (LAWRINOWITSCH, A. 185, 124; ZELINSKY, KRAPIWIN, Z. 24, 24).

a. Feste Modifikation. Schmelzp.: 49,5° (Z., Kr.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether (SCHRAMM, 16, 1582). Zerfällt, beim Kochen mit wässriger Schwefelsäure, in  $\text{H}_2\text{O}$  und das Pinakolin  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ .

b. Flüssige Modifikation. Siedep.: 200—205° (Z., Kr.).

3. **Aus Oktylenbromid** (mit Oktylen aus Fuselöl) (WÜRTZ, A. 128, 231).

3. **Aus Oktylenbromid** (mit Oktylen aus Methylhexylcarbinol?) (CLERMONT, A. Spl. 3, 254). — Siedep.: 235—240°; spec. Gew. = 0,932 bei 0°; = 0,920 bei 29°.

Chloroktylglykol  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ClO}_2$ . 1. **Aus Allyldiäthylcarbinol**. B. Aus Allyldiäthylcarbinol und  $\text{HClO}$  bei 0° (REFORMATSKY, Z. 21, 285). — Oel.

2. **Aus Methylallylpropylcarbinol**. B. Methylallylpropylcarbinol und  $\text{HClO}$  (REFORMATSKY, Z. 21, 289). — Dickes Oel.

Alkohol  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$ . B. Aus Diisobutenyl  $\text{CH}_2\text{:C(CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(CH}_3)_2\text{CH}_2$  und  $\text{HClO}$  (Chlorkalklösung und Borsäure) (PRZYBYTEK, B. 20, 3241). — Dickflüssig. Wenig löslich in Wasser. Liefert mit festem Kali das Oxyd  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ .

## 7. Glykol $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

Isopropylisobutyläthylenglykol, **3,4-Dihydroxy-2,6-Dimethylheptan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH(OH).CH(OH).CH}_2\text{CH(CH}_3)_2$ . B. Entsteht, neben Isobuttersäure, bei 2stündigem Stehen von 50 g Isobutyraldehyd mit 60 g Isovaleraldehyd und 200 g alkoholischem Kali (FOSSEK, SWOBODA, M. 11, 384). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 79—80°, Siedep.: 231—232°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das Keton  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  und mit kaltem Vitriolöl das Keton  $(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O})_2$ .

## 8. Glykole $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$ .

1. **Diamylenglykol**. B. Das Diacetat entsteht aus Diamylenbromid und Silberacetat. Beim Verseifen mit Kali wird direkt Diamylenoxyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  gebildet (BAUER, J. 1862, 450).

2. **s-Dimethyldipropylglykol, 4,5-Dihydroxy-4,5-Dimethyloktan**  $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \text{C(OH).C(OH)} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ . B. Aus Methylpropylketon mit Natrium und Wasser (FRIEDEL, J. 1869, 513). — Siedep.: 220—225°. Wird durch Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in das Pinakolin  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$  umgewandelt.

3. **s-Tetramethylpinakon, 3,4-Dihydroxy-3,4-Diäthylhexan**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C(OH).C(OH).C(CH}_3)_2$ . B. Bei der Einwirkung von Natrium, in Gegenwart von Wasser, auf Diäthylketon (SCHRAMM, B. 16, 1584). — Krystalle. Schmelzp.: 27—28°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. **Dekylenglykol**. B. Aus Dekylenbromid u. s. w. (GROSJEAN, B. 25, 479). — Dickflüssig. Siedep.: 255 (i. D.); 145° bei 15 mm; spec. Gew. = 0,9226 bei 0°; 0,9011 bei 30°.

## 9. Glykole $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2$ .

1. **4,5-Dihydroxy-4,5-Diäthylloktan**  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \text{C(OH).C(OH)} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ . B. Aus Aethylpropylketon, Natrium und Wasser (OECHSNER, Bl. 25, 10). — Flüssig. Siedep.: 254—255°.

2. **Methyl-4,5-Dihydroxy-3,4,5,6-Tetramethyloktan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.C(CH}_3)_2\text{CH(OH).CH(C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Bei der Reduktion von Methyl- $\beta$ -Butylketon  $\text{CH}_3\text{CO.CH(C}_2\text{H}_5)_2\text{(CH}_3)_2$  mit Natriumamalgam (WISLICENUS, A. 219, 310). — D. Siehe Methyl- $\beta$ -Butylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ . — Höchst zähe, mit Wasser nicht mischbare Masse. Siedep.: 248—250°. Liefert, beim Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , das Pinakolin  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$ .



3. **3, 4-Dihydroxy-2, 2, 3, 4, 5, 5-Hexamethylhexan**  $(CH_3)_3.C.C(OH).CH_3$   $(CH_3)_3.C.C(OH).CH_3$ . B.

Aus Pinakolin, Na und  $H_2O$  (FRIEDEL, SILVA, J. 1873, 340). — Krystalle. Schmelzp.:  $69^\circ$ .

## 10. Glykole $C_{14}H_{30}O_2$ .

1. **Butyronpinakon, 4, 5-Dihydroxy-4, 5-Dipropyloktan**  $(C_3H_7)_2.C(OH).C(OH).(C_3H_7)_2$ . B. Aus Butyron, Na und  $H_2O$  (KURTZ, A. 161, 215). — Campherähnliche Krystalle. Schmelzp.:  $68^\circ$ ; Siedep.:  $260^\circ$ . In Wasser sehr wenig löslich.

2. **Diisobutylpinakon, 5, 6-Dihydroxy-2, 5, 6, 9-Tetramethyldekan**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(OH).CH_3$   $(CH_3)_2.CH.CH_2.C(OH).CH_3$ . B. Aus Methyloisamylketon und Natriumamalgam (ROHN, A. 190, 311; PURDIE, Soc. 39, 468). — Nadeln. Schmelzp.:  $30^\circ$ ; Siedep.:  $268^\circ$  (P.). Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig. Unlöslich in Wasser.

## 11. Glykol $C_{16}H_{34}O_2$ .

**Cetenglykol.** Bei 2stündigem Kochen von Cetenglykoldiacetat mit (115 Thln.) Kali und (15 Thln.) Alkohol (KRAFFT, GROSJEAN, B. 23, 2354). — Schmelzp.:  $72-73^\circ$  und  $75$  bis  $76^\circ$ . Siedep.:  $210-211^\circ$  bei 9 mm;  $220-221^\circ$  bei 15 mm.

## 12. Glykol $C_{25}H_{52}O_2$ .

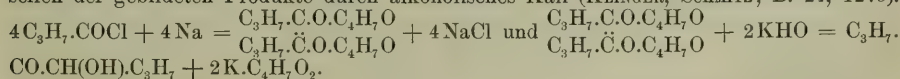
V. An Säuren gebunden im Carnaubawachs (STÜRCKE, A. 223, 299; vgl. MASKELYNE, J. 1869, 784). — Krystallpulver. Schmelzp.:  $103,5-103,8^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in siedendem Lignoïn, leichter in Benzol und Aether. Liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk, die Säure  $C_{25}H_{48}O_4$ .

## 13. Coccerylalkohol $C_{30}H_{62}O_2$ .

V. An Coccerylsäure  $C_{31}H_{62}O_3$  gebunden in der Cochenille (LIEBERMANN, B. 18, 1981). — D. Man kocht Cochenille zweimal mit Benzol aus; beim Erkalten krystallisiert Coccerylsäure-Coccerylester aus, den man wiederholt aus Benzol oder Eisessig umkrystallisiert. Derselbe wird mit der konc. alkoholischen Lösung von 7 Thln. KHO 5–6 Stunden lang gekocht, die Lösung mit Wasser versetzt und der Alkohol verdunstet. Den Rückstand behandelt man mit HCl, löst den gewaschenen Niederschlag in kochendem Alkohol und fällt mit  $CaCl_2$ . Man filtriert und kocht den Niederschlag mit Alkohol, wobei nur Coccerylalkohol in Lösung geht. Das ungelöste coccerylsäure Calcium zerlegt man durch HCl. — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.:  $101-104^\circ$ . Liefert, bei der Oxydation mit  $CrO_3$  (und Essigsäure), Pentadekylsäure  $C_{15}H_{30}O_2$  (Schmelzp.:  $59-60^\circ$ ).

## 2. Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ .

Die Alkohole  $C_nH_{2n}O_2$  zerfallen in ein- und zweiatomige. Die ersteren enthalten nur eine HO-Gruppe; das zweite Sauerstoffatom ist mit beiden Affinitäten an Kohlenstoff gebunden. Es sind Oxyketone (Ketonalkohole). Ester dieser Alkohole entstehen beim Behandeln von Säurechloriden, gelöst in absolut. Aether, mit Natriumamalgam und Verseifen der gebildeten Produkte durch alkoholisches Kali (KLINGER, SCHMITZ, B. 24, 1275).



## I. Alkohole $C_3H_6O_2$ .

1. **Acetylcarbinol (Brenztraubenalkohol, Acetol, Hydroxydimethylketon, Hydroxyketopropan)**  $CH_3.CO.CH_2.OH$ . B.  $\alpha$ -Chlorallylalkohol  $CH_2.CCl.CH_2.OH$  löst sich in Vitriolöl unter Entwicklung von HCl; wird die Lösung mit Wasser destilliert, so entsteht Acetylcarbinol (HENRY, Bl. 39, 526). Man erhält den Essigester durch Behandeln von Chloraceton mit Kaliumacetat, in alkoholischer Lösung (HENRY, B. 5, 966). Durch Behandeln von Bromaceton  $CH_2Br.CO.CH_3$  mit  $K_2CO_3$  (EMMERLING und WAGNER, A. 204, 40). Das Acetat entsteht auch beim Kochen von Chloracetylaceton  $CHCl(CO.CH_3)_2$  mit alkoholischem Kaliumacetat (COMBES, B. 23 [2] 687). — D. Man kocht 3 Stunden lang, am Kühler, 160 g Acetylcarbinolacetat mit 300 ccm Wasser und unter allmählichem Zusatz von  $BaCO_3$ , so oft sich dieses löst. Man destilliert die filtrirte Lösung rasch bei

100 mm. Das Destillat wird durch wiederholtes, langsames Abdestilliren des Wassers angereichert, dann mit Aether ausgeschüttelt und die über wasserfreiem Glaubersalz entwässerte Lösung im Vakuum destillirt (PERKIN, *Soc.* 59, 791). — Flüssig. Siedep.: 105 bis 106° bei 200 mm; siedet nicht unzersetzt bei 147°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Reduzirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung; dabei entsteht Milchsäure (BREUER, ZINCKE, *B.* 13, 639). Wird von Natriumamalgam zu Propylenglykol reduziert. Verbindet sich mit (2 Mol.) Phenylhydrazin bei 100° zu Methylglyoxalosazon  $C_{15}H_{16}N_4$ .

2. Das *Allylenoxyd*  $C_3H_4O$  (s. d.) kann als der Aether eines *Glykols*  $C_3H_4(OH)_2$  betrachtet werden.

3. *Glycid*  $O \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} OH$  Siehe Aether des Glycerins.

**2. Alkohole**  $C_4H_8O_2$ . 1. *Butinglykol, Erythrol, 1, 2-Dihydroxy-3-Buten*  $CH_3 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (?). *B.* Bei der Destillation von Erythrit  $C_4H_8(OH)_4$  mit 2,5 Thln. konzentrierter Ameisensäure entweicht Butin  $C_4H_8$ , und es geht das Formiat des Butinglykols über (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 213).  $C_4H_{10}O_4 + 2CH_2O_2 = C_4H_8O_2 \cdot (CHO_2)_2 + 2H_2O = C_4H_8O \cdot CHO_2 + CO_2 + 3H_2O$ . Man verseift den bei 191–193° siedenden Antheil des Destillates durch Baryt, entfernt den überschüssigen Baryt durch  $CO_2$ , dampft ein und zieht den Rückstand mit absol. Alkohol aus. — Flüssig. Siedep.: 196,5° (i. D.); spec. Gew. = 1,06165 bei 0°; 1,04653 bei 20°.

2. *Dimethylketol (Methylacetylcarbinol, 2-Hydroxy-3-Ketopentan*  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man lässt in ein auf 100° erwärmtes Gemisch aus (30 g) Zinkgranalien und 280 (g) verdünnte Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2SO_4$ , 5 Thl.  $H_2O$ ) allmählich (20 g) Diacetyl hinzufliessen und erhitzt am Kühler  $\frac{3}{4}$  Stunden lang, bis die Atmosphäre im Kolben nicht mehr gelb erscheint (PECHMANN, DAHL, *B.* 23, 2421). Die erkaltete Flüssigkeit extrahirt man 20 mal mit Aether, engt die ätherischen Lösungen ein, trocknet sie durch entwässertes  $Na_2SO_4$  und fraktionirt zuletzt im  $CO_2$ -Strom. Entsteht auch beim Behandeln von Methyl- $\alpha$ -Chloräthylketon  $CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$  mit (1 Mol.) alkoholischem Natron bei 0° (VLADESCO, *Bz.* [3] 6, 810). — Flüssig. Siedep.: 141–142°; spec. Gew. = 1,0021 bei 15°/4°. Bei der Destillation an der Luft entsteht Diacetyl. Mischbar mit Wasser, Alkohol u. s. w., nicht mischbar mit Ligroin. Reduzirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte. Geht beim Aufbewahren in Polydimethylketol über.

*Polydimethylketol*  $(CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3)_n$ . *B.* Beim Aufbewahren von Dimethylketol oder beim Stehen von Dimethylketol mit etwas Zink (PECHMANN, DAHL, *B.* 23, 2423). — Schmelzp.: 126–128°; das mit Zink dargestellte Ketol schmilzt gegen 98°. Sublimirt in glänzenden Blättchen. Reichlich löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. Geht beim Schmelzen, Destilliren oder Lösen in Dimethylketol über. Verbindet sich mit 1 Mol. Phenylhydrazin; überschüssiges Phenylhydrazin erzeugt Diacetylosazon.

**3. Alkohole**  $C_5H_{10}O_2$ . 1. *Acetylpropylalkohol, 1-Hydroxy-4-Ketopentan*  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Kochen von Bromäthylacetessigäther mit verdünnter Salzsäure (LIPP, *B.* 22, 1197). I.  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br) \cdot CO \cdot C_2H_5 + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH$ . II.  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + HBr$ . — *D.* Man fügt zu (65 g) Acetessigester allmählich, unter Kühlung, eine Lösung von (12 g) Natrium in (130 g) absol. Alkohol und dann (94 g) Äthylenbromid und kocht 7–8 Stunden lang. Man destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, hebt das ausgeschiedene Oel ab und schüttelt es mit sehr verdünnter Kalilauge. Das hierbei ungelöste Oel kocht man 4–5 Stunden lang mit 100 g Wasser und 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,10). Man übersättigt die saure Lösung mit  $K_2CO_3$ , hebt das ausgeschiedene Oel ab, schüttelt es mit  $K_2CO_3$  und fraktionirt (L.). — Flüssig. Siedet unter partieller Zersetzung bei 207–208° bei 729 mm; siedet unzersetzt bei 145–150° (i. D.) bei 110–160 mm; spec. Gew. = 1,01586 bei 0°. Geht bei langsamer Destillation in das Anhydrid  $C_5H_8O$  über. Mischbar mit Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Bromwasserstoffsäure Methylbrompropylketon. Wird von Chromsäuregemisch zu Lävulinsäure oxydirt. Reduzirt nicht Silbersalze. —  $C_5H_{10}O_2 \cdot NaHSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

*Anhydrid*  $C_5H_8O = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} \cdot CH_2$  (?). *B.* Bei langsamer Destillation von Acetylpropylalkohol (LIPP, *B.* 22, 1199). — Flüssig. Siedep.: 72–75°. Außerst unbeständig. Das frisch dargestellte Anhydrid verbindet sich mit Wasser zu Acetylpropylalkohol. Identisch mit Methyldehydropenton (s. d.) (?).

2. **Methyläthylketol, 3-Hydroxy-2-Ketopentan**  $CH_3.CO.CH(OH).C_2H_5$ . *B.* Durch Reduktion von Acetylpropionyl mit Zink und verd. Schwefelsäure (PECHMANN, DAHL, *B.* 23, 2425). — Flüssig. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 152–153°; siedet unzersetzt bei 77° bei 35 mm. Spec. Gew. = 0,9722 bei 17,5°/4°. Mischbar mit Wasser, Alkohol u. s. w. Phenylhydrazin erzeugt die Derivate des Acetylpropionyls. Wird von Natriumamalgam zu s-Methyläthyläthylenglykol reduziert.

#### 4. Alkohole $C_6H_{12}O_2$ .

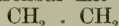
1. **Acetylbutylalkohol, 1-Hydroxy-5-Ketohexan**  $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ . *B.* Bei einstündigem Kochen von 50 g Brompropylacetessigester mit 50 g  $H_2O$  und 20 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) (LIPP, *B.* 18, 3280, COLMAN, PERKIN, *Soc.* 55, 354).  $CH_3Br.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5O).CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = C_6H_{12}O_2 + CO_2 + HBr + C_2H_5.OH$ . Man lässt erkalten, destillirt die filtrirte Lösung etwas, um Beimengungen zu entfernen, und fällt den Rückstand mit  $K_2CO_3$ . Der ausgeschiedene Acetylbutylalkohol wird über  $K_2CO_3$  entwässert und 2–3 Tage lang über Vitriolöl gestellt. Entsteht auch bei längerem Kochen von Methyldehydrohexoncarbonsäure mit Wasser (PERKIN, *Soc.* 51, 717).  $CH_3.C.O.CO_2H.C_2C_3H_6 + H_2O = CO_2 + C_6H_{12}O_2$ . — Siedep.: 226–227° bei 760 mm; 171° bei 177 mm; 157° bei 100 mm; spec. Gew. = 0,99771 bei 4°; 0,98947 bei 15°; 0,98270 bei 25°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Magnet. Drehungsvermögen bei 18,5° = 6,502 (PERKIN). Reduzirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu  $\gamma$ -Acetobuttersäure und dann zu Bernsteinsäure und Essigsäure oxydirt. Mit Natriumamalgam entsteht  $\delta$ -Hexylenglykol  $C_6H_{14}O_2$ . Geht durch längeres Sieden in das Anhydrid  $C_6H_{10}O$  über.

**Anhydrid, Methyldehydrohexon**  $C_6H_{10}O = \begin{matrix} CH_3.C:CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ \dot{O}.C_2H_6 \end{matrix}$ . *B.* Bei längerem Kochen von Acetylbutylalkohol; bei der Destillation der reinen Methyldehydrohexoncarbonsäure (PERKIN, *Soc.* 51, 723).  $C_7H_{10}O_3 = C_6H_{10}O + CO_2$ . — Flüssig. Riecht ätherartig. Siedep.: 109–109,5°; spec. Gew. = 0,92272 bei 4°; 0,91278 bei 15°; 0,90502 bei 25°. In Gegenwart von Beimengungen siedet der Alkohol bei 157°, dabei theilweise in Wasser und das Anhydrid  $C_6H_{10}O$  zerfallend. Magnet. Drehungsvermögen = 6,057 bei 17,7°. Geht, beim Erwärmen mit Wasser, in Acetylbutylalkohol über.

**Chlormethylacetobutylcarbinol**  $C_6H_{11}ClO_2 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.CH_2.CO.CH_3$ . *B.* Aus Allylacetone und  $HClO$  (KABLUKOW, *Z.* 19, 512). — Flüssig. Siedep.: 113–115° bei 20 mm. Liefert, beim Kochen mit Baryt, das Oxyd  $C_6H_{10}O_2$  (?) (Siedep.: 162–167° bei 80 mm.).

2. **Diacetonalkohol (4-Hydroxy-2-Keto-4-Methylpentan)**  $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.OH$ . *B.* Beim Behandeln von Diacetoneamin mit salpetriger Säure (HEINTZ, *A.* 178, 342). Beim Behandeln von rohem Aceton mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25–1,30) und Destilliren des ungelösten Acetons (HEINTZ, *A.* 169, 114). — *D.* Saures oxalsaures Diacetoneamin wird in 3 Thln. heissem Wasser gelöst, die Lösung auf 5° abgekühlt und, unter beständiger Kühlung, allmählich  $1\frac{1}{2}$ –2 Thle. Kaliumnitrit eingetragen. Man lässt die Flüssigkeit einige Tage in Eiswasser stehen, erhitzt dann sehr allmählich zum Sieden und destillirt das gleichzeitig gebildete Mesityloxyd mit wenig Wasser ab. Der Retorteneinhalt wird filtrirt und dann (eventuell nach dem Neutralisiren der sauren Flüssigkeit mit fester Potasche) mit Aether ausgeschüttelt. Die vom Mesityloxyd getrennte wässerige Schicht des Destillates wird auch mit Aether ausgeschüttelt; alle ätherischen Auszüge entwässert man mit  $CaCl_2$  und destillirt sie dann. — Siedep.: 163,5–164,5°; spec. Gew. = 0,9306 bei 25°. Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässrigen Lösung durch  $KHO$  oder Natron abgeschieden. Zerfällt, beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure, in Wasser und Mesityloxyd.

3. **Acetylisobutylalkohol, 5-Hydroxy-2-Keto-4-Methylpentan**  $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.OH$ . *B.* Bei dreitägigem Kochen von 1 Thl. Propylenacetessigsäure mit 20 Thln. Wasser (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 72).  $C_3H_5:C(C_2H_5O).CO_2H + H_2O = C_6H_{12}O_2 + CO_2$ . — Flüssig. Siedep.: 140–142° bei 100 mm. Mischbar mit Wasser.



4. **Hexinglykol, 1, 4-Dihydroxyhexamethylen**  $\dot{C}H.OH\dot{C}H.OH$ . *B.* Aus Epichlorhydrin und Natrium, in ätherischer Lösung, und Behandeln des Produktes mit Wasser (HÜBNER, MÜLLER, *A.* 159, 186).

$2C_2H_5ClO + 4Na = C_6H_{10}O_2Na_2 + 2NaCl$  und  $C_6H_{10}O_2Na_2 + 2H_2O = C_6H_{12}O_2 + 2NaHO$ . — Siedep.: 218–225°. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Ist  $C_6H_{10}O_2$  (?) (CLAUS, *B.* 10, 556).



5. **Chinit**  $\text{OH} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{OH}$ . B. Beim Behandeln von p-Diketohexamethylen  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CO}$  mit Natriumamalgam, unter gleichzeitigem Durchleiten von  $\text{CO}_2$  (BAEYER, B. 25, 1038). — Krusten. Schmelzp.: 143—145°. Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Chromsäuregemisch zu Chinon oxydirt. Schmeckt süß, dann bitter.

5. **Heptinglykol (Methylpropylallylenglykol)**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$  (?). B. Entsteht bei längerem Stehen der bei 94—150° (besonders der bei 100—105°) siedenden Antheile der Harzessenz mit Wasser in lose verstopelten Gefäßen (MORRIS, Soc. 41, 169). Nach mehrwöchentlichem Stehen, unter häufigem Schütteln, wird die wässrige Schicht abgehoben und im Wasserbade concentrirt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt. — Große, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Beginnt bei 100° zu sublimiren. Schmilzt unter Abgabe von Wasser bei 106°. Verliert bei wiederholtem Sublimiren alles Krystallwasser. Die entwässerte Substanz schmilzt bei 89,5° und siedet unzersetzt bei 195,6° (kor.). Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch basisches Bleiacetat oder ammoniakalische Silberlösung. Beim Behandeln des Hydrates mit Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Weinsäure), in der Wärme, färbt sich die Flüssigkeit, nacheinander, gelb, roth, grün und dunkelblau; fügt man jetzt Alkohol hinzu, so wird die Lösung grün (dieselben Färbungen zeigt das in der Harzessenz befindliche Heptin). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) entstehen  $\text{CO}_2$ , Essigsäure, Buttersäure und Bernsteinsäure. Brom, in eine wässrige Lösung des Hydrates eingetragen, scheidet ein schweres Oel  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_4$  (?) ab.

## 6. Alkohole $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

1. **Butyroïn, 4-Hydroxy-5-Ketooktan**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ . B. Man kocht (10 g) Dipropylacetylenglykoldibutyrat mit (5 g) KOH und Alkohol (KLINGER, SCHMITZ, B. 24, 1273). — Oel. Siedep.: 180—190°. Beim Kochen mit conc. Kalilauge entsteht Dipropylglykolsäure  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei 135°.

2. **Conylenglykol**  $\text{C}_8\text{H}_{16}(\text{OH})_2$ . B. Man erhält das Diacetat  $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  aus Conylenbromid und Silberacetat (WERTHEIM, A. 130, 298). — Dasselbe siedet bei 225°, spec. Gew. = 0,98866 bei 18,2°. Beim Destilliren des Diacetates mit festem Kali geht erst ein dünnflüssiges Oel über, Diconylenalkohol  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3 = (\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O})_2\text{O}$  (?), und dann dickflüssiger Conylenglykol.

O

3. **Oxoktenol**  $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . B. Entsteht, neben Trimethyllessigsäure und Oxyoktylsäure bei der Oxydation von Isodibutyl (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·C·CH·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> durch  $\text{KMnO}_4$  (BUTLEROW, Z. 14, 203). — D. Man lässt 5 Thle. Isodibutyl mit einer Lösung von 9 Thln.  $\text{KMnO}_4$  in 100 Thln. Wasser einige Tage in der Kälte stehen und erwärmt dann, bis Entfärbung eingetreten ist. Dann wird filtrirt und das Filtrat so lange (mit Wasser) destillirt, als das Destillat noch brennend schmeckt. Das Destillat wird hierauf mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzt und destillirt und das übergegangene Oxoktenol rektificirt. — Lange, dünne Prismen. Riecht campherartig. Schmelzp.: 49,5°; Siedep.: 178—178,5° (kor.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Eissig. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Mineralsäuren. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit  $\text{NaHSO}_3$ . Wird von Hydroxylamin nicht angegriffen (V. MEYER, NÄGELI, B. 16, 1623). Wird von Brom, selbst beim Erwärmen, kaum angegriffen. Aus der Langsamkeit, mit welcher sich das Acetat bildet (durch direktes Erhitzen mit Essigsäure) folgt, dass Oxoktenol ein tertiärer Alkohol ist.

## 7. Dihydroxydimethylheptamethylen $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ B.

Man versetzt eine Lösung von 1 Vol. Diacetylpentan  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$  in 5—6 Vol. Aether mit 150 cem conc. Natronlauge und trägt, unter Abkühlen, (25—30 At.) Natrium ein (KIPPING, PERKIN, Soc. 59, 218). Man hebt die Aetherschicht ab, schüttelt die alkalische Lösung wiederholt mit Aether, verdunstet die über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entwässerten, ätherischen Auszüge und destillirt den Rückstand im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 201° bei 180 mm; 180—185° bei 100 mm. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser. Mischbar mit Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  u. s. w. Wird von HJ bei 100° in den Alkohol

$C_9H_{17}JO$  umgewandelt; mit HJ (+ Phosphor) bei  $240^\circ$  entsteht  $C_9H_{18}$ . —  $Na.C_9H_{17}O_2 + H_2O$ . Halbkristallinisch; zerfließlich.

**8. Isovaleroïn, 4-Hydroxy-5-Keto-2, 7-Dimethyloktan**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_4H_9.CO.CH(OH).C_4H_9$ . *B.* Beim Kochen von Isovaleriansäure-Diisobutylacetylenglykolester mit alkoholischem Kali (KLINGER, SCHMITZ, *B.* 24, 1275). — Oel. Siedep.:  $85-90^\circ$  bei 12 mm.

### 3. Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$ .

**1. Alkohole**  $C_6H_{10}O_2$ . 1. **Akropinakon, 3, 4-Dihydroxy-1, 5-Hexadiën**  $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH.CH.OH \\ | \\ CH.CH.OH \end{matrix}$  ( $?$ ). *B.* Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine ätherische Lösung von Akroleïn (LINNEMANN, *A. Spl.* 3, 268). Bleibt im Aether gelöst. — Siedep.:  $160-180^\circ$ ; spec. Gew. = 0,99 bei  $17^\circ$ . Riecht campherig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether.

2. **Divinyglykol, 3, 4-Dihydroxy-1, 5-Hexadiën**  $CH_2:CH.CH(OH).CH(OH).CH:CH_2$ . *B.* In eine Lösung von 200 g Akroleïn in 800 g eiskalten Wassers bringt man (250 g) Zinkstreifen (die vorher in eine zweiprocentige Kupfervitriollösung getaucht waren), gielst, bei beständigem Kühlen, 350 g Essigsäure hinzu und lässt dann 12 Stunden lang stehen (GRINER, *thèse*, S. 66). Die filtrirte Lösung wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. — Bleibt bei  $-60^\circ$  flüssig. Siedep.:  $197-198^\circ$ ;  $101-102^\circ$  bei 10 mm; spec. Gew. 1,0169 bei  $0^\circ$ . Mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Liefert mit Brom zwei isomere Tetrabromide  $C_6H_{10}Br_4O_2$ .

Sollte eigentlich identisch sein mit Akropinakon.

Trichloralkohol  $C_6H_7Cl_3O_2$ . Siehe Quercit  $C_6H_{12}O_5$ .

**2. Camphenglykol**  $C_{10}H_{18}O_2 = C_6H_{14} \begin{matrix} < CH.OH \\ < CH.OH \end{matrix}$ . *B.* Man schüttelt eine Lösung von (70 g) Camphen in (25 g) Benzol mit (6 l) Chamäleonlösung (von  $1\%$ ) 4 Stunden lang, saugt dann, im  $CO_2$ -Strom, die alkalische Lösung ab und behandelt den Rückstand noch zweimal mit Chamäleonlösung (G. WAGNER, *B.* 23, 2311). Die vereinigten, wässerigen, alkalischen Filtrate sättigt man mit  $CO_2$  und extrahirt sie 30mal mit Benzol. Das in das Benzol Uebergegangene destillirt man im Dampfstrom und vereinigt den Destillationsrückstand mit dem wässerigen Theil des Filtrats, fügt Potasche bis zur Sättigung hinzu und extrahirt mit Aether. Das in den Aether Uebergegangene krystallisirt man wiederholt aus Benzol um. — Monokline (?) Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, unter geringer Zersetzung, gegen  $192^\circ$ . Sublimirt oberhalb  $100^\circ$ . Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ , schwerer in Benzol. Spaltet, beim Erwärmen mit verd. Salzsäure, Wasser ab, unter Bildung eines unbeständigen, aldehydartigen, festen Körpers  $C_{10}H_{16}O$ .

**3. Methylbutallypinakon, 5, 6-Dihydroxy-5, 6-Dimethyl-1, 9-Dekadiën**  $C_{13}H_{22}O_2 = CH_2:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(OH).C(CH_3)(OH).CH_2.CH_2.CH:CH_2$ . *B.* Entsteht, neben Methylcrotylcarbinol, beim Behandeln von Allylaceton mit Natriumamalгам (KABLUKOW, *Z.* 19, 513). — Flüssig. Siedep.:  $264,5-266,5^\circ$  (kor.) bei 760 mm;  $180-182^\circ$  bei 74 mm. Spec. Gew. = 0,9632 bei  $0^\circ$ ; 0,9452 bei  $24^\circ$ . Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Allylaceton oxydirt.

**4. Diäthyl-Ditetramethylenglykol**  $C_{14}H_{26}O_2 = \left[ \begin{matrix} CH_2.CH_2 \\ | \\ CH_2.CH.C(OH)(C_2H_5) \end{matrix} \right]_2$ . *B.* Aus Aethyltetramethylenketon, gelöst in feuchtem Aether, und Natrium (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 58). — Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.:  $95^\circ$ ; Siedep.:  $220-223^\circ$  bei 100 mm. Riecht nach Pfefferminze. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

**5. Vitylglykol**  $C_{23}H_{44}O_2$ . *V.* In den Weinblättern (ETARD, *B.* 25 [2] 286). — Krystalle.

### 4. Alkohole $C_nH_{2n-4}O_2$ .

**Isobenzoglykol**  $C_8H_8O_2 = C_6H_5(OH)_2$ . *B.* Bei der Elektrolyse eines Gemisches aus 20 ccm Benzol, 65 ccm Alkohol und 15 ccm eines Gemenges aus gleichen Theilen Wasser und Schwefelsäure (RENARD, *J.* 1880, 440). Das Gemisch wird mit Wasser gefällt und die

wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 171°. Sublimirt, unter Zersetzung, gegen 200°. Reducirt alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung. Wird nicht gefällt durch Bleizucker und Bleiessig, wohl aber nach Zusatz von  $\text{NH}_3$ . Liefert mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure.

### 5. Alkohol $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_2$ .

**1. Pinakon**  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) : \text{C} : \text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OH})\text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3$ .  $\text{B.}$  Entsteht, neben einem Körper  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$  (s. u.), beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Methyl-dihydropenton-Methylketon  $\text{CH}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}(\text{CO} \cdot \text{GH}_3 \\ \diagdown \text{C}_3\text{H}_6 \end{smallmatrix}$  mit Natriumamalgam (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 248). — Dickflüssig. Siedep.: 259—260° bei 25 mm.

**Verbindung**  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}$ .  $\text{B.}$  Siehe das Pinakon  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (MARSHALL, PERKIN). — Dickflüssig. Siedep.: 220—225° bei 25 mm.

**2. Pinakon**  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2 = \left[ \text{CH}_3 \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \end{smallmatrix} \right]_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3, \text{OH}) -$ .  $\text{B.}$  Entsteht, neben dem Alkohol  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ , beim Behandeln des Ketons  $\text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ , gelöst in Aether, mit Natronlauge und Natrium (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 81). — Dickflüssig. Siedep.: 230—240° bei 70 mm.

## C. Alkohole mit drei Atomen Sauerstoff.

### 1. Dreiatomige Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_3$ .

Da ein Kohlenstoffatom im Allgemeinen nur eine Hydroxylgruppe zu binden vermag, so beginnt die Reihe der frei existirenden dreiatomigen Alkohole erst mit dem Gliede  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ . Von Alkoholen mit geringerem Kohlenstoffgehalt sind nur ätherartige Derivate bekannt. Die Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_3$  entstehen bei der Oxydation der Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  durch kalte Kaliumpermanganatlösung.  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

### 1. Glycerin (1, 2, 3-Trihydroxypropan) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OH})$ .

$\text{V.}$  An Säuren der Fettreihe gebunden in fast allen Fetten und fetten Ölen. Wurde 1779 von SCHEELE (*Crell's chem. Journ.* 4, 190) bei der Bereitung von Bleipflaster aus Olivenöl entdeckt und später (*Crell's chem. Ann.* [1784] 1, 99) aus Mandelöl, Schweinefett, Butter u. s. w. isolirt. CHEVREUL (*Recherches sur les corps gras*, 209 u. 338) und besonders PELOUZE (*A.* 19, 210; 20, 46) erforschten die Eigenschaften des Glycerins genauer. —  $\text{B.}$  Bei der Alkoholgärung des Zuckers (PASTEUR, *A.* 106, 338). Wein enthält 0,978—1,667% Glycerin (REICHARD, *Fr.* 17, 109). Das Glycerin entsteht aus der Hefe, auch bei Ausschluss einer alkoholischen Gärung (UDRÁNSZKY, *H.* 13, 549). Tribromhydrin  $\text{CHBr}(\text{CH}_2\text{Br})_2$  setzt sich mit Silberacetat um in Bromsilber und Triacetin  $\text{C}_9\text{H}_{15}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ . Letzteres wird von Baryt in Baryumacetat und Glycerin zerlegt (WÜRTZ, *A.* 102, 339). Das benutzte Tribromhydrin war aus Allyljodid und dieses selbst aus Glycerin dargestellt worden. Zu einer totalen Synthese des Glycerins gelangten FRIEDEL und SILVA (*Bl.* 20, 98), als sie aus Propylenchlorid Trichlorhydrin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$  bereiteten und dieses, durch Erhitzen mit Wasser, in Glycerin überführten. Das angewandte Propylen war aus Isopropylalkohol, resp. Aceton, bereitet worden. Bei der Oxydation von Allylalkohol durch  $\text{KMnO}_4$  (WAGNER, *B.* 21, 3351). —  $\text{D.}$  Man verseift (9 Thle.) Olivenöl mit (5 Thln.) Bleiglätte und wenig Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Schwefelwasserstoff entleitet und dann im Wasserbade verdunstet. — Im Großen erhält man das Glycerin als Nebenprodukt bei der Stearinsäurefabrikation. Man verseift Talg mit Wasser und wenig ( $\frac{4}{10}$ ) Kalk (MILLY, *J.* 1855, 531) im Papin'schen Topf. Die wässrige Schicht wird abgelassen und mit überhitztem Wasserdampf destillirt. — Die Verseifung durch  $\text{PbO}$  ist bei einigen Fetten (Cacaobutter, Talg) eine unvollständige; durch alkoholisches Kali wird aber stets eine totale Verseifung bewirkt (BECKE, *Fr.* 19, 291).

Dicker, stark süß schmeckender Syrup. Erstarrt langsam in der Kälte und bildet sehr zerfließliche, rhombische Krystalle (LANG, *J.* 1874, 338). Schmelz.: 17° (HENNINGER, *B.* 8, 643), 20° (NITSCHKE, *J.* 1873, 323). Siedep.: 290° (kor.) (MENDELEJEV, *A.* 114, 167); Siedep.: 179,5° bei 12,5 mm; 210° bei 50 mm (BOLAS, *Z.* 1871, 218). Dampftension bei



118,5° = 0,24 mm; 161,3° = 6,53 mm; 183,3° = 20,46 mm; 201,3° = 45,61 mm; 220,3° = 100,81 mm; 241,8° = 201,23 mm; 260,4° = 385,33 mm (RICHARDSON, *Soc.* 49, 764). Transpiration des Glycerins: GRAHAM, A. 123, 107. Glycerin verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Auf 150° erhitztes Glycerin brennt mit ruhiger, blauer, nicht leuchtender Flamme (GODEFFROY, *B.* 7, 1566); „Glycerinlampe“ (SCHERING, *J.* 1875, 1152). Destillirt in reinem Zustande unzersetzt. Enthält es Salze, so zerfällt es bei der Destillation zum Theil in Akrolein und Wasser. Die natürlichen Fette geben bei der Destillation ebenfalls Akrolein (Unterschied der fetten Oele von den Mineralölen). Bei der Destillation von 20 Thln. Glycerin mit 3 Thln. Chlorealcium entstehen Akrolein, Aceton, Propionaldehyd, Allylalkohol, Phenol und Glycerinäther ( $C_3H_5$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LINNEMANN, ZOTTA, *A. Spl.* 8, 254; ZOTTA, *A.* 174, 87). — Bei Gegenwart freien Alkalis wird Glycerin durch Ozon zu CO<sub>2</sub>, Ameisensäure und Propionsäure oxydirt (GORUP, A. 125, 211). Durch Schwefelsäure angesäuertes Glycerin liefert bei der Elektrolyse: Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glycerinsäure, Trioxymethylen  $C_3H_2O_3$  und polymeres Trioxymethylen ( $C_3H_2O_3$ )<sub>n</sub> (RENAUD, *A. ch.* [5] 17, 303). BARTOLI und PAPASOGLI (*G.* 13, 287) erhielten bei der Elektrolyse des angesäuerten Glycerins: Akrolein, Ameisensäure, Glycerinsäure und Trioxymethylen. Von Braunstein (und Schwefelsäure) wird das Glycerin zu CO<sub>2</sub> und Ameisensäure oxydirt. Mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Glycerinsäure und daneben Ameisensäure, Glykolsäure, Glyoxylsäure, Traubensäure (HEINTZ, A. 152, 325), Blausäure (PRZYBYTEK, *Ž.* 12, 214), Zuckersäure (?), Mesoweinsäure (PRZYBYTEK, *Ž.* 13, 330) und Glycerinaldehyd  $C_3H_4O_3$ . Mit alkalischer Chamäleonlösung werden CO<sub>2</sub>, Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und etwas Tartronsäure gebildet (CAMPANI, BIZZARRI, *G.* 12, 1). Bei überschüssigem Kali erfolgt die Oxydation genau nach der Gleichung:  $C_3H_5O_3 + O_6 = C_2H_2O_4$  (Oxalsäure) + CO<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O (FOX, WANKLYN, *Fr.* 25, 587). (Quantit. Bestimm. von Glycerin.) Beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Natronlauge (oder Kalkmilch) entstehen Wasserstoff- und Ameisensäure (GLÄSER, MORAWSKI, *M.* 10, 582). Mit Siberaoxyd und Kalk entstehen Ameisensäure und Glykolsäure (KILIANI, *B.* 16, 2415). Beim Erhitzen mit festem Kali bildet sich erst Akrylsäure (REDTENBACHER) und zuletzt Ameisen- und Essigsäure (DUMAS, STAS, A. 35, 158), sowie (Gährungs-) Milchsäure (HERTER, *B.* 11, 1167). Verhalten des Glycerins gegen Natrium s. Natriumglycerat (S. 276). Verhalten des Glycerins gegen Kalk und Baryt s. die Salze  $Ca.C_3H_5O_3$  und  $Ba.C_3H_5O_3$  (S. 277). Bei der Destillation von Glycerin mit Salmiak entstehen Glykolin  $C_6H_{10}N_2$  u. a. Körper. Beim Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub entstehen Akrolein, Allylalkohol, Propylen, ein Alkohol  $C_6H_{10}O$  (Siedep.: 140°; Siedepunkt des Jodids  $C_6H_9J$ : 130–135°, des Acetats: 126–128°) und eine Verbindung  $C_{12}H_{20}O_2$  (Siedep.: 200°) (WESTPHAL, *B.* 18, 2931).

Chlor, in wässriges Glycerin geleitet, bildet Glycerinsäure und ein in Aether lösliches, chlorhaltiges Produkt (HLASIWETZ, HABERMANN, A. 155, 131). Erhitzt man Glycerin mit (vier Atomen) Brom und (20 Vol.) Wasser auf 100°, so entsteht Glycerinsäure, neben CO<sub>2</sub> und Bromoform. Bleibt das Wasser weg, so entstehen Dibromhydrin  $C_3H_6Br_2O$ , Bromessigsäure und daneben HBr und Akrolein (BARTH, A. 124, 341). Bei der Oxydation von Glycerinblei durch Bromdämpfe entstehen Glycerinaldehyd und Dioxyaceton. Beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefel auf 300° entstehen: H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Allylmerkaptan und Diallylhexasulfid ( $C_3H_5S_3$ )<sub>2</sub> (KEUTGEN, *B.* 23 [2] 201). — Glycerin und Chlorschwefel liefern wesentlich Dichlorhydrin  $C_3H_6Cl_2O$ .

Mit Säuren verbindet sich das Glycerin direkt. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff werden Allyljodid, Propylen und bei überschüssigem HJ Isopropyljodid gebildet. Jodphosphor (oder Jodaluminium) (W. R. H. *Bl.* 30, 126) und Glycerin liefern Allyljodid, Propylen (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 44, 350) und Propylenjodid (MALBOT, *A. ch.* [6] 19, 347). Da bei dieser Reaktion auch etwas Allylalkohol gebildet wird, so entsteht wahrscheinlich erst Dijodhydrin  $OH.C_3H_5.J_2$ , das in Allylalkohol und Jod zerfällt. Der Allylalkohol bildet dann mit HJ Allyljodid (HENRY, *B.* 14, 403). Beim Erwärmen mit (Vitriolöl) und konc. Bromwasserstoffsäure entstehen  $\alpha\beta$ -Tribrompropionaldehyd,  $\alpha\alpha\beta$ -Tribrompropionsäure und  $CH_2Br_2$ . Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 100° wird diese in CO<sub>2</sub> und Ameisensäure zerlegt. Wird das Gemenge aber auf 195° (und schließlich auf 250–260°) erhitzt, so spaltet sich der zunächst gebildete Ameisensäureglycerinester in Allylalkohol, CO<sub>2</sub> und Wasser. Beim Destilliren von Glycerin mit 2 Thln. Schwefelnatrium entweicht ein zwiebelartig riechendes Oel, das bei 58° siedet; spec. Gew. = 0,825 bei 15°. Es giebt mit HgO eine Verbindung, die aus Alkohol in bei 35° schmelzenden Nadeln krystallisirt (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1873, 323). Beim Erhitzen von Glycerin mit Phenolen und Vitriolöl auf 120° entstehen Farbstoffe (Glycereine).

In viel Wasser gelöstes Glycerin geht, mit Hefe in Berührung, nach einigen Monaten in Propionsäure über. Reines Glycerin zeigt dies Verhalten nicht (ROOS, *B.* 9, 509). Mit Kreide und Käse liefert es wenig Alkohol und Buttersäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 346). Bei der Gährung von wässrigem Glycerin mit Kreide (von SENS) und Fleisch er-

hielt BECHAMP (Z. 1869, 664) Weingeist und höhere Homologe desselben, Essigsäure, Propion-, Butter-, Valerian- und Capronsäure,  $\text{CO}_2$ , H, N (vgl. HORPE, H. 3, 353). Bei der Gährung (in höchstens 32procentiger) wässriger Lösung, mit kohlensaurem Kalk, durch einen Schizomyceten beobachtete FITZ (B. 9, 1348; 10, 266; 11, 42) die Bildung von Normalbutylalkohol, wenig Weingeist und Normalpropylalkohol (FITZ, B. 13, 1311), Capronsäure, wenig Buttersäure, Milchsäure, Essigsäure,  $\text{CO}_2$  und H. Daneben entsteht viel Trimethylenglykol (FREUND, M. 2, 638). In Gegenwart anderer Spaltpilze wurden Weingeist und Buttersäure, neben etwas Essigsäure und wenig oder gar keiner Bernsteinsäure, erhalten (B. 11, 1892). Bei der Gährung durch Spaltpilze wird auch Isophoron  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  gebildet. Dieser Körper entsteht auch, neben Aceton u. a. Produkten, beim Erhitzen von Glycerin mit Zinkstaub und Kalk (SCHULZE, B. 15, 64). Bei der durch den *Bacillus butylicus* hervorgerufenen Gährung, in Gegenwart von Nährsalzen und  $\text{CaCO}_3$ , liefern 100 Thle. Glycerin, 3,4 Thle. Trimethylenglykol, 1,7 Thl. Milchsäure, 17,4 Thle. Buttersäure, 8,1 Thl. Butylalkohol (FITZ, B. 15, 876) und daneben Aethylalkohol, Normalamylalkohol und Normalpropylalkohol (MORIN, Bl. 48, 803).

*Löslichkeit des Glycerins.* Glycerin mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol. Es ist unlöslich in Aether und Chloroform. — Löslichkeit verschiedener Salze (und Medikamente) in Glycerin: KLEVER, Bl. 18, 372. Löslichkeit von Seifen und Gyps in Glycerin: ASSELIN, J. 1873, 1063.

Spec. Gew. (bei 12—14°) und Brechungsindices (bei 12,5—12,8°) des wässrigen Glycerins (LENZ, Fr. 19, 302).

Wasser- freies Glycerin	Spec. Gew.	Brechungs- index	Wasser- freies Glycerin	Spec. Gew.	Brechungs- index	Wasser- freies Glycerin	Spec. Gew.	Brechungs- index
%			%			%		
100	1,2691	1,4758	65	1,1733	1,4231	30	1,0771	1,3719
95	1,2557	1,4686	60	1,1582	1,4140	25	1,0635	1,3652
90	1,2425	1,4613	55	1,1455	1,4079	20	1,0498	1,3595
85	1,2292	1,4540	50	1,1320	1,4007	15	1,0374	1,3520
80	1,2159	1,4467	45	1,1183	1,3935	10	1,0245	1,3454
75	1,2016	1,4395	40	1,1045	1,3860	5	1,0123	1,3392
70	1,1889	1,4321	35	1,0907	1,3785	1	1,0025	1,3342

STROHMER (M. 5, 61) giebt folgende Werthe:

Wasserfreies Glycerin	Spec. Gew. bei 17,5°	Brechungsindex $n_D$ bei 17,5°
100	1,262	1,4727
90	1,236	1,4579
80	1,210	1,4432
70	1,182	1,4274
60	1,151	1,4099
50	1,128	1,3979

Oder allgemein:  $n_D = 0,75875 + \frac{0,56569(100 + k) \cdot 1,262}{1,262(100 - c) + c}$ , wo  $c$  = den Procentgehalt des wässrigen Glycerins bedeutet und  $k$  = die Kontraktion, welche bei 90% = 0,507; bei 80% = 0,904; bei 70% = 1,018; bei 60% = 0,763 und bei 50% = 1,091 beträgt.

Gewichtstheile

Glycerin in 100 Thln.	Spec. Gew. bei 15°	Siedep.	Dampftension bei 760 mm	Glycerin in 100 Thln.	Spec. Gew. bei 15°	Siedep.	Dampftension bei 760 mm
Lösung				Lösung			
100	1,2653	290°	64	55	1,1430	107,5°	593
95	1,2526	164°	162	50	1,1290	106°	618
90	1,2400	138°	247	45	1,1155	105°	639
85	1,2265	127,5°	326	40	1,1020	104°	657
80	1,2130	121°	396	35	1,0885	103,4°	675
75	1,1990	116,7°	450	30	1,0750	102,8°	690
70	1,1850	113,6°	496	25	1,0620	102,3°	704
65	1,1710	111,3°	553	20	1,0490	101,8°	717
60	1,1570	109°	565	10	1,0245	100,9°	740

(GERLACH, Fr. 24, 110). Zahlen von NICOL (bei 20°): J. 1887, 169.

*Ausdehnung des Glycerins.* Ist das Vol. des Glycerins bei  $0^\circ = 10000$ , so beträgt dasselbe bei:

10°	10045	100°	10530	200°	11245
30°	10140	120°	10655	220°	11415
50°	10240	140°	10790	240°	11585
70°	10350	160°	10930	260°	11755
90°	10470	180°	11080	280°	11925

(GERLACH, *Fr.* 24, 111).

*Ausdehnung des wässerigen Glycerins* (GERLACH, *Fr.* 24, 112). Volumen bei  $0^\circ = 10000$ .

Temp.	10% Wasser	20% Wasser	30% Wasser	50% Wasser	70% Wasser	90% Wasser
10°	10010	10020	10025	10034	10042	10045
20°	10030	10045	10058	10076	10091	10095
40°	10095	10117	10143	10175	10195	10292
60°	10188	10214	10247	10285	10304	10311
80°	10307	10335	10365	10404	10421	10424

Spec. Gew. und spezifische Wärme des wässerigen Glycerins: EMO, *P. Beibl.* 6, 662. Ausdehnung des wässerigen Glycerins: EMO, *P. Beibl.* 6, 349; GERLACH, *J.* 1885, 2090.

*Nachweis von Glycerin* in Bier, Wein u. s. w. Man verdunstet diese Flüssigkeiten zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet denselben und giebt zum zurückgebliebenen Wasser etwas Natron. Mit dieser Flüssigkeit wird Borax betupft und dann in die Flamme gebracht, welche sich nun, bei Gegenwart von Glycerin, grün färbt. Ammoniaksalze müssen zunächst entfernt werden (SENIER, LOWE, *J.* 1878, 1074).

Man erhitzt zwei Tropfen Glycerin mit zwei Tropfen (flüssigen) Phenols und derselben Menge Vitriolöl auf etwa  $120^\circ$ , setzt, nach dem Abkühlen, etwas Wasser und einige Tropfen  $NH_3$  hinzu. Es resultirt eine karminrothe Färbung (REICHEL, *D.* 235, 232).

Beide Reaktionen auf Glycerin (mit Borax und mit Phenol) werden durch die Gegenwart schon geringer Mengen Zucker u. s. w. verhindert. Bei Anwesenheit von Zucker versetzt man das zu prüfende Glycerin mit pulverigem Kalkhydrat und Seesand und verdampft im Wasserbade bis zur teigigen Konsistenz. Aus dem gepulverten Rückstande wird durch 80—100 ccm einer Mischung gleicher Volume absoluten Alkohols und Aethers das Glycerin ausgezogen und mit diesen dann die Reaktionen mit Borax und Phenol angestellt (DONATH, MAYRHOFER, *Fr.* 20, 383).

Man verdunstet die Glycerinlösung mit  $KHSO_4$  auf dem Wasserbade zur Trockne, und erhitzt den Rückstand in einem Proberohre, aus Kaliglas. Die entweichenden Gase leitet man in Wasser und weist dann im Wasser die Gegenwart des Akroleins nach durch (mit  $SO_2$  entfärbte) Fuchsinlösung (*Fr.* 22, 259) (KOH, *Fr.* 30, 619).

*Quantitative Bestimmung des Glycerins.* Bei wässriger Glycerinlösung genügt die Bestimmung des specifischen Gewichtes oder jene des Brechungsvermögens (vermittelt des Abbe'schen Refraktometers); Tabellen hierzu s. S. 274.

Man behandelt die Substanz mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, wäscht das gebildete Nitroglycerin mit Wasser, trocknet es im Wasserbade und wägt. 100 Thle. Glycerin geben 190 Thle. Nitroglycerin (CHAMPION, PELLET, *J.* 1873, 954).

Man dampft das abgewogene Glycerin mit einer gewogenen Menge (20—30 Thle. auf 1 Thl. Glycerin) Bleioxyd ab, erhitzt den Rückstand bis zum konstanten Gewicht bei  $130^\circ$  und wägt. Die Differenz des nun erhaltenen Gewichtes und des ursprünglich verwandten Bleioxyds giebt die Menge des in der Bleiverbindung enthaltenen Glycerinrestes  $C_3H_5O_2$  (MORAWSKI, *Fr.* 21, 130). — In einen ziemlich engen, graduirten Cylinder bringt man 1 g des zu untersuchenden Glycerins, dann 50 ccm concentrirte Kalilauge (1:2) und endlich so viel einer schwachen Kupferlösung, bis ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag von  $Cu(OH)_2$  entstanden ist. Dann füllt man bis zu einem bestimmten Volumen auf, mischt und lässt absitzen. Von der klaren Flüssigkeit wird nun ein bestimmtes Volumen abgegossen und darin das Kupfer bestimmt, etwa durch Ansäuern mit  $HNO_3$ , Uebersättigen mit  $NH_3$  und Titiren mit KCN. Durch einen Gegenversuch, ohne Glycerin, ermittelt man, wie viel Kupferoxyd von der Kalilauge für sich gelöst wird. Den Wirkungswerth der Cyankaliumlösung ermittelt man durch einen Versuch mit reinem Glycerin (MUTER, *Fr.* 21, 130). — Man oxydirt das Glycerin durch  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$  zu  $CO_2$  und Wasser und bestimmt die gebildete Kohlensäure (LEGLER, *Fr.* 27, 516; CROSS, BEVAN, *Fr.* 27, 517; vgl. PLANCHON, *Fr.* 28, 356), oder das verbrauchte  $K_2Cr_2O_7$  (HEHNER, *Fr.* 27, 518; 28, 362).



Bestimmung des Glycerins als Tribenzoat: DIEZ, *Fr.* 27, 519 s. u. — Man kocht 1–1,5 g Glycerin 1–4 $\frac{1}{2}$  Stunden lang (am Kühler) mit 7–8 g Essigsäureanhydrid und 3 g wasserfreiem Natriumacetat, wodurch alles Glycerin in das Triacetat übergeht. Dann giebt man 50 cm Wasser hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und filtrirt. Das erkaltete Filtrat wird mit verd. Natronlauge (in Gegenwart von Phenolphthalein) genau neutralisirt und dann mit Normal-Natronlauge (von 10%)  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gekocht. Man bestimmt jetzt den Ueberschuss an Natron durch Normal-Salzsäure (BENEDIKT, CANTOR, *M.* 9, 522). Bemerkungen zu diesem Verfahren: HEHNER, *Fr.* 28, 359.

Bestimmung in Wein (und Bier): REICHARDT, *Fr.* 17, 109; NEUBAUER, BORGMANN, *Fr.* 17, 442; 22, 58 und 532; 23, 330, DIEZ, *H.* 11, 480 (s. u.).

Bestimmung im Bier. 50 cm Bier werden durch Erwärmen von CO<sub>2</sub> befreit, hierauf mit 3 g gelöschtem Kalk versetzt, zum Syrup verdampft und, nach Zugabe von 10 g grobgepulvertem Marmor, zur völligen Trockne verdunstet. Der Rückstand wird gewogen und dann ein aliquoter Theil desselben mit 20 cm Alkohol (von 88–90%) 4 bis 6 Stunden lang im Extraktionsapparate behandelt. Das alkoholische Extrakt versetzt man mit 25 cm wasserfreiem Aether, filtrirt nach einer Stunde ab, wäscht den Rückstand mit wasserfreiem Alkoholäther (2:3), verdampft den Auszug, trocknet den Rückstand bei 100–110° und wägt ihn. — Eine wässrige Glycerinlösung, mit bis zu 70% Glycerin, verliert, selbst beim Kochen, kein Glycerin (HEHNER, *Fr.* 27, 523). Dampf man aber weiter ein, so entweicht mit den Wasserdämpfen auch Glycerin (NESSLER, BARTH, *Fr.* 21, 44; 23, 329). Durch Verbrennen des gewogenen Glycerins erfährt man die darin enthalten gewesene Menge Asche (CLAUSNITZER, *Fr.* 20, 80). Statt das Glycerin zu wägen, löst man 0,1–0,2 g desselben in 10–20 cm Wasser und schüttelt die Lösung 10 Minuten lang mit 35 cm Natronlauge und 5 cm Benzoylchlorid. Das gebildete Glycerinbenzoat wird auf einem bei 100° getrockneten Filter gesammelt und gewogen; 0,385 g des Niederschlages entsprechen 0,1 g Glycerin (DIEZ, *H.* 11, 479). — Man verjagt, durch Abdampfen mit Wasser, den Alkohol, fällt die rückständige Flüssigkeit durch Bleizucker, entbleit die filtrirte Lösung durch Soda und destillirt, die vorher (auf 15–20 cm) eingeeingte Lösung, im Vakuum bei 200°. Das Destillat wird mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Chamäleonlösung titirt. 100 Thle. Glycerin verbrauchen 72 Thle. Sauerstoff (OLIVERI, SPICA, *G.* 20, 777).  $4\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 16\text{O} = 3\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 6\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Bestimmung in Fetten. Man erhitzt 100 Thle. Fett zum Schmelzen und fügt 65 g krystallisirtes Barythydrat hinzu. Man reibt die Masse gut durch und gießt, unter fortwährendem Umrühren, 80 cm Alkohol (von 95%) hinzu. Das Gemenge wird, durch das Entweichen des Alkohols, bald fest. Man übergießt es mit 1 l Wasser, kocht eine Stunde lang, gießt die Lösung ab und zerreibt den Barytniederschlag noch zweimal mit Wasser. Das Waschwasser wird mit der Hauptlösung vereinigt, diese mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert, auf die Hälfte eingedampft und die freie Schwefelsäure durch BaCO<sub>3</sub> entfernt. Man filtrirt, verdampft das Filtrat bis auf etwa 50 cm und bestimmt die Menge des Glycerins nach dem spec. Gew. des Filtrates (DAVID, *Fr.* 22, 271).

Anwendung. In der Medicin, Kosmetik, zur Darstellung von Nitroglycerin (Dynamit), Füllen der Gasuhren u. s. w. Die Buchdruckerwalzen bestehen aus einem Gemenge von Leim und Glycerin; aus diesem Gemisch besteht auch die Hektographenmasse.

Verbindungen des Glycerins mit Basen. Glycerin löst Kali, Bleioxyd und alkalische Erden. Die Lösung von Kalk, Strontian oder Baryt in Glycerin wird durch Kohlensäure völlig gefällt (PULS, *J. pr.* [2] 15, 101). Bei Gegenwart von Kali werden auch Eisenoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. von Glycerin gelöst (PULS).

Natriumglycerat Na<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>. B. Man löst Natrium in absolutem Alkohol und fügt Glycerin hinzu. Der Niederschlag besteht aus Na<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O und bildet äußerst zerfließliche, rhombische (BLAAS, *M.* 2, 785) Krystalle. Bei 100° (LETTIS) entweicht der Krystallalkohol, und es hinterbleibt die Natriumverbindung als ein Pulver, das begierig Wasser anzieht und mit Wasser in Natron und Glycerin zerfällt. Lösungswärme: FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 486. Verliert erst bei 175–180°, im Wasserstoffstrome, allen Alkohol (LÖBISCH, LOOS, *M.* 2, 784). Es zersetzt sich oberhalb 245°, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Akrolein (LETTIS, *B.* 5, 159; vgl. PULS), Propylenglykol (BELOHOUBEK, *B.* 12, 1872), viel Holzgeist, Weingeist, Normalpropylalkohol, Hexylen u. s. w. (FERNBACH, *Bl.* 34, 146). Fast dieselben Produkte, nämlich wesentlich Propylenglykol und daneben wenig Ameisensäure, Buttersäure und etwas Holzgeist, sowie viel regenerirtes Glycerin, erhält man beim Erhitzen von Natriumglycerat im Kohlenoxydstrome auf 185–190° (LÖBISCH, LOOS). Natriumglycerat verbindet sich mit CS<sub>2</sub> zu dem Salze Na<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s. Xanthogensäure). — Na<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub> + CH<sub>4</sub>O. Scheidet sich in Nadeln aus, beim Versetzen von Glycerin mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol (FORCRAND, *A. ch.* [6] 11, 490). Hinterläßt bei 120° Na<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>. FORCRAND (*A. ch.* [6] 11, 494) stellte außerdem dar und bestimmte

die Lösungswärme in Wasser von  $C_3H_7O_3.Na + C_2H_6O$ ; —  $C_3H_7O_3.Na + C_3H_8O$ ; —  $C_3H_5O_3.Na + C_4H_{10}O$ ; —  $C_3H_7O_3.Na + C_5H_{12}O$ .

$Na_2C_3H_5O_3$ . *D.* Man zerreibt das Mononatriumsalz  $Na.C_3H_7O_3 + C_2H_6O$  unter absolutem Alkohol, giebt (1 Mol.) Natriumalkoholat hinzu, kocht einige Stunden lang, dampft dann ab und erhitzt den Rückstand bei  $180^\circ$  im Wasserstoffstrome (LÖBISCH, Loos, *M.* 2, 843). — Krystallinische, äußerst hygroskopische Masse. Schmilzt unter Zersetzung bei  $220^\circ$ .

Beim Eintragen von 92 g wasserfreien Glycerins in eine konz., warme Lösung von 39,1 g Kalium in absol. Alkohol, scheiden sich große Krystalle  $K.C_3H_5O_3 + C_2H_6O$  aus, die bei  $120^\circ$   $K.C_3H_7O_3$  hinterlassen (FORCRAND). —  $K.C_3H_7O_3 + CH_3.OH$  (F.). 1 Liter Holzgeist löst bei  $15^\circ$  400 g. Lösungswärme (in Wasser) =  $-1,48$  Cal. bei  $10^\circ$ . —  $K.C_3H_7O_3 + C_2H_6O$ ; —  $K.C_3H_7O_3 + C_3H_8.OH$ ; —  $K.C_3H_5O_3 + C_4H_{10}O$ : FORCRAND.

$Ca.C_3H_5O_3$ . *D.* Man erwärmt ein Gemenge von 14 Thln.  $CaO$  und 23 Thln. wasserfreiem Glycerin auf  $100^\circ$  und kühlt ab, sobald eine heftige Reaktion eintritt (DESTREM, *A. ch.* [5] 27, 20). — Krystallpulver. Wird von Wasser in Glycerin und Kalk zerlegt. Liefert bei der trocknen Destillation: Acetaldehyd, Aceton, Diäthylketon, ein Keton  $C_6H_{12}O$  (Siedep.:  $123-125^\circ$ ), Mesityloxyd, Phoron, Holzgeist, Weingeist, Hexenylalkohol  $C_6H_{11}(OH)$  und viel Wasserstoff.

$Ba.C_3H_5O_3$ . *D.* Man erwärmt 67,1 Thle. wasserfreies Glycerin mit 100 Thln.  $BaO$  auf  $70^\circ$  und kühlt ab, sobald die heftige Reaktion eintritt (DESTREM). — Zerfließliches Pulver. Wird von kaltem Wasser erst nach einiger Zeit zerlegt, rasch aber durch heißes Wasser in Glycerin und Baryt. Zerfällt bei der trocknen Destillation sehr heftig in  $BaCO_3$ ,  $C_3H_8$ , wenig  $CH_4$  und viel Wasserstoff.

$Pb.C_3H_5O_3$ . *D.* Durch Vermischen einer heißen Lösung von 22 g Bleizucker in 250 cm Wasser mit 20 g Glycerin und 15 g  $KOH$  (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 22, 406). Man trägt 500 g (bei  $100^\circ$  getrocknetes) Bleioxydhydrat (dargestellt durch Eingießen von warmer Bleinitratlösung in stark überschüssiges, warmes  $NH_3$ ) in 1 kg siedendes Glycerin (von  $85\%$ ) ein, rührt um, kühlt die dünnflüssig gewordene Masse durch Eiswasser ab und gießt schließlich 2,5 l eiskalten Alkohol hinzu (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 21, 2635). — Feine Nadeln. — Wendet man Bleieisig anstatt Bleizucker an, so entstehen  $Pb_3(C_3H_5O_3)_2$  und  $4Pb.C_3H_5O_3.PbO$  (M.). —  $2Pb.C_3H_5O_3.Pb(NO_3)_2 + OH.Pb.NO_3$ . Wird durch Versetzen von Bleinitratlösung mit Glycerin und  $NH_3$  (oder  $PbO$ ) erhalten (MORAWSKI). — Krusten; verpufft beim Erhitzen.

**Diglycerinnatriummanganit**  $Na_2.(C_3H_5O_3)_2.Mn$ . *D.* Man kocht Glycerin (spec. Gew. = 1,26) mit (1,1 Thl.) Natronlauge (spec. Gew. = 1,38) und giebt (4 Thle.) frisch gefälltes Mangansuperoxyd hinzu. Statt  $MnO_2$  kann man auch, aber weniger vorteilhaft, Kaliumhypermanganat anwenden (SCHOTTLÄNDER, *A.* 155, 230).  $2C_3H_5O_3 + 2NaOH + MnO_2 = MnNa_2C_6H_{10}O_6 + 4H_2O$ . — Im feuchten Zustande lebhaft scharlachrothe, trocken blaß gelblichrothe Masse. Zersetzt sich lebhaft bei  $160-170^\circ$ . Löst sich in Wasser mit gelbrother Farbe; beim Kochen scheidet sich sofort Mangansuperoxydhydrat ab. Unlöslich in Alkohol, Aether, leicht löslich in einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und Glycerin mit intensiv blutrother Farbe. —  $Sr.(C_3H_5O_3)_2.Mn$ . *B.* Durch Kochen von Glycerin mit Strontianhydrat und Mangansuperoxydhydrat (SCHOTTLÄNDER). — Hellockergelbes Pulver aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

Colloide aus Eisenoxydhydrat, Glycerin und Kali: GRIMAU, *Bl.* 42, 207.

Verbindungen des Glycerins mit organischen Säuren (Ester) siehe den Ameisensäureester.

## 2. Alkohole $C_4H_{10}O_3$ .

1. **Butenylglycerin, 1, 2, 3-Trihydroxybutan**  $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2.OH$ . *B.* Beim Kochen des Bromadditionsproduktes des Crotylalkohols mit Wasser (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 832).  $C_4H_7Br.O + 2H_2O = C_4H_{10}O_3 + 2HBr$ . — Süß schmeckende, dicke Flüssigkeit. Siedep.:  $172-175^\circ$  bei 27 mm. Liefert mit Jod und Phosphor Crotyljodid  $C_4H_7J$  und mit  $HJ$  sekundäres Butyljodid. Beim Erhitzen mit Oxalsäure entsteht wahrscheinlich Crotylalkohol.

**Chlorbutylenglykol, 2, 3-Dihydroxy-4-Chlorbutan**,  $C_4H_9ClO_2 = CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2Cl$  (?). *B.* Man sättigt Butenylglycerin bei  $100^\circ$  mit Salzsäuregas, erhitzt das Gemisch, im Rohr, 36 Stunden lang auf  $100^\circ$ , sättigt dann wieder mit  $HCl$  bei  $100^\circ$  und erhitzt. Hierauf wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit mit  $BaCO_3$  neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und fraktionirt den Rückstand im Vakuum (ZIKES, *M.* 6, 348). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $134-136^\circ$  (kor.) bei 28 mm; spec. Gew. = 1,2324 bei  $17^\circ$ . Schneckt süßlich. Mischt sich mit Alkohol und Aether.



**Dichlorhydrin** (Dichlorbutylalkohol)  $C_4H_8Cl_2O = CH_2\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}.CH.CH.CH_2Cl$  (?). *B.* Beim Einleiten von HCl in das Epichlorhydrin  $C_4H_7ClO$  (s. u.) (ZIKES, *M.* 6, 354). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 105—107° bei 30 mm; spec. Gew. = 1,274 bei 16°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol und Aether.

**Epichlorhydrin** (Chlorbutylenhydroxyd)  $C_4H_7ClO$ . *B.* Man sättigt ein erhitztes Gemisch gleicher Volume Butenylglycerin und Eisessig mit Salzsäuregas, fraktioniert das Produkt im Vakuum und trägt allmählich 2,5 g NaOH in 8 g des bei 100—118° bei 26 mm siedenden Antheiles ein. Das Gemisch wird destillirt und der ölige Antheil des Destillates fraktionirt (ZIKES, *M.* 6, 352). — Flüssig. Siedep. 125,5° (kor.) bei 738 mm; spec. Gew. = 1,098 bei 15°.

**Erythritchlorhydrin**, 1, 2, 3-Trihydroxy-4-Chlorbutan  $C_4H_9ClO_3 = CH_2Cl.CH(OH).CH(OH).CH_2OH$ . Flache Nadeln. Schmelzp.: 65—66° (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 227). Löslich in Alkohol, unlöslich in absol. Aether.

2. **Alkohol**  $C_4H_7(OH)_3$ . *B.* Aus Isobutyljodid und Chlor entsteht ein Trichlorpropan  $C_4H_7Cl_3$ , das, beim Erhitzen mit Wasser auf 170°, den Alkohol  $C_4H_{10}O_3$  liefert (PRUNIER, *Bl.* 42, 261). — Siedep.: 240° bei 18 mm.

### 3. Alkohole $C_5H_{12}O_3$ .

1.  **$\beta$ -Pententylglycerin**, 1, 2, 3-Trihydroxypentan  $C_5H_9.CH(OH).CH(OH).CH_2OH$ . *B.* Bei der Oxydation von Vinyläthylcarbinol mit  $KMnO_4$  (WAGNER, *B.* 21, 3349). — Syrup. Siedep.: 192° bei 63,3 mm; spec. Gew. = 1,0851 bei 34°/0°. Mischbar mit Wasser und Alkohol, löslich in Aether. Schmeckt süß.

**Triacetat**  $C_{11}H_{18}O_6 = C_5H_9(O.C_2H_3O)_3$ . Syrup. Riecht etwas nach Zwiebeln. Siedep.: 264—265° bei 760 mm; 177° bei 52 mm; spec. Gew. = 1,122 bei 0°; 1,103 bei 18°/0° (WAGNER).

2.  **$\gamma$ -Pententylglycerin**, 2, 3, 4-Trihydroxypentan  $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_3$ . *B.* Bei der Oxydation von Methylallylcarbinol durch  $KMnO_4$  (WAGNER, *B.* 21, 3351). — Siedep.: 180° bei 27 mm; spec. Gew. = 1,135 bei 0°; 1,120 bei 22°/0°.

**Triacetat**  $C_{11}H_{18}O_6 = C_5H_9(O.C_2H_3O)_3$ . Siedep.: 269—270° bei 740,4 mm; spec. Gew. = 1,120 bei 0°; 1,101 bei 20°/0° (WAGNER).

3. **2, 3, 4-Trihydroxy-3-Methylbutan**  $CH_3.CH(OH).C(CH_3)(OH).CH_2.OH$ . *B.* Beim Kochen des Alkohols  $C_5H_{10}Br_2O$  (dargestellt aus Tiglylalkohol  $CH_3.CH:C(CH_3)_2$ ,  $CH_3.OH$  und Brom) mit Wasser (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 68). — Sehr dicke Flüssigkeit. Siedep.: 163,4—165,4° (kor.) bei 30 mm. Mischt sich mit Wasser.

4. **3, 4, k-Trihydroxy-3-Methylbutan**  $[CH_2(OH)]_2.C(OH).CH_2.CH_3$ . *B.* Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Aethylallylalkohol in einprocentiger Lösung mit einer einprocentigen Chamäleonlösung (KONDAKOW, *Z.* 23, 186). — Syrup. Siedep.: 186—189° bei 68 mm; spec. Gew. = 1,1515 bei 19°. Bei der Oxydation mit Chamäleon entstehen Acetaldehyd, Propionaldehyd, Glyoxal, Essigsäure, Propionsäure und Oxalsäure.

5. **Amylglycerin**. *B.* Beim Erhitzen von Bromamylenglykol  $C_5H_{11}BrO_2$ , in ätherischer Lösung, mit Kalkhydrat auf 100° (BAUER, *J.* 1861, 664).

Dicke Flüssigkeit, in Wasser löslich. Schmeckt süß und aromatisch.

### 4. Alkohole $C_6H_{14}O_3$ .

1. **Hexylglycerin**, 1, 2, 5-Trihydroxyhexan  $CH_3(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ . *B.* Das Triacetat entsteht aus dem Bromid  $CH_2Br.CHBr.CH_2.CH_2.CH(CH_3).OC_2H_3O$  des Methylcrotylcarbinolacetates und Silberacetat (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, *Z.* 13, 355). — Das freie Hexylglycerin, durch Kochen des Triacetates mit PbO und Wasser bereitet, ist eine sehr dicke Flüssigkeit, die bei 181° bei 10 mm siedet. Spec. Gew. = 1,1012 bei 0°. Mit Wasser und Alkohol mischbar, unlöslich in Aether. Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 120°, Hexylen (Siedep.: 69°).

2. **Isohexylglycerin**, 1, 2, 4-Trihydroxy-4-Methylpentan  $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ . *B.* Bei längerem Stehen von Dimethylallylcarbinolbromid  $(CH_3)_2.C(OH).C_3H_5.Br$  mit Barytwasser, in der Kälte (ORLOW, *A.* 233, 358). Aus Chlorhexylen-glykol  $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.CHCl.CH_2.OH$  und KOH (ORLOW; REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 40, 400). — *D.* Man versetzt (31 g) Dimethylallylcarbinol, unter starker Kühlung, mit unterchloriger Säure und fügt (25 g) Aetzkali hinzu. Man destillirt  $\frac{2}{3}$  des Volums ab, verdunstet den Rückstand im Wasserbade, neutralisirt genau mit verd.  $H_2SO_4$ , dampft ein und extrahirt dann mit Alkohol (von 95°/o). Die alkoholische Lösung befreit man durch Zusatz von Aether von den gelösten Salzen. — Dickflüssig. Siedep.: 164,5—165,5° bei 17—18 mm;



190–192° bei 48–50 mm. Spec. Gew. = 1,0936 bei 0°. Schmeckt süßlich. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht eine einbasische Säure  $C_6H_{12}O_4$ . Wird von Chamäleon zu Oxyvaleriansäure oxydirt.

3. **Hexenylglycerin, 3, 4, 5-Trihydroxy-4-Methylpentan**  $CH_3CH_2CH(OH)C(CH_3)(OH)CH_2OH$ . B. Beim Kochen des Bromadditionsproduktes des Methyläthylallylalkohols  $CH_3CH_2CHBr.CBr(CH_3)CH_2OH$  mit 30 Thln. Wasser (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 41). Man destillirt die gebildeten flüchtigen Nebenprodukte ab und dampft den Rückstand mit  $PbO$  im Wasserbade ein. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und das Zurückbleibende mit  $H_2S$  behandelt. Man entfernt noch vorhandenen Bromwasserstoff durch Silberacetat, fällt das überschüssige Silber durch  $H_2S$ ; dampft ein und destillirt den Rückstand im Vakuum. — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 170–176° bei 53 mm. Liefert mit  $HJ$  ein bei 154–160° siedendes Hexyljodid.

5. **Dichlorheptylglycerin**  $C_7H_{14}Cl_2O_3 = C_7H_{11}Cl_2(OH)_3$ . B. Aus Diallylcarbinol und wässriger unterchloriger Säure bei 0° (REFORMATSKY, J. pr. [2] 41, 56). — Dickflüssig.

6. **Oktylglycerine**  $C_8H_{18}O_3$ .

1. **1, 2, 4-Trihydroxy-4-Aethylhexan**  $(C_2H_5)_2C(OH)CH_2CH(OH)CH_2OH$ . B. Aus Chloroktylglykol (dargestellt aus Diäthylallylcarbinol und  $HClO$ ) und Kali (REFORMATSKY, J. pr. [2] 40, 408). — Flüssig. Siedep.: 204–207° bei 55–60 mm. Schmeckt bitter.

2. **1, 2, 4-Trihydroxy-4-Methylheptan**  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_3H_7 \end{matrix} > C(OH)CH_2CH(OH)CH_2OH$ . B. Aus Chloroktylglykol (dargestellt aus Methylallylpropylcarbinol und  $HClO$ ) und Kali (REFORMATSKY, J. pr. [2] 40, 412). — Dickes Oel. Siedep.: 210° bei 60 mm. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

## 2. Alkohole $C_nH_{2n}O_3$ .

1. **1, 2, 4-Trihydroxy-6-Heptadien**  $C_7H_{14}O_3 = OHCH_2CH(OH)CH_2CH(OH)CH_2CH=CH_2$ . B. Entsteht, neben einem Alkohol  $C_7H_{11}(OH)_3$ , bei der Oxydation von Diallylcarbinol mit einer neutralen Chamäleonlösung (von 1%) (DUBINIEWICZ, Z. 21, 467). — Flüssig. Siedep.: 203–204° bei 37 mm; spec. Gew. = 1,0923 bei 17,5°/0°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Schmeckt äußerst bitter.

2. **Dialdanalkohol**  $C_8H_{16}O_3 = CH_3\overset{\text{O}}{\text{C}}(CH_2)_2CH(OH)CH_2CH_2OH$ . B. Beim Behandeln von Dialdan  $C_8H_{14}O_3$  (s. d.) mit Natriumamalgam (WÜRTZ, J. 1881, 515). — Geht bei der Destillation als eine dicke Masse über, die nach einiger Zeit krystallinisch wird. Schmelzp.: 49–53°; Siedep.: 162–165° bei 10 mm. Wird von  $HNO_3$  heftig oxydirt. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

Diacetat  $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{14}O_3(C_2H_3O)_2$ . Siedep.: 158–160° bei 20 mm (WÜRTZ).

## D. Alkohole mit vier Atomen Sauerstoff.

### 1. Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$ .

Vieratomige Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_4$  entstehen bei der Einwirkung von  $KMnO_4$  auf Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  von der Form  $-C:C-C-$  (s. d.).

1. **Erythrit (Erythroglucin, Phycit)**  $C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH)CH(OH)CH(OH)CH_2OH$ . V. In einer Alge (*Protococcus vulgaris*) (LAMY, A. ch. [3] 35, 138; 51, 232). — B. Beim Kochen von Erythrin (das in mehreren Flechten vorkommt) oder von  $\beta$ -Erythrin mit Baryt oder Kalk (STENHOUSE, A. 68, 78). — D. Man extrahirt die Flechten (*Rocella tinctoria* und *Rocella fuciformis*) kalt mit verdünnter Kalkmilch, filtrirt und fällt mit Salzsäure Erythrin. Der gallertartige Niederschlag wird gut gewaschen und einige Stunden lang mit Kalkmilch gekocht. Man filtrirt, fällt den gelösten Kalk mit  $CO_2$  und dampft zum Syrup ein, den man hierauf mit Sand vermischt. Durch Aether wird dem Rückstande das Orcin entzogen. Den wässrigen Auszug des Sandes fällt man aus konzentrierter Lösung mit Alkohol, wäscht den gefällten Erythrit mit kaltem Alkohol, löst in Wasser und entfärbt mit Thierkohle (HOFMANN, B. 7, 512). — LUYNES (A. ch. [4] 2, 399) wendet die

Flechte *Roccella Montagnei* an und bewirkt die Zerlegung mit Kalk im geschlossenen Cylinder unter Druck bei 150°.

Krystallisiert leicht in quadratischen Prismen, wenn man die concentrirte heisse, wässrige Lösung mit  $\frac{1}{5}$  Vol. Alkohol versetzt. Schmilzt bei 112° (LAMY). Schmelzp.: 126°; Siedep.: 329–331°; 294–296° bei 200 mm (LIEBERMANN, *B.* 17, 873). Spec. Gew. = 1,59 (LAMY); = 1,451 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Verbrennungswärme für 1 g = 4,075 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 292), Molekular-Verbrennungswärme = 501,7 Cal. (LUGININ, *Ph. Ch.*, 3, 612; BERTHELOT, MATIONAN, *Bl.* [3] 4, 248). Optisch inaktiv. Molekularbrechungsvermögen = 44,46 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Schmeckt sehr süß. Löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, gar nicht in Aether. Concentrirte Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure, schwache zu Erythroglycinsäure  $C_4H_8O_5$ . PRZIBYTEK (*Ž.* 12, 208) erhielt, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Oxalsäure und Mesoweinsäure, während die Oxydation mit Chamäleonlösung oder Chromsäuregemisch nur  $CO_2$  und Ameisensäure lieferte. Beim Schmelzen mit Kali werden Oxalsäure und Essigsäure gebildet. Wird nicht durch Bleiessig gefällt. Reducirt nicht eine alkalische Kupferoxydlösung. Beim Kochen von Erythrit mit Schwefelsäure (von 50%) entsteht Erythran (s. u.). Beim Kochen mit CIS entsteht ein bei 111,5 schmelzendes Sulfid  $C_4H_8SO_4$ , das aus Wasser in Nadeln krystallisiert und bei 160° bei 100 mm siedet (H., *A. ch.* [6] 7, 230). Liefert, beim Erhitzen mit  $P_2S_5$ , Thiophen. Aetzkalk löst sich reichlich in wässrigem Erythrit. Die Lösung gerinnt beim Erhitzen; auf Zusatz von Alkohol fällt eine Kalkverbindung des Erythrins nieder (LUYNES). Verbindet sich direkt mit Säuren. Mit konc. HCl (oder HBr) entsteht das Dichlorhydrin  $C_4H_8Cl_2O_2$  (resp.  $C_4H_8Br_2O_2$ ).  $PCl_5$  erzeugt Butinchlorid  $C_4H_6Cl_2$ . Mit HJ entsteht sekundäres Butyljodid. Bei mehrstündigem Kochen von Erythrit mit  $\frac{2}{3}$  Thln. konc. Ameisensäure bildet sich zunächst Erythritdiformiat, das bei der Destillation zerfällt in Erythrolformiat  $CHO_2C_4H_7O_2$ ,  $CO_2$ , Wasser, Butin, Crotonaldehyd und Hydrofuran  $C_4H_6O$  (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 212). Die Verbindungen des Erythrins mit organischen Säuren entstehen beim Erhitzen desselben mit den Säuren auf 200 bis 250° (BERTHELOT, *Chimie organ. fondée sur la synthèse* 2, 224). Gährt nicht mit Hefe. Bei der durch Spaltpilze, in Gegenwart von  $CaCO_3$ , bewirkten Gährung entstehen Bernsteinsäure und Buttersäure, neben wenig Essigsäure und Capronsäure (Fitz, *B.* 11, 1890) oder Buttersäure und Essigsäure, neben wenig Ameisensäure und nur einer Spur Bernsteinsäure (Fitz, *B.* 12, 475). —  $Na.C_4H_9O_4 + 2H_2O$  (FORCRAND, *Bl.* [3] 4, 490; 6, 178); —  $Na_2.C_4H_9O_4 + 2H_2O$ ; —  $Na_2.C_4H_9O_4 + 2NaOH + 9\frac{1}{2}H_2O$  (F., *Bl.* [3] 6, 551). —  $C_4H_{10}O_4 + CH_3O.Na$ ; —  $C_4H_{10}O_4.C_2H_5O.Na$ ; —  $C_4H_{10}O_4.C_2H_5O.Na + 2C_2H_5.OH$  (F., *Bl.* [3] 4, 491). —  $C_4H_9O_4.K + H_2O$ .

Erythran  $C_4H_8O_3 = O \begin{matrix} \diagup CH_2.CH.OH \\ \diagdown CH_2.CH.OH \end{matrix}$  B. Bei 12stündigem Kochen von 50 g Erythrit mit 50 g  $H_2O$  und 50 g Vitriolöl (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 224). Entsteht auch bei der Destillation von Erythrit mit konc. Ameisensäure (H.). — Siedep.: 154–155° bei 18 mm. Verbindet sich mit Wasser. Verbindet sich mit HCl zu Erythritdichlorhydrin. Beim Erhitzen mit Ameisensäure entsteht Hydrofuran  $C_4H_6O$ .

Anhydrid  $C_4H_6O_2$ . B. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Erythritdiäthyläther aus Erythritdichlorhydrin und Natriumäthylat (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 225). Entsteht auch bei der Einwirkung von reinem Aetznatron auf das Chlorhydrin, in der Kälte (H.). — Orthorhombische Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 175°.

PRZIBYTEK (*Ž.* 19, 532) vermochte dieses Anhydrid nicht darzustellen.

Anhydrid  $\begin{matrix} O & O \\ | & | \\ CH_2 & CH \\ | & | \\ CH & CH \\ | & | \\ O & O \end{matrix}$  B. Beim Eintragen von festem Kali in eine ätherische Lösung von Erythritdichlorhydrin  $C_4H_8Cl_2O_2$  (PRZIBYTEK, *B.* 17, 1092). Die ätherische Lösung wird abdestillirt und der Rückstand fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.: 138°; spec. Gew. = 1,1323 bei 0°; = 1,1132 bei 18°. Spec. Wärme bei 64,93° = 0,4399; bei 96,85° = 0,4537; Verdampfungswärme = 8,69 (KONOWALOW, *Ž.* 19, 534). Mischt sich mit Wasser und verbindet sich damit, langsam in der Kälte, rasch bei 100° dabei in Erythrit übergehend. Wandelt sich, beim Erhitzen, langsam in eine polymere Form um. Verbindet sich lebhaft mit Salzsäuregas zu Erythritdichlorhydrin. Fällt Magnesiahydrat aus  $MgCl_2$ . Mit HCN entsteht das Nitril der Dioxypadipinsäure  $C_6H_{10}O_6$ , mit Anilin eine Base  $C_{16}H_{20}N_2O_3$ . Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Bildet mit Brom ein festes Additionsprodukt  $C_4H_6O_2.Br_2$ . Verbindet sich mit  $NaHSO_3$  zu dem Salze  $(OH)_2.C_4H_6(SO_3Na)_2$ .

Bromid  $C_4H_6O_2.Br_2$ . B. Man schließt 86 Thle. Erythritanhydrid  $C_4H_6O_2$  mit 160 Theilen Brom in ein Rohr ein, läßt dasselbe einige Stunden in kaltem Wasser stehen und erwärmt dann auf 40–50° (PRZIBYTEK, *B.* 20, 3234). — Citronengelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser, Alkohol und  $CHCl_3$ . Zersetzt sich leicht unter Abgabe von  $HBr$ .

**Polymeres Anhydrid**  $(C_4H_6O_2)_x$ . *B.* Bei 10tägigem Erhitzen, im Rohr auf 110 bis 120°, des Anhydrides  $C_4H_6O_2$  mit entwässertem Glaubersalz (PRZIBYTEK, *B.* 20, 3235). — Amorph. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Schwärzt sich beim Erhitzen. Bei mehrwöchentlichem Erhitzen mit Schwefelsäure (von 2%) entsteht etwas Erythrit. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei 110° langsam zu  $C_4H_8Cl_2O_2$  (s. S. 262).

**2. Pentaerythrit, 1, 3, k, k-Tetrahydroxydimethylpropan**  $C_5H_{12}O_4 = C(CH_3OH)_4$ . *B.* Bei 1—2 monatlichem Stehen von 194 g Formaldehyd mit 60 g Acetaldehyd, 9 l Wasser und 160 g Kalk, der vorher mit einem Theil des Wassers gelöscht ist (TOLLENS, WIGAND, *J.* 265, 319).  $4CH_2O + C_2H_5O + H_2O = C_5H_{12}O_4 + 11CO_2H$ . Man fällt die filtrirte Lösung genau mit Oxalsäure aus und verdunstet zum Syrup. — Tetragonale Krystalle. Schmilzt gegen 253°. 1 Thl. löst sich bei 15° in 18 Thln. Wasser. Inaktiv. Mit HJ entstehen die Verbindungen  $C_5H_{10}J_2O$ ,  $C_5H_8J_3O$  und  $C_5H_6J_4$ . Bei der Oxydation durch verd.  $HNO_3$  entstehen Glykolsäure und Oxalsäure; mit  $CrO_3$  entstehen Ameisensäure und  $CO_2$ .

### 3. Hexinalkohol $C_6H_{14}O_4$ .

1.  **$\alpha$ -Hexylerythrit, 1, 2, 5, 6-Tetrahydroxyhexan**  $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(OH).CH_2(OH)$  oder  $CH_3[CH(OH)]_4CH_3$ . *B.* Entsteht, neben  $\beta$ -Hexylerythrit, bei der Oxydation von Diallyl mit  $KMnO_4$  (WAGNER, *B.* 21, 3344). — *D.* Man tröpfelt allmählich eine Lösung von 77 g  $KMnO_4$  in 2 l Wasser zu 30 g, unter 1 l Wasser befindlichem, Diallyl. Man destillirt die flüchtigen Produkte ab, filtrirt den Rückstand, destillirt das Filtrat bis auf 200 ccm ab, sättigt es mit  $CO_2$ , konzentriert es erst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum bis zur Syrupdicke und zieht es dann mit Alkohol aus. Der alkoholische Auszug wird verdunstet und der Rückstand mit einem Gemisch gleicher Volume Alkohol und Aether behandelt. Den hierbei ausgeschiedenen Syrup löst man in wenig Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Die wässrige Lösung wird dann mit Kalilauge nahezu neutralisirt, eingedampft und mit Alkohol gefällt. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand in einen Exsiccator gebracht und das Erstarrte mit Aether gewaschen, dann in absol. Alkohol gelöst und mit Aether bis zur Trübung versetzt. Beim Stehen krystallisirt zunächst  $\alpha$ -Hexylerythrit aus, während  $\beta$ -Hexylerythrit in Lösung bleibt. — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 95,5°. Leicht löslich in Wasser, nicht leicht in absol. Alkohol, fast unlöslich in Aether.

2.  **$\beta$ -Hexylerythrit**  $C_6H_{14}O_4$ . *B.* Siehe  $\alpha$ -Hexylerythrit (WAGNER, *B.* 21, 3345). — Sehr hygroskopische Masse. In Alkohol und Aetheralkohol viel leichter löslich als  $\alpha$ -Hexylerythrit. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmeckt schwach süß.

**Dichlorhexinalkohol**  $C_6H_{12}Cl_2O_4$ . 1. **Divinylglykoldihypochlorit**. *B.* Aus Divinylglykol und  $HClO$  bei 0° (GRINER, *thèse*, S. 74). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 204—206°, unter Verlust von  $HCl$ .

2. **Dichlorhexinalkohol**  $C_6H_{12}Cl_2O_4$ . Siehe Mannit S. 287; siehe Dulcit S. 289.

**Dibromhexinalkohol**  $C_6H_{12}Br_2O_4$ . Siehe Mannit; siehe Dulcit.

**Chlorbromhexinalkohol**  $C_6H_{12}ClBrO_4$ . Siehe S. 289.

**4. Alkohole**  $C_8H_{18}O_4$ . 1. **Oktylerythrit, 1, 2, 5, 6-Tetrahydroxy-2, 5-Dimethylhexan**  $OH.CH_2.C(OH)(CH_3).CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3).CH_2.OH$ . *B.* Bei anhaltendem Erhitzen des Oxydes  $C_8H_{14}O_2$  (1 Vol.) mit (3—4 Vol.) Wasser auf 170—180° (PRZIBYTEK, *B.* 20, 3244). Bei 8tägigem Kochen des Alkohols  $C_8H_{16}Cl_2O_2$  mit viel Wasser und etwas  $K_2CO_3$  (PRZIBYTEK). — Dickflüssig. Schmeckt bitter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

2. **Alkohol**  $C_8H_{18}O_4$ . *B.* Das Derivat  $C_8H_{15}ClO_2$  des Diisocrotyls  $C_8H_{14}$  liefert mit festem Kali ein Oxyd  $C_8H_{14}O_2$ , das sich mit Wasser zu dem Alkohol  $C_8H_{18}O_4$  verbindet (PRZIBYTEK, *Z.* 20, 511). Man verdunstet die wässrige Lösung bei 30—40°. Entsteht auch beim Erhitzen des Derivates  $C_8H_{15}ClO_2$  mit Wasser,  $PbO$  und etwas Alkohol auf 100° (PRZ.). — Lange Prismen. Verwittert an der Luft; verliert über Vitriolöl  $1H_2O$  und schmilzt dann bei 152—154°.

## 2. Alkohole $C_nH_{2n}O_4$ bis $C_nH_{2n-8}O_4$ .

### I. Hexonalkohol $C_6H_{12}O_4$ .

**Chlorhexonalkohol**  $C_6H_{11}ClO_4$ . Siehe Quercitchlorhydrin S. 283; s. Mannit; s. Dulcit.

**Bromhexonalkohol**  $C_6H_{11}BrO_4$ . Siehe Mannit; s. Dulcit.



**2. 3, 4-Dihydroxy-2, 5-Diketo-3, 4-Dimethylhexan**  $C_8H_{14}O_4 = CH_3.CO.C(OH).CH_3.C(OH).CH_3.CO.CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von Diacetyl  $CH_3.CO.CO.CH_3$  mit Zinkstaub und verd.  $H_2SO_4$  (PECHMANN, *B.* 21, 1421). — Lange Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $96^\circ$ . Nicht unzersetzt flüchtig. Oxydirt sich sehr leicht (durch  $FeCl_3$ ,  $HgCl_2$ ) zu Diacetyl, schon beim Kochen mit Wasser an der Luft. Reducirt FEHLING'sche Lösung, in der Kälte.

**3. Limonetrir**  $C_{14}H_{20}O_4 = C_{10}H_{16}(OH)_4$ . *B.* Man tröpfelt (5 l) Chamäleonlösung (von 1%) zu einem Gemisch von (65 g) Limonen und (1 l) Wasser (G. WAGNER, *B.* 23, 2315). Man versetzt das Filtrat vom  $MnO_2$  mit (40 g) Magnesiumsulfat und destillirt im Dampfstrom. Den Destillationsrückstand dampft man ein und extrahirt ihn dann mit Aether. — Feine, glänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $191,5-192^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aether. Schmeckt schwach süß.

## E. Alkohole mit fünf Atomen Sauerstoff.

**1. Alkohole**  $C_6H_{12}O_5 = OH.CH_2(CH.OH)_3.CH_2.OH$ .

**1. Arabit.** *B.* Beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Arabinose  $C_5H_{10}O_5$  mit Natriumamalgam (KILIANI, *B.* 20, 1234). Die Lösung muss durch verd.  $H_2SO_4$  stets neutral gehalten werden. — Warzen. Schmelzp.:  $102^\circ$ . Inaktiv. Schneckt süß. Sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem Alkohol von 90%, sehr wenig in kaltem Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

**2. Xylit.** *B.* Bei der Reduktion von Xylose (BERTRAND, *Bl.* [37] 5, 740). — Liefert mit HJ sek. Amyljodid  $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH_3$ .

**2. Rhamnit**  $C_6H_{14}O_5 = CH_3(CH.OH)_4.CH_2.OH$ . *B.* Bei allmählichem Versetzen einer gekühlten 10procentigen Lösung von Rhamnose mit Natriumamalgam (mit 2½% Na) (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3103). Man hält die Reaktion während der ersten Hälfte der Operation schwach sauer und später ganz schwach alkalisch. — Triklone Prismen (aus Aceton). Schmelzp.:  $121^\circ$ . Destillirt z. Th. unzersetzt.  $[\alpha]_D = +10,7^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in  $CHCl_3$  und Aceton, fast unlöslich in Aether.

**3. Quercit**  $C_6H_{12}O_5 = CH_2 \begin{matrix} \diagup CH(OH).CH(OH) \\ \diagdown CH(OH).CH(OH) \end{matrix} CH.OH$ . (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 1; HOMANN, *A.* 190, 282). *V.* In den Eicheln (BRACONNOT, *A. ch.* [3] 27, 392; DESSAIGNES, *A.* 81, 103). — *D.* Die zerkleinerten Eicheln werden mit kaltem Wasser erschöpft und der wässrige Auszug im Vakuum, bei höchstens  $40^\circ$ , verdunstet. Man fügt dann Bierhefe hinzu, zur Zerstörung des beigemengten Zuckers (DESSAIGNES, *J.* 1854, 628) und fällt Gerbstoffe u. s. w. durch Bleiessig aus. Das Filtrat behandelt man mit  $H_2S$  und verdunstet zur Krystallisation. Der ausgeschiedene Quercit wird aus schwachem Alkohol umkrystallisirt. Sind demselben Mineralsalze beigemengt, so muss er aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden (P.).

Monokline Prismen (SENARMONT, *J.* 1857, 505). Spec. Gew. = 1,5845 bei  $13^\circ$  (P.) Schmelzp.:  $225^\circ$  (P.);  $234^\circ$  (BÖTTINGER, *B.* 14, 1598). Verbrennungswärme für 1 g = 4,330 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *Bl.* 48, 703); für 1 Mol. = 710,1 Cal. (B., R., *A. ch.* [6] 13, 341).  $[\alpha]_D = +24,16^\circ$ . 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $12^\circ$  9% und bei  $20^\circ$  11% Quercit. Unlöslich in Aether, fast unlöslich in kaltem Alkohol, etwas löslich in heißem Alkohol.

Spec. Gew. der wässrigen Quercitlösung bei  $20^\circ$  (P.).

Thle. Quercit in 100 Thln. Lösung.	Spec. Gew.	Thle. Quercit in 100 Thln. Lösung.	Spec. Gew.
2,0	1,0136	9,13	1,0436
4,8	1,0237	11,26	1,0488
6,41	1,0311	11,40	1,0543
8,09	1,0394	12,40	1,0558

Quercit verliert bei 100° langsam Wasser und geht in einen Körper  $C_{24}H_{46}O_{19}$  über. Erhitzt man Quercit bei 20 mm auf etwa 240°, so zerfällt er in Wasser und ein nadel-förmiges Sublimat  $C_{12}H_{22}O_9$ . Dasselbe schmilzt bei 228—230°, löst sich viel weniger in Wasser als Quercit, ist in Alkohol wenig löslich und unlöslich in Aether. Der bei höchstens 250° erhaltene Retortenrückstand entspricht der Formel  $C_{24}H_{46}O_{19}$  und enthält eine kleine Menge Quercitan. Erhitzt man Quercit weiter (im Vakuum) auf 280—290°, so sublimieren Chinhydron  $C_{12}H_{10}O_4$ , Chinon und Hydrochinon, und zugleich entstehen: ein in Tafeln krystallisierender Körper (Schmelzp.: 101—102°), ein bei 215° schmelzender körniger Körper und vielleicht Pyrogallol (P.). — Salpetersäure (spec. Gew. = 1,39) liefert geringe Mengen Schleimsäure und Trioxylglutarsäure  $C_6H_5O_7$  (KILIANI, SCHEIBLER, B. 22, 518). Beim Erhitzen mit Kali auf 225—240° bilden sich, unter Wasserstoffentwickelung, Chinon, Hydrochinon,  $CO_2$ , Ameisensäure, Oxalsäure und vielleicht Malonsäure und Essigsäure (P.). Beim Behandeln von Quercit mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Chinon. Bei längerem Kochen von Quercit mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) werden Benzol, Phenol, Hexan, Chinon und Hydrochinon gebildet (P.). Mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) scheint bei 100° Quercitbromhydrin zu entstehen. Erhitzt man das Gemenge auf 160—165°, so erhält man Phenonchinon, gebromte Chinone  $C_6H_2Br_2O_2$  und  $C_6HBr_3O_2$ , Phenol u. a. Verbindet sich mit (bis zu) 5 Mol. einer einbasischen Säure. — Bierhefe ist auf Quercit ohne Wirkung. In Gegenwart eines Schizomyceten und Calciumcarbonat erfolgt aber Gärung und Bildung von Buttersäure, jedoch nicht von Alkohol (FRIZ, B. 11, 45).

$2C_6H_{10}O_6 \cdot CaSO_4 + 2H_2O$ . Krystallwarzen, wenig löslich in schwachem Alkohol. Hält bei 100°  $H_2O$  zurück (P.). —  $2C_6H_{12}O_6 \cdot BaO + 2H_2O$ . Amorph. löslich in Alkohol und Wasser (D.).

**Quercitan**  $C_6H_{10}O_4$ . B. Beim Verseifen von salzsaurem Quercitan  $C_6H_9O_3Cl$  mit Baryt (PRUNIER). — Nicht krystallisierbar. Löslich in Wasser und in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

**Monochlorhydrin**  $C_6H_{11}ClO_4$ . B. Entsteht in sehr kleiner Menge bei mehrtägigem Erhitzen von Quercit mit konzentrierter Salzsäure auf 100°. Man verdunstet die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum und erhält zunächst eine Krystallisation von Quercit. Die Mutterlauge schüttelt man mit Aether und erhält, beim Verdampfen desselben, körnig-krystallinisches Monochlorhydrin (PRUNIER). — Schmelzp.: 198—202°. Löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol.

**Salzsaures Quercitan**  $C_6H_9ClO_3$ . B. Entsteht neben Quercitmonochlorhydrin (PRUNIER). Die wässrige Lösung, aus welcher durch Aether das Monochlorhydrin ausgezogen wurde, reinigt man durch Schütteln mit Chloroform und verdampft sie dann zur Trockne. Den Rückstand löst man in absolutem Alkohol. — Zähne Masse, unlöslich in Aether, löslich in absolutem Alkohol. Schmeckt sehr süß. Zerfließlich. Geht, beim Behandeln mit Baryt in Quercitan über.

**Trichlorhydrin**  $C_6H_7Cl_3O_3$ . B. Bei zwölfstündigem Erhitzen von Quercit mit konzentrierter Salzsäure auf 120—140° (PRUNIER). Vom Produkte destilliert man  $\frac{1}{5}$  ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 155°.

**Pentachlorhydrin**  $C_6H_7Cl_5$ . B. Beim Erhitzen des Trichlorhydrins mit Salzsäure (PRUNIER). — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.: 102°. Löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

**4, 1, 4, 6, 7-Pentahydroxyheptan**  $C_7H_{16}O_6 = CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$ . B. Entsteht, neben einem Alkohol  $C_7H_{11}(OH)_3$ , bei der Oxydation von Diallylcarbinol mit einer neutralen Chamäleonlösung von (1%) (DUBNIEWICZ, J. 21, 467). Man treibt unangegriffenes Diallylcarbinol mit Wasserdampf über, dampft den Rückstand bei 40—50° ein und behandelt ihn dann mit Alkohol (von 96%). Das Triacetat dieses Alkohols  $C_7H_{11}O(C_2H_3O_2)_3$  erhält man beim Behandeln des Tetrabromids von Diallylcarbinolacetat ( $C_7H_5Br_2O_2.CH(C_2H_3O_2)$ ) mit Silberacetat und Essigsäure (SAYTZEW, A. 185, 138; DIJEV, J. pr. [2] 35, 17). — Flüssig. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt rein süß.

## F. Alkohole mit sechs Atomen Sauerstoff.

### Sechsatomige Alkohole $C_6H_{14}O_6$ .

Die Alkohole  $C_6H_{14}O_6$  nähern sich den Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$  und  $C_{11}H_{22}O_{11}$ . Ihr allgemeines Verhalten entspricht dem des Pinitz und Quercits. Es sind feste, krystallisir-

bare, nicht flüchtige Körper, mehr oder weniger leicht in Wasser löslich. Sie sind sehr beständig und vertragen eine Hitze von  $200^{\circ}$ , ohne sich zu zersetzen. Sie gähren nicht mit Hefe, reduciren nicht alkalische Kupferoxydlösung, bräunen sich nicht beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien und werden von verdünnten Mineralsäuren nicht verändert.

**I. Mannit**  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot(\text{CH}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . 1. d-Mannit. V. Ziemlich verbreitet im Pflanzenreiche; von PROUST 1806 (*A. ch.* [1] 57, 143) entdeckt. Am meisten in der Manna, dem eingedickten Saft der Manna-Esche (*Fraxinus ornus* L.), der durch Einschnitte in den Baum erhalten wird. [Die Manna, welche den Juden, nach ihrer Auswanderung aus Aegypten, als Brot diente, fliest (nach EHRENBURG 1823) aus den Zweigen von *Tamarix gallica* var. *mannifera* EHRENB. (2. B. MOSES, 16, V. 14, 21, 31; 4. B. MOSES, 11, V. 7). Sie enthält, nach MITSCHERLICH, einen schleimigen Zucker, aber keinen Mannit. Die den Juden vom Himmel gefallene Manna rührt von der Mannaflechte (*Sphaerothallia esculenta* Nees ab Esenb.) her. Bei massiger Anhäufung derselben entsteht ein Mannaregen. Die Flechte ist essbar.]

Mannit findet sich im Sellerie (*Apium graveolens* L.) (PAYEN, *A.* 12, 60); in *Canella alba* (MEYER, REICHE, *A.* 47, 234); in *Laminaria saccharina* u. a. Seegräsern (STENHOUSE, *A.* 51, 349); in Pilzen (KNOP, SCHNEIDERMAN, *A.* 49, 293; DÖPPING, SCHLOSSBERGER, *A.* 52, 117; MÜNTZ, *A. ch.* [5] 8, 56); in den Wurzeln von *Aconitum Napellus* (SMITH, *J.* 1850, 535); in den Blättern (ROUSSIN, *J.* 1851, 550) und Zweigspitzen (LUDWIG, *J.* 1857, 503) von *Syringa vulgaris*; in den Oliven (LUCA, *J.* 1861, 740; 1862, 505). *Agaricus integer* enthält 19–20% der Trockensubstanz an Mannit (THÖRNER, *B.* 12, 1635). — Im Hundeharn bei Fütterung mit Roggenbrot; (das Brot enthält bereits Mannit) (JAPPÉ, *H.* 7, 297). — B. Bei der Milchsäuregährung des Zuckers (LIEBIG, *J.* 1874/78, 466), namentlich wenn man die Flüssigkeit sauer werden lässt (PASTEUR, *J.* 1857, 511). Bei der schleimigen Gährung des Zuckers, wobei 100 Thle. Zucker 51,1 Thl. Mannit und 45,5 Thle. Gummi liefern (PASTEUR, *J.* 1861, 728). Bei der Reduktion von invertirtem Rohrzucker (LINNEMANN, *A.* 123, 136), Glykose (BOUCHARDAT, *Bl.* 16, 38), Lävulose (KRUSEMANN, *B.* 9, 1465) und d-Mannose (FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 21, 1808) durch Natriumamalgam. — D. Man kocht den getrockneten Schwamm *Agaricus integer* wiederholt mit Alkohol aus (THÖRNER). — Man löst 1 Thl. Manna in  $\frac{1}{2}$  Thl. Wasser, klärt mit Eiweiß und filtrirt siedend heiß. Der ausgeschiedene Mannit wird abgepresst, mit kaltem Wasser angerührt, wieder abgepresst, in 6–7 Thln. heissem Wasser gelöst und die Lösung mit Thierkohle behandelt (RUPINI, *A.* 65, 203). — Zur Abscheidung (Nachweis) von Mannit eignet sich dessen unlösliche Verbindung mit Benzaldehyd (MEUNIER, *B.* 22 [2] 8).

Nadeln oder rhombische Prismen (SCHABUS, *J.* 1854, 627). Dimorph (ZEPHAROVICH, *Bl.* 49, 263). Schmelzp.:  $166^{\circ}$  (FAVRE, *A. ch.* [3] 11, 76; LANDOLT, *Ph. Ch.* 4, 366). Verbrennungswärme für 1 g = 3,939 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 292), 4,0012 Cal. (BERTHELOT, VIELLE, *A. ch.* [6] 10, 456). Spec. Gew. = 1,521 bei  $13^{\circ}$  (PRUNIER, *Bl.* 28, 556); = 1,486 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Optisch-inaktiv oder sehr schwach linksdrehend:  $[\alpha]_D = -0,25^{\circ}$ . Bei Gegenwart von Borax wird Mannit stark rechtsdrehend (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 440). In einer Lösung, die in 100 Thln. 10 Thle. Mannit und 12,8 Thle. wasserfreien Borax enthält, ist  $[\alpha]_D = +22\frac{1}{2}^{\circ}$ . Bei einem Gehalt von 8% Mannit und 8% NaOH ist  $[\alpha]_D = -3,4^{\circ}$  (MÜNTZ, AUBIN, *A. ch.* [5] 10, 566; vgl. KLEIN, *Bl.* 29, 357). Aus der elektrischen Leitungsfähigkeit schließt MAGNANINI (*Ph. Ch.* 6, 67), dass in wässrigen Lösungen, die Mannit und Borsäure enthalten, eine Verbindung von 3 Mol. Borsäure und 1 Mol. Mannit existirt.

100 Thle. Wasser lösen bei  $18^{\circ}$  15,6 Thle. und bei  $23^{\circ}$  18,5 Thle. Mannit (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 301); bei  $14^{\circ}$  13,0 Thle. (KRUSEMANN, *B.* 9, 1467); bei  $16,5^{\circ}$  16,07 Thle. (WANKLYN, ERLKENMEYER, *J.* 1862, 480). 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei  $14^{\circ}$  0,07 Thle.; 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,8985) bei  $15^{\circ}$  1,2 Thle. (BERTHELOT); 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,905) bei  $14^{\circ}$  1,58 Thle. (KRUSEMANN). Unlöslich in Aether.

Sublimirt bei längerem Schmelzen zum Theil unzersetzt. Bei  $200^{\circ}$  verliert Mannit nur langsam Wasser und geht dabei zum kleineren Theile in Mannitan über; in zugeschnittenen Röhren kann Mannit ohne erhebliche Zersetzung sogar auf  $250^{\circ}$  erhitzt werden. Geht bei  $280^{\circ}$  in Mannitan  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  über. Liefert, bei der Destillation mit Natron, eine kleine Menge Isomannid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Eine grössere Menge dieses Körpers bildet sich bei der Destillation von Mannit im Vakuum. — Von concentrirter Salpetersäure wird Mannit in d-Mannozuckersäure, Oxalsäure (BACKHAUS, *J.* 1860, 522) und Traubensäure (CARLET, *J.* 1861, 367) übergeführt. Daneben entstehen Lävulose und Mannose  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Unter den Oxydationsprodukten des Mannits durch Salpetersäure finden sich auch Zuckersäure, ein Zucker  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  und wahrscheinlich Glykolsäure (DAFERT, *B.* 17, 228). Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitromannit. Platinmohr oxydirt den in Wasser gelösten Mannit zu Mannitsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$  und Lävulose. Giebt, beim Behandeln mit Braunstein und



Schwefelsäure, Ameisensäure und Akrolein (BACKHAUS). Bei der Oxydation durch  $KMnO_4$ , in alkalischer Lösung, entstehen  $CO_2$ , Oxalsäure, wenig Ameisensäure, Weinsäure (HECHT, Iwig, B. 14, 1760), Erythritsäure  $C_4H_8O_5$  (H., I., B. 19, 469) und Dioxysocitronensäure  $C_5H_8O_9$  (PABST, J. 1880, 611). Mit verd. Chamäleonlösung erhält man Lävulose (DAFERT, B. 19, 912). Bei der Elektrolyse von, mit verdünnter  $H_2SO_4$  angesäuertem, Mannit entstehen Ameisensäure, Oxalsäure, eine syrupförmige, unbeständige, zweibasische Säure  $C_6H_8O_8$  (Erythritsäure  $C_4H_8O_5$ ?), Trioxymethylen  $C_3H_6O_3$  und polymeres Trioxymethylen (identisch mit Mannitose?) (RENARD, A. ch. [5] 17, 316). Liefert bei der trocknen Destillation mit  $NH_4Cl$  Mannitin  $C_6H_8N_2$ . Beim Schmelzen mit Aetzkali werden dieselben Produkte erhalten (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton u. s. w.) wie aus Rohrzucker (GOTTLIEB, A. 52, 122). Bei der Einwirkung von  $PCl_5$  entsteht das nur mit Wasserdämpfen flüchtige Mannitotetrachlorhexin  $C_6H_6Cl_4$ . Es ist flüssig und wird von  $HJ$ , schon beim Kochen, reducirt.  $C_6H_{14}O_6 + 6PCl_5 = C_6H_6Cl_4 + 8HCl + 6POCl_3$  (BELL, B. 12, 1273). Mit  $PJ_5$  wird  $CH_3J_2$  gebildet (BUTLEROW, A. 111, 247). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure erhält man sekundäres Hexyljodid. Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Reducirt, selbst bei Siedehitze, nicht die Lösungen von  $HgCl_2$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ,  $AgNO_3$ ,  $AuCl_3$ ; reducirt aber Silberoxyd oder Silberacetat (HIRZEL, A. 131, 54). Beim Erhitzen von Mannit mit Oxalsäure entsteht ein Ameisensäureester des Mannits oder des Mannitans, der aber leicht in Ameisensäure und Mannit zerfällt. Durch Destillation des Gemenges kann leicht Ameisensäure dargestellt werden (LORIN, Bl. 24, 437). Erhitzt man Mannit mit Ameisensäure, so entstehen zunächst Mannitanformiate und dann Isomannid  $C_6H_{10}O_6$ , ein dickes Oel  $C_6H_8O(OH)_2$  (HENNINGER, B. 7, 264 — Siedep.:  $157^\circ$  bei 17 mm) und eine Flüssigkeit  $C_6H_8O$  (Siedep.:  $107-109^\circ$ , spec. Gew. = 0,9396 bei  $0^\circ$ , unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol) (FAUCONNIER, J. 1885, 1210). — Mannit verbindet sich mit Basen (namentlich Erden) und mit Säuren. Mannit (und Dulcit) werden durch ammoniakalisches Kupfersulfat gefällt (Trennung von Gummi u. s. w.) (GUIGNET, B. 22 [2] 687). Die Säureester des Mannits sind sehr unbeständig. Erhitzt man Mannit mit (organischen) Säuren auf  $200^\circ$  und darüber, so erhält man nur Ester des Mannitans; diese liefern, beim Verseifen, zunächst nur Mannitan. Mannit verhindert die Fällung von Eisenoxyd u. s. w. durch Alkalien (H. ROSE).

Mannit wird von Hefe nicht in Gährung versetzt. Mit faulem Käse und Calciumcarbonat in Berührung, werden aber  $CO_2$ , Wasserstoff, Milchsäure und viel Alkohol gebildet (BERTHELOT, J. 1856, 664). Bei der Gährung durch faulende Testikel oder Pankreas entsteht eine Zuckerart ( $C_6H_{12}O_6$ ?), welche der Alkoholgährung (durch Hefe) fähig ist (BERTHELOT). Bei der Gährung durch Schizomyceten, in Gegenwart von  $CaCO_3$  und wenig Ammoniumsulfat, Phosphaten etc. treten Alkohol, Normalbutylalkohol (FRTZ, B. 10, 281) und Buttersäure, neben Milchsäure, wenig Essigsäure, Capronsäure und Bernsteinsäure auf (FRTZ, B. 11, 43). In einer Gährung, welche durch einen keulenförmigen Bacillus hervorgerufen wurde, erhielt FRTZ (B. 11, 1895) Alkohol, Ameisensäure und eine Spur Bernsteinsäure. Bei der durch den Bacillus butylicus bewirkten Gährung, in Gegenwart von Nährsalzen und  $CaCO_3$ , liefern 100 Thle. Mannit: 10,2 Thle. Butylalkohol, 35,4 Thle. Buttersäure, 0,4 Thle. Milchsäure und 0,01 Thl. Bernsteinsäure (FRTZ, B. 15, 876). Bei der Gährung durch einen besonderen Spaltpilz aus Kuhltho wurden Alkohol, Essigsäure, Ameisensäure und etwas Bernsteinsäure gebildet (FRTZ, B. 16, 845). Durch Bacterium aceti wird Mannit in Lävulose umgewandelt. Bei der Gährung durch den Bacillus ethaceticus und den Pneumococcus (FRIEDLÄNDER) entstehen wesentlich Aethylalkohol, Essigsäure,  $CO_2$ , Wasserstoff und wenig Ameisensäure (SUDBOROUGH, MILLAR, Soc. 59, 270). Ähnlich verläuft die Gährung durch ein besonderes Ferment (FRANKLAND, FREW, Soc. 61, 273).  $3C_6H_{14}O_6 = 2CO_2 + 4H + 4C_2H_5(OH) + 2H.CO_2H + CH_3.CO_2H + C_4H_6O_4$  (Bernsteinsäure).

**Mannitan**  $C_6H_8O_5$ . B. Beim Erhitzen von Mannit auf  $200^\circ$  oder bei anhaltendem Kochen mit rauchender Salzsäure in einem langhalsigen Kolben [BERTHELOT, A. ch. [3] 47, 306]. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mannit (s. u. amorphes Mannit). Beim Kochen von mannitsulfonsaurem Baryum mit Wasser (ALECHIN, Z. 16, 383). Das in allen diesen Reaktionen gebildete Mannitan ist ein Gemenge von Isomannid u. a. Körpern (Mannitäther?) (ALECHIN).

**Amorphes Mannitan.** Entsteht in den soeben angeführten Fällen. — Halbfeste Masse; fließt bei  $100^\circ$  wie Oel. Löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Schwach rechts drehend (BOUCHARDAT, A. ch. [5] 6, 102). Zerfließt an der Luft. Geht bei längerem Kochen, schneller bei Gegenwart von Alkali oder Bleioxyd, in Mannit über, doch ist die Umwandlung eine unvollständige.

VIGNON (A. ch. [5] 2, 459) erhitzte 1 Thl. Mannit zwei Stunden lang mit  $\frac{1}{2}$  Thl. concentrirter Schwefelsäure auf  $120-125^\circ$ , sättigte das fortwährend heifs gehaltene Ge-

misch mit  $\text{BaCO}_3$  und zog das Produkt mit Alkohol aus. Er erhielt auf diese Weise ein zerfließliches, zähes Mannitan von starkem Drehungsvermögen nach rechts. Es löste sich sehr leicht in Wasser und absolutem Alkohol, aber nicht in Aether. Es reducirte nicht FEHLING'sche Lösung, wurde durch Hefe nicht in Gährung versetzt und ging, selbst bei mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Baryt, nicht in Mannit über. Von Salpeterschwefelsäure wurde es in explosives, stark rechts drehendes Nitromannitan übergeführt.

Beim Erhitzen von Mannit mit wenig Wasser auf  $287^\circ$  entsteht nur amorphes Mannitan, neben Mannitäther (VIGNON).

**Krystallisirtes Mannitan.** Bleibt das mit Salzsäure bereitete Mannitan einige Monate in einer trocknen Atmosphäre stehen, so erfüllt es sich mit Krystallen, die man von der syrupartigen Mutterlauge durch Waschen mit 3–4 Vol. absolutem Alkohol befreit (BOUCHARDAT). — Monokline Tafeln. Stark linksdrehend. Wenig löslich in kaltem Alkohol; Wasser von  $15^\circ$  löst  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes. Geht, beim Kochen mit Wasser, rasch in Mannit über.

Augenscheinlich erhält man dasselbe krystallisirte Mannitan in kleiner Menge durch zweistündiges Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit  $\frac{1}{4}$  Thl. Wasser auf  $280^\circ$ , neben Mannitäther  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$  (VIGNON). Man löst den Röhreninhalt in Wasser, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf  $120^\circ$ . Derselbe wird hierauf mit absolutem Alkohol behandelt, wodurch Mannit abgeschieden wird. Der Alkohol hinterlässt einen syrupförmigen Rückstand, in welchem sich beim Stehen Krystalle von Mannitan bilden, deren Abscheidung man durch Zusatz von absolutem Alkohol befördert. — Die Krystalle lösen sich sehr leicht in Wasser und gar nicht in absolutem Alkohol. Sie sind stark linksdrehend.

Mannitan verbindet sich, beim Erhitzen, mit Säuren und liefert zusammengesetzte Aether. Dieselben Ester, und nicht Derivate des Mannits, erhält man beim Erhitzen von Mannit mit (organischen) Säuren auf  $200^\circ$ . Diese Ester sind meist amorph, löslich in Aether und zerfallen, beim Verseifen durch Alkalien oder Erden, in Säuren (resp. deren Salze) und Mannitan, welches durch die Wirkung der Base theilweise in Mannit übergeht.

**Mannitäther**  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_{11} = (\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_5)_2\text{O}$ . B. Beim Erhitzen von Mannit mit ( $\frac{1}{4}$  Thl.) Wasser auf  $280$ – $287^\circ$  (VIGNON, *A. ch.* [5] 2, 468). — D. Siehe krystallisirtes Mannitan. — Zähes Harz. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Linksdrehend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Bleibt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Baryt unverändert. Giebt, beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure, dieselbe Sulfonsäure wie Mannitan. Geht, beim Erhitzen mit wenig Wasser auf  $295^\circ$ , vollständig in amorphes Mannitan über.

**Mannid**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ . B. Beim Erhitzen von Mannit mit Buttersäure auf  $200$ – $250^\circ$  (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 312; LIEBERMANN, *B.* 17, 874). — Dicker Syrup, sehr löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol. Sehr zerfließlich. Siedet nicht unzersetzt bei  $297$ – $317^\circ$  (L.). Geht beim Stehen an der Luft theilweise in Mannit über. Liefert ein flüssiges Acetylderivat.

**Isomannid**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{OH}.\text{CH}_2.\overset{\text{O}}{\overset{|}{\text{C}}}.\text{CH}.\text{CH}.\overset{\text{O}}{\overset{|}{\text{C}}}.\text{OH}$  (?). B. Bei der Destillation von Mannit im Vakuum (FAUCONNIER, *B.* 41, 119). — D. Man kocht je 200 g Mannit mit 2000 g roher Salzsäure 24 Stunden lang am Kühler, lässt dann erkalten und destillirt die abfiltrirte Lösung aus dem Wasserbade im Vakuum. Es hinterbleibt ein Syrup, der nach vierzehntägigem Stehen im Exsikkator Krystalle von Isomannid absetzt. Man behandelt das Produkt mit kaltem, absolutem Alkohol, welcher das Isomannid ungelöst lässt, destillirt das Filtrat davon und erhitzt den Rückstand, in Portionen von 150 bis 200 g im Vakuum, unter allmählicher Steigerung der Temperatur und der Verdünnung. Das Destillat wird filtrirt und dann destillirt. Sobald das Thermometer auf  $150^\circ$  gestiegen ist, setzt man die Destillation im Vakuum fort. Das hierbei bei  $160$ – $190^\circ$  Destillirende wird im Vakuum fraktionirt und der bei  $176^\circ$  (bei 30 mm) siedende Antheil, nach dem Erstarren, aus kochendem Alkohol unkrystallisirt. — Grofse, monokline, etwas zerfließliche Krystalle. Schmelzp.:  $87^\circ$ . Siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $274^\circ$ ; siedet unzersetzt bei  $176^\circ$  bei 30 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, wenig in  $\text{CHCl}_3$ , unlöslich in Aether und Benzol. Für die wässrige, sechsprocentige Lösung ist  $[\alpha]_D = 91,36^\circ$ ; für die dreiprocentige alkoholische Lösung ist  $[\alpha]_D = 94,6^\circ$ . Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf  $150^\circ$  unverändert. Natriumamalgam, Zn und verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie  $\text{POCl}_3$  sind ohne Einwirkung. Mit  $\text{PCl}_5$  entsteht das Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$ . Brom entwickelt, in der Wärme,  $\text{HBr}$ . Verbiudet sich mit höchst concentrirter  $\text{HCl}$ , beim Erhitzen im Rohr, zu Mannidichlorhydrin. Mit  $\text{KOH}$  und Alkyljodiden entstehen Aether  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{R}$ . Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Mono- und dann ein Diacetylderivat.



**Chlorid  $C_6H_8O_2Cl_2$ .** *B.* Beim Erwärmen von (1 Thl.) Isomannid mit 2 Thln.  $PCl_5$  (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 123). — Hexagonale Tafeln, Nadeln oder Prismen. Schmelzp.:  $49^\circ$ . Siedep.:  $143^\circ$  bei 43 mm. Wird von alkoholischem Kali bei  $150^\circ$  und von  $PCl_5$  bei  $125^\circ$  nicht angegriffen. Natriumamalgam oder Zinkstaub und  $H_2SO_4$  sind ohne Wirkung.

**$\beta$ -Mannid  $C_6H_{10}O_4$ .** *B.* Beim Behandeln von Mannitdichlorhydrin  $C_6H_{12}Cl_2O_4$  mit Natriumamalgam (SIWOLOBOV, *Ж.* 16, 378; *A.* 233, 374). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $119^\circ$ . Siedet fast unzersetzt bei  $205-210^\circ$  bei 16 mm. Sublimirt bei  $140^\circ$  in langen, feinen Nadeln. Für  $p = 2,55$  ist  $[\alpha]_D = 94^\circ$ . 100 Thle. der bei  $15^\circ$  gesättigten wässrigen Lösung halten 60 Thle.; 100 Thle. der Lösung in Alkohol halten bei  $0^\circ$  4,8 Thle. und bei  $12^\circ$  6,8 Thle. (S.). Unlöslich in Aether. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf  $160^\circ$  unverändert. Reducirt, beim Erwärmen, ammoniakalische Silberlösung.

**Verbindung  $C_{12}H_{18}O_7$ .** Wurde von GEUTHER (*A.* 221, 59) in einer käuflichen Buttersäure aufgefunden. Diese Säure enthielt eine in Wasser leicht und eine in Wasser schwer lösliche Modifikation dieser Verbindung. Beide Modifikationen waren gummiartig.

**Verbindungen von Mannit mit Basen.** UBALDINI, *A. ch.* [3] 57, 213; HIRZEL, *A.* 131, 50. —  $Na.C_6H_{13}O_6 + 4 C_2H_5.OH$ . Krystalle (FORCRAND, *B.* 25 [2] 198). —  $Na.C_6H_{13}O_6 + C_2H_5O.Na$  (F.). — Mannitkalk. Kalkhydrat löst sich in wässriger Mannitlösung viel leichter als in Wasser (Tabellen der Löslichkeit: BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 173 und *J.* 1856, 636). —  $3CaO.4C_6H_{14}O_6$ . *D.* Man löst 66 g  $Ca(OH)_2$  und 200 g Mannit in 600 cem Wasser, filtrirt nach zwei Tagen und füllt mit Alkohol (von 81%). — Harziger Niederschlag; ist bei  $100^\circ$  wasserfrei (H.). Nach UBALDINI kommt dem Niederschlag die Formel  $CaO.C_6H_{14}O_6 + 2H_2O$  zu. Er verliert bei  $100^\circ$  alles Wasser und wird durch  $CO_2$  zerlegt. Bei freiwilligem Verdunsten der wässrigen Lösung soll sich erst Mannit und dann die krystallinische Verbindung  $CaO.2C_6H_{14}O_6$  ausscheiden. —  $SrO.2C_6H_{14}O_6 + 8H_2O$  (U.); ist vielmehr  $SrO.4C_6H_{14}O_6$  (bei  $100^\circ$ ) zusammengesetzt (H.). —  $BaO.2C_6H_{14}O_6$  (bei  $100^\circ$ ) (H.). —  $C_6H_8Pb_2O_5$ . *B.* Beim Fällen von Mannit mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung und Trocknen des Niederschlages bei  $130^\circ$  (FAVRE, *Berx. Jahresber.*, 25, 557). —  $Pb_2O_4.C_6H_8O_2 + (Pb.NO_3)_2$  (bei  $130^\circ$ ). *D.* Man versetzt eine  $80^\circ$  warme Lösung von 1 Mol. Mannit und 2 Mol. Bleinitrat mit 3 Mol.  $NH_3$  (SMOLKA, *M.* 6, 199). — Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen bei  $14,5^\circ$  1,103 Thle. wasserfreies Salz. Durch  $CO_2$  wird das Salz in Mannit,  $PbCO_3$  und  $Pb(NO_3)_2$  zerlegt.

**Verbindungen von Mannit mit Mineralsäuren** (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 105).

**Dichlorhydrin  $C_6H_{12}Cl_2O_4$ .** *B.* Beim Erhitzen von Mannit mit Salzsäure (B., *A. ch.* [5] 6, 114). Aus Isomannid und höchst konzentrierter  $HCl$  im Rohr, bei  $100^\circ$  (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 121). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Mannit mit 10 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) 20 Stunden lang auf  $105-107^\circ$  und verdunstet dann die Lösung bei  $40^\circ$  zum Syrup. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt, abgepresst und aus Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt (SIWOLOBOV, *A.* 233, 369). — Monokline Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei  $174^\circ$ .  $[\alpha]_D = -3,75^\circ$ . Löslich in 22 Thln. Wasser von  $14^\circ$  (B.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei  $15^\circ$  2,4 Thle. und bei Siedehitze 15,5 Thle. (S.). Die Lösung wird von Silberlösung nicht gefällt. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Mannitanchlorhydrin. Unlöslich in Alkohol und in kaltem Aether. Wird von Natriumamalgam erst in Mannitandichlorhydrin und dann in  $\beta$ -Mannid  $C_6H_{10}O_4$  übergeführt.

**Mannitanchlorhydrin  $C_6H_{11}ClO_4$ .** *B.* Bei zweistündigem Kochen von 1 Thl. Mannitdichlorhydrin mit 100 Thln. Wasser. Man neutralisirt mit  $K_2CO_3$ , verdampft und zieht, aus dem Rückstande, das Chlorhydrin durch Aether aus (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 118). — Kleine Beimengungen verhindern das Festwerden außerordentlich. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und kaltem Aether. Stark rechtsdrehend. Verbindet sich mit konzentrierter Salzsäure bei  $100^\circ$  zu Mannitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Salzsäure und Mannitan.

**Mannitandichlorhydrin  $C_6H_{10}Cl_2O_3$ .** *B.* Bei 50—60stündigem Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit 10—15 Thln. höchst konzentrierter Salzsäure auf  $100^\circ$  (BERTHELOT, *J.* 1856, 661). — Krystalle. Löslich in Aether. Sublimirt fast unzersetzt. Liefert, beim Behandeln mit Kalk, Mannitan.

**Mannitdibromhydrin  $C_6H_{12}Br_2O_4$**  (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 120). Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei  $178^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, löslich in heissem Wasser. Wird, beim Kochen mit Wasser, rasch zersetzt in  $HBr$  und Mannitanbromhydrin, resp. Mannitan. Geht, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $100^\circ$ , in Mannitdichlorhydrin über.

**Mannitanbromhydrin  $C_6H_{11}BrO_4$ .** *B.* Beim Kochen von Mannitdibromhydrin mit Wasser (B., *A. ch.* [5] 6, 122). — In jedem Verhältniss löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether. Rechtsdrehend.



**Mannitantetramin**  $C_6H_{16}N_4O = C_6H_8O(NH_2)_4$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Mannithexanitrat (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 583). Die ausgefüllte schwarze, halbflüssige Masse wird mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert. — Mikroskopische Tafeln. Unlöslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser. Entwickelt mit Kali Ammoniak.

**2. l-Mannit.** *B.* Beim allmählichen Eintragen (innerhalb (12 Stunden) von 60 Thln. Natriumamalgam (mit 2,5% Na) in die Lösung von 1 Thl. l-Mannose  $C_6H_{12}O_6$  in 10 Thle. Wasser (E. FISCHER, *B.* 23, 375). Man neutralisiert von Zeit zu Zeit die Lösung durch verd.  $H_2SO_4$ . Entsteht ebenso durch Reduktion von Metazuckersäureanhydrid (KILLIAN, *B.* 20, 2715). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 163—164°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol, viel leichter in heißem Methylalkohol. Die wässrige Lösung ist, in Gegenwart von Borax, stark linksdrehend.

**3. i-Mannit ( $\alpha$ -Akrit).** *B.* Bei der Reduktion von Akrose (E. FISCHER, *TAFEL*, *B.* 22, 100) oder von i-Mannose (E. FISCHER, *B.* 23, 383) durch Natriumamalgam. — Feine Platten. Schmelzp.: 168°. Die wässrige Lösung bleibt, auch auf Zusatz von Borax, inaktiv. Außerst leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Bei der Oxydation durch verd.  $HNO_3$  entsteht i-Mannose.

**2. Dulcit (Melampyrit)**  $OH \cdot CH_2 \cdot C(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (MAQUENNE, *Bl.* 48, 723). *V.* In einer aus Madagaskar bezogenen Manna von unbekannter Abkunft (LAURENT, *A.* 76, 358; *B.* 80, 345; JACQUELAIN, *A.* 80, 345). Im Kraut von Melampyrum nemorosum L. (HÜNEFELD, *A.* 24, 241; EICHLER, *J.* 1856, 665; GILMER, *A.* 123, 372; WANKLYN, ERLÉNMEYER, *J.* 1862, 480). In der Cambialschicht der Zweige von Evonymus europaeus (KUBEL, *J.* 1862, 481). — *B.* Beim Behandeln von Milchsucker oder Galaktose mit Natriumamalgam (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 68). — *D.* Die Manna von Madagaskar ist fast reiner Dulcit. Es genügt, dieselbe aus Wasser umzukrystallisieren.

Monokline Säulen. Schmelzp.: 188,5°. Spec. Gew. = 1,466 bei 15° (EICHLER). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3,2 Thle. (GILMER), bei 16,5° 2,94 Thle. (WANKLYN, ERLÉNMEYER). Löslich in 1362 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,835) bei 15° (E.). Unlöslich in Aether. Optisch inaktiv. Verbrennungswärme für 1 g = 3,908 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 292); = 4,0062 Cal. (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 456). Verhält sich im Allgemeinen ganz wie Mannit. Gibt, bei der Destillation mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure, sekundäres Hexyljodid. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, gährt nicht mit Hefe u. s. w. Unterscheidet sich von Mannit hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Salpetersäure, wobei Schleimsäure und daneben Traubensäure (CARLET, *A.* 117, 143) entstehen. Bei der Oxydation durch Brom und Sodalösung entsteht ein Körper  $C_6H_{12}O_6$  (?) (E. FISCHER, *TAFEL*, *B.* 20, 3390). Gibt mit  $PCl_5$  etwas mehr Mannitotetrachlorhexin  $C_6H_4Cl_4$  als Mannit (BELI, *B.* 12, 1274). Verbindet sich mit Säuren und einigen Basen. Wird von Bacterium aceti nicht angegriffen, während Mannit durch diesen Pilz zu Lävulose oxydirt wird (BROWN, *Soc.* 51, 638). Auch der Bacillus ethaceticus und Pneumococcus (FRIEDLÄNDER) bewirken keine Gährung (Unterschied von Mannit) (SUBBOROUGH, MILLAR, *Soc.* 59, 270). Gegen gewisse Fermente verhält sich Dulcit genau wie Mannit (FRANKLAND, FREW, *Soc.* 61, 723). Die Säureverbindungen bilden sich meist unter Wasseraustritt, doch giebt Dulcit mit einigen Haloädsäuren auch Additionsprodukte. Erfolgt die Einwirkung der Säuren in hoher Temperatur (200°), so resultieren nicht Ester des Dulcits, sondern solche des Dulcitanes. —  $C_6H_{14}O_6 + CaCl_2$  (bei 100°). Pulver. Unlöslich in Alkohol; wird durch Wasser zerlegt (FRANKLAND, FREW, *Soc.* 61, 265).

**Dulcitan**  $C_6H_{12}O_8$ . *B.* Bei längerem Erhitzen von Dulcit auf 200° (BERTHELOT, *Chim. organ. synth.* 2, 209). — Zähflüssiger Syrup. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Verflüchtigt sich merklich bei 120°. Geht, beim Erhitzen mit Baryt auf 160° oder auch bei längerem Stehen an feuchter Luft, zum Theil in Dulcit über. — Die Ester des Dulcitanes entstehen beim Erhitzen von Dulcit mit Säuren auf 200°. Sie sind amorph und liefern, beim Verseifen durch Alkalien oder Erden, Dulcitan.

**Dulcid**  $C_6H_{12}O_4$ . *B.* Beim Behandeln von Dulcitchlorhydrin oder Dulcitanchlorhydrin mit Natriumamalgam (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 181). — Geschmackloses Gummi, löslich in Wasser und Alkohol.

*Verbindungen des Dulcits* (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 68 u. 145).  $C_6H_{14}O_6 \cdot BaO + 7H_2O$ . *B.* Beim Kochen von Dulcit mit Barythydrat und Wasser (LAURENT). — Vier- oder sechsseitige Säulen. Verliert über Schwefelsäure  $3\frac{1}{2} H_2O$  und ist bei 140°  $C_6H_{14}O_6$  zusammengesetzt (GILMER). —  $C_6H_{14}O_6 \cdot 3PbO$  (bei 100°). *B.* Durch Füllen von Dulcit mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung (EICHLER). —  $C_6H_{14}O_6 \cdot 3CuO$  (bei 100°). Hellblauer Niederschlag; wird beim Trocknen grün (EICHLER).

**Chlorwasserstoffdulcit**  $C_6H_{14}O_6 \cdot HCl + 3H_2O$ . *B.* Beim Lösen von Dulcit in höchst concentrirter Salzsäure und Abkühlen der Lösung auf  $0^\circ$  (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 168). — Große Krystalle. Lässt sich unzersetzt aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiren. Verwittert sofort an der Luft. Zerfällt durch Wasser in Salzsäure und Dulcit.

**Dulcitdichlorhydrin**  $C_6H_{12}Cl_2O_4$ . *D.* Man erhitzt 48 Stunden lang 1 Thl. Dulcit oder besser Dulcitanchlorhydrin mit 10–22 Thln. bei  $0^\circ$  gesättigter Salzsäure auf  $100^\circ$  (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 174). — Kleine Tafeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei  $180^\circ$  und ebenso beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol in  $HCl$  und Dulcitanchlorhydrin. Gibt mit gesättigter Salzsäure bei  $-10^\circ$  ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht bei  $100^\circ$  Dulcitamin.  $PCl_5$  erzeugt öliges Dulcitantrichlorhydrin  $C_6H_8Cl_3O_2$  (?).

**Dulcitanchlorhydrin**  $C_6H_{11}ClO_4$ . *B.* Beim Kochen von Dulcitdichlorhydrin mit Wasser (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 178). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Dulcitdichlorhydrins wird im Wasserbade verdunstet und dann zur Krystallisation unter die Luftpumpe, über Schwefelsäure, gebracht. Die ausgeschiedenen Krystalle presst man ab und löst sie in Aether. — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $90^\circ$ . Verliert bei  $290^\circ$  Salzsäure und Wasser. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Verbindet sich direkt mit rauchender Salzsäure (auch mit  $HBr$ ) zu Dulcitdichlorhydrin. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, zum Theil, in Salzsäure und Dulcitan. Durch wässrige Alkalien ist diese Verseifung eine vollständige. Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei  $100^\circ$  Dulcitamin.

**Bromwasserstoffdulcit**  $C_6H_{14}O_6 \cdot HBr + 3H_2O$ . *D.* Wie die Chlorwasserstoffverbindung (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 170). — Krystalle, etwas beständiger als Chlorwasserstoffdulcit.

**Dulcitdibromhydrin**  $C_6H_{12}Br_2O_4$ . *B.* Aus 1 Thl. Dulcit und 10 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) bei  $100^\circ$  (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 182). — Kleine Tafeln. Verliert oberhalb  $100^\circ$  Bromwasserstoff. Unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Bromwasserstoffsäure. Wird beim Kochen mit wässrigen Alkalien erst in Dulcitanbromhydrin und dann in Dulcitan übergeführt.

**Dulcitanbromhydrin**  $C_6H_{11}BrO_4$ . *B.* Beim Auflösen von Dulcitdibromhydrin in heissem Wasser (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 184). — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $143^\circ$ . In jedem Verhältnisse löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) bei  $100^\circ$  leicht zu Dulcitdibromhydrin. Mit rauchender Salzsäure entsteht, unter diesen Umständen, Dulcitdichlorhydrin. Wird von Wasser oder wässrigen Alkalien bei  $100^\circ$  in  $HBr$  und Dulcitan gespalten.

**Dulcitantetrabromhydrin**  $C_6H_8Br_4O$ . *B.* Bei 48 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Dulcit mit 20 Thln. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85) auf  $100^\circ$ . Man verdünnt den Röhreninhalt mit Wasser und zieht das Produkt mit Chloroform aus (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 186). — Sehr dickflüssig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Wird von Salpeterschwefelsäure nicht angegriffen. Kann durch Wasser oder Alkalien nicht in Dulcitan oder Dulcit übergeführt werden.

**Dulcitchlorbromhydrin**  $C_6H_{12}BrClO_4$ . *D.* Man erhitzt eine Stunde lang 1 Thl. Dulcitanchlorhydrin mit 12 Thln. gesättigter Bromwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 190). — Krystalle. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser; zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $HBr$  und Dulcitan. Geht, beim Erhitzen mit überschüssiger, rauchender Salzsäure auf  $100^\circ$ , in Dulcitdichlorhydrin über.

**Jodwasserstoffdulcit**  $C_6H_{14}O_6 \cdot HJ + 3H_2O$ . *D.* Man löst 1 Thl. Dulcit in 3 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 2,0) bei gewöhnlicher Temperatur (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 172). — Große Krystalle. Wird von Wasser völlig zerlegt. Zersetzt sich bei  $100^\circ$ .

**Dulcitamin**  $C_6H_{15}NO_5$ . *B.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorhydrine und Bromhydrine des Dulcits (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 197). — *D.* Man erhitzt sechs Stunden lang 1 Thl. Dulcitanchlorhydrin mit 10 Thln. alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$ , verdampft zur Trockne und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Zur alkoholischen Lösung fügt man das doppelte Volumen Aether, wodurch salzsaures Dulcitamin gefällt wird. — Das freie Dulcitamin wird aus dem salzsauren Salz durch Silberoxyd abgeschieden. Es ist beinahe fest, stark alkalisch, zieht  $CO_2$  aus der Luft an und treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Die Salze krystallisiren schwer. —  $C_6H_{15}NO_5 \cdot HCl$ . Lange Nadeln; fast in jedem Verhältnisse löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt nur schwer aus diesen Lösungen. —  $(C_6H_{15}NO_5 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Alkohol und in Wasser, unlöslich in Aether.

**3. Isodulcit (Rhamnose)**  $CH_3 \cdot [CH.OH]_4 \cdot CHO + H_2O$ . *B.* Beim Kochen von Quercitrin (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 362), Xanthorhamnin (LIEBERMANN, HÖRMANN,



A. 196, 323), Sophorin und Rutin (?) (P. FÖRSTER, *B.* 15, 215), Naringin (W. WILL, *B.* 18, 1316) oder Hesperidin (WILL, *B.* 20, 1187) mit verdünnter Schwefelsäure. Entsteht, neben Phloretin, beim Kochen von Glycyphyllin mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (RENNIE, *Soc.* 49, 863). — D. Man kocht Xanthorhamnin mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , filtrirt vom Rhamnetin ab, sättigt das Filtrat mit  $\text{BaCO}_3$  und verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade zum Syrup. Ein Theil des Isodulcits krystallisirt aus. Die Mutterlauge wärmt man an und setzt allmählich heissen absoluten Alkohol hinzu, so lange noch zusammenballende Flocken gefällt werden. Man filtrirt und verdunstet das Filtrat zur Krystallisation (L., H.; vgl. MAQUENNE, *A. ch.* [6] 22, 90).

Große monokline Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.:  $92-93^\circ$ . Spec. Gew. = 1,4708 bei  $20^\circ/4^\circ$  (RAYMAN, *Bl.* 47, 670).  $[\alpha]_D = +8,07^\circ$  (26,04 g gelöst in 100 ccm Wasser bei  $17^\circ$ ); =  $9,4^\circ$  (RAYMAN, KRUIS, *Bl.* 48, 634). Drehungsvermögen der alkoholischen Lösungen: RAYMAN, *B.* 21, 2049. 100 Thle. Wasser lösen bei

18°	19°	21°	26°	30°	40°
56,67	57,11	60,78	66,17	69,97	108,85

Thle. Isodulcit. 100 Thle. Holzgeist lösen 54 Thle. Isodulcit (RAYMAN, *B.* 21, 2049). 10 ccm FEHLING'scher Lösung werden von 0,0524 g Isodulcit reducirt. Gährt nicht mit Hefe. Verliert bei  $100^\circ$   $1\text{H}_2\text{O}$  und wandelt sich in amorphes Isodulcitan  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$  um, das beim Lösen in Wasser wieder in Isodulcit übergeht. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Natriumamalgam zu Rhamnit  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5$  reducirt. Wird von Salpetersäure zu Trihydroxyglutarsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$ , Oxalsäure,  $\text{CO}_2$  und Ameisensäure (WILL, PETERS, *B.* 22, 1697), von Brom zu Isodulcitonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  oxydirt. Bei der Oxydation mit Silberoxyd entsteht (1 Mol.?) Essigsäure (HERZIG, *M.* 8, 227). Bildet mit Isoamylalkohol ein Alkoholat  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\cdot\text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11})\cdot\text{OH}$ . Mit Ammoniak und Acetessigester entsteht Rhamnodiazin ( $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_4$ ). Liefert mit Phenylhydrazin ein Derivat  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8$ . Beim Kochen mit verd.  $\text{HCl}$  entstehen Ameisensäure und Humin (RAYMAN). Beim Destilliren mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht 1,4-Methylfurfurol. Liefert mit Anilin einen Körper  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4$  (R., K. *Bl.* 48, 633).

Isodulcitnatrium  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\cdot\text{Na}$ . D. Beim Versetzen einer Lösung von Isodulcit in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (LIEBERMANN, HAMBURGER, *B.* 12, 1186). — Krystallinisches Pulver. — Eine alkoholische Isodulcitolösung giebt mit alkoholischem Bleizucker einen Niederschlag (L., H.).

Isodulcitisoomylat  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\cdot\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})\cdot\text{OH}$  (bei  $140^\circ$ ). B. Beim Erhitzen von Isodulcit mit Isoamylalkohol (RAYMAN, *B.* 21, 2050). — Syrup. Löslich in Aether.

Rhamnodiazin ( $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_4$ ). B. Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Rhamnose in absolutem Methylalkohol mit  $\text{NH}_3$  und (2 Mol.) Acetessigester (RAYMAN, CHODOUNSKY, *B.* 22, 304).  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 + 2\text{NH}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 = (\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Man krystallisirt das Produkt erst aus Alkohol, dann aus heissem Wasser um. — Lange, feine Nadeln. Schmelzp.:  $186^\circ$ . Löslich in heissem Wasser und in Alkohol, wenig in  $\text{CHCl}_3$ , unlöslich in Aether, Ligroin und  $\text{CS}_2$ . Aus der Lösung in Eisessig krystallisirt Rhamnose heraus. Reducirt FEHLING'sche Lösung und neutrale Silberlösung.  $\text{CH}_3\text{J}$  erzeugt Methylamin. Mit alkoholischer Salzsäure entsteht ein Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$ .

Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7$  (?). B. Beim Versetzen von (1 Mol.) Rhamnodiazin mit (2 Mol.) alkoholischer Salzsäure (RAYMAN, POHL, *B.* 22, 3248). — Prismen.

Rhamnoseoxim  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ . B. Bei dreitägigem Stehen von Rhamnose mit einer wässrigen Hydroxylaminlösung (JACOBI, *B.* 24, 697). Man verdunstet die Lösung im Vakuum bei  $45^\circ$ . — Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.:  $127-128^\circ$ ; für eine Lösung von 2,4658 g Oxin in 25 ccm Wasser ist  $[\alpha]_D = +13,6^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

**4. Sorbit**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . V. In den Vogelbeeren (J. BOUSSINGAULT, *A. ch.* [4] 26, 376; (HITZEMANN, TOLLENS, *B.* 22, 1048). In Birnen, Äpfeln, Mispeln (VINCENT, DELACHANAL, *B.* 22 [2] 264). — A. Entsteht, neben Mannit, beim Behandeln von Lävulose (E. FISCHER, *B.* 23, 3684), Glykose (MEUNIER, *B.* 23 [2] 566) oder Sorbin (VINCENT, DELACHANAL, *B.* 23 [2] 567) mit Natriumamalgam. Bei der Reduktion von l-Gulose (FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 2144). — D. Der ausgepresste Vogelbeersaft wird der Alkoholgährung überlassen und der erhaltene Vogelbeerwein mit Bleiessig ausgefällt. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch  $\text{H}_2\text{S}$  und verdunstet es zum Syrup. Nach längerem Stehen im verschlossenen Gefäß scheidet es Krystalle aus. — Zur Abscheidung und Nachweise des Sorbits eignet sich seine (unlösliche) Verbindung mit Benzaldehyd (MEUNIER, *A. ch.* [6] 22, 431; vgl. VINCENT, DELACHANAL, *B.* 22, [2] 264).



Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in kochendem. Liefert mit HJ  $\beta$ -Hexyljodid. Mit Bromwasser entsteht Glykose. Inaktiv. Gährt nicht mit Hefe, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

**5. Rhamnohexit**  $C_7H_{16}O_6 = CH_2(CHOH)_5CH_2OH$ . B. Durch Reduktion einer gekühlten wässrigen Lösung von Rhamnohexose mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PILOTY, B. 23, 3106). — Kleine Prismen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.:  $173^\circ$  [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> =  $+14^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in heissem Holzgeist und Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

## G. Alkohol mit sieben Atomen Sauerstoff.

**Mannoheptit (Perseit)**  $C_7H_{16}O_7$ . V. In den Früchten, Samen und Blättern von *Laurus persea* L. (MÜNTZ, MARCANO, A. ch. [6] 3, 279; MAQUENNE, A. ch. [6] 19, 5). — B. Bei der Reduktion des Anhydrides der Mannoheptonsäure durch überschüssiges Natriumamalgam (und verd.  $H_2SO_4$ ) (E. FISCHER, B. 23, 936). Durch Reduktion von (4 g) Mannoheptose  $C_7H_{14}O_7$  mit (50 g) Natriumamalgam (von 2,5% Na) (FISCHER, PASSMORE, B. 23, 2231). — D. Die Samen von *Laurus persea* werden zerrieben und systematisch mit Wasser von  $60^\circ$  ausgelaugt. Man fällt den wässrigen Auszug durch (nicht überschüssigen) Bleiessig, entbleit das Filtrat durch  $H_2S$ , dampft dann zum Syrup ein und fällt durch Holzgeist den Perseit aus (M.). Der auskrystallisirte Perseit wird abgepresst, erst aus Wasser und dann zweimal aus Alkohol (von  $90^\circ$ ) umkrystallisirt. — Kleine, sehr feine Nadeln. Schmelzp.:  $188^\circ$  (kor.). 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei  $14^\circ$  — 6,3, bei  $18^\circ$  — 6,9, bei  $35^\circ$  — 19,3, bei  $46,5^\circ$  — 33, bei  $74^\circ$  — 44 g Perseit (M., M.). 1 Thl. löst sich bei  $18,4^\circ$  in 18,6 Thln. Wasser (M.). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, viel leichter in heissem. Die wässrige Lösung ist optisch-inaktiv; eine vierprocentige, mit Borax gesättigte Lösung ist rechtsdrehend (=  $0,55^\circ$ ). Verliert bei  $250^\circ$  Wasser, ohne sich stark zu färben. Beim Kochen mit HJ (und Phosphor) entstehen Heptyljodid und Heptin  $C_7H_{12}$ . Bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure entsteht Mannoheptose. Bei der Oxydation durch Bromwasser entstehen Glykose und Lävulose. Gährt nicht mit Hefe. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

## H. Alkohol mit acht Atomen Sauerstoff.

**d-Mannoktit**  $C_8H_{18}O_8$ . B. Durch Reduktion von Mannoktose mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PASSMORE, B. 23, 2235). — Mikroskopische Täfelchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.:  $258^\circ$  (kor.). Ziemlich schwer löslich in heissem Wasser.

## V. Einfache und gemischte Aether.

Als Aether bezeichnet man die Verbindungen der Alkohole unter sich.  $CH_3.OH + CH_3.OH = CH_3.O.CH_3 + H_2O$ . Es sind also gewissermaßen Anhydride der Alkohole, doch gelingt es nur sehr schwer, die Aether der einatomigen Alkohole, durch Erhitzen mit reinem Wasser, wieder in die Alkohole überzuführen. Dies erfolgt viel leichter unter Anwendung von Säuren (s. u.). Werden durch den Sauerstoff zwei gleiche Alkoholradikale zusammengehalten, so entstehen die einfachen Aether, bei verschiedenen Radikalen die gemischten Aether. Die Aether der einatomigen Alkohole bilden sich bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die Alkoholjodüre; bei der Einwirkung von Alkyljodiden (WILLIAMSON, A. 77, 38) oder überhaupt Ester unorganischer Säuren (BEILSTEIN, A. 112, 121) auf Natriumalkoholate und beim Erhitzen der Alkohole mit concentrirter Schwefelsäure. Im letzteren Falle ist die Reaktion eine kontinuierliche und verläuft nach den Gleichungen: 1.  $C_2H_5.OH + H_2SO_4 = C_2H_5.HSO_4 + H_2O$ . Die gebildete Aetherschwefelsäure wird aber, in höherer Temperatur, von dem Alkohol zersetzt. 2.  $C_2H_5.HSO_4 + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4$ . Aether und Wasser destilliren über, die in Freiheit gesetzte Schwefelsäure wirkt auf ein ferneres Molekül Alkohol u. s. f. (WILLIAMSON, A. ch. [3] 40, 98). Theoretisch könnte daher eine kleine Menge Schwefelsäure zur Umwandlung einer unbegrenzten Menge Alkohol in Aether dienen, wenn nicht gleichzeitig die Schwefelsäure zum Theil zu  $SO_2$  reducirt würde. Hat man die Reaktion mit einem

**s-Dichlormethyläther**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O} = (\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{O}$ . *B.* Bei vorsichtigem Zusammenbringen von Methyläther mit Chlor im diffusen Tageslicht (REGNAULT, *A.* 34, 31). Trioxymethylen absorbiert sehr langsam trockenen Chlorwasserstoff unter Bildung von s-Dichlormethyläther (TISCHTSCHENKO, *Z.* 19, 473). — Siedep.:  $105^\circ$ ; spec. Gew. = 1,315



bei 20°. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in HCl und Trioxymethylen (BUTLEROW, Z. 1865, 618).

**s-Tetrachlormethyläther**  $C_2H_2Cl_4O = (CHCl_2)_2O$ . Siedep.: 130°; spec. Gew. = 1,606 bei 20° (REGNAULT).

**Perchlormethyläther**  $C_2Cl_6O = (CCl_3)_2O$ . B. Beim Behandeln von Tetrachlormethyläther mit Chlor an der Sonne (REGNAULT, A. 34, 33). — Siedep.: 100°; spec. Gew. = 1,597. Die Dampfdichte = 4,67 (REGNAULT) entspricht nur der halben Molekularformel. Es tritt also offenbar, beim Destilliren, eine Spaltung ein (etwa  $C_2Cl_6O = CCl_4 + COCl_2$ ), und erklärt sich auch daraus der auffallend niedere Siedepunkt des Körpers.

**s-Dibrommethyläther**  $C_2H_4Br_2O = (CH_2Br)_2O$ . B. Beim Ueberleiten von trockenem HBr über festes Trioxymethylen (TISCHTSCHENKO, Z. 19, 472). — Flüssig. Siedep.: 148,5 bis 151,5°. Raucht an der Luft. Reizt die Augen zu Thränen. Wird von Wasser in HBr und Formaldehyd zerlegt. Beim Erhitzen mit Trioxymethylen und Wasser auf 140° entstehen  $CH_3Br$  und Ameisensäure.

**s-Dijodmethyläther**  $C_2H_4J_2O = (CH_2J)_2O$ . B. Trocknes Trioxymethylen absorbiert begierig trocknes Jodwasserstoffgas; entsteht auch beim Einleiten von HJ in rohen Formaldehyd (TISCHTSCHENKO, Z. 19, 470). — Flüssig. Siedep.: 218–219°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Wird von Natrium, in der Kälte, nicht angegriffen. Beim Einleiten von trockenem  $NH_3$  in die ätherische Lösung entsteht ein Niederschlag  $(CH_2J.NH_3)_2O$ , der durch Wasser oder Alkohol zersetzt wird.

## 2. Derivate des Aethylalkohols $C_2H_5O$ .

1. **Aethyläther (Aether, Schwefeläther, Aethyloxyd)**  $C_4H_{10}O = (C_2H_5)_2O$ . B. Der Aethyläther wurde zuerst von VAL. CORDUS (1540) aus Alkohol und Vitriolöl dargestellt (oleum vitrioli dulce). FROBENIUS nannte ihn (1730) Schwefeläther. VAL. ROSE zeigte, dass der Aether keinen Schwefel enthält. SAUSSURE (*Gilbert's Ann.* [1808] 29, 132; A. ch. [1] 89, 273) und besonders DUMAS und P. BOULLAY (A. ch. [2] 36, 294) ermittelten die Zusammensetzung des Aethers. BOULLAY (*Gilbert's Ann.* [1813] 44, 270) stellte Aether aus Alkohol mit Phosphorsäure und Arsensäure dar; DESFOSSÉS (A. ch. [2] 16, 72) benutzte dazu Fluorbor, MASSON (A. 31, 63) —  $ZnCl_2$ , KUHLMANN (A. 33, 97, 192) —  $SnCl_4$  und andere Metallchloride. Beim Erhitzen von Alkohol mit trockenem Salmiak auf 260–400° (BERTHELOT, A. 83, 110). Aus alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat und Aethyljodid (WILLIAMSON, A. 77, 38; 81, 77). Aus Alkohol und HCl, HBr oder HJ bei 200–240°; beim Erhitzen von Alkohol mit  $ZnCl_2$ ,  $SnCl_4$ ,  $HgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgSO_4$  oder Chromalaun auf 300° entsteht Aether (REYNOSO, A. ch. [3] 48, 385).  $C_2H_5.OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$  und  $C_2H_5Cl + C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2O + HCl$ . Auf der gleichen Ursache beruht die Einwirkung der Salze, da diese bei der hohen Temperatur etwas Säure verlieren. Beim Erhitzen der Alkohole mit HCl u. s. w., unter gewöhnlichem Druck, entstehen höchstens Spuren von Aether, während mit  $H_2SO_4$  die Bildung von Aether eine kontinuierliche ist. Es erklärt sich dies aus der Unbeständigkeit der Aetherschwefelsäuren einerseits und ihrer geringen Flüchtigkeit andererseits. Mit HCl(HBr, HJ) entstehen aber sehr beständige Chloride, die nur bei einer Temperatur (mit den Alkoholen) in Wechselwirkung treten, welche weit höher liegt als der Siedepunkt der Chloride. Aus Aethylbromid oder Aethyljodid und  $HgO$  (REYNOSO). Aus Aethyljodid und Natriumoxyd  $Na_2O$  bei 180° (GREENE, Bl. 29, 458). — D. Man mengt 9 Thle. concentrirte  $H_2SO_4$  mit 5 Thln. Weingeist (von 90%), erhitzt zum Kochen und lässt langsam Alkohol nachfließen, wobei die Temperatur der siedenden Mischung zwischen 130–140° gehalten werden muss. Die größte Ausbeute an Aether wird erhalten, wenn das Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol auf 140–145° erhitzt wird. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Ausbeute ab; bei 160° entweicht sehr viel  $SO_2$  (NORTON, PRESCOTT, Am. 6, 243). Der überdestillirte Aether wird, zur Entfernung von  $SO_2$ , mit Kalkmilch geschüttelt und rektifizirt. Die letzten Spuren beigemengten Wassers oder Alkohols entfernt man durch wiederholtes Schütteln mit Chlorcalciumlösung (LIEBEN [A. Spl. 7, 218] rät 20–30 mal mit immer erneuten kleinen Mengen Wasser zu schütteln) und Destilliren über Natrium oder  $P_2O_5$ . Wasserhaltiger Aether färbt sich, beim Schütteln mit gepulvertem Rosanilinacetat, roth (SQUIBB, J. 1885, 1162). — Käuflicher Aether hält Vinylalkohol  $C_2H_4O$  (s. d.) beigemengt. — Ueber das bei der Aetherbereitung im Großen als Nebenprodukt gebildete „leichte Weinöl“ s. S. 125.

Reiner Aether erstarrt bei  $-129^\circ$  krystallinisch und schmilzt bei  $-117,4^\circ$  (OLSZEWSKI, M. 5, 128). Siedep.:  $34,97^\circ$  (REGNAULT);  $34,6^\circ$  bei 762 mm; spec. Gew. = 0,6950 bei  $34,6^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, A. 220, 332). Spec. Gew. = 0,720 08 bei  $15^\circ$ ; 0,709 91 bei  $25^\circ$  (PERKIN, J. pr. [2] 31, 513). Spec. Gew. = 0,731 28 bei  $4^\circ/4^\circ$ ; 0,719 08 bei  $15^\circ/4^\circ$ ; 0,707 88 bei  $25^\circ/4^\circ$  (SQUIBB, J. 1885, 1162). Ausdehnungskoeffizient: KOPP, P. 72, 228; OUDEMANS, R. 4, 274.



Ausdehnungskoeffizient bei verschiedenem Druck: GRIMALDI, *G.* 15, 517; 17, 24; AMAGAT, *Ph.* 2, 246. Kritische Temperatur =  $194^{\circ}$ ; kritischer Druck = 35,61 Atm. (RAMSAY, YOUNG, *J.* 1886, 203). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 4,521$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 74). Brechungsvermögen: OUDEMANS, *R.* 4, 279. Molekularbrechungsvermögen = 35,82 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Sein Dampf ist sehr schwer und fließt noch leichter als Kohlenäuregas an den Wänden der Gefäße herunter; er bildet mit Luft ein explosives Gemenge. Bei  $17,5^{\circ}$  lösen 12 Thle. Wasser 1 Thl. Aether und 35 Thle. Aether 1 Thl. Wasser. 100 Thle. absoluter Aether lösen bei  $12^{\circ}$  2 Vol. Wasser (NAPIER, *Bl.* 29, 122). Die Gegenwart von Alkohol im Aether erhöht diese Löslichkeit. Schüttelt man Aether mit dem gleichen Volumen  $CS_2$ , so trübt sich das Gemisch bei Anwesenheit von Wasser. Ein Stückchen Aetzkali mit Aether übergossen färbt sich nach 24 Stunden gelblich, und ebenso der Aether, bei Gegenwart von Alkohol (BÖTTGER, *F.* 11, 463). — Löslichkeit des Aethers in konzentrierter Salzsäure: DRAPER, *J.* 1877, 76.

Beim Durchleiten von Aetherdampf durch glühende Röhren entstehen Aethylen, Aldehyd, Wasserstoff, Wasser (REISER, MILLON, *A. ch.* [3] 8, 290) und Methan (LIEBIG, *A.* 14, 134). Beim Durchleiten von Induktionsfunken durch, auf  $250-300^{\circ}$  erhitzten, Aetherdampf werden  $CO$ ,  $H$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  und  $C_2H_2$  gebildet (KLOBUKOW, *J. pr.* [2] 34, 126). Zerfällt, beim Glühen mit Zinkstaub, in Aethylen und Wasser (resp. Wasserstoff) (JAHN, *M.* 1, 675). Platinmohr, Chromsäure oder Salpetersäure oxydiren den Aether zu Essigsäure; mit Ozon entsteht Aethylsuperoxyd. Bei der Oxydation durch eine glühende Platinspirale entsteht außerdem Hexaoxymethylensuperoxyd  $(CH_3O)_6O_3$  (s. Formaldehyd).  $PCl_5$  wirkt erst bei  $180^{\circ}$  ein. Mit konzentrierter  $H_2SO_4$  verbindet sich der Aether zu Aethylschwefelsäure. Beim Einleiten von  $SO_3$  in Aether entsteht zunächst Diäthylsulfat, welches durch das überschüssige Schwefelsäureanhydrid zum Theil weiter zerlegt wird in den Aethylester der Aethionsäure  $C_2H_5S_2O_7$ , und in wenig Methandisulfonsäure-Diäthylester  $CH_3(SO_3C_2H_5)_2$ . Aether mit Wasser und einer kleinen Menge  $H_2SO_4$  auf  $150-180^{\circ}$  erhitzt, bildet Alkohol (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343). Nach LIEBEN (*A.* 165, 136) findet Alkoholbildung aus Aether durch bloße Einwirkung von Wasser und schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, jedoch äußerst langsam. Aether, bei  $0^{\circ}$  mit  $HJ$  gesättigt, giebt mit Leichtigkeit  $C_2H_5J$  (SILVA, *B.* 8, 903).

Beim Einathmen bewirkt der Aether Gefühllosigkeit. Hofmann's Tropfen (Spiritus aethereus) sind ein Gemisch von 1 Thl. Aether und 3 Thln. Weingeist. — Der Aether löst Fette, Alkaloide u. s. w.

Spec. Gew. von Mischungen aus Aether und Alkohol: SQUIBB, *Fr.* 26, 96.

#### Additionsprodukte des Aethers.

Hydrat  $C_4H_{10}O + 2H_2O$ . *B.* Entsteht als fester Anflug beim Filtriren einer ätherischen Lösung (TANRET, *Bl.* 30, 505). — Existirt nur unterhalb  $-3,5^{\circ}$ .

Aetherbromid  $C_4H_{10}O.Br_3$ . Trocknes Brom verbindet sich, in der Kälte, mit Aether zu einem Oel, das unter  $0^{\circ}$  in chromrothen Blättern erstarrt. Diese sind  $C_4H_{10}O.Br_3$ ; sie schmelzen bei  $22^{\circ}$ , zerfließen an der Luft und zersetzen sich, beim Erhitzen mit Wasser auf  $70-80^{\circ}$ , in  $HBr$ ,  $C_2H_5Br$ , Bromal und ein bei  $175^{\circ}$  siedendes, in Wasser unlösliches Oel  $C_4H_5Br_3O_2$  (Verbindung von Aldehyd und Bromal) (SCHÜTZENBERGER, *A.* 167, 86).

Hydrojodid  $2C_4H_{10}O + HJ$ . *B.* Beim Uebergießen von  $PH_4J$  mit wasserhaltigem Aether (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 327). — Flüssig. Unlöslich in Aether. Zerfällt bei der Destillation in Aether,  $C_2H_5J$  und wässrige Jodwasserstoffsäure. Beim Uebergießen mit Wasser entsteht  $C_2H_5J$ .

$BeCl_2.2C_4H_{10}O$ . Große Prismen (ATTERBERG, *B.* 9, 856). —  $HgBr_2.3C_4H_{10}O$  (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). —  $AlBr_3.C_4H_{10}O$  (NICKLÈS). —  $TiCl_3.C_4H_{10}O.HCl + H_2O$ . —  $2TiBr_3.3C_4H_{10}O$  (NICKLÈS, *J.* 1864, 252). —  $TiCl_3.C_4H_{10}O$ . Krystallinisch; Schmelzp.:  $42-45^{\circ}$ ; Siedep.:  $118-120^{\circ}$ . Zerfällt rasch in  $TiCl_3(OC_2H_5)_3$  (BEDSON, *A.* 180, 236). —  $SnCl_4.C_4H_{10}O$  (KUHLMANN, *A.* 33, 106 und 192; LEWY, *J. pr.* 36, 146). —  $SnBr_4.C_4H_{10}O$  (NICKLÈS, *J.* 1861, 200). —  $3PCl_5.2C_4H_{10}O$ . Blättchen. Löslich in Aether. Zersetzt sich heftig mit Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Aethylphosphorsäure, ohne dass gleichzeitig Aether frei wird. Entwickelt beim Erhitzen  $HCl$  und  $PCl_3$  (LIEBERMANN, LANDSHOFF, *B.* 13, 690). —  $VdOCl_3.C_4H_{10}O$ . Metallglänzende, grüne Krystalle. Schmilzt unter  $20^{\circ}$ . Wird durch Wasser zersetzt (BEDSON, *A.* 180, 235). —  $SbCl_5.C_4H_{10}O$ . Schmelzp.:  $66^{\circ}$  (WILLIAMS, *B.* 9, 1135). —  $SbBr_5.C_4H_{10}O$ ; —  $SbBr_5.2C_4H_{10}O$  (NICKLÈS, *J.* 1861, 594). —  $BiBr_3.C_4H_{10}O + 2H_2O$ . Sehr zerfließliche rhombische Prismen (NICKLÈS).

Substitutionsprodukte des Aethers (LIEBEN, *A.* 111, 121; 146, 180; ABELJANZ, *A.* 164, 197; JACOBSEN, *B.* 4, 215). Chlor wirkt sehr heftig auf Aether ein; man muss mit Eis kühlen, um Entzündung zu vermeiden. Beim Arbeiten im Dunkeln verdrängt das Chlor den Wasserstoff nur in einer Aethylgruppe, und zwar in folgender Reihe:



**Monochloräther**  $C_4H_9ClO$ . 1. **1-Monochloräther (Aldehydäthylchlorid)**  $CH_3CHClO.C_2H_5$ . B. Beim Chloriren von Aether (LIEBEN). Bei der Einwirkung von (1 Mol.)  $PCl_5$  auf Diäthylacetal oder Methyläthylacetal (BACHMANN, A. 218, 39).  $CH_3CH(OC_2H_5).OC_2H_5 + PCl_5 = CH_3CHClO.C_2H_5 + CH_3Cl + POCl_3$ . Beim Sättigen eines Gemenges von Aldehyd und Alkohol mit Salzsäure (WÜRTZ, FRAPOLLI, A. 108, 226).  $CH_3CHO + C_2H_5.OH + HCl = C_2H_5Cl.O.C_2H_5 + H_2O$ . — Siedep.:  $97-98^\circ$ . Wasser zerlegt den Monochloräther in HCl, Aldehyd und Alkohol (LAATSCH, A. 218, 36). Ebenso wirken Alkohol und Alkalien. Zersetzt sich bei mehrmonatlichem Aufbewahren in Aethylchlorid und eine bei  $75-79^\circ$  siedende, chlorhaltige Flüssigkeit (LAATSCH). Zerfällt mit konzentrierter  $H_2SO_4$  in HCl, Aldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure). Natriumalkoholat bildet NaCl und Acetal.

2. **2-Monochloräther**  $CH_3Cl.CH_2.OC_2H_5$ . B. Beim Behandeln von 2-Jodäther mit Chlor,  $SbCl_5$  oder besser mit ClJ (HENRY, Bl. 44, 459). — Flüssig. Siedep.:  $107-108^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0572 bei  $0^\circ$ .

**Dichloräther**  $C_4H_9Cl_2O$ . 1. **1, 2-Dichloräther**  $CH_3Cl.CHClO.C_2H_5$ . B. Beim Chloriren von Aether (MALAGUTI, A. 32, 15; LIEBEN). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Chloraldehyd und Alkohol (NATTERER, M. 5, 496). Beim Einleiten von HCl in erwärmtes Chloracetal (NATTERER).  $CH_3Cl.CH(OC_2H_5)_2 + HCl = C_2H_5Cl_2O + C_2H_5.OH$ . Aus  $\beta$ -Chlorvinyläthyläther  $CHCl:CH.OC_2H_5$  und HCl (?) (GODEFROY, J. 1886, 1173).

Siedep.:  $140-145^\circ$ ; spec. Gew. = 1,174 bei  $23^\circ$ . Der Dampf von Dichloräther kann unzersetzt durch ein auf  $200^\circ$  erhitztes Rohr geleitet werden; beim Erhitzen von Dichloräther, im Rohr, auf  $180^\circ$  tritt aber Verkohlungen ein, unter Bildung von  $C_2H_5Cl$  (NATTERER, M. 5, 491). Durch Ammoniak werden Alkohol, Chloraldehyd und andere Körper gebildet (NATTERER). Zerfällt mit konc.  $H_2SO_4$  in HCl, Aethylschwefelsäure und Chloraldehyd  $CH_2Cl.CH.O$ .  $PCl_5$  bildet  $C_2H_5Cl$  und  $CH_2Cl.CHCl_2$  (?) (ABELJANZ). Mit  $PBr_3$  entsteht Aethylbromid (LIEBEN, A. 146, 215). Mit Wasser auf  $115-120^\circ$  erhitzt, zerfällt der Dichloräther in HCl und Chloraldehydalkoholat  $CH_2Cl.CH(OH).OC_2H_5$ , das durch fernere Wirkung des Wassers in Alkohol, Chloraldehyd und Glykolsäurealdehyd  $CH_2(OH).COH$  zerlegt wird. Mit Natriumalkoholat entsteht zunächst Chloracetal  $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$  und beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumalkoholat, im zusammengeschmolzenen Rohr, Aethylglykolacetal  $CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ . Ebenso wirkt Natriummethylat. Essigsäures Silber bildet  $AgCl$  und  $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)(O.C_2H_3O)$  (BAUER, A. 134, 176). Wird von Natrium nicht angegriffen, wohl aber von Eisen oder Zink. Dieses wirkt sehr lebhaft ein und erzeugt HCl,  $C_2H_5Cl$ , Aethylalkohol, Chloraldehyd  $C_2H_5ClO$ , Chloraldehydalkoholat  $CH_2Cl.CH(OH).OC_2H_5$  (?) und das Kondensationsprodukt  $C_8H_{16}Cl_2O_3$  (WISLICIENUS, A. 226, 263). In Gegenwart von Wasser wirkt Zink ebenfalls sehr lebhaft auf Dichloräther ein und liefert: Alkohol, Acetaldehyd, Aethyläther und Chloracetaldehyd (WISLICIENUS, A. 226, 272).

Auf eine ätherische Lösung von Dichloräther wirkt Zinkäthyl unter Bildung von Aethylchloräther  $CH_3Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5$  (Siedep.:  $141^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9735 bei  $0^\circ$ ). Durch HJ entstehen aus diesem:  $C_2H_5J$  und sekundäres Butyljodid. Mit Natriumäthylat liefert der Aethylchloräther Butylenglykoldiäthyläther  $CH_2(OC_2H_5).CH(C_2H_5).OC_2H_5$  (Siedep.:  $147^\circ$ ) (LIEBEN, A. 123, 130; 133, 287).  $PBr_3$  erzeugt aus Aethylchloräther:  $C_2H_5Br$ ,  $C_2H_3(C_2H_5)ClBr$  und  $C_2H_3(C_2H_5)Br_2$  (LIEBEN, A. 146, 220).

Ueberschüssiges Zinkäthyl und Dichloräther liefern  $CH_3(C_2H_5).CH(C_2H_5).O.C_2H_5$  (Siedep.:  $131,4^\circ$  bei  $749,6$  mm; spec. Gew. = 0,7865 bei  $0^\circ$ ) (LIEBEN, A. 178, 14). Dieser Körper zerfällt mit HJ in  $C_2H_5J$  und  $C_6H_{13}J$ , das sich aber wie  $CH_3.CHJ.C_4H_9$  verhält (s. Hexylalkohol, Nr. 2, S. 234). Dichloräther und Zinkmethyl geben Methylchloräther  $CH_2Cl.CH(CH_3).OC_2H_5$  (Siedep.:  $117-118^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9842 bei  $0^\circ$ ).  $PBr_3$  erzeugt aus Methylchloräther:  $C_2H_5Br$ ,  $C_2H_3(CH_3)ClBr$  und  $C_2H_3(CH_3)Br_2$  (LIEBEN, A. 146, 225). Dichloräther verbindet sich lebhaft mit 3 Mol. eines ein- oder zweiatomigen Phenols.  $C_4H_9Cl_2O + 3C_6H_5O = 2HCl + C_2H_5.OH + OH.C_6H_4.CH_2.CH(C_6H_5).OH$ . —  $C_4H_9Cl_2O + 3C_6H_4(OH)_2 = (HO)_2C_6H_3.CH_2.CH(C_6H_3(OH)_2)_2 + 2HCl + C_2H_5.OH$ .  $\beta$ -Naphtol liefert abweichend ein Derivat  $C_{22}H_{15}ClO$ , indem blofs zwei Mol.  $\beta$ -Naphtol in Wirkung treten.

Beim Behandeln von Dichloräther mit konzentrierter Kalilauge entstehen Alkohol und zwei isomere Produkte  $C_4H_9ClO_2$ , ein Körper  $C_8H_{16}Cl_2O_3$  und daneben wenig Glykolsäure, aber keine Essigsäure (ABELJANZ, A. 164, 218).

$\alpha$ - $C_4H_9ClO_2$ . Chloraldehyd-Alkoholat  $CH_2Cl.CH(OH).OC_2H_5$ . Siedet bei  $93-95^\circ$  und zerfällt beim Destilliren in  $H_2O$  und öliges, bei  $163-165^\circ$  siedendes  $C_8H_{16}Cl_2O_3 = CH_2Cl.CH \begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ \text{---} O \end{smallmatrix} OC_2H_5$ , welches, durch concentrirte  $H_2SO_4$ , in Chloraldehyd und Alkohol (resp. Aethylschwefelsäure) gespalten wird. Es ist dies dasselbe Kondensationsprodukt, welches direkt aus Dichloräther und Kalilauge entsteht.



$\beta$ - $C_4H_9ClO_2$ . **Oxychloräther**  $CH_2(OH).CHClO.C_2H_5$ . *B.* Beim Chloriren von Aether (JACOBSEN, *B.* 4, 217). — Siedet bei 151—155° und ist keiner Kondensation fähig. Durch konzentrierte  $H_2SO_4$  wird er in HCl, Alkohol und Glykolsäurealdehyd  $CH_2(OH).CHO$  gespalten.

2. **1,1'-Dichloräther** s. **Aethylidenoxychlorid**  $CH_3.CHClOCHCl.CH_3$ .

**Trichloräther**  $C_2H_3Cl_3O$ . 1. **1, 2, 2-Trichloräther**  $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$ . Beim Chloriren von Aether (JACOBSEN, *B.* 4, 217). Aus  $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$  und Chlor (GODEFROY, *J.* 1886, 1173). — Siedet nicht unersetzt gegen 157°. Gibt mit Natriumalkoholat Dichloracetal  $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$ , das durch konzentrierte  $H_2SO_4$  in Alkohol und Dichloraldehyd gespalten wird.

2. **Trichloräther** aus Dichloracetal und  $PCl_5$ , siedet bei 167—168° (KREY, *J.* 1876, 475).

Setzt man die Einwirkung des Chlors auf Aether bei 90° fort, so entstehen Tetra- und Pentachloräther. Hier hört die Wirkung des Chlors im Dunkeln auf, und nur beim Arbeiten im Sonnenlicht gelingt es, sämtlichen Wasserstoff zu verdrängen.

**1, 2, 2-Tetrachloräther**  $C_2H_2Cl_4O = CCl_3.CHCl.OC_2H_5$ . *B.* Aus Monochloräther und Chlor, bei Gegenwart von Jod (WÜRTZ, VOGT, *Z.* 1871, 679). Beim Behandeln von Chloralalkoholat  $CCl_3.CH(OH)(OC_2H_5)$  mit  $PCl_5$  (HENRY, *B.* 4, 101, 435; PATERNO, PISATI, *J.* 1872, 303). Aus  $CCl_3.CH.OC_2H_5$  und Chlor (GODEFROY, *J.* 1886, 1174). — Siedet bei 189,7° (bei 758,7 mm); spec. Gew. = 1,4379 bei 0°; = 1,4182 bei 15,2°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr. oder direkt mit konzentrierter  $H_2SO_4$  in Alkohol, HCl und Chloral. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht Trichloracetal. Alkoholisches Kali bildet Trichlorvinyläthyläther  $CCl_2:CCl.OC_2H_5$ . Schwefelwasserstoff, durch Tetrachloräther (aus Aether bereitet) geleitet, giebt zwei flüchtige Verbindungen, die sich durch Alkohol trennen lassen. Zunächst krystallisiert  $C_4H_6S_2O$  (Nadeln bei 120—123° schmelzend), in den Laugen bleibt  $C_4H_6Cl_2SO$  (Schuppen, bei 70—72° schmelzend) (MALAGUTI, *A.* 32, 29).

**Pentachloräther**  $C_2HCl_5O$ . 1. **1, 1, 2, 2-Pentachloräther**  $CCl_3.CCl_2.OC_2H_5$ . Entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Trichlorvinyläthyläther (BUSCH, *B.* 11, 445). — Oel. Siedet nicht unersetzt bei 190—210°. Spec. Gew. = 1,645 (JACOBSEN, *B.* 4, 217).

2. **1, 2, 2, 2'-Pentachloräther**  $CCl_3.CHCl.OCH_2.CH_2Cl$  entsteht bei der Einwirkung von  $PCl_5$  auf die Verbindung von Chloral und salzsaurem Glykol  $CCl_3.CH(OH).OCH_2.CH_2Cl$  (HENRY, *B.* 7, 763). — Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,577 bei 8°.

**1, 2, 2, 1', 2', 2'-Hexachloräther**  $C_2HCl_6O = CHCl_2.CHCl.OCHCl.CHCl_2$  entsteht bei der Einwirkung von  $PCl_5$  auf, mit HCl gesättigten, Dichloraldehyd (PATERNO, PISATI, *J.* 1871, 508). — Siedep.: 250°.

**Oktochloräther**  $C_4H_2Cl_8O$ . *B.* Aus salzsaurem Aldehyd und Chlor, im Sonnenlicht (ROTH, *B.* 8, 1017). — Campherartig riechende Krystalle; sublimierbar.

**Perchloräther**  $C_2Cl_{10}O = (C_2Cl_5)_2O$ . Schuppen. Schmelzp.: 69° (REGNAULT, *A.* 34, 27). Spec. Gew. = 1,900 bei 14,5° (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 4). Zerfällt beim Sieden:  $C_2Cl_{10}O = C_2Cl_6 + CCl_4.CO.Cl$ . Wird durch alkoholisches Schwefelkalium zerlegt:  $C_2Cl_{10}O + 2K_2S = C_4Cl_6O$  (Chloroxäthrose s. S. 301) + 4KCl +  $S_2$  (M.).

Verhalten des Perchloräthers: MALAGUTI, *J.* 1855, 606.

**Bromäther**  $C_4H_5BrO$ . 1. **1-Bromäther**  $CH_3.CHBr.OC_2H_5$ . Siedep.: 105°; spec. Gew. = 1,0632 bei 12° (HENRY, *J.* 1885, 1163). Wird von Wasser zersetzt.

2. **2-Bromäther**  $CH_2Br.CH_2.OC_2H_5$ . *B.* Aus 2-Jodäthyläther und Brom (HENRY, *J.* 1885, 1163). — Siedep.: 127—128° bei 755 mm; spec. Gew. = 1,3704 bei 0°

**1, 2-Dibromäther**  $C_4H_4Br_2O = CH_2Br.CHBr.OC_2H_5$ . *B.* Aus Vinyläthyläther und Brom (WISLICIENUS, *A.* 192, 111). — Sehr unbeständige Flüssigkeit. Gibt mit Natriumalkoholat Monobromacetal  $CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$ .

**Tetrabromäther**  $C_4H_2Br_4O = (CH_2Br.CHBr)_2O$  (?). *B.* Aus Aethylidenoxychlorid und (vier Atomen) Brom bei 100° (KESSEL, *B.* 10, 1671). — Syrup, raucht an der Luft, zersetzt sich allmählich durch Wasser oder beim Destilliren. Mit Wasser wird HBr, aber kein Aldehyd gebildet.

**Oktochromäther**  $C_4H_2Br_8O = (CBr_3.CHBr)_2O$  (?). *B.* Beim allmählichen Erhitzen von Aethylidenoxychlorid mit (sechzehn Atomen) Brom auf 100—210°, neben  $C_2H_2Br_4$  und Perbromäther (KESSEL, *B.* 10, 1667). Beim Destilliren des Produktes geht erst  $C_4H_2Br_8O$  (Siedep.: 130—190°), dann  $C_2H_2Br_4$  (Siedep.: 190—240°) und zuletzt  $C_4Br_{10}O$  (Siedep.: 240—280°) über. — Dicke Flüssigkeit. Siedet bei 450—470 mm unersetzt bei 132—135°. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich rasch beim Erhitzen mit Wasser.



**Perbromäther**  $C_4Br_{10}O$ . *B.* S. Oktobromäther. — Wurde nicht rein erhalten. Liefert, mit Wasser, Tribromessigsäure.

**2-Chlor-1, 2-Dibromäther**  $C_4H_7ClBr_2O = CHClBr.CHBr.OC_2H_5$ . *B.* Aus 2-Chlorvinyläthyläther und Brom (GODEFROY, *J.* 1886, 1173). — Gelbes Oel. Siedet nicht unzerlegt bei 170–180°.

**1, 2, 2-Trichlor-1, 2-Dibromäther**  $C_4H_5Cl_3Br_2O = CCl_2Br.CClBr.OC_2H_5$ . *B.* Aus Trichlorvinyläthyläther und Brom (BUSCH, *B.* 11, 446). — Erstarrt in der Kälte zu großen Krystallen, die bei +17° schmelzen.

**2-Jodäther (Aethyljodhydrin)**  $C_4H_9JO = CH_3J.CH_2O.C_2H_5$ . *B.* Aus Glykolmonoäthyläther  $OH.C_2H_4.OC_2H_5$  und  $PJ_3$  (DEMOLE, *B.* 9, 746). Durch Erhitzen von Aethylenjodid mit Alkohol auf 70–75° (BAUMSTARK, *B.* 7, 1172). — Senföligartig riechende Flüssigkeit; Siedep.: 154–155°. Spec. Gew. = 1,6924 bei 0° (HENRY, *Bl.* 44, 458). Giebt mit Natriumäthylat Glykol, Diäthyläther und Vinyläthyläther.

**2-Cyanäther**  $C_3H_5NO = CH_2(CN).CH_2.OC_2H_5$ . *B.* Aus 2-Bromäther  $C_4H_9BrO$  und KCN (HENRY, *Bl.* 44, 458). — Siedep.: 172°.

**1,1'-Diamidoäther**  $C_4H_9N_2O = (CH_3.CH.NH_2)_2O$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von Aethylidenoxychlorid  $(CH_3.CHCl)_2O$  in absolutem Äther scheidet sich das sehr unbeständige Salz  $C_4H_9N_2O.2HCl$  aus, welches sehr leicht HCl verliert (HANRIOT, *A. ch.* [5] 25, 224).

**2. Methyläthyläther**  $C_3H_8O = CH_3.O.C_2H_5$ . *B.* Aus Methyljodid und Natriumalkoholat oder aus  $C_2H_5J$  und  $CH_3O.Na$  (WILLIAMSON, *A.* 81, 77). Bei der Einwirkung von Silberoxyd auf ein äquivalentes Gemenge von Methyljodid und Aethyljodid (WÜRTZ, *J.* 1856, 563). Entsteht, neben  $(CH_3)_2O$  und  $(C_2H_5)_2O$ , beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Methylalkohol und Aethylalkohol mit Vitriolöl auf 140° (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 244). — Siedep.: 10,8°; spec. Gew. = 0,7252 bei 0° (DOBRINER, *A.* 243, 2). Absolute Siedetemperatur: 167,7° (NADESCHDIN, *Ж.* 15 [2] 27).

**Methyl-1-Chloräthyläther (Aldehyd-Methylchlorid)**  $C_3H_7ClO = CH_3O.CHCl.CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von HCl in ein stark abgekühltes Gemenge von 1 Vol. Aldehyd und 1½ Vol. Methylalkohol (RÜBENCAMP, *A.* 225, 269). — Flüssig; raucht an der Luft. Siedep.: 72–75°; spec. Gew. = 0,996 bei 17°.

**Methyl-1, 2, 2, 2-Tetrachloräthyläther**  $C_3H_4Cl_4O = CCl_3.CHCl.OCH_3$ . *B.* Aus Chloralmethylat  $C_2HCl_3O.CH_3O$  und  $PCl_5$  (MAGNANINI, *G.* 16, 332). — Flüssig. Siedep.: 178° (kor.); spec. Gew. = 1,54 bei 0°; 1,39 bei 100°.

### 3. Derivate der Propylalkohole $C_3H_8O$ .

**Propyläther**  $C_6H_{14}O = (C_3H_7)_2O$ . 1. **Normalpropyläther**. *B.* Aus Propyljodid und Kaliumpropylat (CHANCELL, *A.* 151, 304). Aus Propyljodid und  $Ag_2O$  oder  $HgO$  (LINNEMANN, *A.* 161, 37). Beim Erhitzen von Propylalkohol mit Schwefelsäure auf 135° (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 243). — Flüssig. Siedep.: 90,7° (i. D.); spec. Gew. = 0,7443 bei 21,2°; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 163.

2. **Isopropyläther**. *B.* Aus Isopropyljodid und Silberoxyd (ERLENMEYER, *A.* 126, 306). — Siedep.: 68,5–69° (i. D.); spec. Gew. = 0,7247 bei 20,8°; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 164.

**Propylchlorjodpropyläther**  $C_6H_{12}ClJO = C_3H_5ClJ.O.C_3H_7$ . 1. **Chlorjodhydrinpropyläther**. *B.* Aus Epichlorhydrin und Normalpropyljodid bei 190° (PAAL, *B.* 21, 2973). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 200–210°. Siedep.: 150–160° bei 150 mm.

2. **Isopropylchlorjodpropyläther (Chlorjodhydrinisopropyläther)**. *B.* Aus Epichlorhydrin und Isopropyljodid bei 180–200° (PAAL, *B.* 21, 2972). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 208–212°. Siedep.: 155–160° bei 160 mm.

**Methylpropyläther**  $C_4H_{10}O = CH_3.O.C_3H_7$ . Aus  $C_3H_7O.Na$  und  $CH_3J$  (CHANCELL, *A.* 151, 305). Aus  $CH_2Cl.O.CH_3$  und  $Zn(C_2H_5)_2$  (HENRY, *B.* 24 [2] 858). — Siedep.: 38,9°; spec. Gew. = 0,7471 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0_214406.t + 0,0_699286.t^2 + 0,0_58817.t^3$  (DOBRINER, *A.* 243, 2).

**Methyl-2, 3-Dibrompropyläther (Methyldibromhydrin)**  $C_4H_9Br_2O = CH_3Br.CHBr.CH_2.OCH_3$ . *B.* Aus Methylallyläther und Brom (HENRY, *B.* 5, 455). — Siedep.: 185°. Zerfällt bei der Destillation über festem Natron in HBr und Methylbromallyläther  $C_2H_2Br.CH_2.O.CH_3$ .

**Methylchlorjodpropyläther**  $C_4H_8ClJO$ . 1. **2,3-Chlorjodpropylderivat (Methylchlorjodhydrin)**  $C_4H_8ClJ.CH_2.OCH_3$ . B. Aus Methylallyläther und Chlorjod (SILVA, B. 8, 1469). — Siedep.: 195—196°.

2. **2-Chlorjodisopropylderivat**  $CH_3J.CH(OCH_3).CH_2Cl(?)$ . B. Bei 5—6 stündigem Erhitzen auf 190° gleicher Moleküle Epichlorhydrin und  $CH_3J$  (PAAL, B. 21, 2971). — Schwere Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung gegen 200°; bei 160—170° bei 200 mm. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht stark nach Rettig.

**Aethylpropyläther**  $C_5H_{12}O$ . 1. **Normalpropylderivat**  $CH_3.CH_2.CH_2.OC_2H_5$ . B. Entsteht, neben  $(C_2H_5)_2O$ , beim Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Aethylalkohol und Propylalkohol mit  $H_2SO_4$  (NORTON, PRESCOTT, Am. 6, 245). Aus  $CH_2Cl.OC_2H_5$  und  $Zn(C_2H_5)_2$  (HENRY, B. 24 [2] 558). — Siedep.: 63,6°; spec. Gew. = 0,7545 bei 0°; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0_313116.t + 0,0_626162.t^2 + 0,0_15617.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 4). Kritische Temperatur: 233,4° (PAWLEWSKI, B. 16, 2634).

2. **Isopropylderivat**  $(CH_3)_2.CH.OC_2H_5$ . B. Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Vol. Isopropyljodid, 2 Vol. Triäthylamin und 4 Vol. absoluten Alkohols auf 150° (REBOUL, J. 1881, 409). — Siedep.: 54°; spec. Gew. = 0,7447 bei 0° (MARKOWNIKOW, A. 138, 374). Siedep.: 47—48° (REBOUL). Zerfällt, beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 150°, in Weingeist und Isopropylalkohol (ELTEKOW).

**Aethyl-2-Chlorisopropyläther (Chloräthylin des Propylenglykols)**  $C_5H_{11}ClO = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2Cl$ . B. Aus Dichloräther und Zinkmethyl s. S. 295.

**Aethyl-2,3-Dichlorpropyläther (Aethyldichlorhydrin)**  $C_5H_{10}Cl_2O = CH_2Cl.CHCl.CH_2.O.C_2H_5$ . B. Aus Aethylallyläther und Chlor (MARKOWNIKOW, Z. 1865, 554). — Siedep.: 165°.

**Aethyl-2,3-Dibrompropyläther (Aethyldibromhydrin)**  $C_5H_{10}Br_2O = CH_2Br.CHBr.CH_2.OC_2H_5$ . B. Aus Aethylallyläther und Brom (MARKOWNIKOW, Z. 1865, 554). — Siedep.: 193—195°. Durch Natriumamalgam entsteht Aethylallyläther. Wird von Zinkmethyl nicht angegriffen.

**Aethylchlorbrompropyläther (Aethylchlorbromhydrin)**  $C_5H_{10}ClBrO = C_2H_5.ClBr.OC_2H_5$ . B. Aus Epichlorhydrin und Aethylbromid bei 200° (REBOUL, LOURENÇO, A. 119, 238). — Siedep.: 186—188°.

**Aethyl-3-Chlor-2,3-Dibrompropyläther**  $C_5H_9ClBr_2O = CHClBr.CHBr.CH_2.OC_2H_5$ . B. Aus Aethyl-β-Chlorallyläther und Brom (FRIEDEL, SILVA, J. 1872, 324). — Siedet unter Zersetzung gegen 220°.

**Aethylchlorjodpropyläther (Chlorjodhydrinäthyläther)**  $C_5H_{10}ClJO = C_3H_5.ClJ.OC_2H_5$ . B. Aus Epichlorhydrin und  $C_2H_5J$  bei 200—220° (PAAL, B. 21, 2972). — Schweres Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 200—210°.

#### 4. Derivate der Butylalkohole $C_4H_{10}O$ .

**Butyläther**  $C_8H_{18}O = (C_4H_9)_2O$ . 1. **Normaler**  $(CH_3.CH_2.CH_2.CH_2)_2O$ . Siedep.: 140,5° bei 741,5 mm; spec. Gew. = 0,784 bei 0°; = 0,7685 bei 20°; = 0,7555 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 110). Siedep.: 140,9°; spec. Gew. = 0,7865 bei 0°; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0_310723.t + 0,0_613297.t^2 + 0,0_67151.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 8).

2. **Isobutyläther**  $[(CH_3)_2.CH.CH_2]_2O$ . B. Aus Isobutyljodid und Kaliumisobutylat (WÜRTZ, A. ch. [3] 42, 153). Entsteht nicht beim Erhitzen von Isobutylalkohol mit  $H_2SO_4$  auf 120—135° (NORTON, PRESCOTT, Am. 6, 244). — Siedep.: 122—122,5°; spec. Gew. = 0,7616 bei 15° (REBOUL, Bl. [3] 2, 26).

3. **Butylisobutyläther**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH(CH_3)_2$ . Flüssig. Siedep.: 131,5 bis 132°; spec. Gew. = 0,763 (REBOUL, Bl. [3] 2, 25).

4. **Sekundärer**  $[CH(CH_3)(C_2H_5)]_2O$  entsteht aus salzsaurem Aldehyd und Zinkäthyl (KESSEL, A. 175, 50). — Siedep.: 120—121°; spec. Gew. = 0,756 bei 21°.

5. **Butyl-Sekundär-Butyläther**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.O.CH(CH_3).C_2H_5$ . Siedep.: 131 bis 131,5°; spec. Gew. = 0,7687 bei 15° (REBOUL, Bl. [3] 2, 25).

6. **Isobutyl-Sekundärbutyläther**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.O.CH(CH_3).C_2H_5$ . Siedep.: 121 bis 122°; spec. Gew. = 0,7652 bei 15° (REBOUL, Bl. [3] 2, 26).

7. **Butyl-Tertiärbutyläther**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.O.C(CH_3)_3$ . Siedep.: 124—125° (REBOUL, Bl. [3] 2, 25).

**Methylbutyläther**  $C_5H_{12}O = CH_3.OC_4H_9$ . a. Mit **Normalbutyl**. B. Entsteht auch aus  $CH_2Cl.OCH_3$  und Zinkpropyl (HENRY, Bl. [3] 7, 150). — Siedep.: 70,3°; spec.

Gew. = 0,7635 bei 0°; Ausdehnung  $V = 1 + 0,012112.t + 0,0541791.t^2 + 0,0819136.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 3).

b. Mit **Isobutyl**. Flüssig. Siedep.: 59° bei 741 mm (GORBOW, KESSLER, *Ä.* 19, 439).

**Aethylbutyläther**  $C_6H_{14}O = C_4H_9.O.C_2H_5$ . 1. **Aethylnormalbutyläther**. Siedep.: 91,7° bei 742,7 mm; spec. Gew. = 0,7694 bei 0°; = 0,7522 bei 20°; = 0,7367 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 167). Siedep.: 91,4°; spec. Gew. = 0,7680 bei 0°; Ausdehnung  $V = 1 + 0,011062.t + 0,0557335.t^2 - 0,022011.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 5).

2. **Aethylisobutyläther**. Entsteht nicht durch Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Aethyl- und Isobutylalkohol mit  $H_2SO_4$  (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 246). — Siedep.: 78–80°; spec. Gew. = 0,7507 (WÜRTZ, A. 93, 117).

3. **Aethylpseudobutyläther**. B. Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Vol. Pseudobutylbromid, 1½ Vol. Triäthylamin und 2½ Vol. absoluten Alkohols auf 100° (REBOUL, J. 1881, 409). — Siedep.: 68–69°.

2-Aethyl-1-Chlorbutyläther (**Aethylchloräther**, **Chloräthylin des Butylen-glykols**)  $C_6H_{13}ClO = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH_2Cl$ . B. Aus Dichloräther und Zinkäthyl s. S. 295.

**Aethyl-1, 2-Dibromisobutyläther**  $C_6H_{12}Br_2O = (CH_3)_2CBr.CHBr.OC_2H_5$ . B. Aus Aethylisocrotyläther und Brom (BUTLEROW, Z. 1870, 525). — Oelig.

**Normalpropyl-Normalbutyläther**  $C_7H_{16}O = C_3H_7.O.C_4H_9$ . Siedep.: 117,1°; spec. Gew. = 0,7773 bei 0°; Ausdehnung  $V = 1 + 0,012603.t - 0,015208.t^2 + 0,027552.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 7).

## 5. Derivate der Amylalkohole $C_5H_{12}O$ .

**Amyläther**  $C_{10}H_{22}O = (C_5H_{11})_2O$ . 1. **Isoamyläther**  $[(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2]_2O$ . Entsteht nicht beim Erhitzen von Isoamylalkohol mit  $H_2SO_4$  (NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 244). — Siedep.: 172,5–173° (kor.); spec. Gew. = 0,78073 bei 15°; = 0,77408 bei 25° (PERKIN, J. pr. [2] 31, 513; vgl. WÜRTZ, J. 1856, 564).

2. **Pentyläther**. B. Aus 2-Jod-3-Methylbutan und  $Ag_2O$  (WÜRTZ, A. 129, 366). — Siedep.: 163°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180–200° in Amylen und Amylenhydrat.

**Dichlorisoamyläther**  $[(CH_3)_2CH.CH_2.CHCl]_2O$ . Siehe Isovaleraldehyd.

**Methylisoamyläther**  $C_6H_{14}O = CH_3.O.C_5H_{11}$  (WILLIAMSON, A. 81, 80). Siedep.: 91 bis 91,3° bei 765,4 mm; spec. Gew. = 0,6871 bei 91°/4° (R. SCHIFF, B. 19, 561).

**Aethylamyläther**  $C_7H_{16}O = C_2H_5.O.C_5H_{11}$ . 1. **Aethylisoamyläther** (WILLIAMSON, A. 81, 82). Entsteht nicht durch Erhitzen eines äquivalenten Gemisches aus Aethyl- und Isoamylalkohol (GUTHRIE, A. 105, 37; NORTON, PRESCOTT, *Am.* 6, 246). — Siedep.: 112°; spec. Gew. = 0,764 bei 18° (REBOUL, TRUCHOT, Z. 1867, 439; GUTHRIE, A. 105, 37).

2. **Aethylpentyläther**  $C_8H_{18}O = C_2H_5.O.C_6H_{13}$ . B. Aus  $(CH_3)_2CH.CHBr.CH_3$  (REBOUL, TRUCHOT, Z. 1867, 439) oder  $(CH_3)_2CH.CHJ.CH_3$  (KONDAKOW, *Ä.* 19, 301) und  $C_2H_5.ONa$ . Aus  $(CH_3)_2CJ.C_2H_5$  und alkoholfreiem  $C_2H_5.ONa$  (KONDAKOW). — Siedep.: 102–103° bei 742 mm; spec. Gew. = 0,759 bei 21° (R., T.). Spec. Gew. = 0,7785 bei 0°; 0,751 bei 18° (K.). Kalte, rauchende Jodwasserstoffsäure bewirkt Spaltung unter Bildung von  $C_2H_5J$  und  $(CH_3)_2CJ.C_2H_5$ .

**Propylisoamyläther**  $C_8H_{18}O = C_3H_7.O.C_5H_{11}$ . Siedep.: 125–130° (CHANCEL, A. 151, 305).

## 6. Derivate der Hexylalkohole $C_6H_{14}O$ .

**Sekundärhexyläther**  $C_{12}H_{26}O = (C_6H_{13})_2O$ . B. Aus sekundärem  $C_6H_{13}J$  (aus Mannit) und  $Ag_2O$  (ERLENMEYER, WANKLYN, J. 1863, 521). — Siedep.: 203,5–208,5°.

**Aethylhexyläther**  $C_8H_{18}O = C_2H_5.O.C_6H_{13}$ . 1. **Mit normalem Hexyl**. Siedep.: 134–137° (LIEBEN, JANECEK, A. 187, 139).

2. **Mit sekundärem Hexyl**. Aus  $C_6H_{13}Cl$  (aus Petroleum) und alkoholischem Kali (REBOUL, TRUCHOT, A. 144, 241; SCHORLEMMER, Z. 1866, 606). — Siedep.: 132–133°; spec. Gew. = 0,776 bei 13°.

3. **Derivat des Diäthyläthylalkohols**  $CH_3(C_2H_5).CH(C_2H_5).O.C_2H_5$ . B. Aus Dichloräther und Zinkäthyl (LIEBEN, A. 178, 14). — Siedep.: 131,1° bei 749,6 mm; spec. Gew. = 0,7865 bei 0°; = 0,7702 bei 20°; = 0,7574 bei 40°.



## 7. Derivate der Heptylalkohole $C_7H_{16}O$ .

**Normalheptyläther**  $C_{14}H_{30}O = (C_7H_{15})_2O$ . Siedep.:  $261,9^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8152$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,977\ 09.t + 0,0,324\ 17.t^2 + 0,0,627\ 77.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 9).

**Methylheptyläther**  $C_8H_{18}O = C_7H_{15}.O.CH_3$ . 1. *Mit Normalheptyl*. Siedep.:  $149,8^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,7953$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,975\ 49.t + 0,0,273\ 88.t^2 + 0,0,425\ 43.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 3).

2. *Mit sekundärem Heptyl*. B. Aus Methyljodid und der Natriumverbindung des Heptylalkohols (aus Ricinusöl) (WILLS, J. 1853, 510). — Siedep.:  $160,5-161^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,830$  bei  $16,5^\circ$ .

**Äthylheptyläther**  $C_9H_{20}O = C_7H_{15}.O.C_2H_5$ . 1. *Mit Normalheptyl*. Siedep.:  $165^\circ$  bei  $748,3\text{ mm}$ ; spec. Gew. =  $0,790$  bei  $16^\circ$  (CROSS, A. 189, 5). Siedep.:  $166,6^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,7949$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,987\ 42.t + 0,0,168\ 50.t^2 + 0,0,223\ 51.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 5).

2. *Mit sekundärem Heptyl*. B. Aus Äthyljodid und der Natriumverbindung des Heptylalkohols (aus Ricinusöl) (WILLS, J. 1853, 509). — Siedep.:  $177^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,791$  bei  $16^\circ$ .

**Normalpropyl-Normalheptyläther**  $C_{10}H_{22}O = C_3H_7.O.C_7H_{15}$ . Siedep.:  $187,6^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,7987$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,979\ 59.t + 0,0,134\ 56.t^2 + 0,0,197\ 36.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 7).

**Normalbutyl-Normalheptyläther**  $C_{11}H_{24}O = C_4H_9.O.C_7H_{15}$ . Siedep.:  $205,7^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8023$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,955\ 85.t + 0,0,112\ 05.t^2 + 0,0,27548.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 8).

**Isoamyl-Sekundärheptyläther**  $C_{12}H_{26}O = C_7H_{15}.O.C_5H_{11}$ . B. Aus Isoamyljodid und der Natriumverbindung des Heptylalkohols (aus Ricinusöl) (WILLS, J. 1853, 510). — Siedep.:  $220-221^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,608$  bei  $20^\circ$ .

## 6. Derivate der Oktylalkohole $C_8H_{18}O$ .

**Normaloktyläther**  $C_{16}H_{34}O = (C_8H_{17})_2O$ . B. Siedep.:  $280-282^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8050$  bei  $17^\circ$  (MÜSLINGER, A. 185, 56). Siedep.:  $291,7^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,820\ 35$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,872\ 01.t + 0,0,370\ 44.t^2 + 0,0,343\ 53.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 10).

**Methyl-Normaloktyläther**  $C_9H_{20}O = CH_3.O.C_8H_{17}$ . Siedep.:  $173^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8014$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,100\ 46.t + 0,0,102\ 78.t^2 + 0,0,409\ 18.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 4).

**Äthyl-oktyläther**  $C_{10}H_{22}O = C_8H_{17}.O.C_2H_5$ . Siedep.:  $182-184^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,794$  bei  $17^\circ$  (MÜSLINGER, A. 185, 57). Siedep.:  $189,2^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8008$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,101\ 74.t + 0,0,387\ 90.t^2 + 0,0,689\ 84.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 6).

**Normalpropyl-Normaloktyläther**  $C_{11}H_{24}O = C_3H_7.O.C_8H_{17}$ . Siedep.:  $207^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8039$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,101\ 46.t + 0,0,828\ 99.t^2 + 0,0,703\ 68.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 8).

**Normalbutyl-Normaloktyläther**  $C_{12}H_{26}O = C_4H_9.O.C_8H_{17}$ . Siedep.:  $225,7^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8069$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,959\ 81.t + 0,0,774\ 98.t^2 + 0,0,255\ 33.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 9).

**Normalheptyl-Normaloktyläther**  $C_{15}H_{32}O = C_7H_{15}.O.C_8H_{17}$ . Siedep.:  $278,8^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8182$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,840\ 81.t + 0,0,790\ 05.t^2 + 0,0,272\ 93.t^3$  (DOBRINER, A. 243, 10).

## 9. Derivate des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$ .

**Cetyläther**  $C_{32}H_{66}O = (C_{16}H_{33})_2O$ . Blätter. Schmelzp.:  $55^\circ$ ; Siedep.:  $300^\circ$  (FRIDAU, A. 83, 22).

**Äthylcetyläther**  $C_{18}H_{38}O = C_{16}H_{33}.O.C_2H_5$ . Blätter. Schmelzp.:  $20^\circ$  (BECKER, A. 102, 220).

**Isoamylcetyläther**  $C_{21}H_{44}O = C_{16}H_{33}.O.C_5H_{11}$ . Blättchen. Schmelzp.:  $30^\circ$  (BECKER).

## 2. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O$ .

### 1. Derivate des Vinylalkohols $C_2H_4O = CH_2 \cdot CH \cdot OH$ .

**Vinyläther**  $C_4H_6O = (CH_2 \cdot CH)_2O$ . *B.* Aus Vinylsulfid  $(C_2H_3)_2S$  und (bei 100° getrocknetem) Silberoxyd (SEMMLER, A. 241, 114). — Flüssig. Siedep.: 39°.

**Perchlorvinyläther (Chloroxäthose)**  $C_4Cl_6O = (CCl_2 \cdot CCl)_2O$ . *B.* Beim Kochen von 16 Thln. Perchloräther  $(C_2Cl_5)_2O$  mit einer Lösung von 50 Thln.  $K_2S$  in 200 Thln. Weingeist (95%) (MALAGUTI, A. ch. [3] 16, 19). — Flüssig. Siedep.: 210°; spec. Gew. = 1,652 bei 21°. Verbindet sich mit Chlor, an der Sonne, zu Perchloräther und ebenso mit Brom. Das Bromid  $C_4Cl_6Br_4O$  schmilzt bei 96° (M.).

**Methyl-2, 2-Dichlorvinyläther**  $C_3H_4Cl_2O = CH_3O \cdot CH \cdot CCl_2$ . *B.* Bei längerem Kochen von Trichloräthylen mit Natriummethylat (DENARO, G. 14, 117). — Flüssig. Siedep.: 109–110°; spec. Gew. = 1,2934 bei 0°; = 1,1574 bei 100°. Zersetzt sich an der Luft. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter  $H_2SO_4$ , in Holzgeist und Dichloracetaldehyd.

**Vinyläthyläther**  $C_4H_8O = C_2H_5 \cdot OC_2H_5$ . *B.* Aus Monochloracetal und Natrium (WISLIZENUS, A. 192, 106). Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf 2-Jodäthyläther  $CH_3J \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$  (HENRY, Bl. 44, 458). — Siedep.: 35,5°. Spec. Gew. = 0,7625 bei 14,5°/17,5°. In Wasser wenig löslich. Verbindet sich heftig mit Chlor zu Dichloräther. Ebenso wirkt Brom, während Jod, selbst in sehr geringer Menge angewandt, wesentlich polymere Verbindungen erzeugt. Verdünnte Schwefelsäure spaltet lebhaft in Aldehyd und Alkohol.

**Chlorvinyläthyläther**  $C_4H_7ClO$ . 1. **1-Chlorderivat**  $CH_2 \cdot CCl \cdot OC_2H_5$ . *B.* Aus Trichloräthan  $CH_3 \cdot CCl_3$  und Natriumalkoholat bei 120° (GEUTHER, Z. 1871, 128). — Siedep.: 122–123°; spec. Gew. = 1,02 bei 22°.

2. **2-Chlorderivat**  $CHCl \cdot CH \cdot OC_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln der Verbindung  $C_6H_{12}Cl_2O_3$  (erhalten durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus  $K_2Cr_2O_7$  und Alkohol) mit Zinkkupfer und Wasser (GODEFROY, J. 1886, 1173). — Flüssig. Siedep.: 123°; spec. Gew. = 1,0361 bei 19°. Wird von kochender Salpetersäure zu Essigsäure und Chloressigsäure oxydirt. Wandelt sich, an feuchter Luft, allmählich in eine glasartige Masse  $(C_4H_7ClO)_2 + H_2O$  um. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

**Dichlorvinyläthyläther**  $C_4H_6Cl_2O$ . 1. **1, 2-Derivat**  $CHCl \cdot CCl \cdot OC_2H_5$ . *B.* Aus  $CH_3Cl \cdot CHCl_2$  und Natriumalkoholat (GEUTHER, BROCKHOFF, J. pr. [2] 7, 112). Aus Trichloräthylen und alkoholischem Kali (PATERNO, OGLIALORO, B. 7, 81). — Siedep.: 128,2° (kor.); spec. Gew. = 1,08 bei 10°. Liefert mit überschüssigem Wasser auf 180° erhitzt:  $HCl$ ,  $C_2H_5Cl$  und Glykolsäure. Mit Natriumalkoholat wird äthoxylessigsäures Natrium gebildet.

2. **2, 2-Derivat**  $CCl_2 \cdot CH \cdot OC_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von Trichloräther  $CHCl_2 \cdot CHCl$ .  $OC_2H_5$  mit Kalilösung (von 50%) (GODEFROY, J. 1886, 1174). — Flüssig. Siedep.: 145°.

**Trichlorvinyläthyläther (Aethoxyl-1, 2, 2-Trichloräthylen)**  $C_4H_5Cl_3O = CCl_2 \cdot CCl \cdot OC_2H_5$ . *B.* Aus Perchloräthylen und Natriumalkoholat bei 100–120° (GEUTHER, FISCHER, J. 1864, 316). Aus Tetrachloräther  $CCl_3 \cdot CHCl \cdot OC_2H_5$  und alkoholischem Kali (PATERNO, PISATI, J. 1872, 303; vgl. GODEFROY, J. 1886, 1174). — Siedep.: 154,8° bei 755 mm; spec. Gew. = 1,3725 bei 0°; = 1,2354 bei 99,9° (P., P.). Geht durch überschüssiges Natriumalkoholat in Dichloressigsäureester und diäthoxylglyoxylessaures Natrium über (GEUTHER, BROCKHOFF).

Der entsprechende Methyläther  $C_2Cl_3 \cdot OCH_3$  absorbiert an der Luft Sauerstoff und zerfällt dann unter Bildung von Oxalsäure (HENRY, B. 12, 1839).

**Dibromvinyläthyläther**  $C_4H_6Br_2O = CHBr \cdot CBr \cdot OC_2H_5$  (?). *B.* Beim Eintropfen (innerhalb 5–7 Stunden) von 75 g Acetylendibromid in eine Lösung von 65 g KOH in 180 ccm Alkohol (von 96%) (SABANEJEW, Z. 17, 173).  $2CHBr \cdot CHBr + 2KOH + C_2H_5 \cdot OH = C_2HBr_2 \cdot OC_2H_5 + 2KBr + C_2H_2 + 2H_2O$ . — Flüssig. Siedep.: 170–172° (i. D.) bei 747 mm. Unlöslich in Wasser. Liefert mit Brom ein krystallisiertes Additionsprodukt.

### 2. Derivate des Allylalkohols $C_3H_6O$ .

**Allyläther**  $C_6H_{10}O = (CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)_2O$ . *B.* Aus Allyljodid und Natriumallylalkoholat (CAHOURS, Hofmann, A. 102, 290). Aus Allyljodid und  $HgO$  (BERTHELOT, LUCA, A. ch. [3] 48, 291). — Siedep.: 94,3° (i. D.); spec. Gew. = 0,8046 bei 18°; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, A. 214, 146.

**3-Dibromallyläther**  $C_6H_8Br_2O = (CHBr:CH:CH_2)_2O$ . *B.* Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von festem Kali auf 3-Bromallylalkohol, neben Propargylalkohol (HENRY, *B.* 6, 729). — Flüssig. Siedep.: 212–215°; spec. Gew. = 1,7 bei 17°.

**Methylallyläther**  $C_4H_8O = CH_3O:CH_2:CH:CH_2$ . Siedep.: 46°; spec. Gew. = 0,77 bei 11° (HENRY, *B.* 5, 455). Verbindet sich mit Brom zu  $CH_3Br:CHBr:CH_2:OCH_3$  (Siedep.: 185°). Mit Chlorjod entsteht bei 195–196° siedendes  $C_3H_5Cl:OCH_3$  (SILVA, *B.* 8, 1469).

**Methyl-2-Bromallyläther**  $C_4H_7BrO = CH_2:CBr:CH_2:OCH_3$ . *B.* Aus Methylidibromhydrin (aus Methylallyläther und Brom S. 297) und festem Natron, neben Methylpropargyläther (HENRY, *B.* 5, 455). — Siedep.: 115–116°; spec. Gew. = 1,35 bei 10°.

**Aethylallyläther**  $C_5H_{10}O$ . a. **Äther**  $C_2H_5O:CH_2:CH:CH_2$ . Siedep.: 62,5° (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 292); 64° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 290); 66–67° bei 742,9 mm (BRÜHL, *A.* 200, 178). Kritische Temperatur: 245° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Zerfällt, beim Erhitzen mit zweiprocentiger Schwefelsäure, zum größten Theil in Weingeist und Allylalkohol (ELTEKOW). Beim Sättigen mit Salzsäuregas (oder HBr) und Erhitzen erfolgt Spaltung in  $C_2H_5Cl$  und Allylchlorid (resp.  $C_3H_5Br$  und  $C_3H_5Br$ ) (KISCHNER, *Z.* 22, 29). Mit  $HClO$  entsteht Aethylchlorhydrin  $C_3H_5Cl(OH):OC_2H_5$  (Siedep.: 230° — HENRY, *J.* 1872, 331).

b. **Aethylisopropenyläther, 2-Äthoxylpropylen**  $C_2H_5O:C(CH_3):CH_2$ . *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Allylen in absol. Alkohol mit festem Kali auf 170 bis 180° (FAWORSKY, *J. pr.* [2] 37, 532; 44, 215). Entsteht auch aus Propylenbromid und alkoholischem Kali bei 170° (F.). — Flüssig. Siedep.: 62–63°; spec. Gew. = 0,790 bei 0°; 0,769 bei 20°. Wird von konc. HJ verharzt. Zerfällt, mit einprocentiger Schwefelsäure, sofort in Aceton und Aethylalkohol.

**Aethylchlorallyläther**  $C_5H_9ClO$ . 1. **1-Chlorderivat**  $CH_2:CH:CHCl:OC_2H_5 =$  Akroleinäthylchlorid s. Akrolein.

2. **2-Chlorderivat**  $CH_2:CCl:CH_2:OC_2H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Epidichlorhydrin  $CH_2:CCl:CH_2Cl$  und alkoholischem Kali (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 323). Aus Aethyldichlorhydrin (Additionsprodukt von Chlor an Aethylallyläther s. oben) und Kali (HENRY, *B.* 5, 189). — Siedep.: 110°; spec. Gew. = 1,011 bei 0°; = 0,995 bei 21,5°.

3. **3-Chlorderivat**  $CHCl:CH:CH_2:OC_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Epidichlorhydrin und alkoholischem Kali, neben etwas Aethylpropargyläther (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1872, 324). — Siedep.: 120–125°; spec. Gew. = 1,021 bei 0°; = 0,994 bei 25°.

**Aethyl- $\beta$ -Bromallyläther**  $C_5H_9BrO$ . 1. **2-Bromderivat**  $CH_2:CBr:CH_2:OC_2H_5$ . *B.* Aus Aethyldibromhydrin und Natron (HENRY, *B.* 5, 188). — Siedep.: 130–135°; spec. Gew. = 1,26 bei 12°.

2. **3-Bromderivat**  $CHBr:CH:CH_2:OC_2H_5$ . *B.* Aus  $CHBr:CH:CH_2Br$  und  $C_2H_5O.Na$  (LESPIEAU, *Bl.* [3] 6, 421). — Flüssig. Siedep.: 145–146°; spec. Gew. = 1,47 bei 0°.

**Aethyl-2,3-Dibromallyläther**  $C_5H_8Br_2O = CHBr:CBr:CH_2:OC_2H_5$ . *B.* Aus Propargyläther und Brom (LIEBERMANN, KRETSCHMER, *A.* 158, 234).

**Aethyl-2, 3, 3-Trijodallyläther**  $C_5H_7J_3O = CJ_2:CJ:CH_2:OC_2H_5$ . *B.* Aus Aethylpropargyläthersilber und ätherischer Jodlösung (LIEBERMANN, *A.* 135, 285). — Oel.

**Aethyl-2, 3-Dibrom-3-Jodallyläther**  $C_5H_7Br_2JO = CJBr:CBr:CH_2:OC_2H_5$ . *B.* Aus Aethyljodpropargyläther und Brom (LIEBERMANN, *A.* 135, 246). — Gelbes Oel.

**Allylisoamyläther**  $C_8H_{16}O = C_5H_{11}O:C_3H_5$ . Siedep.: 120° (BERTHELOT, LUCA, *A. ch.* [3] 48, 292).

### 3. Derivate der Alkohole $C_4H_8O$ .

**Methylisocrotyläther**  $C_5H_{10}O = (CH_3)_2C:CH:OCH_3$ . *B.* Aus  $(CH_3)_2C:CHBr$  und Natriummethylat bei 140° (ELTEKOW, *B.* 10, 705; *Z.* 9, 163). — Siedep.: 70–74°. Zerfällt, mit einprocentiger Schwefelsäure bei 140°, in Holzgeist und Isobutylaldehyd.

**Aethylisocrotyläther**  $C_6H_{12}O = (CH_3)_2C:CH:OC_2H_5$ . *B.* Aus  $(CH_3)_2C:CHBr$  und  $C_2H_5O.Na$  bei 150° (BUTLEROW, *Z.* 1870, 524). Aus  $(CH_3)_2C:CHCl$  und  $C_2H_5O.Na$  (SCHESCHUKOW, *Z.* 16, 495). — Siedep.: 92–94°. Verbindet sich mit Brom zu öligem  $C_6H_{12}O.Br_2$ . Zerfällt, beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure, in Isobutylaldehyd und Weingeist (ELTEKOW, *B.* 10, 1902).

**Aethylisopropenylcarbinoläther**  $C_6H_{12}O = CH_2:C(CH_3):CH_2:OC_2H_5$ . *B.* Aus  $CH_2:C(CH_3):CH_2Cl$  und alkoholischem Kali oder Natriumalkoholat (SCHESCHUKOW, *Z.* 16, 505). — Flüssig. Siedep.: 78–85°.



#### 4. Derivate der Alkohole $C_5H_{10}O$ .

**Aether des Valerylenhydrates** (?)  $C_{10}H_{18}O = (C_5H_9)_2O$ . *B.* Beim Behandeln von Valerylen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht, neben Trivalerylen  $C_{15}H_{24}$ , eine bei 175–177° siedende, nach Pfefferminz- und Terpentinöl riechende Flüssigkeit  $C_{10}H_{18}O$  (REBOUL, Z. 1867, 174).

**Aethylvaleryläther**  $C_7H_{14}O = CH_3.C(C_2H_5):CH.O C_2H_5$ . *B.* Aus  $CH_3.C(C_2H_5):CHBr$  und alkoholischem Kali bei 150° (ELTEKOW, Z. 9, 173; *B.* 10, 706). — Siedep.: 111–114°. Geht, beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 130–140°, in Alkohol und den Aldehyd der Methyläthyllessigsäure über.

**Aethylbromvaleryläther**  $C_7H_{13}BrO = C_5H_8Br.O C_2H_5$ . *B.* Aus Bromamylenbromid  $C_5H_9Br_2$  und alkoholischem Kali (REBOUL, A. 133, 84). — Siedep.: 177–180°; spec. Gew. = 1,23 bei 19°. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150–160° entsteht Aethylpentinyläther  $C_5H_7.O C_2H_5$ .

#### 5. Derivate der Alkohole $C_6H_{12}O$ .

1. **Diallyläther**  $C_{12}H_{22}O = (C_6H_{11})_2O$ . *B.* Aus Diallylmono- oder Dihydrojodid ( $C_6H_{10}.HJ$ ,  $C_6H_{10}.2HJ$ ) und  $Ag_2O$  (WÜRTZ, A. ch. [4] 3, 175). — Siedep.: 180°.

2. **Hexenyläther** ( $C_6H_{11})_2O$ . *B.* Aus Hexenyljodid  $C_6H_{11}J$  und  $HgO$ ; aus Natriumhexenylat  $C_6H_{11}O.Na$  und Hexenyljodid (DESTREM, A. ch. [5] 27, 58). — Nach Rettig riechendes Öl. Siedep.: 116–118°. Unlöslich in Wasser.

#### 6. Derivat der Alkohole $C_8H_{16}O$ .

**Methyl-Dimethylisopropylallylcarbinoläther**  $C_{16}H_{20}O = C_6H_{17}O.CH_3$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des Dimethylisopropylallylcarbinols und  $CH_3J$  (KONONOWICZ, J. pr. [2] 30, 400). — Flüssig. Siedep.: 169–172°; spec. Gew. = 0,8027 bei 21,6°/4°. Molekularbrechungsvermögen = 81,55. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Isobuttersäure. Mit  $KMnO_4$  entstehen Essigsäure, Isobuttersäure, Oxalsäure und Methoxylvaleriansäure  $CH_3O.C_4H_8.CO_2H$ .

7. **Nononaphtenyloxyd**  $C_{18}H_{34}O = (C_9H_{17})_2O$ . *B.* Aus Jodnononaphten und Silberoxyd (KONOWALOW, Z. 22, 130). — Dickflüssig. Siedep.: 300,5° (kor.); spec. Gew. = 0,8662 bei 20°.

### 3. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ .

#### I. Derivate des Propargylalkohols $C_3H_4O = CH:C.CH_2.OH$ .

**Methylpropargyläther**  $C_4H_6O = C_3H_3.OCH_3$ . *B.* Aus Tribromhydrin  $C_3H_5Br_3$ , Holzgeist und Aetzkali (LIEBERMANN, A. 135, 287). Durch Kochen von  $C_3H_5Br_2.OCH_3$  (aus Methylallyläther und Brom) mit alkoholischem Kali (HENRY, B. 5, 455). — Siedep.: 61–62°; spec. Gew. = 0,83 bei 12,5° (HENRY). Verbindet sich direkt mit 2 Mol.  $ClOH$  (HENRY, J. 1881, 513). Erzeugt in ammoniakalischer Silberlösung einen citronengelben, gallertartigen Niederschlag  $C_3H_2Ag.OCH_3$ , aus dem durch, Behandeln mit einer Lösung von Jod in Jodkalium,

**Methyljodpropargyläther**  $C_4H_5JO = C_3H_2J.OCH_3$  entsteht. Dieser bildet Nadeln, die bis gegen +12° fest bleiben (LIEBERMANN).

**Aethylpropargyläther**  $C_5H_8O = C_3H_3.O C_2H_5$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Tribromhydrin  $C_3H_5Br_3$  oder Brompropylenbromid  $C_3H_5Br.Br_2$  (LIEBERMANN, A. 135, 278), Trichlorhydrin (BAEYER, A. 138, 196), Chlorpropylenbromid oder Chlordibromhydrin  $C_3H_5Cl.Br_2$  (OFFENHEIM, A. Spl. 6, 372), Epidichlorhydrin  $C_3H_4Cl_2$  oder Allylendibromid  $C_3H_4Br_2$  (LIEBERMANN, KRETSCHMER, A. 158, 230) mit alkoholischem Kali. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Propargylsäureäthylester  $C_3HO_2.C_2H_5$  oder von Diacetylen-dicarbonensäureester  $C_6O_4(C_2H_5)_2$  mit Zink und Salzsäure (BAEYER, B. 18, 2271). — *D.* Man kocht Tribromhydrin mit stark überschüssigem Aetzkali, aber nur so viel Alkohol, dass dieser zur Lösung des Kalis, in der Siedehitze, eben hinreicht. Hierauf wird destillirt und der zuerst übergehende Alkohol mit  $AgNO_3$  gefällt. Den Silberniederschlag übergießt man mit  $NH_3$ , wäscht mit  $H_2O$  und destillirt ihn mit verdünnter  $H_2SO_4$  (L., K.). — Aethyldibromhydrin  $C_3H_5Br_2.O C_2H_5$  (aus Aethylallyläther und Brom) wird mit alkoholischem Aetzkali gekocht (HENRY, B. 5, 274). Besser ist es, Aethylallyl-Bromäther  $C_3H_5O.C_3H_4Br$  mit alkoholischem Kali zu behandeln (HENRY, Ann. scient. Brux. 1878).

Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 80° (L., K.). Spec. Gew. = 0,8326 bei

20°/4° (BRÜHL, A. 235, 78). Brechungskoeffizient: BRÜHL, A. 200, 218. Etwas in Wasser löslich, in allen Verhältnissen in Alkohol. Zerfällt leicht, beim Erhitzen mit einprocentiger Schwefelsäure auf 140°, in Weingeist und Propargylalkohol (ELTEKOW, B. 10, 1903). Verbindet sich direkt mit Brom zu Aethyldibromallyläther  $C_3H_5Br_2.OC_2H_5$ , welcher beim Behandeln mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung, wieder in  $C_3H_5O.C_2H_5$  übergeht.

Salze: LIEBERMANN, KRETSCHMER, A. 158, 237. —  $(C_3H_5Ag.OC_2H_5)_2.AgNO_3$ . D. Eine konzentrierte  $AgNO_3$ -Lösung wird tropfenweise in die alkoholische Lösung des Aethylpropargyläthers gegossen. — Krystallflitter. Löslich in sehr viel Alkohol. Geht durch Ammoniak in die amorphe Verbindung  $C_3H_5AgO.C_2H_5$  über. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von  $AgCl$  wird durch Aethylpropargyläther ein weißer, käsiger Niederschlag  $(C_3H_5AgO.C_2H_5)_2.AgCl$  gefällt, dem durch  $NH_3$  alles  $AgCl$  entzogen werden kann. —  $(C_3H_5O.C_2H_5)_2.Cu_2$ . Amorpher, gelber Niederschlag.

Die amorphe Silberverbindung  $C_3H_5Ag.OC_2H_5$  giebt, beim Behandeln mit einer Lösung von Jod in  $KJ$ , den bei niedriger Temperatur krystallisirenden Aethyljodpropargyläther  $C_3H_5J.OC_2H_5$ . Beim Vermischen des Silbersalzes mit ätherischer Jodlösung entsteht öliges Aethyltrijodallyläther  $C_3H_5J_3.OC_2H_5$  (LIEBERMANN, A. 135, 284).

Propargyloamyläther  $C_8H_{14}O = C_7H_{13}.OC_2H_5$ . Siedep.: 140°; spec. Gew. = 0,84 bei 12,8° (HENRY, *Ann. scientif. Brux.* 1878).

## 2. Derivat des Pentinylalkohols $C_5H_8O$ .

Aethylpentinyläther  $C_7H_{12}O = C_5H_9O.C_2H_5$  entsteht beim Behandeln von Aethylbromvaleryläther  $C_5H_8Br.OC_2H_5$  (S. 303) mit alkoholischem Kali bei 150–160° (REBOUL, A. 133, 86). — Flüssig. Siedep.: 125–130°. Leichter als Wasser. Verbindet sich lebhaft mit Brom, Jod und Haloïdsäuren.

## 3. Derivate des Diallylcarbinols $C_7H_{12}O = (CH_2:CH.CH_2)_2.CH.OH$ .

Methyläther  $C_8H_{14}O = C_7H_{11}.O.CH_3$ . Siedep.: 135–136° bei 763,3 mm; spec. Gew. = 0,8258 bei 0°; = 0,8096 bei 20°/0°. Wird von verdünnter Chamäleonlösung, in der Kälte, zu  $\beta$ -Methoxyglutarsäure  $CH_3O.CH(CH_2.CO_2H)_2$  oxydirt (RIABININ, *J. pr.* [2] 23, 270; *Z.* 11, 395).

Aethyläther  $C_9H_{16}O = C_7H_{11}.O.C_2H_5$ . Siedep.: 143–144° bei 759 mm; spec. Gew. = 0,8218 bei 0°; = 0,8023 bei 20°/0° (RIABININ).

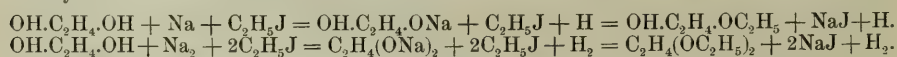
## 4. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n-4}O$ .

Aethyläther  $C_7H_{10}O = C_5H_9O.C(CH_3).CH_2.C:CH$ . B. Aus Dichlorpentin  $CH_2.CCl.CCl:CH_2$  und alkoholischem Kali bei 100° (COMBES, A. ch. [6] 12, 223). — Flüssig. Siedep.: 155°. Verharzt beim Aufbewahren. Fällt ammoniakalische Lösungen von  $AgNO_3$  und  $Cu_2Cl_2$ . Absorbirt sehr heftig (zunächst) 4 At. Brom.

# B. Derivate der Alkohole mit zwei Atomen Sauerstoff.

## I. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ .

In den zweiatomigen Alkoholen  $C_nH_{2n}(OH)_2$  kann der Wasserstoff der beiden Hydroxylgruppen in derselben Weise durch Alkoholradikale vertreten werden, wie der Wasserstoff des Hydroxyls in den Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$ . Man löst zunächst Natrium in dem Alkohol  $C_nH_{2n+2}O_2$  auf und setzt dann das Alkyljodid hinzu. Je nachdem man ein oder zwei Atome Natrium in 1 Mol.  $C_nH_{2n}(OH)_2$  aufgelöst hat, erhält man einen Mono- oder Dialkyläther.



Die Bildung der einfachen Aether  $C_nH_{2n}O$  aus den Alkoholen  $C_nH_{2n}(OH)_2$  erfolgt aber auf eine besondere Weise. Diese Aether (Alkylenoxyde) leiten sich von den Glykolen  $C_nH_{2n+2}O_2$  durch Elimination von  $H_2O$  ab. Eine direkte Wasserentziehung gelingt hier aber so wenig, wie bei der Bildung der Aether  $(C_nH_{2n+1})_2O$  aus den Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$ . Aus Glykol  $C_2H_6O_2$  und  $ZnCl_2$  entsteht nicht Äthylenoxyd, sondern der isomere Aldehyd  $CH_3.CHO$ . Man erhält die Alkylenoxyde beim Zerlegen der Haloïdester der Glykole (halogensubstituierte Alkohole) mit wässrigen Alkalien.  $OH.C_nH_{2n}.Cl$

=  $C_nH_{2n}O + HCl$ . Nicht nur die einfach-salzsauren Glykolester werden in dieser Weise gespalten, sondern auch die gemischten Haloidäther, wie z. B. das Chloracetin.  $C_2H_4(OC_2H_5)_2.Cl + 2KOH = C_2H_5O + KCl + K.C_2H_5O_2 + H_2O$ .

Die Alkylenoxyde verbinden sich direkt mit Wasser zu Glykolen (und Polyglykolen) und mit Säuren zu Estern der Glykole. Diejenigen Alkylenoxyde, welche ein tertiär

(dreimal an Kohlenstoff) gebundenes Kohlenstoffatom enthalten, z. B.  $(CH_3)_2\overset{\overset{O-}{\parallel}}{C} \cdot \overset{\overset{O-}{\parallel}}{C}(CH_3)_2$ , verbinden sich besonders leicht, schon in der Kälte, mit Wasser. Durch Natriumamalgam und Wasser gehen sie in Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  über.  $C_2H_4O + H_2 = C_2H_6O$ .

Die Alkylenoxyde differiren in der Zusammensetzung von den Glykolen um ein Mol. Wasser. Es können aber auch mehrere Moleküle Glykole zusammen nur 1  $H_2O$  verlieren, und dann entstehen Polyglykole:  $2C_2H_4(OH)_2 - H_2O = C_4H_{10}O_3$  (Diäthylenglykol). —  $3C_2H_4(OH)_2 - 2H_2O = C_6H_{14}O_4$  (Triäthylenglykol) . . .

Ueber Bildung und Darstellung dieser Polyglykole s. S. 260.

## I. Derivate des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$ .

**Monäthyläther**  $C_4H_{10}O_2 = OH.CH_2.CH_2.OC_2H_5$ . B. Aus Natriumglykol und  $C_2H_5J$  (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 429). — Siedep.:  $134^\circ$  bei 721,5 mm; spec. Gew. = 0,926 bei  $13^\circ$  (DEMOLE, *B.* 9, 745).

**Gechlorter Aethylglykoläther**  $OH.CH_2.CHCl.OC_2H_5 = \text{Oxychloräther}$  S. 296.

**Diäthyläther**  $C_6H_{14}O_2 = C_2H_4(OC_2H_5)_2$ . Siedep.:  $123,5^\circ$  bei 758,8 mm; spec. Gew. = 0,7993 bei  $0^\circ$  (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 431).

**Aethylenoxyd**  $C_2H_4O = \begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{matrix} O$ . B. Aus Glykolchlorhydrin  $C_2H_4(OH).Cl$  und Kalilauge (WÜRTZ, *A.* 110, 125; *A. ch.* [3] 69, 317); beim Destilliren jenes Chlorhydrins über  $PbO$  oder  $ZnO$  entsteht nur Aldehyd (KASCHIRSKY, *B.* 10, 1104). Ein Gemenge von Aethylenbromid und Dinatriumglykol wirkt nach der Gleichung:  $2C_2H_4.Br_2 + C_2H_4(ONa)_2 = C_2H_4(OH)_2 + 2NaBr + 2C_2H_5Br$  (WÜRTZ). Chlorhydrin und Mononatriumglykol bilden bei  $130^\circ$  Aethylenoxyd, Glykol und wenig Diäthylenglykol (SCHEITZ, *Z.* 1868, 379).  $C_2H_4(OH).Cl + C_2H_4(OH)(ONa) = C_2H_4O + C_2H_4(OH)_2 + NaCl$ . Aus Aethylenjodid und Silberoxyd bei  $150^\circ$ ; aus Aethylenbromid und Silberoxyd bei  $250^\circ$ ; aus Aethylenbromid oder Aethylenchlorbromid und  $Na_2O$  bei  $180^\circ$  (GREENE, *J.* 1877, 522). — D. Rohes Glykolmonoacetat (Siedep.:  $170-185^\circ$ ) wird bei  $100^\circ$  mit  $HCl$ -Gas gesättigt und das bei 110 bis  $150^\circ$  übergegangene Chloracetin mit reinem Kali in einem gekühlten Kolben zerlegt (DEMOLE, *A.* 173, 125). — Flüssig. Siedep.:  $13,5^\circ$  bei 746,5 mm; spec. Gew. = 0,8966 bei  $0^\circ$ . Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, entstehen Glykol und Polyäthylenglykole. Verbindet sich direkt mit Säuren (Salzsäure, Essigsäure) zu Estern des Glykols; aus Essigsäure und überschüssigem Aethylenoxyd werden daneben die Essigsäureester der Polyäthylenglykole gebildet. Aus einer Lösung von Chlormagnesium fällt Aethylenoxyd Magnesia.  $2C_2H_4O + MgCl_2 + 2H_2O = 2C_2H_5ClO + Mg(OH)_2$ . Ebenso werden Thonerde, Eisenoxyd und Kupferoxyd aus ihren Lösungen gefällt. Mit Wasser und Natriumamalgam geht Aethylenoxyd in Weingeist über. Platinmohr oxydirt zu Glykolsäure. Mit  $PCl_5$  entsteht Aethylenchlorid (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 317 und 355).  $PJ_5$  erzeugt Aethylenjodid (GIRARD, *Bl.* 44, 459). Mit  $NH_3$  vereinigt sich Aethylenoxyd zu Amidoalkohol u. s. w. Beim Erwärmen von  $C_2H_4O$  mit einer Lösung von Natriumdisulfat auf  $100^\circ$  entsteht isoäthionsaures Natrium. Beim Erhitzen von Aldehyd mit  $C_2H_4O$  im Rohr, wird der Aldehyd verharzt (WÜRTZ, *A.* 120, 329).

Gleiche Moleküle Aethylenoxyd und Brom bei  $0^\circ$  stehen gelassen, bilden Bromhydrin  $C_2H_4(OH)Br$ , Aethylenbromid u. a. Körper (DEMOLE, *B.* 9, 47). Lässt man aber zwei Mol.  $C_2H_4O$  mit 1 Mol. Brom im Kältegemisch stehen, so resultiren große rubinrothe oder kleine orangegelbe Prismen  $(C_2H_4O)_2.Br_2$ , die bei  $65^\circ$  schmelzen und bei  $95^\circ$  nicht ganz unzersetzt sieden. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Durch  $H_2S$  oder besser beim Stehen mit Quecksilber wird ihnen das Brom entzogen (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 321), unter Bildung von Dihydroxyäthylen.

**Dioxyäthylen**  $C_4H_8O_2 = \begin{matrix} CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \end{matrix}$  (isomer mit Aethylenäthylidenoxyd. B. Aus dem Bromid des Aethylenoxyds  $C_2H_5O_2.Br_2$  und Quecksilber, bei gewöhnlicher Temperatur. Man destillirt und rektificirt über festem Aetzkali (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 323). — Erstarrt in der Kälte krystallinisch und schmilzt bei  $+9^\circ$ . Siedep.:  $102^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0482 bei  $0^\circ$ . Indifferent. Verbindet sich nicht mit  $NH_3$ .

Denselben Körper scheint LOURENÇO (*A. ch.* [3] 67, 288) aus Glykol und Aethylenbromid bei  $160^\circ$  erhalten zu haben, nur giebt er den Siedepunkt zu  $95^\circ$  an.



Ein polymeres Aethylenoxyd ( $C_2H_4O$ )<sub>x</sub> entsteht bei mehrmonatlichem Stehen von Aethylenoxyd mit einem sehr kleinen Antheil geschmolzenen Chlorzinks oder auch Aetzkalis (WÜRTZ, *B.* 10, 90; *Bl.* 29, 530). Dasselbe bildet eine warzige Krystallmasse, die bei 56° schmilzt, sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether löst. FEHLING'sche Lösung wird davon nicht reducirt.

**Chloräthylenoxyd**  $C_2H_3ClO$ . *B.* Bei 20stündigem Erhitzen von Acetylenchlorodid mit 40–50 Vol. Wasser auf 200–220° (SABANEJEV, *A.* 216, 268).  $CHCl:CHJ + H_2O = C_2H_3ClO + HJ$ . — Flüssig. Siedep.: 70–80°. Schwer löslich in Wasser. Reducirt nicht kalte, ammoniakalische Silberlösung.

**Bromäthylenoxyd**  $C_2H_3BrO$ . *B.* Aus gebromtem Glykolbromhydrin  $CHBr_2.CH_2$ . OH und Aetzkali (in methylalkoholischer Lösung) (DEMOLE, *B.* 9, 51). — Flüssig. Siedep.: 89–92°. Löst sich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Scheint von Alkalien nicht angegriffen zu werden.

Aus Aethylenoxyd und Brom erhielt WÜRTZ, (*A. ch.* [3] 69, 326) ein nicht unzersetzt siedendes gebromtes Aethylenoxyd, das von starker Kalilauge sofort, unter Bildung von Essigsäure, zerlegt wurde.

## 2. Derivate der Propylenglykole $C_3H_8O_2$ .

**Chlorpropylenglykol-Aethyläther (Aethylchlorhydrin)**  $C_5H_{11}ClO_2 = C_2H_5O.CH(OH).CH_2Cl$  (?). *B.* Aus Epichlorhydrin und absolutem Alkohol bei 180°; aus Aethylglycidäther  $C_3H_5O_2.C_2H_5$  und rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 236). Aus Aethylallyläther und unterchloriger Säure (HENRY, *B.* 5, 449; LAUCH, *B.* 18, 2287). — Siedep.: 183–185°; spec. Gew. = 1,117 bei 11° (H.). Siedep.: 188° (R.). Wird von Aetzkali in Aethylglycidäther  $C_3H_5O_2.C_2H_5$  übergeführt.

**Chlortrimethylenglykol-Diäthyläther, Diäthylchlorhydrin, 1, 3-Diäthoxy-2-Chlorpropan**  $C_7H_{15}ClO_2 = C_2H_5O.CH_2.CHCl.CH_2.OC_2H_5$ . *B.* Aus Diäthylin und  $PCl_5$  (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 237). — Siedep.: 184°; spec. Gew. = 1,005 bei 17°. Wird von Natriumalkoholat in Triäthylin  $C_3H_7O_3.(C_2H_5)_3$  übergeführt.

Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung von 1 Vol. Akrolein und 2 Vol. absolutem Alkohol scheidet sich eine schwere Oelschicht  $C_7H_{15}ClO_2$  aus. Spec. Gew. = 1,03 bei 10,5°. Giebt mit Natriumamalgam Triäthylglycerin (?) (ALSBERG, *J.* 1864, 495). Identisch mit Diäthylchlorhydrin (?).

**Chlorpropylenglykol-Isoamyläther (Isoamylchlorhydrin)**  $C_8H_{17}ClO_2 = C_2H_5O.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$  (?). *B.* Aus Epichlorhydrin  $C_3H_5ClO$  und Fuselöl bei 220°; durch Schütteln von Isoamylglycidäther  $C_3H_5O_2.C_5H_{11}$  mit rauchender Salzsäure (REBOUL, *A. Spl.* 1, 234). — Siedep.: 235°; spec. Gew. = 1,0 bei 20°.

**Bromtrimethylenglykoldiäthyläther (Diäthylbromhydrin)**  $C_8H_{18}BrO_2 = C_2H_5O.CH_2.CHBr.CH_2.OC_2H_5$ . *B.* Aus Diäthylin und  $PBr_5$  (HENRY, *B.* 4, 704). — Siedep.: 195 bis 205°; Spec. Gew. = 1,258 bei 8°.

**Propylenoxyde**  $C_3H_6O$ . 1. **1, 2-Gewöhnliches**  $CH_3-\overset{O}{\underset{|}{CH}}-CH_2$ . *B.* Aus Propylenchlorhydrin und wässrigem Aetzkali (OSER, *A. Spl.* 1, 255). — Siedep.: 35°; spec. Gew. = 0,859 bei 0°. Mit Alkohol und Aether mischbar. Löst sich in dem dreifachen Volumen kalten Wassers, ohne sich damit zu verbinden. Erst beim Erwärmen erfolgt Bildung von Propylenglykol (ELTEKOW, *J.* 14, 394). Beim Erhitzen mit  $MgCl_2$ -Lösung wird Magnesia gefällt. Geht mit  $H_2O$  und Natriumamalgam in Isopropylalkohol über. Liefert, bei der Oxydation durch  $Ag_2O$ , Essigsäure (LINNEMANN, *M.* 6, 369).

**Linksdrehendes Propylenoxyd:** LE BEL, *J.* 1881, 512.

**α-Epichlorhydrin (salzsaures Glycid, 3-Chlorpropylenoxyd)**  $C_3H_5ClO = \overset{O}{\underset{|}{CH_2}}.CH_2.CH_2Cl$ . *B.* Aus Glycerin und  $PCl_5$  oder beim Erhitzen von Dichlorhydrin mit Salzsäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 299). Beim Behandeln von Dichlorhydrin (REBOUL, *A. Spl.* 1, 221) oder Allylalkoholchlorid  $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$  (TOLLENS, MÜNDER, *Z.* 1871, 252) mit Kali. — *D.* Man fügt zu 550 ccm Dichlorhydrin allmählich 250 g gepulvertes Natron hinzu. Die Masse erhitzt sich, doch darf die Temperatur nicht über 130° steigen. Hierauf wird destillirt (PREVOST, *J. pr.* [2] 12, 160; vgl. FAUCONNIER, *Bl.* 50, 213). Bei dieser Reaktion wird stets ein beträchtlicher Theil des Dichlorhydrins in Glycerin übergeführt (CLAUS, *B.* 10, 557). — Flüssig. Siedep.: 117° (i. D.) bei 755,5 mm; spec. Gew. = 1,2040 bei 0°, = 1,1633 bei 50° (DARMSTÄTER, *A.* 148, 123). Siedep.: 116,56° (kor.); spec. Gew. = 1,203 13 bei 0°/4°; Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* 37, 207. Spec. Gew. = 1,0593 bei 115,8°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 99). Unlöslich in Wasser.

Bei 36stündigem Erhitzen mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser auf  $100^\circ$  entsteht Chlorhydrin, neben wenig Dichlorhydrin und Glycerin. Verbindet sich beim Schütteln mit rauchender Salzsäure zu  $\alpha$ -Dichlorhydrin. Noch leichter erfolgt die Einwirkung von HBr, und mit rauchender Jodwasserstoffsäure geht die Vereinigung mit äußerster Heftigkeit vor sich. SILVA (J. 1881, 511) beobachtete bei der Einwirkung von HJ auf Epichlorhydrin die Bildung von Normalpropylchlorid und etwas Propyljodid. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf  $100^\circ$  entsteht Acetochlorhydrin (REBOUL). Mit Essigsäureanhydrid bildet sich bei  $180^\circ$  Diacetochlorhydrin und mit Silberacetat: Diacetin. Epichlorhydrin und Acetylchlorid verbinden sich bei  $100^\circ$  zu Acetodichlorhydrin; daneben entstehen Ester von Polyglycerinen (TRUCHOT, Z. 1866, 513). — Mit concentrirter Schwefelsäure giebt Epichlorhydrin Chlorhydrinschwefelsäure. Beim Kochen mit Natriumdisulfatlösung entsteht Chlorhydrinsulfonsäure, welche, durch weiteres Behandeln mit Natriumsulfid, in Glycerindisulfonsäure übergeht. — Epichlorhydrin verbindet sich mit unterchloriger Säure zu Propylphycidichlorhydrin  $C_3H_6Cl_2O_2$  (CARIUS, A. 134, 73). — Chlorgas erzeugt Chlorepichlorhydrin  $C_3H_5Cl_2O$ . Mit Brom entstehen bei  $100^\circ$  Chlortribromacetone  $C_3H_5ClBr_3O$  und Chlorbromhydrin  $C_3H_5ClBrO$  (?).  $PCl_5$  erzeugt Trichlorhydrin,  $PBr_5$  giebt Chlordibromhydrin. — Gleiche Volume Alkohol und Epichlorhydrin, auf  $180^\circ$  erhitzt, bilden Dichlorhydrin, Diäthylin, Aethylchlorhydrin. Ebenso entstehen mit Fuselöl bei  $220^\circ$  Isoamylchlorhydrin und wenig Dichlorhydrin. Epichlorhydrin und Aethylbromid erzeugen bei  $200^\circ$  Chlorbromäthylin  $C_3H_5(OC_2H_5)ClBr$ . — Von Salpetersäure wird Epichlorhydrin in  $\beta$ -Chlormilchsäure übergeführt.

Natrium in eine ätherische Epichlorhydrinlösung eingetragen, liefert Allylalkohol und Glycerindiallyläther. Epichlorhydrin wird von Natriumamalgam sehr langsam angegriffen unter Bildung von Allylalkohol (TORNÖE, B. 21, 1290). Epichlorhydrin verbindet sich mit Blausäure bei  $120^\circ$  zum Nitril einer Chloroxybuttersäure. Mit  $K(CN)$  entsteht Epicyanhydrin (Nitril der Epiphydrincarbonsäure), mit  $KCN$  die Verbindung  $C_3H_5CINO_2$ ; mit Chlorameisenester und Natriumamalgam erhält man Epiphydrincarbonsäureester. — Beim Kochen mit Kaliumacetat bildet sich Glycidacetat; beim Kochen mit Natriumacetat und Alkohol treten dagegen Polyglycide  $(C_3H_5O_2)_n$  (Siedep.:  $240$ – $260^\circ$ ), und zwar wesentlich Diglycid (Siedep.:  $250^\circ$ ) auf (RICHTER, B. 10, 682). — Beim Erhitzen mit Natriumalkoholat wird Diäthylin (REBOUL, A. Spl. 1, 239), neben wenig Polyglycerinäthyläther (LOURENÇO, A. ch. [3] 67, 309) erhalten (vgl. LAUFER, J. 1876, 343). — Concentrirtes, wässriges Ammoniak liefert die Base  $C_3H_5CINO_2$ . Mit alkoholischem Ammoniak entsteht wahrscheinlich Chlorhydrinimid  $C_2H_7N_3Cl_2O_4$  (CLAUS; vgl. R. SCHIFF, G. 21 [2] 4). Wasserfreies Ammoniak erzeugt die Base  $(OH.C_3H_5Cl)_2N$  (vgl. HANRIOT, A. ch. [5] 17, 96). Liefert mit Hydrazin  $N_2H_4$  einen Körper  $C_3H_5O.N_2H_3$ , aus dem, durch Erhitzen mit  $ZnCl_2$ , Pyrazol  $C_4H_4N_2$  hervorgeht. Triäthylamin erzeugt das Triäthylderivat des Glycidamins. Mit Allyljodid und Zink liefert Epichlorhydrin Allylchlorpropylalkohol  $C_6H_{11}ClO$ .

**Polyepichlorhydrin.** B. Entsteht, neben anderen Produkten, wenn man Glycerin bei  $180$ – $200^\circ$  im Strome trocknen Salzsäuregases erhitzt und das Produkt im Vakuum fraktionnirt (FAUCONNIER, SANSON, Bl. 48, 237). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $109$  bis  $110^\circ$ . Ziemlich löslich in Alkohol, äußerst leicht in Aether, Benzol,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ .

Epichlorhydrinphosphorchlorür  $C_3H_5ClO.PCl_3$ . B. Beim Vermischen von Epichlorhydrin mit  $PCl_3$  (HANRIOT, Bl. 32, 551). — Flüssig. Siedep.:  $130$ – $140^\circ$  bei  $100$  mm. Wird von kaltem Wasser langsam in Epichlorhydrin, HCl und phosphorige Säure zerlegt.

**Epichlorhydrincyanat (Anhydrochlorhydroxypropylcarbaminsäure)**  $C_4H_6CINO_3 = CH_3Cl.CH—O$ . B. Epichlorhydrin wird von  $Ag(CN)O$  nicht angegriffen. Kocht



man aber 1 Thl. Epichlorhydrin mit 1 Thl.  $K(CN)O$  und 10 Thln.  $H_2O$ , so löst es sich, und beim Verdunsten der Lösung krystallisirt die Verbindung  $C_4H_6CINO_3 = C_3H_5ClO.CNHO$  (THOMSEN, B. 11, 2136). — Große Prismen. Schmelzp.:  $106^\circ$ . Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf  $150^\circ$  unverändert. Concentrirte Salzsäure spaltet, unter diesen Umständen,  $CO_2$ ,  $NH_3$  und HCl ab. Dieselben Spaltungsprodukte werden beim Kochen mit verdünnter Kalilauge erhalten. Beim Erhitzen mit Anilin auf  $170^\circ$  entsteht Carbanilid  $CO(NH.C_6H_5)_2$  u. a.

**Acetylderivat**  $C_5H_8CINO_3 = C_4H_5ClO_2.N.C_2H_5O$ . B. Aus  $C_4H_6CINO_3$  und Essigsäureanhydrid bei  $180^\circ$  (THOMSEN, B. 11, 2137). — Krystalle. Schmelzp.:  $79^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser.

**Chlorepichlorhydrin**  $C_3H_4Cl_2O$ . 1. **3,3-Dichlorpropylenoxyd**  $\overset{O}{\text{CH}_2}\text{.CH.CHCl}_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Epichlorhydrin (Ch. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 170). — Flüssig. Siedep.:  $170^\circ$ . Zersetzt sich allmählich an der Luft. Liefert mit  $NH_3$  eine amorphe Verbindung  $C_6H_{11}NCl_2O_2$  (?).



2. **1, 3-Dichlorpropylenoxyd**  $\overline{\text{O}}$ CHCl.CH.CH<sub>2</sub>Cl. Siehe Dichloraceton.

**Pentachlorpropylenoxyd** C<sub>3</sub>HCl<sub>5</sub>O. 1. **Verbindung**  $\overline{\text{O}}$ CCl<sub>2</sub>.CCl.CHCl<sub>2</sub> (?). B. Beim Einleiten von Chlor in Epichlorhydrin (CH. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 197). — Flüssig. Siedep.: 178°. Raucht an der Luft. Liefert mit NH<sub>3</sub> Trichloracetamid.

2. **Pentachlorpropylenoxyd** siehe Pentachloraceton.

**Epibromhydrin** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>BrO. B. Aus Dibromhydrin und konzentrierter Kalilauge (REBOUL, A. Spl. 1, 227). Bei der Destillation des Additionsproduktes von Brom an Aceton C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O, neben Akrolein (LINNEMANN, A. 125, 310). — Siedep.: 138–140°; spec. Gew. = 1,615 bei 14° (BERTHELOT, LUCA, A. ch. [3] 48, 311). Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu demselben Chlorbromhydrin, das auch aus Epichlorhydrin und HBr entsteht (R.).

**Chlortribrompropylenoxyd** C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>ClBr<sub>3</sub>O. Siehe Chlortribromaceton.

**Dichlordibrompropylenoxyd** C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>O. Siehe Dichlordibromaceton.

**Epiodhydrin** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>JO. B. Aus Epichlorhydrin und trockenem KJ bei 100° (REBOUL, A. Spl. 1, 227). — Siedep.: 160–180°; spec. Gew. = 2,03 bei 13°. Unlöslich in Wasser. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure, mit HBr und HJ.

**Epicyanhydrin** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(CN)O. Siehe Nitril der Epiphydrincarbonensäure C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>.

**Base** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>2</sub> = O  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagdown \end{matrix}$   $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl} \end{matrix}$  (?). B. Beim Schütteln von Epichlorhydrin mit starkem, wässrigem Ammoniak (DARMSTÄDTER, A. 148, 124). 2 C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClO + 2 NH<sub>3</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>Cl. Man verdampft im Wasserbade, löst den Rückstand in Salzsäure, verdampft und behandelt das Zurückbleibende mit Alkohol, bis es pulvrig wird. Das Pulver fällt man mit Platinchlorid. — (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>ClNO<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>.

**Base** C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>BrNO<sub>2</sub>. B. Fällt, mit Bromammonium gemengt, beim Einleiten von Ammoniakgas in reines Dibromhydrin nieder (BERTHELOT, LUCA, J. 1856, 601). Man behandelt den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther, wobei die Base als ein amorpher, unlöslicher Körper zurückbleibt.

**Chlorhydrinimid** C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. B. Aus Dichlorhydrin und vierprocentigem alkoholischen Ammoniak (CLAUS, A. 168, 30). 4 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O + 9 NH<sub>3</sub> = C<sub>12</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 6 NH<sub>4</sub>Cl. Aus Epichlorhydrin und alkoholischem Ammoniak (REBOUL, A. Spl. 1, 224). — D. Je 10 g Dichlorhydrin und 80 ccm einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol (etwa 4 g NH<sub>3</sub> in 100 ccm der Lösung) werden 14 Stunden lang im Kochsalzbade erhitzt. — Amorph; in Wasser, Alkohol, Äther und konzentrierten Säuren völlig unlöslich. Quillt beim Kochen mit Wasser zu einer voluminösen Gallerte auf. Wird beim Kochen mit konzentrierten Säuren oder Kalilauge nicht verändert. Bei der trocknen Destillation des Chlorhydrinimids werden zwei flüchtige, zweisäurige Basen gebildet, die man durch fraktionirtes Füllen mit Platinchlorid trennt. Erst fällt das Salz C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>.2HCl + PtCl<sub>4</sub> aus. Aus den Mutterlaugen krystallisiert C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>.2HCl + PtCl<sub>4</sub> (CLAUS, B. 8, 244).

2. **1, 3- oder Normales Propylenoxyd**  $\overline{\text{O}}$ CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>. B. Aus 3-Chlorpropylalkohol und festem Kali. Mit wässriger Kalilauge entstehen polymere Propylenoxyde (Siedep.: über 320°) (REBOUL, A. ch. [5] 14, 495). — Siedep.: 50°. Mit Wasser mischbar.

**2-Chlorpropylenoxyd, β-Epichlorhydrin** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClO =  $\overline{\text{O}}$ CH<sub>2</sub>.CHCl.CH<sub>2</sub>. B. Entsteht, neben α-Epichlorhydrin u. s. w., beim Eintragen von festem Natron in eine ätherische Lösung des rohen Einwirkungsproduktes von ClJ auf Allylalkohol (BIGOT, A. ch. [6] 22, 468). Man wäscht das Produkt mit Wasser und destilliert die, über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> entwässerte, ätherische Schicht. Der bei 116–132° übergehende Antheil wird 1/2 Stunde lang, im Rohr, mit angesäuertem Wasser erhitzt, wodurch α-Epichlorhydrin in Monochlorhydrin übergeht. Man neutralisirt mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, schüttelt mit Äther aus und fraktionirt den in den Äther übergegangenen Antheil. — Flüssig. Siedep.: 132–134°. Viel beständiger als α-Epichlorhydrin. Verbindet sich nicht mit (angesäuertem) Wasser bei 100°. KCN wirkt bei 100° nicht ein. PCl<sub>5</sub> erzeugt CH<sub>2</sub>:CCl.CH<sub>2</sub>Cl. Mit Natrium (oder Natriumamalgam) entsteht Allylalkohol.

3. **Derivate der Butylenglykole** C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

**Diäthylin** C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CH(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Siehe S. 295.

**Butylenoxyde** C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O. 1. **Isobutylenoxyd** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C  $\overline{\text{O}}$ .CH<sub>2</sub>. B. Aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCl.CH<sub>2</sub>.OH und Kali (ELTEROW, Z. 14, 368). — Flüssig. Siedep.: 51–52°; spec. Gew. =



0,8311 bei 0°. Verbindet sich lebhaft und unter Wärmeentwicklung mit kaltem Wasser zu Isobutylenglykol.

2. *s-Dimethyläthylenoxyd*  $CH_3\overset{\text{O}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ . B. Aus dem Chlorhydrin  $C_4H_9ClO$  (dargestellt aus s-Dimethyläthylen und  $HClO$ ) und Kali (ELTEKOW, *Ж.* 14, 371). — Flüssig. Siedep.: 56–57°; spec. Gew. = 0,8344 bei 0°. Verbindet sich, in der Kälte, äußerst langsam mit Wasser; bei 100° wird aber ziemlich rasch s-Dimethyläthylenglykol gebildet.

Chlorbutylenoxyd  $C_4H_7ClO$ . Siehe S. 278.

#### 4. Derivate der Amylenglykole $C_5H_{12}O_2$ .

Amylenoxyde  $C_5H_{10}O$ . 1. *1,4-Oxyypentan, γ-Pentylenoxyd*  $CH_3\overset{\text{O}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen von γ-Pentylenglykol mit wasserentziehenden Mitteln (PERKIN, FREER, *Soc.* 51, 837; LIPP, *B.* 22, 2571). — D. Man erhitzt (1 Thl.) γ-Pentylenglykol mit (3 Thln.) Schwefelsäure (von 60%)  $\frac{1}{2}$ –1 Stunde, im Rohr, auf 100°, verdünnt dann mit dem gleichen Volumen Wasser und destilliert  $\frac{1}{10}$  ab. Das Destillat versetzt man mit Potasche (B.). — Flüssig. Siedep.: 77–78° bei 716 mm; spec. Gew. = 0,8748 bei 0°. 1 Thl. löst sich in ca. 10 Thln. kalten Wassers. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Äußerst leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Wird, beim Erhitzen mit Wasser oder Ammoniak auf 200°, nicht verändert. Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (von 60 bis 65%) entsteht Pentylenbromid  $C_5H_{10}Br_2$ .

2. *2,3-Oxyypentan, s-Methyläthylenoxyd*  $CH_3\overset{\text{O}}{\text{CH}}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ . B. Aus dem Chlorhydrin  $C_5H_{11}ClO$  (dargestellt aus s-Methyläthyläthylen und  $HClO$ ) und Kali (ELTEKOW, *Ж.* 14, 365). — Flüssig. Siedep.: 80°. Verbindet sich bei 100° mit Wasser zu s-Methyläthyläthylenglykol.

3. *1,2-Oxy-3-Methylbutan, Isopropyläthylenoxyd*  $(CH_3)_2\overset{\text{O}}{\text{CH}}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ . B. Aus dem Chlorhydrin des Isopropyläthylenglykols  $(CH_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$  und Kali (ELTEKOW, *Ж.* 14, 364). — Flüssig. Siedep.: 82°. Verbindet sich nicht mit Wasser in der Kälte; erst bei mehrträgem Erhitzen damit auf 100° entsteht Isopropyläthylenglykol. Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ .

4. *2,3-Oxy-3-Methylbutan, Trimethyläthylenoxyd*  $(CH_3)_3\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ . B. Beim Behandeln von Amylenglykolchlorhydrin (aus Trimethyläthylen und  $HClO$ ) mit Kali (ELTEKOW, *Ж.* 14, 361). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 75–76°; spec. Gew. = 0,8293 bei 0°. Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Geht sehr leicht direkt Verbindungen ein. Vereintigt sich, schon beim Schütteln, mit Wasser zu Amylenglykol.

5. *Pentamethylenoxyd*  $C_5H_{10}O = CH_2\langle\overset{\text{O}}{\text{CH}_2\text{CH}_2}\rangle$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von 1 Vol. Pentamethylenlykol  $CH_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$  mit 3 Vol. Schwefelsäure (von 60%) (DEMJANOW, *Ж.* 22, 389). — Flüssig. Siedep.: 81–82°; spec. Gew. = 0,8800 bei 0°. In heißem Wasser weniger löslich als im kaltem. Mischbar mit Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht bei 200° mit Wasser. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin.

#### 5. Derivate der Hexylenglykole $C_6H_{14}O_2$ .

Hexylenoxyde  $C_6H_{12}O$ . 1. *1,2-Oxyhexan, normales Hexylenoxyd*  $CH_3(\text{CH}_2)_3\overset{\text{O}}{\text{CH}}\text{CH}_3$  (?). B. Aus dem Chlorhydrin des Normalhexylenglykols und  $KHO$  (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 184). — Siedep.: 115°.

2. *1,5-Oxyhexan, δ-Hexylenoxyd*  $CH_3\overset{\text{O}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . B. Bei einstündigem Erhitzen von 10 g δ-Hexylenglykol  $CH_3\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$  mit 10 g  $H_2O$  und 20 g Vitriolöl auf 100° (LIPP, *B.* 18, 3283). Man verdünnt mit Wasser, destilliert und sättigt das Destillat mit  $K_2CO_3$ . — Aetherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 103 bis 104° bei 720 mm; spec. Gew. = 0,8739 bei 0°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Reduciert weder FEHLING'sche Lösung, noch ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich, selbst bei 230°, nicht mit Wasser. Verbindet sich auch bei 200° nicht mit Ammoniak. Verbindet sich mit  $HCl$  zu dem Chlorhydrin  $C_6H_{13}ClO$ .

3. *2,3-Oxyhexan, Methylpropyläthylenoxyd*  $C_3H_7\overset{\text{O}}{\text{CH}}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ . B. Aus  $C_3H_7\text{CHClCH}(\text{OH})\text{CH}_3$  und konzentrierter Kalilauge (ELTEKOW, *Ж.* 14, 376; HENRY, *A. ch.* [5]

29, 553). — Flüssig. Siedep.: 109–110° (E.); spec. Gew. = 0,8236 bei 13,8° (H.). Verbindet sich mit Wasser, nicht in der Kälte, wohl aber bei 100° zu Hexylenglykol. Liefert mit Salpeterschwefelsäure das Nitrat  $C_6H_{12}(NO_3)_2$ .

4. **2,5-Oxyhexan, Hexylenpseudoxyd**  $CH_3\overset{\text{O}}{\text{CH}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_3$  (?). B. Entsteht, neben dem isomeren Diallylmonohydrat u. a. (S. 252), aus Diallyldihydrojodid und  $Ag_2O$  (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 175). In dem gleichen Volumen Lignoïn gelöstes Diallyl wird mit konzentrierter  $H_2SO_4$  geschüttelt und das Produkt mit  $H_2O$  destillirt (JEKYLL, *Z.* 1871, 36; BÉHAL, *A. ch.* [6] 16, 203). — Flüssig. Siedep.: 93°; spec. Gew. = 0,8367 bei 0°. Löslich in 15 Thln. Wasser (BÉHAL). Wird von  $H_2O$  und Natriumamalgam nicht angegriffen. Brom erzeugt Hexylenbromid u. a. Körper (B.). Verbindet sich bei 180° nicht mit Wasser. Chromsäuregemisch oxydirt zu  $CO_2$  und Essigsäure. Mit rauchender  $HJ$  entsteht bei 100° sekundäres Hexyljodid. Mit konzentrierter  $HCl$  erhitzt, geht das Hexylenpseudoxyd in zweifach-chlorwasserstoffsäures Diallyl über. Ebenso mit wasserfreier Essigsäure zum Theil in Diallyldiacetat.

5. **2,3-Oxy-2,3-Dimethylbutan, Tetramethyläthylenoxyd**  $(CH_3)_2\overset{\text{O}}{\text{C}}\cdot\text{C}\cdot\overset{\text{O}}{\text{C}}(CH_3)_2$ . B. Beim Versetzen von  $(CH_3)_2\text{CCl}\cdot\text{C}(\text{OH})(CH_3)_2$  mit festem Kali und wenig Wasser (ELTEKOW, *Z.* 14, 391). — Flüssig. Siedep.: 95–96°. Verbindet sich lebhaft und unter starker Wärmeentwicklung mit Wasser zu Pinakon. Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ .

6. **Aus Diisopropyl.** B. Zweifach-gebromtes (oder gechlortes) Diisopropyl wird mit Silberacetat behandelt und der gebildete Ester verseift (SILVA, *Bl.* 19, 147). — Siedep.: 185°.

## 6. Derivat der Oktylenglykole $C_8H_{18}O_2$ .

**Oktylenoxyd**  $C_8H_{16}O$ . B. Aus Oktylenchlorhydrin und Aetzkali bei 180° (CLERMONT, *Z.* 1870, 411). — Siedep.: 145°; spec. Gew. = 0,831 bei 15°.

## 7. Derivate der Dekylenglykole $C_{10}H_{22}O_2$ .

**Diamylenoxyde**  $C_{10}H_{20}O$ . 1. **Derivat des Diamylen glykoldiacetat** und festem Aetzkali (BAUER, *J.* 1862, 450). — Siedep.: 170–180°. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

2. **Derivat des Amylens.** B. Beim Erhitzen gleicher Theile (käuflichen) Amylens und Benzoylsuperoxyd auf 110° entsteht ein Oel, das durch concentrirte Kalilauge zerlegt wird in Diamylenoxyd und Benzoesäure (LIPPMANN, *M.* 5, 563). — Flüssig. Siedep.: 298 bis 203°. Leichter als Wasser. Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

3. **Dekylenoxyd**  $C_{10}H_{20}O$ . B. Aus Dekylenbromid u. s. w. (GROSJEAN, *B.* 25, 481). — Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 85–86° bei 11 mm.

## 8. Derivat des Cetenglykols $C_{16}H_{34}O_2$ .

**Cetenoxyd**  $C_{16}H_{32}O$ . B. Aus Cetenchlorhydrin und wässrigem Kali (CARIUS, *A.* 126, 202). — Mikroskopische Nadeln; schmilzt unter 30°; siedet unter 300° unzersetzt.

## 2. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ .

1. **Acetylcarbinoläthyläther (Acetoläthyläther)**  $C_5H_{10}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OC_2H_5$ . B. Aus Aethylpropargyläther  $C_3H_7\cdot OC_2H_5$ , Wasser und  $HgBr_2$  (HENRY, *J.* 1881, 506). Beim Kochen des Esters  $C_3H_7O\cdot C_3H_7O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$  (aus Chloressigester und Natrium) mit verd.  $HCl$  (FITTIG, ERLÉNACH, *B.* 21, 2138, 2648; 25, 22). — Flüssig. Siedep.: 128°; spec. Gew. = 0,9204 bei 21,7°. Mischbar mit Wasser. Verbindet sich mit  $NaHSO_3$ . Wird von Natriumamalgam (in schwach salzsaurer Lösung) in Aceton und Aethylalkohol zerlegt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung.

Vielleicht ist der S. 314 beschriebene **Glycerinäther**  $C_6H_{10}O_3$  ein Aether des Acetylcarbinols.  $C_6H_{10}O_3 = 2C_3H_6O_2 - H_2O$ .

2. **Allylenoxyd**  $C_3H_4O = CH_2\cdot\overset{\text{O}}{\text{C}}\cdot\text{CH}$ . B. Bei der Oxydation von Allylen durch eine wässrige Lösung von Chromsäureanhydrid (BERTHELOT, *Bl.* 14, 116). — Siedep.: 62–63°. Löslich in Wasser, daraus durch  $K_2CO_3$  abscheidbar. Sehr beständig.

**3. Aethoxylmethylaceton**  $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CO.CH(CH_3).OC_2H_5$  (?). B. Beim Erhitzen von Aethoxylmethylacetessigsäure-Äthylester mit alkoholischem Natron auf  $120^\circ$  (ISBERT, A. 234, 196).  $C_2H_5O.C_6H_8O_3.C_2H_5 + 2NaOH = C_6H_{12}O_3 + Na_2CO_3 + C_2H_5OH$ . — Flüssig. Siedep.:  $100-105^\circ$ .

**4. Aethoxyläthylaceton**  $C_7H_{14}O_3 = CH_3.CO.CH(C_2H_5).OC_2H_5$  (?). B. Beim Erhitzen von Aethoxyläthylacetessigsäure-Äthylester mit alkoholischem Natron auf  $120^\circ$  (ISBERT, A. 234, 195).  $C_2H_5O.C_6H_8O_3.C_2H_5 + 2NaOH = C_7H_{14}O_3 + Na_2CO_3 + C_2H_5OH$ . — Flüssig. Siedep.:  $112-115^\circ$ .

**Methyldehydrodpenton**  $C_6H_8O = \begin{matrix} CH:CH(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \dot{C}H_2 - CH_2 \end{matrix} > O$ . B. Beim Schmelzen von Methyldehydrodpentoncarbonsäure (MARSHALL, PERKIN, Soc. 59, 880). — Flüssig. Siedep.:  $82^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9217 bei  $4^\circ$ ; 0,9107 bei  $15^\circ$ ; 0,9018 bei  $25^\circ$ . Verbindet sich mit Wasser, schon in der Kälte, zu Acetylpropylalkohol.

**5. Methyldehydrohexan**  $C_6H_{10}O$  siehe S. 269.

### 3. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$ .

1. **Divinylglykoldiäthyläther**  $C_{10}H_{18}O_2 = CH_2:CH.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5).CH:CH_2$ . B. Aus äem Dibromhexin  $[CH_2:CH.CHBr]_2$  und überschüssigem, konc., alkoholischem Kali (GRINER, thèse, S. 85). — Flüssig. Siedep.:  $224-226^\circ$ ;  $111-113^\circ$  bei 10 mm; spec. Gew. = 0,911 bei  $0^\circ$ .

## C. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ .

### I. Derivate des Methenylalkohols $CH_4O_3 = CH(OH)_3$ .

Die Aether des Methenylalkohols  $CH(OH)_3$  werden als Orthoameisensäureäther bezeichnet. Man erhält sie durch Behandeln von Natriumalkoholaten mit Chloroform.  $3C_2H_5O.Na + CHCl_3 = CH(OC_2H_5)_3 + 3NaCl$ . Ferner entstehen sie sehr leicht durch mehrstündiges Zusammenstehen von reinem salzsauren Formimidoäther mit Alkoholen.  $NH:CH.OC_2H_5.HCl + 2CH_3.OH = (CH_3O)_2.CHOC_2H_5 + NH_4Cl$ .

Die Orthoameisensäureäther sind unzeretzt siedende Flüssigkeiten, kaum löslich in Wasser. Von Essigsäure oder Natriumalkoholat werden sie zerlegt in Essigsäure- und Ameisensäureester, resp. in Ameisensäure. Brom spaltet die Aether, schon in der Kälte, in Alkylbromid, Ameisensäure- und Kohlensäureester.

**Orthoameisensäuremethylläther (Methenyltrimethyläther)**  $C_4H_{10}O_3 = CH(OCH_3)_3$ . D. Aus Holzgeist, Chloroform und Natrium (DEUTSCH, B. 12, 117). — Flüssig. Siedep.:  $101-102^\circ$ ; spec. Gew. = 0,974 bei  $23^\circ$ .

**Orthoameisensäureäthyläther (Methenyltriäthyläther)**  $C_7H_{16}O_3 = CH(OC_2H_5)_3$ . B. Beim Behandeln von Chloroform mit Natriumalkoholat (WILLIAMSON, KAY, A. 92, 346). Beim Versetzen von salzsaurem Formimidoäther mit Alkohol (PINNER, B. 16, 356). — D. Natriumäthylat wird durch Erhitzen auf  $180^\circ$  im Wasserstoffstrome von Alkohol befreit, und dann in ein Gemisch von absolutem Aether und  $CHCl_3$  eingetragen (ARNHOLD, A. 240, 193). Man erwärmt im Wasserbade, schüttelt und versetzt, nach völligem Erkalten, mit Wasser. Die ätherische Schicht wird abgehoben, mit  $CaCl_2$  entwässert und rektifiziert (STAPFF, Z. 1871, 186). Man trägt allmählich 7 Thle. Natrium in ein Gemisch von 12 Thln.  $CHCl_3$ , 14 Thln. absoluten Alkohol und etwas Aether ein (DEUTSCH, B. 12, 116; WICHELHAUS, LADENBURG, A. 152, 164). — Flüssig. Bleibt bei  $-18^\circ$  flüssig. Siedep.:  $145-146^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8964. In Wasser sehr wenig löslich. Zerfällt, beim Erhitzen mit Essigsäure oder Essigsäureanhydrid, in Ameisensäure- und Essigester (SAWITSCH, J. 1860, 391).  $CH(C_2H_5O)_3 + 2C_2H_4O_2 = CHO_2.C_2H_5 + 2C_2H_3O_2.C_2H_5 + H_2O$ . Ebenso erhält man beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf  $100^\circ$ : ameisen-saures Äthyl, diborsaures Äthyl und Aether (BASSETT, J. 1863, 484). Natriumalkoholat ist ohne Wirkung (HULLEMANN, R. 8, 387). Brom wirkt, schon in der Kälte, auf den Aether ein und erzeugt Äethylbromid, Ameisensäure- und Kohlensäureester (LADENBURG, WICHELHAUS, A. 152, 164).  $2CH(OC_2H_5)_3 + 2Br = 2C_2H_5Br + CHO_2.C_2H_5 + CO_2(C_2H_5)_2 + C_2H_5OH$ . Salzsäuregas spaltet in  $C_2H_5Cl$  und Äethylformiat.  $PCl_3$  erzeugt  $C_2H_5Cl$ ,  $CHO_2.C_2H_5$  und  $P(OC_2H_5)_3$  (ARNHOLD). Mit  $N_2O_3$  entstehen Äethylnitrat und Äethylformiat.

**Orthoameisensäuredimethyläthyläther**  $C_6H_{12}O_3 = CH(OCH_3)_2.OC_2H_5$ . D. Durch



Vermischen von salzsaurem Formimidoäthyläther mit Holzgeist (PINNER, *B.* 16, 356). — Flüssig. Siedep.: 115—120°.

**Orthoameisensäurepropyläther**  $C_{10}H_{22}O_3 = CH(OC_3H_7)_3$ . *D.* Aus Propylalkohol,  $CHCl_3$  und Natrium (DEUTSCH, *B.* 12, 117). — Siedep.: 196—198°; spec. Gew. = 0,879 bei 23°.

**Orthoameisensäuredimethylpropyläther**  $C_8H_{14}O_3 = CH(OCH_3)_2(OC_3H_7)$ . Siedep.: 150—155° (PINNER, *B.* 16, 1647).

**Orthoameisensäuremethyldipropyläther**  $C_8H_{18}O_3 = CH(OCH_3)(OC_3H_7)_2$ . Siedep.: 180—182° (PINNER).

**Orthoameisensäureäthyldipropyläther**  $C_9H_{20}O_3 = CH(OC_2H_5)(OC_3H_7)_2$ . Siedep.: 185—187° (PINNER).

**Orthoameisensäurediäthylpropyläther**  $C_8H_{18}O_3 = CH(OC_2H_5)_2(OC_3H_7)$ . Siedep.: 165—170° (PINNER).

**Orthoameisensäureisobutyläther**  $C_{13}H_{28}O_3 = CH(OC_4H_9)_3$ . Siedep.: 220—222°; spec. Gew. = 0,861 bei 23° (DEUTSCH, *B.* 12, 118).

**Orthoameisensäureäthylidiisobutyläther**  $C_{11}H_{24}O_3 = CH(OC_2H_5)(OC_4H_9)_2$ . Siedep.: 207—208° (PINNER, *B.* 16, 1647).

**Orthoameisensäurepropyldiisobutyläther**  $C_{12}H_{26}O_3 = CH(OC_3H_7)(OC_4H_9)_2$ . Siedep.: 212—214° (PINNER).

**Orthoameisensäureisoamyläther**  $C_{16}H_{34}O_3 = CH(OC_5H_{11})_3$  (WILLIAMSON, KAY, *A.* 92, 328). — Siedet nicht unzersetzt bei 265—267°; spec. Gew. = 0,864 bei 23° (DEUTSCH, *B.* 12, 118).

**Orthoameisensäuredimethylisoamylester**  $C_8H_{18}O_3 = CH(OCH_3)_2(OC_5H_{11})$ . Siedep.: 234—240° (PINNER, *B.* 16, 1647).

**Orthoameisensäureäthylidiisoamyläther**  $C_{13}H_{28}O_3 = CH(OC_2H_5)(OC_5H_{11})_2$ . *D.* Aus salzsaurem Formimidoäther und Isoamylalkohol (PINNER, *B.* 16, 356). — Flüssig. Siedep.: 255°.

**Orthoameisensäurepropyldiisoamyläther**  $C_{14}H_{30}O_3 = CH(OC_3H_7)(OC_5H_{11})_2$ . Siedep.: 254—255° (PINNER).

**Orthoameisensäuredipropyliisoamyläther**  $C_{12}H_{26}O_3 = CH(OC_3H_7)_2(OC_5H_{11})$ . Siedep.: 222—230° (PINNER, *B.* 16, 1647).

**Orthoameisensäurediisobutylisoamyläther**  $C_{14}H_{30}O_3 = CH(OC_4H_9)_2(OC_5H_{11})$ . Siedep.: 230—235° (PINNER).

**Orthoameisensäuretriäthyläther**  $C_{10}H_{16}O_3 = CH(OC_2H_5)_3$ . *B.* Beim Eintragen von 16 g Natrium in ein Gemisch aus 35 g Allylalkohol und 24 g Chloroform (verdünnt mit dem doppelten Volumen Ligroin) (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 18, 482). Lässt man Chloroform auf ein Gemisch aus Allylalkohol und konzentrierter Kalilauge einwirken, so entstehen nur KCl, CO und Ameisensäure (B., W.). — Flüssig. Siedep.: 196—205°.

## 2. Derivate des Äthenylalkohols $C_2H_6O_3 = CH_3.C(OH)_3$ .

1. **Dreibasischer Essigäther (Äthenyltriäthyläther)**  $C_8H_{18}O_3 = CH_3.C(OC_2H_5)_3$ . *B.* Aus Trichloräthan  $CH_3.CCl_3$  und Natriumalkoholat bei 100—120°, neben  $C_2H_5Cl(OC_2H_5)$  (GEUTHER, Z. 1871, 128). — Siedep.: 142°; spec. Gew. = 0,94 bei 22°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 120—130°, in Alkohol und Essigsäure.

**Dichloräthenyltriäthyläther**  $C_8H_{16}Cl_2O_3 = CHCl_2.C(OC_2H_5)_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Perchloräthylen  $C_2Cl_4$  mit Natriumalkoholat auf 100—120°, neben anderen Produkten (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 317). — Siedep.: 205°. Zerfällt mit Wasser (wahrscheinlich) in Alkohol und Dichloressigester und mit Natriumalkoholat in NaCl und Diäthylglyoxylsäureester (GEUTHER, BROCKHOFF, *J.* 1873, 315).

**Äthylglykolacetal**  $C_5H_{10}O_3 = CH_2(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ . Siehe Aldehyd  $C_2H_4O_2$ .

## 3. Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$ .

Glycerin verbindet sich nicht direkt mit Alkoholen. Die Salzsäureester des Glycerins setzen sich aber mit Natriumalkoholaten um in NaCl und Glycerinäther.  $OH.CH_2.CH(OH).CH_2Cl + C_2H_5.ONa = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5 + NaCl$ . Auch durch Behandeln von Glycerin mit Kali und Äthylbromid sind Glycerinäther dargestellt worden.  $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OH + 2KHO + 2C_2H_5Br = C_2H_5O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5 + 2KBr + 2H_2O$ .

Eine Reihe isomerer Körper entsteht durch direkte Addition von Alkoholen an Akrolein. Dieselben sind wahrscheinlich Äther des  $\alpha$ -Oxypropionaldehyds.

**Aethylglycerinäther (Aethylin)**  $C_5H_{12}O_3 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5$ . *B.* Aus Chlorhydrin  $C_3H_7ClO_2$  und Natriumalkoholat bei 200° (REBOUL, *A. Spl.* 1, 239). — Siedep.: 225—230°.

**Diäthylglycerinäther (Diäthylin)**  $C_7H_{16}O_3 = C_2H_5O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_2H_5$ . *B.* Aus Glycerin, Aethylbromid und Kali bei 100° (BERTHELOT, *A.* 92, 303). Aus Dichlorhydrin  $C_3H_6Cl_2O$  und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). — Siedep.: 191°; spec. Gew. = 0,92 (*B.*). Giebt mit  $PCl_5$  Chlordiäthylin  $(C_2H_5)_2C_3H_5O_2.Cl$  (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 237).

**Triäthylglycerinäther (Triäthylin)**  $C_9H_{20}O_3 = C_2H_5O.CH_2.CH(OC_2H_5).CH_2.OC_2H_5$ . *B.* Aus Chlordiäthylin und Natriumalkoholat bei 120° (REBOUL, LOURENÇO, *A.* 119, 238) oder aus Diäthylin, Natrium und Aethyljodid (*R., L.*) — Siedep.: 185°.

**Isoamylglycerinäther**  $C_8H_{18}O_3 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_5H_{11}$ . *B.* Aus Isoamylglycidäther  $C_3H_5O_2.C_5H_{11}$  und Wasser bei 200° (REBOUL, *J.* 1860, 464). — Siedep.: 260 bis 262°; spec. Gew. = 0,98 bei 20°.

**Diisoamylglycerinäther**  $C_{13}H_{28}O_3 = C_5H_{11}O.CH_2.CH(OH).CH_2.OC_5H_{11}$ . *B.* Aus Dichlorhydrin und Natriumisoamylalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 238). — Siedep.: 272 bis 274°; spec. Gew. = 0,907 bei 9°.

**Aethylisoamylglycerinäther**  $C_{10}H_{22}O_3 = C_3H_7O_2(C_2H_5)(C_5H_{11})$ . *B.* Aus Isoamylchlorhydrin  $C_5H_{11}.C_3H_6O_2.Cl$  und Natriumalkoholat (REBOUL, *A. Spl.* 1, 237). — Siedep.: 238—240°; spec. Gew. = 0,92.

**Allylglycerinäther (Monoallylin)**  $C_6H_{12}O_3 = C_3H_7O_2.C_3H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure und etwas Salzsäure. Entsteht nicht bei Anwendung reiner Oxalsäure (TOLLENS, *A.* 156, 149). Nebenprodukt der Darstellung von Allylalkohol. — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 240°; spec. Gew. = 1,1160 bei 0°, = 1,1013 bei 25°. Löslich in 2—3 Vol. Wasser.

**Diallylglycerinäther**  $C_9H_{16}O_3 = C_3H_5O.CH_2CH(OH).CH_2.OC_3H_5$  (?). *B.* Aus Natrium-Allylalkoholat und Epichlorhydrin; beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Epichlorhydrin mit Natrium (KISCHNER, *AC.* 24, 32). — Flüssig. Siedep.: 225—227°; spec. Gew. = 0,9972 bei 0°. Mit HJ entsteht bei 100° nur Isopropyljodid.

**Triallylglycerinäther (Triallylin)**  $C_{12}H_{20}O_3 = C_3H_5O_2.(C_3H_5)_2$ . *B.* Aus Allyljodid, Glycerin und Kali (BERTHELOT, LUCA, *A.* 100, 361). — Siedep.: 232°.

**Methylenäther**  $C_4H_8O_3 = CH_2[O.CH_2.CH(OH).CH_2.OH]_2$ . *B.* Aus  $CH_2Cl_2$  und  $(OH)_2.C_3H_5.ONa$  bei 100° (HÜLAND, *A.* 240, 241). — Syrup. Nicht destillierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

*Glycidderivate.* Als Glycidäther werden die Derivate des Glycids  $C_3H_4O_2$ , eines Anhydrids des Glycerins, bezeichnet. Glycid ist ein einsäuriger Alkohol. Glycidäther sind bis jetzt nicht durch direkte Wasserentziehung aus den Glycerinäthern erhalten worden. Man gewinnt sie aus den Haloïdestern des Glycerins durch Behandeln mit Kali.  $C_3H_5(OH)Cl_2 = C_3H_5ClO + HCl$ . Dafür nehmen die Glycidäther leicht Wasser, Säuren, Alkohole u. s. w. auf, um in Glycerinäther überzugehen (REBOUL, *A. Spl.* 1, 221 oder *A. ch.* [8] 60, 5).

**Glycid (Oxypropylenoxyd)**  $C_3H_4O_2 = O \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} .OH$ . *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Glycidacetat mit gepulvertem Aetznatron (GEGERFELDT, *Bl.* 23, 160; BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 192). HANRIOT (*A. ch.* [5] 17, 112) beobachtete die Bildung desselben, in kleiner Menge, beim Eintragen von 1 Thl. gepulvertem Baryumoxyd BaO in ein Gemisch von 1 Thl. Glycerinmonochlorhydrin  $C_3H_7ClO_2$  und 1 Thl. absolutem Aether. Bei diesen Reaktionen entsteht noch etwas Epichlorhydrin und eine in Aether unlösliche Verbindung von Glycid mit Baryt (?). Entsteht, neben Wasserstoff, beim Eintragen von 60 g Natrium in die Lösung von 350 g Monochlorhydrin in dem 2—3fachen Vol. absol. Aethers (BIGOT, *A. ch.* [6] 22, 482). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 74—75° bei 15 mm. Siedet an der Luft, unter Abspaltung von Akrolein, bei 161—162°. Spec. Gew. = 1,165 = bei 0°. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich sehr rasch mit Wasser zu Glycerin, langsamer mit Alkohol; verbindet sich sehr rasch mit Glycerin zu Polyglycerinen. Verbindet sich mit Säuren zu Glycerinestern; mit verdünnter Salpetersäure entsteht Mononitroglycerin. Mit Acetylchlorid entstehen zwei isomere Chloracetine  $C_2H_3O_2.C_2H_5ClO$ . Chlorschwefel ClS erzeugt bei 100° Dichlorhydrin  $C_3H_6Cl_2O$ . Reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung. bei gewöhnlicher Temperatur, Silber (*B.*).

**Pyroglycid (Diglycid)**  $(C_3H_4O.OH)_2$ . Siehe S. 315.

**Aethylglycidäther (Epiäthylin)**  $C_5H_{10}O_2 = C_3H_5O_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Chloräthylin  $C_2H_5(OH)(OC_2H_5)Cl$  und Kali (REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 57). Epichlorhydrin wird zehn Stunden lang mit dem gleichen Volumen Alkohol auf  $180^\circ$  erhitzt und das Produkt mit konzentrierter Kalilauge zerlegt (REBOUL). — Siedep.:  $128-129^\circ$ ; spec. Gew. = 0,94 bei  $12^\circ$  (HENRY, *B.* 5, 450). Löslich in 4–5 Vol. kalten Wassers. Verbindet sich lebhaft mit Salzsäure zu Chloräthylin.

**Isoamylglycidäther**  $C_8H_{16}O_2 = C_3H_5O_2 \cdot C_4H_9$ . *B.* Aus Isoamylchlorhydrin und Kali (REBOUL). — Siedep.:  $188^\circ$ ; spec. Gew. = 0,90 bei  $20^\circ$ . Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu Isoamylchlorhydrin.

**Thioglycid**  $C_3H_6OS$ . *B.* Aus Epichlorhydrin und alkoholischem KHS (REBOUL, *A. ch.* [3] 60, 66). — Zähflüssigkeit, die nach 3–4 Tagen erstarrt. Sehr schwach, aber unangenehm riechend. Unlöslich in Wasser und Aether. Wenig löslich in kaltem Alkohol. Salzsäure ist ohne Wirkung. Seine alkoholische Lösung giebt mit den Salzen schwerer Metalle Niederschläge.

**Dithioglycid**  $C_3H_6S_2$ . *B.* Aus Trithioglycerin  $C_3H_5(SH)_3$  bei  $140^\circ$  (CARIUS, *A.* 124, 241). — Amorph, unlöslich in Wasser und Aether. Spurenweise löslich in siedendem absoluten Alkohol.

$\begin{array}{c} CH_2.O.CH_2 \\ | \quad | \\ CH.O.CH \\ | \quad | \\ CH_2.O.CH_2 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} CH_3.CO.CH_2 \\ | \\ CH_3.CO.CH_2 \end{array} > O (?)$

**Glycerinäther**  $C_6H_{10}O_3 =$  *B.* Aus dem Jod-

hydrin  $C_6H_{11}JO_3$  und Kali (BERTHELOT, LUCA, *A.* 92, 311). Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure (Nebenprodukt bei der Darstellung von Allylalkohol) (GEGERFELDT, *B.* 4, 919; TOLLENS, *Z.* 1871, 528). Bei der Destillation von Glycerin mit Chlorcalcium (LINNEMANN, ZOTTA, *A. Spl.* 8, 254) oder besser mit 2%  $NH_4Cl$  (TOLLENS, LOE, *B.* 14, 1947). Darstellung und Eigenschaften: ZOTTA, *A.* 174, 90. — Siedep.:  $171-172^\circ$  (Z.); spec. Gew. = 1,1453 bei  $0^\circ$  (SILVA, *J.* 1881, 511); = 1,16 bei  $16^\circ$  (Z.), = 1,0907 bei  $18^\circ$  (G.). In jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol, Aether. Verbindet sich mit Wasser bei  $100^\circ$  zu Glycerin. Verbindet sich heftig mit Brom zu Dibromhydrin. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Zerfällt, beim Behandeln mit Jodwasserstoffgas bei  $0^\circ$ , in Glycerin und Isopropyljodid. Chromsäuregemisch oxydirt zu Ameisensäure und Essigsäure. Wird Glycerinäther mit verdünnter Salzsäure erwärmt, so erlangt er die Fähigkeit, FEHLING'sche Lösung zu reduciren, sich mit Natronlauge zu bräunen und mit Jodlösung und Natron Jodoform zu liefern (TOLLENS, LOE).

**Polyglycerine und Derivate derselben.** Gerade so wie aus dem Glykol, durch Wasseraustritt, Polyglykole entstehen, so entstehen durch Aneinanderlagerung mehrerer Moleküle Glycerin, unter Wasseraustritt, Polyglycerine. Sie entstehen beim Erhitzen von Glycerin mit Monochlorhydrin (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 299), oder durch Erhitzen von Epichlorhydrin mit Glycerin oder Glycerinäthern (LOURENÇO, REBOUL, *A.* 119, 233). — *D.* Glycerin, mit  $\frac{1}{3}\%$  seines Gewichtes Wassers versetzt, wird bei  $100^\circ$  mit Salzsäuregas gesättigt. Man fügt gleichviel Glycerin hinzu und erhitzt 12–15 Stunden lang am Kühler bei  $100^\circ$ . Das unter gewöhnlichem Druck bei  $150-275^\circ$  Uebergehende besteht aus Dichlorhydrin, Diglycerinmonochlorhydrin und Diglycerindichlorhydrin. Man setzt nun die Destillation unter einem Druck von 10 mm fort und gewinnt bei  $220-230^\circ$  siedendes Diglycerin und bei  $275-285^\circ$  siedendes Triglycerin (L.).

**Diglycerin (Pyroglycerin)**  $C_6H_{10}O_5$ . Zähflüssig. Siedep.:  $220-230^\circ$  bei 10 mm (L., *A. ch.* [3] 67, 300). Wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser. Unlöslich in Aether.

**Triäthyl diglycerinäther**  $C_{12}H_{26}O_5 = C_6H_{11}O_5 \cdot (C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Epichlorhydrin und Natriumalkoholat, neben Diäthylin (L., *A. ch.* [3] 67, 309). — Siedep.:  $290^\circ$ ; spec. Gew. = 1,00 bei  $14^\circ$ . Löslich in Wasser. Giebt mit  $PCl_5$  eine bei  $275-285^\circ$  siedende Flüssigkeit  $C_6H_{10}(C_2H_5)_3O_4Cl$  (?).

**Diglycerindiäthylechlorhydrin**  $C_{10}H_{21}ClO_4 = (C_3H_5)_2(C_2H_5)_2HO_4Cl$ . *B.* Aus Dichlorhydrin und Alkohol bei  $200^\circ$  (REBOUL). Durch Erhitzen äquivalenter Mengen Epichlorhydrin und Diäthylin auf  $200^\circ$  (L., *A. ch.* [3] 67, 308). — Siedep.:  $285^\circ$ . Spec. Gew. = 1,11 bei  $17^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser.

**Diglycerindichlorhydrin**  $C_6H_{11}Cl_2O_3$  (Siedep.:  $230-235^\circ$ ) und **Diglycerinmonochlorhydrin**  $C_6H_{13}ClO_4$  (Siedep.:  $270^\circ$ ) entstehen beim Erhitzen des mit Salzsäure gesättigten Glycerins. Beide geben, mit festem Kali auf  $100^\circ$  erwärmt, Pyroglycid  $C_6H_{12}O_4$  (L.).

**Diglycerinacetotrichlorhydrin**  $C_8H_{13}Cl_3O_3 = C_6H_{10}(C_2H_5O_2)O.Cl_3$ . *B.* Entsteht, neben Triglycerinacetotetrachlorhydrin, aus Epichlorhydrin und Acetylchlorid bei  $30^\circ$  (TRUCHOT, *A.* 140, 245). — Siedep.:  $190^\circ$  bei 20 mm.



**Hemibromhydrin**  $C_6H_9BrO$  entsteht, neben einem Körper  $C_6H_9Br_2P$  und anderen Produkten, bei der Einwirkung von  $PBr_3$  auf Glycerin (BERTHELOT, LUCA, A. 104, 72). Ersteres ist eine unter  $200^\circ$  siedende Flüssigkeit. — Den Körper  $C_6H_9Br_2P$  erhält man aus den bei  $240^\circ$  nicht flüchtigen Antheilen. Er krystallisirt aus Aether in prismatischen Krystallen. Wenig löslich in Aether. Wässeriges Kali wirkt darauf bei  $100^\circ$  nicht ein.

**Jodhydrin**  $C_6H_9JO_3$ . B. Mit HJ gesättigtes Glycerin wird 40 Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt, das Produkt mit Kali behandelt und mit Aether ausgeschüttelt (BERTHELOT, LUCA, A. 92, 311). — Syrup. Spec. Gew. = 1,783; giebt mit Kali Glycerinäther.

**Pyroglycid**  $C_6H_{12}O_4$ . B. Beim Erwärmen von Diglycerinmono- oder -dichlorhydrin mit festem Kali bei  $100^\circ$  (LOURENÇO, A. ch. [3] 67, 303). Beim Verseifen von polymerem Glycidacetat mit Aetznatron (BRESLAUER, J. pr. [2] 20, 193). — Siedep.:  $245-255^\circ$ . In allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol mischbar.

**Monothiopyroglycid**  $C_6H_{12}O_3S$  entsteht beim Erwärmen von Thioglycerin  $C_3H_5O_2S$  auf  $125^\circ$  (CARIUS, A. 124, 241). — Amorph, unlöslich in Wasser und Aether. Spureweise löslich in siedendem absoluten Alkohol. Diese Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen.

**Trithiopyroglycid**  $C_6H_{12}OS_3$ . B. Aus Dithioglycerin  $C_3H_5OS_2$  bei  $130^\circ$  (CARIUS, A. 124, 241). — Gleicht dem Monothiopyroglycid.

**Triglycerin**  $C_5H_{20}O_7 = (C_3H_5)_3(OH)_5O_2$ . B. Siehe Diglycerin (LOURENÇO, A. ch. [3] 67, 302). — Siedep.:  $275-285^\circ$  bei 10 mm. Sehr zähflüssig.

**Triglycerintetraäthylin**  $C_{17}H_{38}O_7 = C_9H_{16}O_7 \cdot (C_2H_5)_4$ . B. Aus Epichlorhydrin und Natriumalkoholat (LOURENÇO, A. ch. [3] 67, 310). — Siedep.:  $250-260^\circ$  bei 10 mm; spec. Gew. = 1,022 bei  $74^\circ$ . Löslich in Wasser.

**Triglycerinacetotetrachlorhydrin**  $C_{11}H_{18}Cl_4O_4 = C_9H_{10}(C_2H_3O_2)_2O_2 \cdot Cl_4$ . B. Aus Epichlorhydrin und Acetylchlorid bei  $100^\circ$  (TRUCHOT, A. 140, 245). — Siedep.:  $260^\circ$  bei 20 mm.

**Hexaglycerinbromhydrin**  $C_{18}H_{27}O_7Br$ . B. Aus Glycerin und  $PBr_3$  (BERTHELOT, LUCA). — Schwarz, krystallinisch. Verflüchtigt sich nicht im Vakuum bei  $200^\circ$ . Wenig löslich in siedendem Aether.

**4. Methylbutallylcarbinoloxyd**  $C_8H_{12}O_2 = \overline{CH_2} \cdot \overline{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . B. Beim Destilliren des Acetates  $OHC_6H_{11}Cl \cdot O \cdot C_2H_5O$  mit gepulvertem, festem Kali (KABLUKOW, Z. 19, 509). — Flüssig. Siedep.:  $178-181^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0099 bei  $21^\circ/20^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich, selbst bei  $115^\circ$ , nicht mit Wasser.

**5. Aether**  $C_7H_{14}O_2$ . B. Beim Eintröpfeln, unter guter Kühlung, von (2 Vol.) Schwefelsäure (spec. Gew. 1,6) in (1 Vol.) Diallylcarbinol (REFORMATSKY, Z. 21, 294). — Dickes Oel. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

## D. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n}O_3$ .

### Derivat des Alkohols $C_3H_6O_3$ .

**Diäthoxyldimethylketon**  $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5$ . B. Bei 48stündigem Stehen von (1 Mol.) Aethoxyacetäthylglykolsäure-Aethylester mit (2 Mol.) KOH (in  $2\frac{1}{2}$  procentiger Lösung) (GRIMAUD, LEFÈVRE, Bl. 51, 12; ERLBNBACH, A. 269, 30).  $CH_3(OC_2H_5) \cdot CO \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2KOH = K_2CO_3 + C_2H_5OH + C_7H_{14}O_3$ . Man neutralisirt mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedet gegen  $195^\circ$ ; spec. Gew. = 0,980 bei  $17,8^\circ$ . Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit  $NaHSO_3$ . Liefert mit Natriumamalgam einen bei  $190^\circ$  siedenden Körper  $C_7H_{14}O_3$ . —  $Na \cdot C_7H_{13}O_3$ . Gelb, glasartig (E.). Leicht löslich in Aether.

## E. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_4$ .

### I. Derivate des Alkohols $CH_4O_4 = C(OH)_4$ .

Es existiren natürlich nur Aether dieses Alkohols, welche als **Orthokohlensäureäther** bezeichnet werden. Man erhält sie durch Behandeln von Chlorpikrin mit Natrium-

alkoholaten.  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 3\text{NaCl} + \text{NaNO}_2$ . Ein Methyläther  $\text{C}(\text{OCH}_3)_4$  existiert nicht (ROESE, A. 205, 254).

**Orthokohlensäureäthyläther**  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . B. Bei der Einwirkung von Chlorpikrin auf Natriumalkoholat (BASSER, A. 132, 54). — D. Man übergießt 40 g Chlorpikrin mit 300 g absolutem Alkohol, erhitzt zum Kochen und trägt, in Portionen von  $\frac{1}{2}$  g, 24 g Natrium ein. Man destilliert den Alkohol aus dem Wasserbade ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 158—159°. Spec. Gew. = 0,925. Scheidet, beim Kochen mit alkoholischem Kali, Kaliumcarbonat ab. Beim Erhitzen mit Borsäureanhydrid auf 100° entstehen Kohlensäureester und Borsäureester  $\text{B}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Brom wirkt beim Erwärmen ein und erzeugt Kohlensäureester, Äethylbromid und wenig Bromal (LADENBURG, WICHELHAUS, A. 152, 166). Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak, Guanidin  $\text{CH}_5\text{N}_3$ .

**Propyläther**  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_4 = \text{C}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ . Siedep.: 224,2° (kor.); spec. Gew. = 0,911 bei 8° (ROESE, A. 205, 252).

**Isobutyläther**  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}_4 = \text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ . Siedep.: 244,9° (kor.); spec. Gew. = 0,900 bei 8° (ROESE, A. 205, 253).

## 2. Derivat des Aethinalkohols $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4$ .

**Glyoxalacetal (Aethinteträthyläther)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Dichloracetal und Natriumalkoholat (PINNER, B. 5, 51). — Flüssig. Siedep.: 180°. Unlöslich in Wasser.

## 3. Derivat des Erythrits $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

**Diäthyläther**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4 = (\text{OH})_2\cdot\text{C}_4\text{H}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Erythritdichlorhydrin  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2(\text{OH})_2$  und Natriumäthylat bei 100° (HENNINGER, A. ch. [6] 7, 230). — Schmelzp.: 13,5°; Siedep.: 144° bei 22 mm; 152° bei 35 mm.

## 4. Äther des Hexinalkohols $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

1. **Oxyd**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . B. Beim Eintragen von 2 Mol. gepulverten Aetzkalis in eine Lösung von Dichlorhexylenglykol in Äther oder Benzol (PRZIBYTEK, B. 18, 1352). Man erwärmt das Produkt  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde auf dem Wasserbade und verdunstet dann die vom KCl abfiltrirte Lösung. Der Rückstand wird destillirt, bis das Thermometer auf 200° gestiegen ist; was zurück bleibt, wird aufs Neue mit Kali behandelt. — Flüssig. Siedep.: 179—180°. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Verbindet sich lebhaft mit HCl. Fällt Metalloxyde aus den Lösungen von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{CuSO}_4$ . Wandelt sich, bei dreitägigem Erhitzen mit Wasser auf 100°, in das Oxydhydrat  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$  um, das flüssig ist und nicht flüchtig, sich sehr wenig in Äther löst, aber leicht in Wasser und Alkohol (vgl. REFORMATSKY, Z. 21, 321). Dieses Oxydhydrat wird von wasserentziehenden Mitteln in das Oxyd  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  umgewandelt.

2. **Hexindioxyd**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . B. Bei vorsichtigem Erwärmen von 400 g Epichlorhydrin, gelöst in 400 g absol. Äther, mit 50 g Natrium (BIGOT, A. ch. [6] 22, 447; vgl. HÜBNER, MÜLLER, A. 154, 186). — Flüssig. Siedep.: 153°. Löslich in (20 Vol.) siedenden Wassers. Verbindet sich mit  $\text{NaHSO}_3$  und mit  $\text{MgCl}_2$ . Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit Wasser bei 100° zu dem Hydrat  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Verbindet sich mit HCl zu  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ , mit Essigsäure zu  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ .

**Hydrat**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ . B. Beim Erwärmen von 10 g Hexindioxyd mit 10 g Wasser und 1 Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 100° (BIGOT, A. ch. [6] 22, 450). — Flüssig. Siedep.: 145° bei 20 mm.

**Chlorhydrin**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ . B. Beim Einleiten von Salzsäuregas in Hexindioxyd (BIGOT, A. ch. [6] 22, 455). — Flüssig. Siedet im Vakuum bei 104—105°. Kali regenerirt Hexindioxyd.

**Bromhydrin**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ . Flüssig. Siedep.: 120° im Vakuum (BIGOT).

**Jodhydrin**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{JO}_2$ . Flüssig. Siedep.: 128—130° im Vakuum (BIGOT).

**Monoacetat**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ . B. Beim Behandeln von Hexindioxyd mit Zink und Essigsäure (BIGOT). — Flüssig. Siedep.: 137° bei 25 mm.

**Diacetat**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . B. Aus Hexindioxyd und Essigsäureanhydrid (oder Eisessig) bei 180° (BIGOT). — Flüssig. Siedep.: 141° bei 15 mm.

5. **Oxeton**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \\ \text{O} \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} \quad \text{O} \quad \text{—CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$ . B. Aus Oxetoncarbonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ , beim Erhitzen für sich, über ihren Schmelzpunkt, oder mit verd. Säuren (FITTING,

STRÖM, A. 267, 197). — Bleibt bei  $-17^\circ$  flüssig. Siedep.:  $159,4^\circ$ . Riecht stark nach Pfefferminze. Löst sich in 10–15 Thln. kalten Wassers. Miscbar mit Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Wird beim Kochen mit Natronlauge nicht verändert. HBr erzeugt bei  $0^\circ$  die Verbindung  $C_7H_{12}Br_2O$  (s. u.). Reducirt ammoniakalische Kupferlösung.

**Verbindung**  $C_7H_{12}Br_2O$ . B. Man lässt Oxeton bei  $0^\circ$  mit HBr (bei  $0^\circ$  gesättigt) stehen (FIRRIQ, STRÖM, A. 267, 199). — Tafeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $34,5^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Benzol. Wird, durch Kochen mit  $H_2O$ , in HBr und Oxeton zerlegt.

**6. Diisobutenyloxyl**  $C_8H_{14}O_2 = \overline{CH_2} \cdot \overline{C(CH_3)} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overline{C(CH_3)} \cdot \overline{CH_2}$ . B. Beim Vermischen der Lösung von 1 Vol. des Alkohols  $C_8H_{16}Cl_2O_2$  (aus Diisobutenyl und  $HClO$ ) in 2–3 Vol. Aether mit (etwas mehr als 2 Mol.) fein gepulvertem Kali (PRZIBYTEK, B. 20, 3242). Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen wird die ätherische Lösung abgehoben, etwas verdunstet und nochmals mit festem Kali behandelt. Man verjagt nun den Aether und fraktionnirt den Rückstand im Vakuum. — Flüssig. Siedep.:  $170$ – $180^\circ$  bei 125 mm. Verbindet sich lebhaft mit  $HCl$ . Verbindet sich langsam mit Wasser zu dem Alkohol  $C_8H_{18}O_4$ .

Dialdanalkohol  $C_8H_{16}O_3$  siehe S. 279.

## F. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$ .

### I. Derivat des Alkohols $C_7H_{16}O_6$ .

**Aether**  $C_7H_{14}O_4 = \overline{CH_2} \cdot \overline{CH(OH)} \cdot CH_2 \cdot \overline{CH(OH)} \cdot CH_2 \cdot \overline{CH(OH)} \cdot \overline{CH_2}$  (?). B. Beim Erhitzen des Triacetates  $C_{13}H_{20}O_7$  des Alkohols  $C_7H_{16}O_6$  mit Alkohol und  $HCl$  (SAYTSEW, A. 185, 139). Durch Verseifen des entsprechenden Dichlorheptylglycerins (aus Diallylcarbinol und  $HClO$ ) mit  $KOH$  oder  $PbO$  und Wasser (REFORMATSKY, J. pr. [2] 41, 57). — Dickes Oel, das langsam erstarrt. Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und eine einbasische Säure  $C_7H_{14}O_6$ .

## G. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$ .

**Mannitandiäthyläther**  $C_{10}H_{20}O_5 = C_6H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von Mannit mit Aethylbromid und Kali auf  $100^\circ$  (BERTHELOT, A. ch. [3] 47, 341). — Syrupartig. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Aether.

**Isomannidmethyläther**  $C_7H_{12}O_4 = C_6H_9O_3 \cdot OCH_3$ . B. Aus Isomannid,  $KOH$ , Methyljodid und wenig Wasser bei  $150^\circ$  (FAUCONNIER, Bl. 41, 124). — Krystalle. Schmelzp.:  $44$ – $45^\circ$ . Siedep.:  $174^\circ$  bei 24 mm.

**Isomannidäthyläther**  $C_8H_{14}O_4 = C_6H_9O_3 \cdot OC_2H_5$ . B. Wie der Methyläther (FAUCONNIER). — Flüssig. Siedep.:  $165^\circ$  bei 17 mm. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

## VI. Ester.

Die Alkohole verbinden sich mit Säuren zu zusammengesetzten Aethern (Estern). Eine einbasische Säure kann mit einem einatomigen Alkohol nur einen (neutralen) Ester bilden.  $C_2H_5 \cdot OH + HCl = C_2H_5 \cdot Cl + H_2O$ . Mit einem mehratomigen Alkohole kann eine einbasische Säure neutrale und basische Ester liefern.

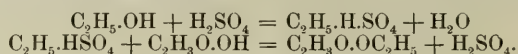
$OH \cdot C_2H_4 \cdot OH + HCl = OH \cdot C_2H_4 \cdot Cl + H_2O$  basischer Ester.  $OH \cdot C_2H_4 \cdot OH + 2HCl = Cl \cdot C_2H_4 \cdot Cl + 2H_2O$  neutraler Ester.

Werden alle typischen Wasserstoffatome in einer mehrbasischen Säure durch Alkoholradikale vertreten, so entstehen neutrale Ester, welche durch Wasser leichter zersetzt werden, als die Ester einbasischer Säuren. Bei theilweiser Vertretung des Wasserstoffes durch Alkoholradikale resultiren Estersäuren, die in Wasser meist sehr löslich sind und, beim Kochen mit Wasser, leicht gespalten werden in Alkohol und die betreffende Säure. Auch ihre Salze pflegen sehr löslich zu sein und sich beim Kochen mit Wasser



zu zersetzen. Die charakteristischen Reaktionen der Mineralsäuren sind in diesen Verbindungen für gewöhnlich verdeckt: die schwefelsauren Ester z. B. geben, in der Kälte, mit Barytsalzen keinen Niederschlag von  $\text{BaSO}_4$  u. s. w.

Die direkte Vereinigung von Alkohol und Säure erfolgt nie vollständig. Bei äquivalenten Mengen Säure und Alkohol wird, selbst bei anhaltendem Erwärmen, ein nicht zu überschreitender Grenzstand erreicht (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 41, 432; 65, 385; 66, 5; 68, 225). Es rührt dies von dem bei der Reaktion frei werdenden Wasser her, das die gebildeten Ester wieder in Alkohol und Säure spaltet. Es empfiehlt sich daher, die Säure im status nascens einwirken zu lassen, d. h. man destillirt ein Gemenge von Alkohol, eines Salzes der Säure und concentrirter Schwefelsäure. Oder: Man erhitzt concentrirte Schwefelsäure auf  $130^\circ$  und lässt ein Gemisch äquivalenter Mengen Säure und Alkohol eintropfen. Es entsteht Aetherschwefelsäure, welche sich bei  $130^\circ$  mit der Säure in einen zusammengesetzten Aether und freie Schwefelsäure umsetzt. Letztere bildet hierauf wieder Aetherschwefelsäure u. s. w. Eine kleine Menge Schwefelsäure vermag also fortwährend die Verbindung von Alkohol und Säure zu bewirken. Für Weingeist und Essigsäure hat man:



Das frei werdende Wasser destillirt mit dem zusammengesetzten Aether über.

*Andere Methoden zur Darstellung zusammengesetzter Aether* (besonders organischer Säuren). 1. Man destillirt ein Salz der Säure mit ätherschwefelsaurem Salz.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{KSO}_4 + \text{KCNO} = \text{CNO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{K}_2\text{SO}_4$ . Empfiehlt sich zur Darstellung flüchtiger, durch Wasser zersetzbarer Aether.

2. Man übergießt den Alkohol mit dem Säurechlorid.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$ . Statt erst ein Säurechlorid darzustellen, sättigt man die Lösung der Säure im Alkohol mit Salzsäuregas, digerirt einige Stunden und fällt den zusammengesetzten Aether durch Wasser.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{OH} + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OCl} + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OCl} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$  (vgl. Säurechloride). HENRY (*B.* 10, 2041) erklärt den Vorgang durch die Gleichungen: I.  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ ; II.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HCl} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ ; III.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$ . BERTHELOT (*A. ch.* [5] 15, 220) führt die beschleunigende Wirkung der Salzsäure (und anderer Mineralsäuren) auf die große Wärmemenge zurück, welche beim Lösen der Salzsäure in den Alkoholen frei wird. Wie Chlorwasserstoff, und sogar noch schneller, wirkt Flusssäure, viel langsamer aber  $\text{HBr}$  und besonders  $\text{HJ}$  (SAPPER, *A.* 211, 208). Die größte Menge des Esters wird in der Kälte gebildet. Bei längerem Erhitzen nimmt diese Menge ab, weil der Halogenwasserstoff zersetzend auf die Ester einwirkt, und zwar  $\text{HJ}$  am stärksten und  $\text{HCl}$  am schwächsten (vgl. organische Säuren). Auf Alkylchloride wirken aber organische Säuren nicht umsetzend ein (SAPPER).

3. Man erhitzt das Gemenge von Alkohol und Säure mit Zinnchlorid  $\text{SnCl}_4$  auf  $100^\circ$  (GIRARD, CHAPOTEAUT, *Z.* 1867, 454).

4. Aus Alkyljodiden und dem Silbersalz der Säure. Von allgemeinsten Anwendbarkeit (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 46, 222).

In jenen Fällen, wo freier Alkohol angewendet wird (Darstellung von Aethyljodid, Essigäther u. s. w.), erhält man mit wasserhaltigem Alkohol eine größere Ausbeute an zusammengesetztem Aether, als mit absolutem (SCHIFF, PATERNO, *B.* 7, 592).

Am leichtesten und glattesten erfolgt die Bildung zusammengesetzter Aether bei den primären Alkoholen, während bei sekundären und namentlich tertiären Alkoholen ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ ) gleichzeitig ein Theil des Alkohols in Wasser und ein Carbür ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ) zerfällt.

Die Bedingungen, unter denen sich Alkohole direkt mit Säuren verbinden, sind am eingehendsten bei den organischen Säuren (s. d.) untersucht. Für die Mineralsäuren gelten im Allgemeinen die gleichen Gesetze, doch sind die Verhältnisse hier insofern complicirter, als bei höherer Temperatur noch sekundäre Reaktionen eintreten. Die Mineralsäuren verbinden sich nicht nur direkt mit den Alkoholen, sondern sie wirken auch — in höherer Temperatur — wasserentziehend auf die Alkohole und bewirken dann die Bildung von sogenannten „einfachen Aethern“. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich Alkohole und Mineralsäuren verbinden, hängt ab von der Konzentration der Säuren, der Temperatur und besonders von der Natur der Säuren.  $\text{HJ}$  verbindet sich viel leichter mit Alkoholen als  $\text{HBr}$ , und  $\text{HBr}$  wiederum leichter als  $\text{HCl}$ . Aus den über die Aetherifikation von unorganischen Säuren angestellten Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse (VILLIERS, *A. ch.* [5] 21, 72):

Chlorwasserstoff. In dem kalten Gemische  $\text{HCl} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  sind nach 852 Tagen erst 44,4% des Chlorwasserstoffes in Verbindung getreten; bei  $44^\circ$  nach 134 Tagen 71,9%.

bei 100° aber 93%. Wenig Wasser verhindert die Bildung von Aethylchlorid: in dem Gemisch  $\frac{1}{2}\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  erfolgt, bei gewöhnlicher Temperatur, keine Vereinigung; sie beträgt bei 100° — 68,2%.

Wendet man verschiedene Alkohole (im Verhältniss  $\text{HCl} + 2\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_x$ ) an, so ergeben sich folgende Koefficienten für:

	Gewöhnl. Temp. (391 Tage)	44° (221 Tage)	100° (96 Tage)
Aethylalkohol	30,7	74,3	93,3
Propylalkohol	27,0	75,8	97,8
Isopropylalkohol	20,9	65,2	96,2
Isobutylalkohol	5,9	49,8	87,3
Isoamylalkohol	13,4	68,2	98,1
Dimethyläthylcarbinol	78,5	—	83,7 (nach 30 Minuten)
Glykol	53,2 (330 Tage)	73,3	87,7 (96 Stunden)
Glycerin (+22,07% HCl)	—	66,4	85,5 (96 Stunden)

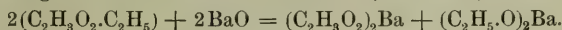
Bromwasserstoffsäure verbindet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, viel rascher mit absolutem Aethylalkohol als Essigsäure. Nach etwa 400 Tagen ist der Grenzwert erreicht; dieser beträgt 68%, d. h. von 100 Thln. angewandtem Bromwasserstoff HBr sind dann 68 Thle. in Verbindung getreten (in einem Gemisch aus 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  und  $\frac{1}{2}$  Mol. HBr). Bei 44° beträgt die Grenze 79,6% (sie ist auch dann noch viel niedriger als bei den Gemischen aus Alkohol und Essigsäure) und bei 100° — 88,7%. Ist die Säure wasserhaltig ( $\frac{1}{2}$  Mol. HBr, 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 5$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ ), so findet gar keine Esterbildung statt. — Die Zerlegung der gebildeten Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  (Aethylbromid) durch Wasser erfolgt, äußerst langsam bei gewöhnlicher Temperatur, weit rascher bei 100° und führt dann zu denselben Grenzwerten.

Jodwasserstoffsäure. In dem Gemisch  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{HJ}$  erfolgt, schon beim Einleiten des Jodwasserstoffes, die Bildung von Aethyljodid (33% vom HJ). Der Grenzwert ist ein höherer als bei HBr (71,4% bei gewöhnlicher Temperatur; 94,2% bei 100°) und wird weit rascher erreicht. Auch in dem Gemisch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \frac{1}{2}\text{HJ} + 5\text{H}_2\text{O}$  findet noch Bildung von Aethyljodid (4,7%) statt; sie beträgt bei 100° — 44,8%. Die umgekehrte Reaktion  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{HJ}$  erfolgt viel langsamer als beim Aethylbromid.

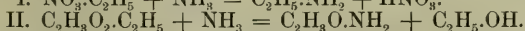
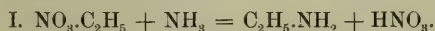
Schwefelsäure bildet mit Alkohol (1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) bei 0° nur äußerst langsam Aethylschwefelsäure, rascher bei gewöhnlicher Temperatur und noch rascher in gelinder Wärme. Durch längeres Erhitzen auf 100° nimmt aber die Menge der gebildeten Aethylschwefelsäure ab (Bildung von Aethyläther ( $[\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{O}$ )). Gegenwart von Wasser verlangsamt die Bildung der Verbindung. Für das Gemisch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  beträgt der Grenzwert übrigens immer noch 12,4% und ist erst bei  $10\text{H}_2\text{O} = 0$ . Im letzteren Falle erfolgt aber auch bei 100° keine Vereinigung (VILLIERS).

Die zusammengesetzten Aether sind meist flüchtige, angenehm riechende Flüssigkeiten, die leichter als Wasser sind und sich darin wenig oder gar nicht lösen. Sie lösen sich leicht in Alkohol. Man prüft ihre Reinheit durch Erhitzen mit titrimetrischem Barytwasser im zugeschmolzenen Rohr und Rücktitriren des freien Baryts (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 68, 362). Die Ester sauerstoffhaltiger Säuren werden durch Alkalien, und selbst Erden, leicht in ihre Bestandtheile gespalten. Bei den Haloïdsäureestern gelingt dies nur sehr viel langsamer. Es ist daher zweckmäßig, um aus einem Haloïdester den Alkohol zu gewinnen, Ersteren durch doppelte Umsetzung (mit Kalium- oder Bleiacetat) in den Ester einer Sauerstoffsäure überzuführen und diesen hierauf mit Alkali zu zerlegen. Dafür können die zusammengesetzten Aether — und selbst die Haloïdestere — durch bloßes Erhitzen mit dem 5–6fachen Volumen Wasser im Rohr zerlegt werden.

Wasserfreie Basen ( $\text{CaO}$  oder  $\text{BaO}$ ) zerlegen bei 150–180° die zusammengesetzten Aether, unter Bildung von Salz und einem Alkoholat (BERTHELOT, FLEURIEU, *A. Spl.* 1, 271).



Ammoniak zerlegt die Ester unorganischer Säuren unter Bildung von Alkoholen und jene der organischen Säuren unter Bildung von Säureamiden.



In höherer Temperatur werden die zusammengesetzten Aether auch durch Alkohole zerlegt. Weingeist und Amylacetat liefern bei 240° Aethylacetat und Amylalkohol; Aethylacetat und Amylalkohol geben Amylacetat und Aethylalkohol; Aethylbenzoat und Amylacetat geben bei 300° Amylbenzoat und Aethylacetat. — Aethyljodid und Amylalkohol geben Amyljodid, neben Aethylamyläther (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 130, 198; 131, 55; 133,



207). Im Allgemeinen treibt ein kohlenstoffreicherer Alkohol einen kohlenstoffärmeren aus. Methylpropylcarbonat giebt, beim Erhitzen mit Propylalkohol auf 100°, Holzgeist und Dipropylcarbonat (ROESE, A. 205, 240; PURDIE, MARSHALL, Soc. 53, 391). Eine Ausnahme von dieser Regel macht der Holzgeist. An den Salpetrigsäureestern beobachtete BERTONI (G. 12, 435; 14, 23) das Gegentheil. Beim Kochen äquivalenter Mengen von Isoamylnitrit und Holzgeist erfolgte totale Umwandlung in Methylnitrit und Isoamylalkohol. Beim Kochen von (1 Mol.) Isoamylnitrit mit 1 Mol. Weingeist wurden 85% von diesem in Aethylnitrit umgewandelt. Beim Kochen jenes Esters mit 1 Mol. Propylalkohol wurden 52% und mit (1 Mol.) Isobutylalkohol 37% vom benutzten Alkohol in Nitrit umgewandelt. Diese Umsetzungen erfolgen besonders leicht, und schon in der Kälte, in Gegenwart selbst höchst geringer Mengen (20 mg) Natrium, resp. Natriumalkoholat (PURDIE, B. 20, 1555). Aus Fumarsäurediäthylester und Holzgeist entsteht, in Gegenwart von Natrium, Aetzbaryt oder  $K_2CO_3$ , Fumarsäuredimethylester. In gleicher Weise setzen sich Oxalsäurediäthylester und Zimmtsäureäthylester mit Holzgeist (und  $K_2CO_3$ ) um (PURDIE, Soc. 47, 862). Die Umwandlung von Diäthylloxalat in Dimethylloxalat durch Holzgeist und etwas Natrium ist eine vollkommene; dagegen verläuft die entgegengesetzte Reaktion: Umwandlung von Dimethylloxalat in Diäthylloxalat nur unvollkommen. Ebenso wird Diäthylloxalat von Isoamylalkohol viel vollständiger umgewandelt, als Diisoamylloxalat von Aethylalkohol oder Methylalkohol. Ebenso verhält sich Isoamylacetat gegen  $CH_3O$  oder  $C_2H_5O$  (vgl. PURDIE, MARSHALL, Soc. 53, 391). Wie Natrium (oder Kalium), gelöst in den Alkoholen, wirken auch KOH, CaO, BaO und  $ZnCl_2$ , aber nicht  $CaCl_2$  (PURDIE, Soc. 51, 628). Die Umwandlung von Jodiden durch Alkohole erklärt sich nach folgendem Schema:  $CH_3.OH + C_2H_5.J = CH_3.OC_2H_5 + HJ$  und  $HJ + CH_3.OH = CH_3J + H_2O$  (KLINGER, MAASSEN, A. 252, 256).

Chlorphosphor  $PCl_5$  wirkt nur schwach auf zusammengesetzte Aether.

Die Verbindungen der Haloïdsäuren mit einatomigen Alkoholen  $C_nH_{2n}O$  sind identisch mit den Haloïdsstitutionsprodukten der Kohlenwasserstoffe und bereits im Vorhergehenden beschrieben.

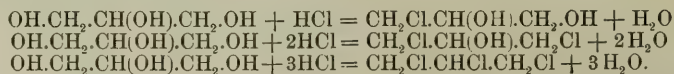
Fluorwasserstoffsäureester s. S. 141.

Chlorwasserstoffsäureester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$ . Siehe Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  (S. 144).

Chlorwasserstoffsäureester der Alkohole  $C_nH_{2n}O$ ,  $C_nH_{2n-2}O$  u. s. w. s. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ ,  $C_nH_{2n-2}$  u. s. w.

Ein zweiatomiger Alkohol  $C_nH_{2m}(OH)_2$  kann sich zweimal mit einer Haloïdsäure verbinden. Der zweifachsalzsaure Ester ist auch hier identisch mit dem Chlorderivate eines Kohlenwasserstoffes. Zweifachsalzsaure Aethylenglykolester  $Cl.CH_2.CH_2.Cl (= OH.CH_2.CH_2.OH + 2HCl - 2H_2O)$  ist identisch mit Aethylenchlorid. Demgemäß sind diese neutralen Haloïdsäureester ebenfalls bei den Chlorderivaten der Kohlenwasserstoffe beschrieben worden. Verbindet sich ein zweiatomiger Alkohol nur einmal mit einer Haloïdsäure, so resultirt ein substituierter einatomiger Alkohol.  $OH.CH_2.CH_2.OH + HCl = CH_2Cl.CH_2.OH$ . Die einfachsalzsauren Ester der zweiatomigen Alkohole sind daher als haloïdsubstituirte Alkohole beschrieben, s. S. 242.

Ein dreiatomiger Alkohol  $C_nH_{2m+1}(OH)_3$  kann sich dreimal mit einer Haloïdsäure verbinden. Auch hier ist der neutrale Ester identisch mit dem Haloïdsstitutionsprodukt eines Kohlenwasserstoffes. Der zweifachsalzsaure Ester repräsentirt einen zweifach-substituirten, einatomigen Alkohol. Der einfachsalzsaure Ester ist ein einfach-substituierter zweiatomiger Alkohol:



Die einfach-haloïdwasserstoffsäuren Ester der dreiatomigen Alkohole sind demgemäß bei den zweiatomigen Alkoholen (S. 261), die zweifach-haloïdwasserstoffsäuren Ester als Chlorderivate von Kohlenwasserstoffen (S. 147) beschrieben. Salzsaureester des Erythrits  $C_4H_6(OH)_4$ : Dichlorhydrin  $C_4H_6Cl_2O_2$  S. 263, Tetrachlorhydrin  $C_4H_6Cl_4$  S. 152.

Salzsäureester des Quercits  $C_6H_{12}O_6$  s. S. 283, des Mannits  $C_6H_{14}O_6$  s. S. 287, des Dulcits  $C_6H_{14}O_6$  s. S. 289.

Bromwasserstoffsäureester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$ ,  $C_nH_{2n}O$  u. s. w. s. Bromderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ ,  $C_nH_{2n}$  u. s. w.

Die Jodwasserstoffsäureester sind in gleicher Weise angeordnet wie die Ester der Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

Die Verbindungen des Cyanwasserstoffes mit den Alkoholen sind identisch mit den Nitrilen der organischen Säuren und als solche besonders beschrieben.



## A. Ester der einbasischen Säuren.

### 1. Unterchlorigsäureester.

**Methylester**  $\text{ClO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Man leitet Chlorgas durch ein abgekühltes Gemisch von 4 Thln.  $\text{NaOH}$ , 3 Thln. Holzgeist und 36 Thln. Wasser (SANDMEYER, *B.* 19, 859). — Siedep.:  $12^\circ$  bei 726 mm. Explodirt äußerst heftig beim Anzünden. Absorbirt  $\text{SO}_2$  unter Bildung des Chlorids  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ .

**Aethylester**  $\text{ClO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl.  $\text{NaOH}$ , 1 Thl. Alkohol und 9 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (SANDMEYER, *B.* 18, 1768; 19, 858). — Gelbe, heftig nach  $\text{ClOH}$  riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $36^\circ$  bei 752 mm. Explodirt, wenn der Dampf überhitzt wird oder auch beim Einstreuen von Kupferpulver. Zersetzt sich heftig und schließlic mit Explosion an der Sonne. Mischt sich mit Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Scheidet aus  $\text{HBr}$  oder  $\text{HJ}$  sofort  $\text{Br}$ , resp.  $\text{J}$  aus. Wirkt heftig oxydierend und chlorierend auf  $\text{NH}_3$ , Anilin und Phenol.

### 2. Ueberchlorsäureester.

**Aethylester**  $\text{ClO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *D.* Durch Destillation von Baryumperchlorat mit ätherschwefelsaurem Baryum (ROSCOE, *A.* 124, 124). — Oel. Zersetzt sich, im trocknen Zustande, schon beim Uebergießen aus einem Gefäß in ein anderes, mit heftiger Explosion. Unter einer Schicht Wasser lässt es sich destilliren und siedet dann bei  $74^\circ$ .

## 3. Ester der salpetrigen Säure (Nitrite) $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O} \cdot \text{NO}$ .

Die Ester der salpetrigen Säure sind isomer mit den Nitroderivaten der Kohlenwasserstoffe (S. 200). Sie entstehen, neben diesen, bei der Einwirkung von Alkyljodiden (namentlich jener mit höherem Kohlenstoffgehalt) auf Silbernitrit. Beim Einleiten von salpetriger Säure in Alkohole entstehen aber ausschließlich Salpetrigsäureester. Zur Darstellung der Nitrite vermischt man eine verdünnte, wässrige Lösung von  $\text{NaNO}_2$  mit etwas mehr als der theoretischen Menge des Alkohols und lässt in der Kälte verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zufließen (WITT, *B.* 19, 915). Die Nitrite der ein- und zweiatomigen Alkohole lassen sich leicht darstellen durch Destillation von Glycerintrinitrit mit diesen Alkoholen. So erhält man aus Glycerintrinitrit und Glykol leicht Aethylendinitrit.  $2\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 + 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + 2\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ . Aus Aethylendinitrit und Alkohol entsteht Aethylnitrit (BERTONI).  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NO}_2)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 2\text{NO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ .

Die Salpetrigsäureester sind unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten von aromatischem Geruch, welche sich von den isomeren Nitrokörpern durch ihren bedeutend niedrigeren Siedepunkt unterscheiden, und ferner dadurch, dass sie sich nicht mit Alkalien verbinden, sondern von diesen in Alkohole und Alkalinitrite zerlegt werden, und dass sie beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure keine Basen liefern, sondern allen ihren Stickstoff in der Form von  $\text{NH}_3$  oder  $\text{NH}_2(\text{OH})$  ausgeben.

Verhalten der Salpetrigsäureester: CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1868, 172.

#### a. Ester der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ .

**1. Methylester (Methylnitrit)  $\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3$ .** *B.* Beim Behandeln von Holzgeist mit Salpetersäure, in Gegenwart von Kupfer oder  $\text{As}_2\text{O}_3$  (STRECKER, *A.* 91, 82). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brucin (STRECKER). — *D.* Man lässt 1 Mol. Holzgeist auf 1 Mol. Isoamylnitrit tropfen (BERTONI, *G.* 12, 438). — Verflüssigt sich im Kältegemisch und siedet bei  $-12^\circ$ . Spec. Gew. = 0,991 bei  $+15^\circ$  (im flüssigen Zustande).

**2. Aethylester (Aethylnitrit, Salpetrigäther)  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .** *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure und auch von Salpetersäure auf Alkohol. Wurde zuerst von KUNKEL 1681 beobachtet, von NAVIER (1742) und SEBASTIANI (1746) wieder entdeckt. Reindarstellung und Analyse: DUMAS, BOULLAY, *A. ch.* [2] 37, 15. — *D.* Das officinelle Präparat (Spiritus aetheris nitrosi, Spiritus nitri dulcis, als Geschmackscorrigens verwendet) wird durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure bereitet. Es ist von wechselndem Gehalte. Ein reineres Präparat erhält man durch Eingießen eines Gemisches aus 100 g

Alkohol, 200 g Vitriolöl und 1,5 Liter Wasser in ein Gemisch aus 100 g Alkohol, 250 g  $\text{NaNO}_2$  und 1 Liter Wasser (WALLACH, OTTO, A. 253, 251; DUNSTAN, DYMOND, B. 21 [2] 515; vgl. FELDHAUS, A. 126, 71). — Bei 17° siedende Flüssigkeit (MOHR, J. 1854, 561; BROWN, J. 1856, 575). Spec. Gew. = 0,900 bei 15,5° (B.). Wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt nach der Gleichung:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NO} + 3\text{H}_2\text{S} = \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$  (E. KOPP, A. 64, 321). Salpetrigäther bildet mit aromatischen Amidoderivaten Diazoverbindungen.

### 3. Propylester $\text{NO}_2\text{C}_3\text{H}_7$ .

1. **Normalpropylester.** Siedep.: 43–46°; spec. Gew. = 0,935 bei 21° (CAHOUS, J. 1874, 333). Siedep.: 57° (BERTONI, TROFFI, J. 1883, 853). Spec. Gew. = 0,9981 bei 0°; spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 655.

2. **Isopropylester.** Siedep.: 45°; spec. Gew. = 0,856 bei 0°; = 0,844 bei 25° (SILVA, BL. 12, 227). Siedep.: 39–39,5° bei 752 mm (BEWAD. Z. 24, 125).

### 4. Butylester $\text{NO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ .

1. **Normalbutylester.** Siedep.: 75°; spec. Gew. = 0,9114 bei 0° (BERTONI, G. 18, 434).

2. **Isobutylester.** Siedep.: 67–68°; spec. Gew. = 0,8878 bei 4°; = 0,8752 bei 15°; = 0,8652 bei 25° (PERKIN, Soc. 55, 686); = 0,89445 bei 0° (CHAPMAN, SMITH, Z. 1869, 433). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 658. Siedep.: 66–67° (BERTONI, TROFFI, J. 1883, 853); spec. Gew. = 0,876 bei 15° (DUNSTAN, WOOLLEY, J. 1888, 1411).

3. **Sekundärbutylester**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O.NO})\text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.: 68°; spec. Gew. = 0,8981 bei 0° (BERTONI, G. 18, 435).

4. **Trimethylcarbinolester** (TSCHERNIAK, A. 180, 155). — Gelbliches Oel. Siedep.: 76–78°? Wenig löslich in Wasser. Leichter als Wasser.

Durch Destillieren von Trimethylcarbinol mit der äquivalenten Menge Glycerintrinitrit erhielt BERTONI (G. 15, 358) ein **Trimethylcarbinolnitrit**, das bei 62,8–63,2° siedete; spec. Gew. = 0,8941 bei 0°. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Glycerin, löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

### 5. Pentylester $\text{NO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$ .

1. **Isoamylester.** D. Man leitet  $\text{HNO}_3$  (aus Stärke und konzentrierter  $\text{HNO}_3$  bereitet) in, auf 60–70° erwärmten, Isoamylalkohol (BALARD, A. 52, 315). — Man destilliert die Lösung von 26 Thln.  $\text{KNO}_3$  in 15 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  mit einem Gemisch aus 30 Thln. Isoamylalkohol und 30 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (RENARD, J. 1874, 352; HILGER, daselbst. — Gleiche Moleküle Salpeter und isoamylschwefelsaures Kalium werden trocken destilliert (NADLER, A. 116, 176). — Siedet bei 99° (GUTHRIE, A. 111, 82); 97–98° (CHAPMAN, Z. 1867, 734); 94–95°; spec. Gew. = 0,902 (HILGER). Spec. Gew. = 0,880 bei 15° (DUNSTAN, WILLIAMS, J. 1888, 1418). Giebt mit Chlor ein nicht unzersetzt siedendes Oel  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_2$ ; spec. Gew. = 1,233 bei 12° (GUTHRIE). Beim Erhitzen mit Phosphor bildet Isoamylnitrit eine ölige Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{PNO}_4$  (amylonitrophosphorige Säure) vom spec. Gew. = 1,02 bei 20° (GUTHRIE). — Mit Phosphorsäureanhydrid, das sehr heftig einwirkt, soll ein Cyanür  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$  entstehen, welches mit Kali in  $\text{NH}_3$ , Essigsäure und Propionsäure zerfällt (CHAPMAN, Z. 1866, 569). Setzt sich mit Holzgeist sehr leicht um in Isoamylalkohol und Methylnitrit. Ebenso, nur etwas langsamer, wirkt Aethylalkohol ein, und noch langsamer erfolgt die Umsetzung mit Propylalkohol (BERTONI, G. 12, 438). Verhalten des Isoamylnitrits gegen Na,  $\text{ZnCl}_2$  u. s. w.: CHAPMAN, Z. 1866, 570; 1868, 172. Verhalten gegen Vitriolöl: BERTONI, TROFFI, J. 1883, 853.

2. **Dimethyläthylcarbinolnitrit**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{ONO}$ . B. Aus Glycerinnitrit und Dimethyläthylcarbinol (BERTONI, G. 16, 515). — Flüssig. Siedep.: 92–93°; spec. Gew. = 0,9033 bei 0°. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Glycerin.

6. **Normalheptylester**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2 = \text{NO.OC}_7\text{H}_{15}$ . Siedep.: 155°; spec. Gew. = 0,8939 bei 0° (BERTONI, G. 18, 435).

7. **Oktylester**  $\text{NO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ . 1. **Normal-Oktylester.** B. Beim Erhitzen von, mit  $\text{HNO}_3$  gesättigtem, Oktylalkohol auf 100° (EICHLER, B. 12, 1887). — Siedep.: 175–177°; spec. Gew. = 0,862 bei 17°.

2. **Methylhexylcarbinolnitrit**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{O.NO}$ . B. Aus Glycerinnitrit und Methylhexylcarbinol (BERTONI, G. 16, 521). — Dunkelgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 165 bis 166°; spec. Gew. = 0,881 bei 0°.

b. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n}O$ .

**Allylnitrit**  $NO_2.C_3H_5$ . *B.* Man übergießt eiskalten Allylalkohol allmählich mit der äquivalenten Menge Glycerintrinitrit und destillirt das Allylnitrit vorsichtig ab. Das Destillat wird mit verd. Kalilauge gewaschen, über  $Ca(NO_3)_2$  entwässert und bei möglichst niedriger Temperatur rektifizirt (BERTONI, *G.* 15, 364). — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig. Siedep.:  $43,5$  bis  $44,5^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,9546$  bei  $0^\circ$ . Der Dampf explodirt beim Erhitzen auf  $100^\circ$ . Unlöslich in Wasser. Hält sich nur in völlig reinem und wasserfreiem Zustande. Zersetzt sich schon beim Schütteln mit Wasser. Mit Aethylalkohol entsteht Aethylnitrit.

c. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_2$ .

**1. Aethylennitrit**  $C_2H_4N_2O_4 = C_2H_4(O.NO)_2$ . *B.* Beim Destilliren von Glycerintrinitrit mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Glykol (BERTONI, *G.* 15, 353). — Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig. Siedep.:  $96-98^\circ$ ; spec. Gew. =  $1,2156$  bei  $0^\circ$ . Unlöslich in Wasser. Löst sich in Aethylalkohol unter Bildung von Aethylnitrit. Sehr leicht löslich in Glycerin. Wird von Alkalien rasch verseift, langsamer von Säuren. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bildung von Oxalsäure. — Giftig.

**2. Propylenitrit**  $C_3H_6N_2O_4 = C_3H_6(ONO)_2$ . Beim Erwärmen von Glycerinnitrit mit Propylenglykol (BERTONI, *G.* 16, 519). — Flüssig. Siedep.:  $108-110^\circ$ ; spec. Gew. =  $1,144$  bei  $0^\circ$ . Unlöslich in Wasser. Mischt sich mit Aether,  $CHCl_3$ , Benzol.

**3. Isobutylennitrit**  $C_4H_8(NO_2)_2$ . Siehe S. 210.

**4. Amylenitrit**  $C_5H_{10}(NO_2)_2$ . Siehe S. 210.

d. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+8}O_3$ .

**Glycerintrinitrit**  $C_3H_5N_3O_6 = CH_2(O.NO).CH(O.NO).CH_2.O.NO$ . *B.* Wurde bisher nicht völlig rein erhalten durch anhaltendes Einleiten von trockenem Salpetrigsäureanhydrid in abgekühltes Glycerin (MASSON, *B.* 16, 1697). Man hebt die gebildete Esterschicht von der wässerigen Schicht ab und leitet durch erstere trockenen Wasserstoff, erst in der Kälte und dann in der Wärme. Hierbei destillirt der gebildete Ester über und wird durch Rektifikation im Wasserstoffstrome gereinigt. — Gelbe Flüssigkeit. Siedet (an der Luft) unter geringer Zersetzung bei  $150^\circ$ ; siedet im Wasserstoffstrome unzersetzt bei  $150-154^\circ$ . Spec. Gew. =  $1,291$  bei  $10^\circ/15,5^\circ$ . Löslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, unlöslich in  $CS_2$ . Wird von absolutem Alkohol zersetzt unter Bildung von Aethylnitrit. Mit  $K_2CO_3$  entsteht  $KNO_3$ . Wird von Vitriolöl heftig zersetzt. Schwefelwasserstoff wirkt schnell reducirend. Auch Harnstoff wirkt sehr heftig ein. Zersetzt sich an der Luft unter Abgabe von NO und Bildung von Oxalsäure. Mischt sich nicht mit Wasser, zersetzt sich aber damit, namentlich rasch beim Erwärmen. Wendet man hierbei viel Wasser an, so erhält man NO,  $HNO_3$  und Glycerin; bei Anwendung von wenig Wasser resultiren Glycerinsäure und Oxalsäure.

Dasselbe Trinitrit oder Trinitropropan (?) entsteht aus Tribromhydrin  $C_3H_5Br_3$  und Silbernitrit (BRACKEBUSCH, *B.* 6, 1290).

e. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_4$ .

**Diallyltetranitrit**  $C_6H_{10}(NO_2)_4$ . Siehe S. 211.

## 4. Nitrosylverbindung.

**Diazoäthoxan**  $C_4H_{10}N_2O_2 = C_2H_5.O.N:N.O.C_2H_5$ . *B.* Aus Nitrosylsilber  $AgNO$  und Aethyljodid (ZORN, *B.* 11, 1630). Bei der großen Heftigkeit der Reaktion wendet man nur je  $5g$   $AgNO$  an, welche man mit Sand vermischt. Das Aethyljodid ist durch absoluten Aether zu verdünnen. — Oel. Leichter als Wasser. Explodirt mit größter Heftigkeit durch Erwärmung, Schlag oder Erschütterung. Unlöslich in Wasser, Salzsäure, Natronlauge. Löslich in Aether. Alkoholisches Kali wirkt beim Digeriren nicht ein. Durch Zinn und Eisessig tritt Reduktion zu Stickstoff und Alkohol ein.  $(C_2H_5)_2N_2O_2 + H_2 = N_2 + 2C_2H_5O$ . Beim Erwärmen mit Wasser entweicht ebenfalls Stickstoff unter Bildung von Alkohol und Aldehyd.  $(C_2H_5)_2N_2O_2 = N_2 + C_2H_5O + C_2H_5O$ .



## 5. Salpetersäureester (Nitrate).

Da freie Salpetersäure auf die Alkohole oxydierend einwirkt, so können die Salpetersäureester nur unter gewissen Bedingungen erhalten werden. Es gelingt dies, wenn man dem Gemenge von Alkohol und Salpetersäure Harnstoff zusetzt (MILLON, A. 47, 373). CHAPMAN, SMITH (Z. 1868, 174) lassen die Alkohole in ein, durch Eis gekühltes, Gemisch von 1 Vol.  $\text{HNO}_3$  (spec. Gew. = 1,36) und 3 Vol. konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eintropfen. CHAMPION (J. 1874, 315) behandelt die Aetherschwefelsäuren mit einem Gemenge von 1 Thl.  $\text{HNO}_3$  und 2–3 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Die Salpetersäureester der mehratomigen Alkohole erhält man am besten durch Behandeln der Alkohole mit einem Gemenge von konzentrierter Salpetersäure und Vitriolöl (siehe Nitroglycerin). — Ueber den Siedepunkt erhitzt, zersetzen sich die Salpetersäureester unter Explosion.

Verhalten salpetersaurer Ester: CHAPMAN, SMITH, Z. 1869, 431.

Magnetisches Drehungsvermögen der Salpetersäureester: PERKIN, Soc. 55, 682.

### a. Ester der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ .

**1. Methylester**  $\text{CH}_3\text{NO}_3 = \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{NO}_2$ . B. Aus Holzgeist,  $\text{KNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (DUMAS, PELIGOT, A. 15, 26). — D. 200 ccm reiner Holzgeist werden mit 40 g salpetersaurem Harnstoff und 150 ccm reiner Salpetersäure (spec. Gew. 1,31) bis auf  $\frac{1}{3}$  abdestillirt. Zum Rückstande gießt man 170 ccm  $\text{CH}_3\text{O}$  und 130 ccm  $\text{HNO}_3$ , destillirt wieder ab und giebt endlich noch 150 ccm  $\text{CH}_3\text{O}$ , 110 ccm  $\text{HNO}_3$  und 10 g salpetersauren Harnstoff zum Rückstande und destillirt (C. LEA, J. 1862, 387). — Siedep.:  $65^\circ$ ; spec. Gew. = 1,2322 bei  $5^\circ$ ; 1,2167 bei  $15^\circ$ ; 1,2032 bei  $25^\circ$  (PERKIN, Soc. 55, 682). Bildet mit festem Kali Methylläther  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  (BERTHELOT, A. 113, 80). Explodirt durch Erhitzen und durch Schlag. Mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Holzgeist verdünnt, explodirt er nicht.

**2. Aethylester (Salpeteräther)**  $\text{NO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Weingeist und Salpetersäure, in Gegenwart von Harnstoff (MILLON, A. 47, 373). Beim Kochen von Silbernitrat mit  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{J}$  (oder  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{Br}$ ) und Alkohol entsteht kein Salpeteräther, sondern Salpetrigäther und Aldehyd (BERTRAND, Bl. 33, 566).  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . — D. 400 g reine  $\text{HNO}_3$  (spec. Gew. = 1,40, und vorher mit  $\frac{1}{100}$  ihres Gewichtes an salpetersaurem Harnstoff aufgekocht) werden mit 300 g absolutem Alkohol und 100 g salpetersaurem Harnstoff zur Hälfte abdestillirt. Man lässt dann ein Gemisch von 400 g  $\text{HNO}_3$  und 300 g Alkohol in dem Mafse in die Retorte tropfen, als der Inhalt abdestillirt (LOSSEN, A. Spl. 6, 220; vgl. BERTONI, J. 1876, 333). — Flüssig, siedet bei  $86,3^\circ$  bei 728,4 mm; spec. Gew. = 1,1322 bei  $0^\circ$ ; = 1,1123 bei  $15,5^\circ$  (KOPP, A. 98, 367). Siedep.:  $87,6^\circ$ ; spec. Gew. = 1,1305 bei  $4^\circ$ ; = 1,1159 bei  $15^\circ$ ; = 1,1044 bei  $25^\circ$  (PERKIN, Soc. 55, 682). Molekularbrechungsvermögen: 31,26 (KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 359; LÖWENHERZ, B. 23, 2180). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entstehen Hydroxylamin und andere Basen (LOSSEN). Schwefelwasserstoff bildet Mercaptan:  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}_3 + 5\text{H}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH} + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S}_4$  (E. KOPP, A. 64, 320).

Bei der Destillation von äthylschwefelsaurem Calcium mit Salpeter entsteht kein freier Salpeterester, sondern eine Verbindung desselben mit Aldehyd.

**Glykolchlornitrat (2-Chloräthylester)**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClNO}_3 = \text{CH}_2\cdot\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$ . B. Aus Glykolchlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY, A. ch. [4] 27, 257). — Flüssig. Siedet unzersezt bei  $149\text{--}150^\circ$ ; spec. Gew. = 1,378 bei  $21^\circ$ .

**2, 2-Dichloräthylester**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_3 = \text{CHCl}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$ . B. Aus 2, 2-Dichloräthylalkohol und Salpeterschwefelsäure (DE LACRE, Bl. 47, 959). — Siedep.:  $155\text{--}156^\circ$ .

**2-Bromäthylester**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrNO}_3 = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2$ . Siedep.:  $164\text{--}165^\circ$ ; spec. Gew. = 1,735 bei  $8^\circ$  (HENRY, A. ch. [4] 27, 258).

**3. Propylester**  $\text{NO}_3\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ . 1. **Normalpropylester**. D. 25 g Salpetersäure, 15 g Propylalkohol und  $2\frac{1}{2}$ –3 g Harnstoff werden destillirt, bis die Temperatur des Gemisches  $95^\circ$  zeigt, dann gießt man ein Gemenge gleicher Volumen Salpetersäure und Propylalkohol nach, erhitzt, bis die Temperatur des Gemisches auf  $105^\circ$  gestiegen ist, fügt dann wieder gleich viel Säure und Alkohol zu u. s. w. Die Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) muss vor der Anwendung mit Harnstoff (6 g auf 1 l) aufgekocht sein (WALLACH, SCHULZE, B. 14, 421). — Siedep.:  $110,5^\circ$ . Spec. Gew. = 1,0747 bei  $5^\circ$ ; = 1,0631 bei  $15^\circ$ ; = 1,0531 bei  $25^\circ$  (PERKIN, Soc. 55, 683). Molek. Brechungsvermögen: LÖWENHERZ, B. 23, 2181.

2. **Isopropylester.** Siedep.: 101—102°; spec. Gew. = 1,054 bei 0°; 1,036 bei 19° (SILVA, A. 154, 256).

**Chlorisopropylester**  $C_3H_5ClNO_3 = CH_3.CH(NO_3).CH_2Cl$ . B. Aus dem Chlorhydrin  $CH_3.CH_2(OH).CH_2Cl$  und Salpeterschwefelsäure (HENRY, A. ch. [4] 27, 263). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 157—158°; spec. Gew. = 1,28 bei 12°.

**Dichlornitrohydrine**  $C_3H_4Cl_2NO_3$ . 1. **2,3-Dichlorpropylnitrat**  $CH_2Cl.CHCl.CH_2.NO_3$ . B. Aus Allylalkoholchlorid  $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$  und Salpetersäure (HENRY, J. 1874, 341). — Siedep.: 180°; spec. Gew. = 1,3 bei 7°.

2. **s-Dichlorisopropylnitrat**  $CH_3.Cl.CH(NO_3).CH_2Cl$ . B. Aus Dichlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY, A. 155, 167). — Siedet nicht unzersetzt bei 180—190°; spec. Gew. = 1,465 bei 10°.

**2,3-Dibrompropylnitrat**  $C_3H_5Br_2NO_3 = CH_2Br.CHBr.CH_2.NO_3$ . B. Aus 2,3-Dibrompropylalkohol und konc. Salpetersäure (ASCHAN, B. 23, 1827). — Dickes Oel. Siedep.: 106—107° bei 26 mm.

**Chlorbromnitrohydrin (Chlorbrompropylester)**  $C_3H_5ClBr.NO_3$ . B. Durch Lösen von Bromchlorhydrin in Salpeterschwefelsäure (HENRY, B. 4, 703). — Spec. Gew. = 1,7904 bei 9°.

4. **Ester**  $NO_3.C_4H_9$ . 1. **Normalbutylester.** Flüssig. Siedep.: 136°; spec. Gew. = 1,048 bei 0° (BERTONI, G. 20, 374).

2. **Isobutylester.** Siedep.: 123°; spec. Gew. = 1,0384 bei 0° (CHAPMAN, SMITH, Z. 1869, 433). Spec. Gew. = 1,0334 bei 4°; = 1,0215 bei 15°; = 1,0124 bei 25° (PERKIN, Soc. 55, 684). Molek. Brechungsvermögen: LÖWENHERZ, B. 23, 2181.

3. **Methyläthylcarbinolnitrat.** Flüssig. Siedep.: 124°; spec. Gew. = 1,0382 bei 0° (BERTONI, G. 20, 375).

5. **Isoamylester**  $NO_3.C_5H_{11}$ . B. Aus Isoamylalkohol,  $HNO_3$  und Harnstoff (RIECKHER, J. 1847/48, 699; P. Hofmann, J. 1847/48, 699). — Siedep.: 147—148°; spec. Gew. = 1,000 bei 7,5° (CHAPMAN, SMITH, Z. 1868, 174; vgl. WÜRTZ, A. 93, 120). Siedep.: 147,2—147,4° bei 757,8 mm; spec. Gew. = 0,8698 bei 147°/4° (R. SCHIFF, B. 19, 567). Molekularbrechungsvermögen: = 53,85 (KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 359; LÖWENHERZ, B. 23, 2180).

6. **Cetylester**  $NO_3.C_{16}H_{33}$ . Oelige Flüssigkeit; erstarrt bei 10—12°; spec. Gew. = 0,91 (CHAMPION, Z. 1871, 469).

#### b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ .

**Allylnitrat**  $NO_3.C_3H_5$ . B. Aus Allylbromid und  $AgNO_3$  (HENRY, B. 5, 452). — Siedep.: 106°; spec. Gew. = 1,09 bei 10°.

2-( $\alpha$ )-**Chlorallylnitrat**  $C_3H_4ClNO_3 = NO_3.CH_2.CCl.CH_2$ . B. Aus  $CH_2:CCl.CH_2J$  und  $AgNO_3$  (ROMBURGH, R. 1, 238). — Flüssig. Siedep.: 140°. Unlöslich in Wasser.

3-( $\beta$ )-**Bromallylnitrat**  $C_3H_4BrNO_3 = NO_3.CH_2.CH:CHBr$ . B. Aus  $CHBr:CH.CH_2Br$  und alkoholischem Silbernitrat (HENRY, B. 5, 452). — Siedep.: 140—150°; spec. Gew. = 1,5 bei 13°.

#### c. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ .

### I. Ester des Aethylenglykols $C_2H_6O_2$ .

**Einfach-salpetersaurer Glykolester**  $C_2H_5NO_4 = OH.CH_2.CH_2.O.NO_2$ . B. Aus  $CH_2Br.CH_2.OH$  und  $AgNO_3$  (HENRY, A. ch. [4] 27, 243). — Flüssig; in Wasser löslich; spec. Gew. = 1,31 bei 11°.

**Zweifach-salpetersaurer Glykolester**  $C_2H_4N_2O_6 = NO_3.CH_2.CH_2.NO_3$ . B. Glykol wird bei 0° in Salpeterschwefelsäure gelöst (HENRY, A. ch. [4] 27, 253). Man nimmt auf 42 g Glykol 100 g rauchende Salpetersäure und 200 g  $H_2SO_4$  (66° B.) (CHAMPION, Z. 1871, 469). — Nicht flüchtige Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,5099 bei 4°; = 1,4960 bei 15°; = 1,4860 bei 25° (PERKIN, Soc. 55, 685). Detonirt durch den Schlag.

**Aethylennitrat**  $C_2H_4N_2O_5 = NO.O.CH_2.CH_2.ONO_2$ . B. Aethylen wird durch ein abgekühltes Gemisch von konzentrierter  $H_2SO_4$  und konzentrierter  $HNO_3$  geleitet (KEKULÉ,

(B. 2, 329). — Oel; spec. Gew. = 1,472. Nicht flüchtig; bei der Destillation im Dampfstrom wird ein großer Theil in Glykol- und Oxalsäure, NO und HNO<sub>3</sub> zersetzt. Giebt mit Natronlauge und Natriumamalgam: Glykol und NH<sub>3</sub>. Bei der Reduktion tritt aller Stickstoff als NH<sub>3</sub> aus.

Identisch mit zweifach-salpetersaurem Glykolester?

## 2. Ester des Propylenglykols C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>.

**Dinitrat** C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>.CH(NO<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.NO<sub>3</sub>. B. Man gießt tropfenweise Propylenoxyd in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure und fällt mit concentrirter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (HENRY, A. ch. [4] 27, 261). — Bleibt bei -18° flüssig. Spec. Gew. = 1,335 bei 5°. Unlöslich in Wasser.

¶ **Chlordinitrohydrin** C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> = CH<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>).CH(NO<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>Cl. B. Durch Lösen von Chlorhydrin in einem Gemisch gleicher Theile rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure; durch Lösen von Epichlorhydrin in rauchender Salpetersäure bei 0° (HENRY, A. 155, 165). — Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,5112 bei 9°.

## 3. Ester der Butylenglykole C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>.

**Dichlorbutylenglykoldinitrat.** Siehe Nitroerythrit.

**Dibrombutylenglykoldinitrat.** Siehe Nitroerythrit.

### d. Ester der Alkohole C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>O<sub>s</sub>.

## Derivate des Glycerins.

**Glycerinmononitrat** C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>5</sub> = OH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.O.NO<sub>3</sub>. B. Beim Vermischen von Glycerin mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. HNO<sub>3</sub>, 3 Thle. H<sub>2</sub>O) (HANRIOT, A. ch. [5] 17, 118). — Flüssig. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Explodirt nicht durch den Schlag.

**Glycerintrinitrat (Nitroglycerin)** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub> = NO<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(NO<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.NO<sub>3</sub>. B. Beim Lösen von Glycerin in Salpeterschwefelsäure (SOBRERO, A. 64, 398; WILLIAMSON, A. 92, 305). — D. Man löst 100 Thle. Glycerin in 3 Thln. Schwefelsäure (66° B.) und trägt die Lösung in ein erkaltetes Gemisch von 280 Thln. Salpetersäure (48° B.) und 300 g Schwefelsäure (66° B.) ein. Nach 24 Stunden hebt man das Nitroglycerin ab, wäscht mit Wasser und Soda und trocknet über Schwefelsäure oder bei 30–40° (BOUTMY, FAUCHER, Bl. 27, 383). Die höchste Ausbeute wird erzielt mit 10 Thln. Glycerin, 30 Thln. HNO<sub>3</sub> (spec. Gew. = 1,494) und 6 Thln. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (spec. Gew. = 1,84) (HAY, J. 1885, 1175).

Blassgelbes Oel. Krystallisirt bei -20° in langen Nadeln. Spec. Gew. = 1,6144 bei 4°; 1,6009 bei 15°; 1,5910 bei 25° (PERKIN, Soc. 55, 685). 1 g löst sich in etwa 800 cem Wasser, in 4 cem absol. Alkohol, in 18 cem Methylalkohol, in 120 cem CS<sub>2</sub>, kaum in Glycerin (HAY). Mischt sich mit Aether, CHCl<sub>3</sub>, Eisessig und Phenol. In warmem Alkohol ist es bedeutend löslicher als in kaltem. Schmeckt zuckerig, brennend gewürzhaft. Giftig; selbst der Dampf erzeugt heftige Kopfschmerzen. In reinem Zustande beständig. Schlecht gewaschenes Nitroglycerin zersetzt sich freiwillig unter Bildung von Oxalsäure, Glycerinsäure, HNO<sub>3</sub> (MÜLLER, W. DE LA RUE, A. 109, 122). Explodirt heftig durch Stofs oder Schlag (DE VRY, J. 1855, 626), beim Erhitzen auf 257° (CHAMPION, Z. 1871, 351). Das krystallisirte Nitroglycerin explodirt durch Schlag leichter als das flüssige. In absolutem Alkohol oder Holzgeist gelöstes Nitroglycerin explodirt nicht. In dünner Schicht ausgegossen, brennt es nur schwer und unvollständig. Auf glühendem Eisen verdampft es ohne Geräusch. Wird von konc. Kalilauge in Salpeter und Glycerin zerlegt. Wendet man alkoholisches Kali an, so wird daneben Kaliumnitrit gebildet (HESS, SCHWAB, B. 11, 192). Nach HAY (J. 1885, 1173) entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Kali kein Glycerin; die Zersetzung erfolgt vielmehr nach den Gleichungen C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>9</sub> + 5KOH = KNO<sub>3</sub> + 2KNO<sub>2</sub> + CHO<sub>2</sub>.K + C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.K + 3H<sub>2</sub>O. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) zerlegt das Nitroglycerin in Glycerin und Stickoxyd (MILLS, J. 1864, 494). Auch durch K<sub>2</sub>S, KHS und CaS wird Nitroglycerin in Glycerin zurück verwandelt (BLOXAM, J. 1883, 858).

**Analyse des Nitroglycerins:** ADOR, SAUER, Fr. 17, 153; HAY, MASSON, Transact. soc. Edinb. 32, 87. — **Bestimmung von Nitroglycerin in Dynamit.** Man übergießt 0,35 g der Substanz mit 5 cem concentrirter Schwefelsäure in einem besonderen Apparate, der sofort ganz mit Quecksilber angefüllt wird. Es bildet sich Stickoxyd, das man dem Volumen nach bestimmt (HEMPEL, Fr. 20, 85; 26, 314; HESS, Fr. 22, 128). Modifikation des HEMPEL'schen Apparates: HAMPE, Fr. 23, 575. Das Verfahren eignet sich auch zur Bestimmung von Schiefsbaumwolle u. s. w.



*Anwendung zur Darstellung von Sprengstoffen.* Dynamit ist mit Nitroglycerin imprägnirte Kieselguhr.

e. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_4$ .

1. Derivate des Erythrits  $C_4H_{10}O_4$ .

**Nitroerythrit**  $C_4H_6N_4O_{12} = NO_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NO_3) \cdot CH(NO_3) \cdot CH_2 \cdot NO_3$ . *B.* Beim Eintragen von Erythrit in kalt gehaltene, rauchende Salpetersäure. Durch Zugießen von gleich viel concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung ausgefällt (STENHOUSE, *A.* 70, 226). — Große Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 61°. Unlöslich in kaltem Wasser. Detonirt durch den Schlag. Giebt mit alkoholischem Schwefelammonium wieder Erythrit (STENHOUSE, *A.* 130, 302).

**Erythritdinitrodichlorhydrin**  $C_4H_6Cl_2N_2O_6 = CH_2Cl \cdot CH(NO_3) \cdot CH(NO_3) \cdot CH_2Cl$  (?). *B.* Das Erythritdichlorhydrin wird in ein Gemisch von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure eingetragen (CHAMPION, *Z.* 1871, 349). — Krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.: 60°.

**Erythritdinitrodibromhydrin**  $C_4H_6Br_2N_2O_6 = CH_2Br \cdot CH(NO_3) \cdot CH(NO_3) \cdot CH_2Br$  (?). *D.* Wie die analoge Chlorverbindung (CHAMPION, *Z.* 1871, 348). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 75°.

2. Derivate der Alkohole  $C_6H_{14}O_4$ .

**Dichlorhexinalkoholtetranitrat.** Siehe S. 328.

**Dibromhexinalkoholtetranitrat.** Siehe Mannit S. 328.

**Chlorbromhexinalkoholtetranitrat.** Siehe S. 328.

f. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_5$ .

**Xylitpentanitrat**  $C_5H_7N_5O_{15} = C_5H_7(NO_3)_5$ . Syrup. Explosiv (BERTRAND, *Bl.* [3] 5, 740).

g. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n}O_5$ .

**Quercitpentanitrat**  $C_6H_7N_5O_{15} = C_6H_7(NO_3)_5$ . *D.* Man trägt 1 Thl. Quercit allmählich in ein Gemisch von 4 Thln. höchst concentrirter Salpetersäure und 10 Thln. Schwefelsäure ein, giebt noch viel überschüssige Salpeterschwefelsäure hinzu und verdünnt nach 24 Stunden mit Wasser. Man reinigt den Niederschlag durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser (HOMANN, *A.* 190, 288). — Harz. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in absolutem Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. Giebt, beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub, allen Stickstoff als Ammoniak ab.

h. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_6$ .

1. Ester des Mannits  $C_6H_{14}O_6$ .

**Mannitpentanitrat**  $C_6H_5N_5O_{16} = C_6H_5(NO_3)_5O$ . *B.* Entsteht, neben Nitromannitan, beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Nitromannitlösung (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 582). — *D.* Man leitet trockenes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Nitromannit, gießt den Aether vom schwarzen, halbflüssigen Bodensatz ab und verdunstet die ätherische Lösung. Erst krystallisirt das Pentanitrat, das man aus Alkohol umkrystallisirt. Aus der alkoholischen Mutterlauge wird durch Wasser Nitromannitan gefällt. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 77–79°. Rechtsdrehend. Verpufft schwach beim Erhitzen, stärker durch den Schlag. Löslich in 500 Thln. Wasser von 60°, in 0,66 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,81) bei 12,8°; in 0,76 Thln. Aether bei 9°. Giebt, beim Behandeln mit Schwefelammonium, Mannit.

**Mannithexanitrat (Nitromannit)**  $C_6H_8N_6O_{18} = NO_3 \cdot CH_2 \cdot (CH(NO_3))_4 \cdot CH_2 \cdot NO_3$ . *B.* Beim Behandeln von Mannit mit Salpeterschwefelsäure (DOMONTE, MENARD, *J.* 1847/48, 1145; SOBRERO, *A.* 64, 397). — *D.* Man übergießt in einer Reibschale 1 Thl. feingeriebenen Mannit allmählich mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5), gießt die klare Lösung in ein durch Eis gekühltes Glas und setzt 10 Thle. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Nach einer Stunde wird das völlig kalte Gemisch auf einen Trichter gebracht und, nach dem Abtropfen der Säure, in einer Reibschale erst mit kaltem Wasser und dann mit heißer Sodalösung gewaschen. Schließlich krystallisirt man das Produkt aus Alkohol um (SOKOLOW, *Ж.* 11, 136; STRECKER, *A.* 73, 62).

Nadeln. Schmelzp.:  $108^{\circ}$  (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 125),  $112-113^{\circ}$  (SOKOLOV). Spec. Gew. = 1,604 bei  $0^{\circ}$  (SOKOLOV). Löst sich bei  $12,8^{\circ}$  in 34,4 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,81); bei  $9^{\circ}$  in 24,4 Thln. Aether (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 582). In einer Lösung von 3 Thln. Nitromannit in 100 Thln. absolutem Alkohol ist  $[\alpha]_D = +12,4^{\circ}$  (MUNTZ, AUBIN, *A. ch.* [5] 10, 267). Zersetzt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, ruhig. Verpufft stark, wenn es auf glühende Kohlen geworfen wird. Explodirt heftig unter dem Hammer. Entwickelt, mit concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure. Wird von alkoholischem Schwefelammonium (DESSAIGNES, *A.* 81, 251), Essigsäure und Eisen (BÉCHAMP, *A. ch.* [3] 46, 354) oder von Jodwasserstoffsäure (MILLS, *J.* 1864, 584) zu Mannit reducirt.

Mannitantetranitrat  $C_6H_8N_4O_{13} = C_6H_8(NO_3)_4O$ . *B.* und *D.* siehe Mannitpentanitrat (TICHANOWITSCH, *J.* 1864, 583). — Syrup, dünnflüssig bei  $40^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Detonirt durch den Schlag stärker als Nitromannit. Giebt, bei längerer Behandlung mit alkoholischem Kali, syrupförmiges Mannitan  $C_6H_{10}O_5$ .

Nitrodichlorhydrin  $C_6H_8Cl_2N_4O_{12} = C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$ . *B.* Beim Behandeln von Mannitdichlorhydrin mit Salpeterschwefelsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 126). — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $145^{\circ}$ . Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in Eisessig. Schwach rechtsdrehend.

Nitrodibromhydrin  $C_6H_8Br_2N_4O_{12} = C_6H_8Br_2(NO_3)_4$ . Schmelzp.:  $148^{\circ}$ . Noch weniger löslich als das Nitrodichlorhydrin (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 127).

## 2. Ester des Dulcits $C_6H_{14}O_6$ .

Dulcithexanitrat (Nitrodulcit)  $C_6H_8N_6O_{18} = C_6H_8(NO_3)_6$ . *D.* Man löst 1 Thl. Dulcit in 5 Thln. Salpetersäure und setzt 10 Thle. conc. Schwefelsäure hinzu (BÉCHAMP, *J.* 1860, 522). — Man reibt Dulcit mit Schwefelsäure, bis zu völliger Lösung, an und fügt dann Salpeterschwefelsäure [1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) und 2 Thle. Schwefelsäure] hinzu (CHAMPION, *Bt.* 22, 179). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $85,5^{\circ}$  (*B.*). Zersetzt sich rasch bei  $30-45^{\circ}$  unter Entwicklung von Salpetersäure und Bildung von Nitrodulcitan  $C_6H_6(NO_3)_4$  (?), das bei  $120-130^{\circ}$  schmilzt und in Alkohol weniger löslich ist als Nitrodulcit.

Dulcitnitrodichlorhydrin  $C_6H_8Cl_2N_4O_{12} = C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$ . *D.* Durch Lösen von 1 Thl. Dulciddichlorhydrin in  $2\frac{1}{2}$  Thln. rauchender Salpetersäure und Hinzufügen der doppelten Menge Schwefelsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 192). — Blättchen oder lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $108^{\circ}$ . Unlöslich in Wasser und Aether, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkohol.

Dulcitnitrodibromhydrin  $C_6H_8Br_2N_4O_{12} = C_6H_8Br_2(NO_3)_4$ . *B.* Aus Dulciddibromhydrin und Salpeterschwefelsäure (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 193). — Krystalle. Schmelzp.:  $110^{\circ}$ .

Dulcitnitrochlorbromhydrin  $C_6H_8ClBrN_4O_{12} = C_6H_8ClBr(NO_3)_4$ . Krystalle. Schmelzp.:  $115^{\circ}$  (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 194).

## 3. Ester des Isodulcits $C_6H_{14}O_6$ .

Nitroisodulcitan  $C_6H_8N_3O_{11} = C_6H_8(NO_3)_3O_2$ . *B.* Beim Eintragen von Isodulcit in Salpeterschwefelsäure (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* 127, 364). — Amorph. Schmilzt unter  $100^{\circ}$ . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. Explodirt schwach unter dem Hammer.

4. Perseitheptanitrat  $C_7H_9N_7O_{21} = C_7H_9(NO_3)_7$ . *B.* Man löst 1 Thl. Perseit in 5 Thln. rauchender Salpetersäure und fällt, unter Abkühlen, durch überschüssiges Vitriolöl (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 19, 15). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $138^{\circ}$  (kor.). Ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

## B. Ester mehrbasischer Säuren.

### I. Ester der unterschwefligen Säure.

Die Natriumsalze der alkylunterschwefligen Säure entstehen bei der Einwirkung von Alkylbromiden (BUNTE, *B.* 7, 646) oder Alkyljodiden auf Natriumhyposulfit. Die Reaktion gelingt mit Methyljodid, Aethyljodid, Propyljodid, Isobutyljodid und Isoamyljodid. Sie gelingt nicht mit  $CHCl_3$ ,  $CHJ_3$ ,  $CCl_4$ , Aethyldichlorid, Propylbromid, Isopropyljodid

und Allyljodid (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1938). — Die Natriumsalze krystallisieren sehr gut; sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen zerfallen sie in Alkyl-disulfide,  $\text{SO}_2$  und Glaubersalz.  $2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{Na} = (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 = (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S} + \text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

**1. Methylunterschweflige Säure**  $\text{CH}_3\text{S}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . Das Natriumsalz krystallisiert gut (SPRING, LEGROS).

**2. Aethylunterschweflige Säure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht bei 2–3 tägigem Erhitzen, im Rohr, auf  $80^\circ$  von etwas über 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{Br}$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und sehr verd. Alkohol (BUNTE, *B.* 7, 646; OTTO, RÖSSING, *B.* 25, 989). Durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Mercaptan und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (SPRING, *B.* 7, 1162). Aus Aethylsulfid und konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (?) (SMITH, *J.* 1869, 352).

Das Natriumsalz bildet sechsseitige Blättchen. Krystallisiert (aus verd. Alkohol) auch mit  $1\text{H}_2\text{O}$  in langen, dünnen Nadeln (SCHWICKER, *B.* 22, 1734). Zerfällt, mit Salzsäure gekocht, in Mercaptan und Natriumsulfid. Bei der trockenen Destillation giebt es Aethyl-disulfid und dithionsaures Natron (resp.  $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Es giebt mit  $\text{HgCl}_2$  einen weißen Niederschlag, der rasch in  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SHgCl}$  übergeht. Bei der Einwirkung von Natrium entstehen Mercaptan und schwefligsaures Salz. Das Natriumsalz giebt mit  $\text{PCl}_5$  ein Chlorid, das sich aber, beim Erwärmen, zersetzt:  $2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 + \text{SO}_2 + \text{SO}_2\text{Cl}_2$  (SPRING). Nach RAMSAY (*B.* 8, 764) soll bei dieser Reaktion  $\text{POCl}_3$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ , aber kein  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  auftreten. —  $\text{K}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}_2\text{O}_3$ . Seideglänzende (SCHWICKER), monokline (FOCK, KRÜSS, *B.* 23, 538) Krystalle. —  $\text{Ba}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}_2\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rechteckige Tafeln (SMITH).

**3. Propylunterschweflige Säure.**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{Na} + 5\text{H}_2\text{O}$  (SPRING, LEGROS).

**4. Isobutylunterschweflige Säure.**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}\cdot\text{SO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$  (SPRING, LEGROS).

**5. Isoamylunterschweflige Säure.** Das Salz  $\text{Na}\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  krystallisiert in großen Blättern (SPRING, LEGROS).

## 2. Ester der schwefligen Säure (Sulfite).

Die neutralen Ester der schwefligen Säure  $\text{SO}(\text{OR})_2$  entstehen bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Alkohole und auch bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohole.



Die neutralen schwefligsauren Ester sind unzersetzbar siedende Flüssigkeiten, welche durch Alkalien leicht in Alkohole und Alkalisulfite zerlegt werden. Dabei entstehen, als Zwischenprodukt, sehr unbeständige saure Ester (Estersäuren).



Eine Reihe isomerer Verbindungen leitet sich von den schwefligsauren Salzen ab, durch Vertretung der Metalle durch Alkoholradikale. In diesen isomeren Verbindungen ist ein Alkoholradikal direkt mit dem Schwefel verbunden, während in den Schwefligsäureestern die Radikale nur an Sauerstoff gebunden sind. Man hat also z. B. das mit dem obigen isomere Salz  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OK}$ . Diese Verbindungen sind als Sulfonsäuren der Kohlenwasserstoffe später beschrieben.

### 1. Ester des Methylalkohols $\text{CH}_3\text{O}$ .

**Dimethylester (Dimethylsulfite)**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3 = \text{SO}(\text{OCH}_3)_2$ . *D.* Aus Holzgeist und  $\text{Cl}_2\text{S}_2$  (CARIUS, *A.* 110, 209; 111, 96). — Bei  $121,5^\circ$  siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,0456 bei  $16,2^\circ/4^\circ$ .

### 2. Ester des Aethylalkohols $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .

**Monoäthylester (äthylschweflige Säure)**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3 = \text{OH}\cdot\text{SO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ . Ihr Kaliumsalz  $\text{KO}\cdot\text{SO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$  erhält man beim Zerlegen des schwefligsauren Diäthylesters mit Kali, in der Kälte (WARLITZ, *A.* 143, 75). Es krystallisiert in Schuppen; ist sehr unbeständig.

Beim Behandeln des Schwefligsäurediäthylester mit  $\text{PCl}_5$  entsteht das **Chlorid der äthylschwefligen Säure**  $\text{Cl}\cdot\text{SO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ . Es siedet bei  $122^\circ$ , zerfällt mit Wasser in  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$  und Alkohol und giebt mit  $\text{PCl}_5$  bei  $180^\circ$  Thionylchlorid und Aethylchlorid (MICHAELIS, SCHUMANN, *B.* 7, 1074).  $\text{SO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Cl} + \text{PCl}_5 = \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ .



**Diäthylester (Diäthylsulfat)**  $C_4H_{10}SO_3 = SO(OC_2H_5)_2$ . *D.* Man lässt 500 g Chlorschwefel, der auf 60° erwärmt ist, in 180 g absoluten Alkohol tropfen. Man erwärmt noch eine Stunde bei 60° und destilliert. Das über 150° Uebergehende wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt, längere Zeit stehen gelassen und dann fraktioniert (WARLITZ, A. 143, 74). — Siedet bei 161,3°; spec. Gew. = 1,1063 bei 0° (CARIUS, *J. pr.* [2] 2, 279). Verhalten: CARIUS, A. 110, 221. Zerfällt bei 200° in  $SO_2$  und  $(C_2H_5)_2O$  (PRINZ, A. 223, 374). Liefert mit  $PCl_5$  ein Chlorid  $C_4H_9O.SOCl$  (?) MICHAELIS, WAGNER, B. 7, 1074, das bei der Destillation in  $C_2H_5Cl$  und  $SO_2$  zerfällt (GEUTHER, A. 224, 223). Diäthylsulfat setzt sich mit  $SOCl_2$ , bei 120°, um in  $SO_2$  und  $C_2H_5Cl$  (GEUTHER).

### 3. Ester des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$ .

**Diisoamylester**  $C_{10}H_{22}SO_3 = SO(OC_5H_{11})_2$ . Dickflüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 230–250° (CARIUS, FRIES, A. 109, 8).

**Aethylisoamylester**  $C_7H_{16}SO_3 = C_2H_5O.SO.O.C_5H_{11}$ . *B.* Aus Natriumisoamylat und  $ClSO_3OC_2H_5$  bei 120° (CARIUS, A. 111, 101). — Oelig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 200–225°.

## 3. Schwefelsäureester (Sulfate).

Neutrale Schwefelsäureester entstehen 1. beim Erwärmen von Silbersulfat mit Alkyljodiden; 2. bei der Einwirkung von  $SO_2Cl_2$  (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 25) auf Alkohole, wobei zunächst Chloride der Aetherschwefelsäuren entstehen (vgl. MAZUROWSKA, *J. pr.* [2] 13, 158)  $SO_2Cl_2 + 2CH_3.OH = CH_3O.SO_2Cl + CH_3.OH + HCl = CH_3O.SO_2OCH_3 + 2HCl$ ; 3. durch Destillation der Aetherschwefelsäuren:  $2CH_3.HSO_4 = SO_4(CH_3)_2 + H_2SO_4$ ; 4. bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Alkohole. Die frühere Darstellungsweise — Einwirkung von  $SO_3$  auf die Aether  $(C_nH_{2n+1})_2O$  — giebt nur Gemenge von Schwefelsäureestern und den isomeren Isäthionsäureestern.

Die Schwefelsäureester der niederen Alkohole sind Flüssigkeiten, die im Vakuum unzersetzt destilliren, sich wenig in Wasser lösen und von Wasser nur langsam zerlegt werden. Sie werden von  $NH_3$  und Alkalibasen heftig angegriffen. Lässt man auf den Ester (in Gegenwart von Aether oder Benzol) eine Amidbase im Ueberschuss einwirken, so entsteht das ätherschwefelsaure Salz einer Imidbase; ist der schwefelsaure Ester im Ueberschuss, so entstehen ätherschwefelsaure Salze wesentlich von Ammoniumbasen (CLAESSON, LUNDVALL, B. 13, 1701).

Die sauren Schwefelsäureester (Aetherschwefelsäuren) stellt man durch einfaches Zusammenmischen der primären Alkohole mit Vitriolöl dar. Sekundäre und tertiäre Alkohole liefern keine Aetherschwefelsäuren. Ammoniaksalze der Aetherschwefelsäure entstehen bei dreistündigem Erwärmen (auf höchstens 100°) von Amidosulfonsäure  $NH_2.SO_3H$  mit Alkoholen (KRAFFT, BOURGEOIS, B. 25, 474). Die Aetherschwefelsäuren und ihre Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser zerfallen die Salze, und noch viel leichter die freien Säuren, in  $H_2SO_4$  und Alkohole.

Die Chloride der sauren Schwefelsäureester entstehen durch Versetzen der Alkohole mit  $SO_2Cl_2$  oder durch Einleiten von  $SO_2$  in Unterchlorsäureester  $I. CH_3.OH + SO_2Cl_2 = CH_3O.SO_2Cl + HCl - II. C_2H_5.OH + SO_2 = CH_3O.SO_2Cl$ . Wasser zerlegt diese Chloride in  $HCl$  und saure Schwefelsäureester.

Die neutralen Schwefelsäureester verbinden sich mit den Salzen der Isäthionsäure, Sulfoessigsäure und Sulfobenzoësäure zu ziemlich beständigen, gut krystallisirten Additionsprodukten. Man erhält dieselben durch mehrtägiges Stehenlassen eines äquivalenten Gemisches von Isäthionsäure u. s. w. und Vitriolöl mit überschüssigen Alkoholen und Neutralisiren der Lösung durch Carbonate. Durch Erhitzen mit Wasser zerfallen diese Verbindungen in Sulfate, Alkohole und Isäthionsäure u. s. w.  $[OH.C_2H_4.SO_3Na + (CH_3)_2SO_4] + 2H_2O = NaHSO_4 + 2CH_3.OH + OH.C_2H_4.SO_3H$ . — Methansulfonsäure  $CH_3.SO_3H$  (NITHACK, A. 218, 283) und Benzolsulfonsäure (ENGELCKE, A. 218, 281) liefern dergleichen Additionsprodukte nicht.

Bildungswärme und Neutralisationswärme der Aetherschwefelsäuren: BERTHELOT, A. ch. [5] 9, 307.

a. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$ .

### 1. Derivate des Methylalkohols $CH_3O$ .

**Methylschwefelsäure**  $CH_3SO_4 = CH_3O.SO_3.OH$ . *B.* Aus Holzgeist und  $H_2SO_4$  (DUMAS, PELIGOT, A. 15, 40) oder  $SO_3HCl$  (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 240). — *D.* Man mischt

1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , lässt einige Stunden in der Wärme stehen, verdünnt mit Wasser und sättigt mit  $\text{BaCO}_3$ .

Die freie Säure bildet ein Oel, das bei  $-30^\circ$  nicht erstarrt (CLAESSON). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. In wasserfreiem Aether in allen Verhältnissen löslich, mit wasserhaltigem bilden sich zwei Schichten. Zerfällt bei der Destillation in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Dimethylsulfat (CL.). Elektrisches Leitungsvermögen; OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 76.

Salze: KANE, *A.* 20, 190; ALÉN, *J.* 1883, 1237. —  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{SO}_4$ . Blättchen. Schmelzpunkt:  $135^\circ$  (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 25, 474). —  $\text{NaCH}_3\text{SO}_4$ . Nadeln (A.); Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD. —  $\text{KCH}_3\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Zerfließliche, monokline Tafeln (SCHABUS, *J.* 1854, 552). Spec. Gew. = 2,097 bei  $19,6^\circ$  (ILLINGWORTH, HOWARD, *J.* 1884, 203). Brechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350. —  $\text{Be}_2\text{A}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Zerfließlich (A.). —  $\text{Mg}_2\text{A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blätter, löslich in Alkohol (A.).  $\text{Ca}_2\text{A}_2$ . Zerfließliche Oktaeder. —  $\text{Sr}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln oder lange Prismen (A.). —  $\text{Ba}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Tafeln (SCHABUS). Spec. Gew. = 2,273 bei  $19,2^\circ$  (CLARKE, *B.* 11, 1506). Verwittert leicht (K.; DUMAS, PELIGOT, *A.* 15, 41). —  $\text{Zn}_2\text{A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Rechtwinkelige Tafeln (A.). —  $\text{Cd}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen, löslich in Alkohol (A.). —  $\text{Yt}_2\text{A}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Lange Nadeln, löslich in Alkohol (A.). —  $\text{Pb}_2\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Lange, zerfließliche Prismen. —  $\text{Di}_2\text{A}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$  (A.). —  $\text{Er}_2\text{A}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Lange, rothe Nadeln. Löslich in Alkohol (A.). —  $(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Zerfließliche Krystalle (PELIGOT, *A.* 56, 231). —  $\text{Mn}_2\text{A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Löslich in Alkohol (A.). —  $\text{Fe}_2\text{A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Krystalle (A.). —  $\text{Co}_2\text{A}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Blätter (Al.). —  $\text{Ni}_2\text{A}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Prismen, löslich in Alkohol (A.). —  $\text{Cu}_2\text{A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Tafeln, löslich in Alkohol (A.). —  $\text{Ag}_2\text{A}_2$ . Krystalle (A.).

Chlorid der Methylschwefelsäure  $\text{ClSO}_3\text{OCH}_3$ . *B.* Aus Holzgeist und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 32). Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in Methylhypochlorit (SANDMEYER, *B.* 19, 861). — Flüssig. Siedep.:  $132-133^\circ$  bei 722 mm (S.). Riecht heftig.

Dimethylester (Dimethylsulfat)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4 = \text{SO}_2(\text{OCH}_2)_2$ . *B.* Bei der Destillation von Holzgeist mit 8–10 Thln. konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (DUMAS PELIGOT); bei der Destillation von Methylschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 244), im Vakuum (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1699) (D.). — Oel. Siedep.:  $188,3-188,6^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,33344 bei  $15^\circ$ ;  $1,32757$  bei  $20^\circ$ ;  $1,32386$  bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 49, 785). Beim Eintropfen des Esters in überschüssiges, ätherisches Ammoniak entsteht methylschwefelsaures Methylamin.  $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{SO}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Bei überschüssigem Schwefelsäuredimethylester verläuft die Reaktion wie bei Diäthylsulfat.

## 2. Derivate des Aethylalkohols $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .

Aethylschwefelsäure (Aetherschwefelsäure)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{OH}$ . *B.* Wurde zuerst von DABIT (*Crel's Ann.* [1802] 1, 394) und dann von SERTUERNER (*Gilbert's Ann.* 60, 53; 64, 67) 1818–1820 beobachtet. Wurde genauer untersucht von HEEREN, *P.* 7, 193; HENNEL, *P.* 9, 12; 14, 273; SERULLAS, *P.* 15, 20; LIEBIG, WÖHLER, *P.* 22, 487; MAGNUS, *A.* 6, 152; LIEBIG, *A.* 9, 17, 32; 13, 32, 38; MARCHAND, *A.* 12, 248; 13, 28; DUMAS, BOULLAY, *P.* 12, 99. — Bei der Absorption von Aethylen durch Schwefelsäure (HENNEL, *P.* 14, 282; BERTHELOT, *A. ch.* [3] 43, 385). Beim Erwärmen von Aether ( $\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (HENNEL; MAGNUS, *P.* 27, 386). Bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Alkohol (HEUSSER, *A.* 151, 249). Aus  $\text{SO}_3\text{HCl}$  und Alkohol in der Kälte; erhitzt sich das Gemisch, so entsteht viel Aethylschwefelsäurechlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$  (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 245). — *D.* Man mengt gleiche Theile absoluten Weingeist und konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und lässt das Gemisch vier Stunden lang auf dem Wasserbade stehen (BERTHELOT, *Bl.* 19, 295). Hierbei gehen höchstens 59% der angewandten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Aethylschwefelsäure über (BERTHELOT). Bei Anwendung von drei Molekülen Alkohol auf ein Molekül Schwefelsäure entstehen bis zu 77,4% Aethylschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 246). Man verdünnt mit Wasser und sättigt mit  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{PbCO}_3$  oder  $\text{CaCO}_3$ .

Die freie Säure erhält man aus dem Bleisalz mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Sie bildet einen in Wasser sehr leicht löslichen Syrup; spec. Gew. = 1,316 bei  $16^\circ$ . Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihres Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 76, 81. Mit Wasser gekocht, zerfällt sie in Alkohol und Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol auf  $140^\circ$  zerfällt sie in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Aether. Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  entsteht äthansulfonsaures Natrium.

Die ätherschwefelsauren Salze sind sämmtlich in Wasser leicht löslich (Unterschied von den Sulfaten). Ihre verdünnte Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden. In konzentrierter Lösung, oder bei anhaltendem Kochen, zerfallen sie in Alkohol, Sulfat und Schwefelsäure. Durch Zusatz von freier Base oder Carbonat kann diese Zersetzung vermindert werden. Bei der trocknen Destillation geben die Salze ein „schweres Weinöl“.



aus welchem Wasser ein „leichtes Weinöl abscheidet (s. S. 125). — Verhalten der Salze zu Salzsäuregas: KÖHLER, *B.* 11, 1929.

Salze: MARCHAND, *P.* 32, 456; 41, 495; ALÉN, *J.* 1883, 1238. —  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$  (M.; REGNAULT, *A.* 25, 41). Schmelzp.:  $99^\circ$  (KRAFFT, BOURGEOIS, *B.* 25, 474). —  $\text{LiC}_2\text{H}_5\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{KC}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ . Monokline Tafeln; löst sich in 0,8 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $17^\circ$  (SCHABUS, *J.* 1854, 560; MARIGNAC, *J.* 1855, 608). Spec. Gew. = 1,843 bei  $19,6^\circ$  (ILLINGWORTH, HOWARD, *J.* 1884, 203). Brechungsvermögen: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 351. —  $\text{Be}_2\text{A}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Zerfließliche Blätter, löslich in Alkohol (A.). —  $\text{Mg}_2\text{A}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{CaA}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Schuppen (SCHABUS), löslich in 0,8 Thln. Wasser bei  $17^\circ$  (M.). —  $\text{Sr}_2\text{A}_3$ . —  $\text{Ba}_2\text{A}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystallblätter (SCHABUS). Spec. Gew. = 2,080 bei  $21,7^\circ$  (CLARKE, *B.* 11, 1506). Löslich in 0,92 Thln. Wasser von  $17^\circ$  (M.). —  $\text{Zn}_2\text{A}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Sm}_2\text{A}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht lösliche Krystalle; spec. Gew. = 1,88 (CLÈVE, *Bl.* 43, 171). —  $\text{Yt}_2\text{A}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Lange Prismen (A.). —  $\text{La}_2\text{A}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Lange Prismen (A.). —  $\text{Ce}_2\text{A}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  (A.). —  $\text{Pb}_2\text{A}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Große rhombische Tafeln; —  $\text{Pb}_2\text{A}_3\text{PbO}$ . Amorph, löslich in 0,54 Thln. Wasser bei  $17^\circ$ . —  $\text{Di}_2\text{A}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Lichtrothe hexagonale (MORTON, *Bl.* 43, 366) Krystalle (A.). Spec. Gew. = 1,863 (CLÈVE, *Bl.* 43, 366). —  $\text{Er}_2\text{A}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Rosenrothe Krystalle (A.). —  $\text{Mn}_2\text{A}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Cu}_2\text{A}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . — Ag.A. Ueberführungszahl und elektrisches Leitvermögen: LOEB, NERNST, *Ph. Ch.* 2, 956.

Chlorid der Aethylschwefelsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.SO}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus Aethylchlorid und  $\text{SO}_2$  (neben isomeren Verbindungen) (S. 146). Beim Eintröpfeln von Alkohol in  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (Gießt man umgekehrt  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Alkohol, so entsteht Diäthylsulfat) (BEHREND, *J. pr.* [2] 15, 28). Aus äthylschwefelsaurem Salz und  $\text{PCl}_5$  (PURGOLD, *B.* 6, 505). Aus Chlorameisensäureäthylester mit rauchender Schwefelsäure (WILM, *B.* 6, 505). Aus Aethylen und  $\text{SO}_2\text{HCl}$  (MÜLLER, *B.* 6, 227), neben Aethionsäurechlorid  $\text{SO}_3\text{H.C}_2\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ . Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in Aethylhypochlorit (SANDMEYER, *B.* 19, 860).

Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $151\text{--}154^\circ$  (kor.) (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 248). Destillirt unzersetzt bei  $93\text{--}95^\circ$  bei 100 mm (MÜLLER). Riecht stechend und die Augen heftig zu Thränen reizend. Schwerer als Wasser. Zersetzt sich mit Wasser, langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, in  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alkohol, ohne dabei Aethylschwefelsäure zu bilden. Gießt man das Chlorid in Holzgeist oder Weingeist, so entweicht Methylchlorid, resp.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , und es entsteht Aethylschwefelsäure. Mit Isoamylalkohol werden  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und Isoamylschwefelsäure gebildet (M.). Fügt man, umgekehrt, absoluten Alkohol zum Chloride, so entsteht Diäthylsulfat (CL).

Amid der Aethylschwefelsäure (?)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ . *B.* Aus dem Chlorid und  $\text{NH}_3$  (BAUMSTARK, *Z.* 1867, 567). — Sehr zerfließliche, große Tafeln.

Bromäthylschwefelsäure  $\text{CH}_2\text{Br.CH}_2\text{OSO}_2\text{OH}$  (?). *B.* Aus Aethylenbromid  $\text{CH}_2\text{Br.CH}_2\text{Br}$  und  $\text{SO}_3$  (WROBLEWSKY, *Z.* 1868, 563). — Das Baryumsalz ist wasserfrei. Es zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser, unter Abscheidung von  $\text{BaSO}_4$ , ohne dass dabei Glykol gebildet wird (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1370). — Das Bleisalz  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{BrSO}_4)_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in Schuppen und scheidet, beim Kochen seiner wässrigen Lösung,  $\text{PbSO}_4$  ab.

Isobromäthylschwefelsäure (?)  $\text{CH}_3\text{Br.CH}_2\text{O.SO}_2\text{OH}$ . *B.* Beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Silbersulfat und Wasser (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 15, 1369). — Das Baryumsalz krystallisirt und löst sich sehr leicht in Wasser. Es ist sehr unbeständig und zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{HBr}$  und Glykol.

Schwefelsäurediäthylester (Diäthylsulfat)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_4 = \text{SO}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Beim Einleiten von  $\text{SO}_3$  in absoluten Aether (WETHERILL, *A.* 66, 117), neben Aethionsäureester und wenig Methionsäureester. Bei der Destillation von Aethylschwefelsäure entsteht nur wenig Diäthylsulfat. Dieses bildet sich auch beim Eintröpfeln von Alkohol in Aethylschwefelsäurechlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.SO}_2\text{Cl}$  und bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 257). (Siehe schweres Weinöl S. 125). Aus Silbersulfat und Aethyljodid (STEMPNIEWSKY, *B.* 11, 514). — *D.* Man destillirt möglichst langsam, im Vakuum, ein Gemisch von 1 Vol. absolutem Alkohol und 2 Vol. Vitriolöl (VILLIERS, *Bl.* 34, 26). — Man mischt absoluten Alkohol mit rauchender Schwefelsäure, zieht den gebildeten Aether mit  $\text{CHCl}_3$  aus und destillirt das Produkt im Vakuum (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1699).

Krystallisirt und schmilzt gegen  $-24,5^\circ$  (V.). Siedet nicht unzersetzt bei  $208^\circ$  (i. D. Siedep.:  $113,5^\circ$  bei 31 mm;  $118^\circ$  bei 40 mm;  $120,5^\circ$  bei 45 mm (V.). Spec. Gew. = 1,1837 bei  $19^\circ$  (CL.). Riecht nach Pfefferminzöl. Unlöslich in Wasser. Wird von kaltem Wasser äußerst langsam zersetzt. Beim Kochen damit entstehen Alkohol und Aethylschwefelsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol werden Aether und Aethylschwefelsäure gebildet. Zerfällt



mit warmem Barytwasser sofort in Alkohol und äthylschwefelsaures Baryum (V.). Leitet man Ammoniakgas in eine Benzollösung des Esters, so entstehen äthylschwefelsaure Salze von  $\text{NH}_3$ , Aethylamin und Teträthylumoxydhydrat (CLAESSON, LUNDVALL).  $5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4 + 5\text{NH}_3 = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 3\text{NH}_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Mit Schwefelsäureanhydrid entstehen Aethionsäureester und Methionsäureester (R. HÜBNER, A. 223, 208).

**Dibromdiäthylsulfat**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2\text{SO}_4 = (\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{SO}_4$ . B. Beim Erwärmen von Aethylenbromid mit Silbersulfat und Benzol (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 15, 1369). — Schweres, nicht unzersetzt siedendes Oel. Unlöslich in Wasser, löslich in Benzol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Bromäthylschwefelsäure und endlich in  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Glykol.

### 3. Derivate der Propylalkohole $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ .

**Propylschwefelsäure**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_4 = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{HSO}_4$  (CHANCELL, J. 1853, 504). Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihres Natriumsalzes: OSTWALD, Ph. Ch. 1, 76, 81. — K.A. Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (C. SCHMIDT, Z. 1870, 576).

**Dipropylsulfat**  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}_4$  (?). Entsteht aus Propylalkohol und  $\text{SO}_3\text{HCl}$  (MAZUROWSKA, J. pr. [2] 13, 162). — Oel.

### 4. Derivate der Butylalkohole $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ .

1. **Butylschwefelsäure (normale)**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_4 = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{HSO}_4$ . —  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_4)_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 116).

2. **Isobutylschwefelsäure**  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{HSO}_4$ . B. Aus Isobutylalkohol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (WÜRTZ, A. 85, 198). — Elektrisches Leitungsvermögen der Säure und ihres Natriumsalzes OSTWALD, Ph. Ch. 1, 76, 81. —  $\text{NH}_4 \cdot \bar{\text{A}}$ . Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $215^\circ$  (KRAFFT, BOURGEOIS, B. 25, 475). — K.A. Glänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). —  $\text{Ca} \cdot \bar{\text{A}}_2$ . Perlmutterglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser (WÜRTZ, A. 93, 123). —  $\text{Ba} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Blätter (W., A. 93, 122). Spec. Gew. = 1,778 bei  $21,2^\circ$  (CLARKE, B. 11, 1506).

**Isobutylschwefelsäurechlorid**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{Cl} = \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$ . B. Aus Isobutylalkohol und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (BEHREND, J. pr. [2] 15, 34). — Flüssig; giebt, bei der Einwirkung von Holzgeist, schwefelsauren Methylisobutylester  $\text{SO}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{OCH}_3)$  (?), der mit Wasser in Holzgeist und Isobutylschwefelsäure zerfällt. Ebenso erhält man mit Aethylalkohol schwefelsauren Aethylisobutylester  $\text{SO}_3(\text{OC}_4\text{H}_9)(\text{OC}_2\text{H}_5)$  (?), der durch Wasser in Weingeist und Isobutylschwefelsäure zerlegt wird (BEHREND). Es bleibt demnach stets das kohlenstoffreichere Radikal bei der Schwefelsäure.

### 5. Derivate der Alkohole $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ .

**Isoamylschwefelsäure**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{SO}_4 = \text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{HSO}_4$ . Dünner Syrup (CAHOURS, A. 30, 291).

Salze: KEKULÉ, A. 75, 275; CAHOURS. —  $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4$ . —  $\text{Na} \cdot \bar{\text{A}} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{K} \cdot \bar{\text{A}} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Warzige Massen. In Alkohol schwerer löslich als in Wasser. Spec. Gew. = 1,144 bei  $19,6^\circ$  (ILLINGWORTH, HOWARD, J. 1884, 203). —  $\text{Mg} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ca} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Warzen; hält  $1\text{H}_2\text{O}$  (C.). —  $\text{Sr} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Platte rhombische Tafeln. Spec. Gew. = 1,623 bei  $21,2^\circ$  (CLARKE, B. 11, 1506). 100 Thle. Wasser lösen bei  $10^\circ$  9,7 Thle. Salz (BALBIANO, B. 9, 1437). —  $\text{Zn} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Hg} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Pb} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Krystalle. —  $\text{Mn} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ni} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Cu} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ag} \cdot \bar{\text{A}}$ .

**Diisoamylsulfat**  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{SO}_4 = \text{SO}_2(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$  entsteht beim Durchleiten von  $\text{SO}_2$  durch erwärmtes Isoamylnitrit (CHAPMAN, B. 3, 920). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit.

**6. Oktylschwefelsäuren**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4 = \text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{HSO}_4$ . 1. **Aus normalem Oktylalkohol** (MÖSLINGER, A. 185, 62). — Das Baryumsalz bildet wasserfreie Blätter, die selbst in heißem Wasser schwer löslich sind.

2. **Aus Methythexylcarbinol** (BOUIS, A. 92, 397). —  $\text{K} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba} \cdot \bar{\text{A}} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

**7. Cetylchwefelsäure**  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{HSO}_4$ . B. Aus Aethyl und Vitriolöl (DUMAS, PELIGOT, A. 19, 293). — D.: HEINTZ, J. 1857, 445; KÖHLER, J. 1856, 579. —  $\text{K} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{SO}_4$ . Blättchen, wenig löslich in kochendem Wasser.

b. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n}O$ .

**1. Allylschwefelsäure**  $C_3H_6SO_4 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Allylalkohol und Vitriolöl (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 293). — *D.* Man gießt Allylalkohol in Schwefelsäure (gleiche Volume Vitriolöl und Wasser), läßt 5 Tage lang kalt stehen, erhitzt dann 12 Stunden lang auf  $70^\circ$ , verdünnt hierauf mit 5 Thln. Wasser und neutralisirt mit  $BaCO_3$  (SZYMANSKI, *A.* 230, 44). — Bei der trocknen Destillation der Salze entweicht etwas Allylalkohol.

Salze: SZYMANSKI. —  $NH_4 \cdot \bar{A}$ . Undeutliche Krystalle. Schmelzp.:  $78-80^\circ$ . Zerfließlich; unlöslich in Aether. —  $Na \cdot \bar{A}$ . Dünne Tafeln. —  $K \cdot \bar{A}$ . Mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. —  $Mg \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$ . Lange Nadeln. Schmelzp.:  $75-80^\circ$ . —  $Ca \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Sr \cdot \bar{A}_2$ . Rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba \cdot \bar{A}_2$ . Kleine, rhombische Säulen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. —  $Pb \cdot \bar{A}_2 + PbO + 6H_2O$ . Lange, sechsseitige Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Cu \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$ . Lange, grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**2. Hexenylschwefelsäure**  $C_6H_{11}O \cdot SO_2 \cdot OH$ . Siehe Hexenylalkohol  $C_6H_{12}O$  S. 253.

c. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_2$ .**1. Derivate des Aethylenglykols**  $C_2H_6O_2$ .

**Glykolschwefelsäure**  $C_2H_6SO_5 = OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ . *B.* Aus Glykol (SIMPSON, *A.* 112, 146) oder Glykolchlorhydrin (OPPENHEIM, *B.* 3, 735) und konzentrierter Schwefelsäure bei  $150^\circ$ . — Das Baryumsalz  $(C_2H_5SO_5)_2Ba$  krystallisirt schwer. Es löst sich leicht in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol. Zersetzt sich etwas bei  $100^\circ$ .

**Chlorid der Glykolschwefelsäure**  $C_2H_5SO_4Cl = OH \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot SO_2 \cdot Cl$ . *B.* Aus Glykol und  $SO_2Cl_2$  (REINHARD, *J. pr.* [2] 17, 342). — Gelbliche Flüssigkeit, nicht flüchtig, unlöslich in Aether. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt, zerfällt aber mit heißem Wasser leicht in Salzsäure und Glykolschwefelsäure, resp. Glykol und Schwefelsäure.

**Glykoldischschwefelsäure**  $C_2H_6S_2O_8 = \begin{matrix} CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot HO \\ \backslash \quad \quad / \\ CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot HO \end{matrix}$ . *B.* Aus Glykol und  $SO_2(OH)Cl$  bei  $0^\circ$  (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 2). — Dicker Syrup. Erhitzt sich auf Zusatz von Wasser und zerfällt damit, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abscheidung von Schwefelsäure. Beim Kochen mit Wasser tritt völlige Spaltung in Glykol und Schwefelsäure ein. — Die Salze sind in Alkohol unlöslich; sie krystallisiren meistens nicht oder undeutlich.

$K_2 \cdot C_2H_4S_2O_8$ . Prismen. —  $Ba \cdot C_2H_4S_2O_8 + 2H_2O$ . Haarfeine Nadeln.

**2. Derivate der Propylenglykole**  $C_3H_8O_2$ .

**Chlorhydrinschwefelsäure** (Chlorpropylenglykolschwefelsäure)  $C_3H_7ClSO_5 = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$  (?). *B.* Aus Epichlorhydrin und Vitriolöl (OPPENHEIM, *B.* 3, 736). — Dickes Oel.

**Nitrochlorhydrinschwefelsäure**  $C_3H_6NClSO_5 = CH_2Cl \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$  (?). *B.* Durch Lösen von Chlorhydrinschwefelsäure in rauchender Salpetersäure; aus Epichlorhydrin und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *B.* 4, 703). — Dicke, zähe Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser.

d. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_3$ .**1. Derivate des Glycerins**  $C_3H_8O_3$ .

**Glycerinschwefelsäure**  $C_3H_8SO_6 = OH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Lösen von 1 Thl. Glycerin in 2 Thln. Vitriolöl (PELOUZE, *A.* 19, 211). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zersetzt sich, beim Koncentriren, in ihre Komponenten. Die Salze sind leicht löslich in Wasser und sehr zersetzbar. —  $Ca(C_3H_7SO_6)_2$ . Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Kalkwasser (PELOUZE, *A.* 20, 48).

**Glycerindischschwefelsäure**  $C_3H_8S_2O_9 = OH \cdot C_3H_5(HSO_4)_2$ . *B.* Entsteht aus Glycerintrischschwefelsäure und Wasser in der Wärme (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 6). — Die Säure und ihre Salze verhalten sich ganz wie die entsprechenden Derivate der Glycerintrischschwefelsäure.

**Glycerintrischwefelsäure**  $C_3H_8S_3O_{12} = OH.SO_2.O.CH_2.CH(SO_4H).CH_2.O.SO_2.OH$ .  
*B.* Aus Glycerin und Schwefelsäurechlorid  $SO_2(OH)Cl$  bei  $0^\circ$  (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 4). — Sehr hygroskopische Krystalle. Mischt sich mit Wasser unter Erhitzung und Abscheidung von freier Schwefelsäure. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, völlig in Glycerin und Schwefelsäure. — Die Salze sind amorph und werden aus der wässrigen Lösung durch Alkohol öl- oder terpentinartig gefällt. —  $Ba_3(C_3H_5S_3O_{12})_2$ . Wird beim Behandeln mit absolutem Alkohol pulverig.

**2. Hexenyltrischwefelsäure**  $C_6H_{14}S_3O_{12} = C_6H_{11}(O.SO_2H)_3 = CH_3.CH_2.CH_2.C(CH_3) \begin{matrix} \langle CH(OSO_2H)_2 \rangle (?) \\ O.SO_2H \end{matrix}$ . *B.* Man tröpfelt 5 g Methyläthylakrolein bei  $0^\circ$  in ein Gemisch aus (30 g) Vtriolöl und (20 g) Alkohol und gießt in Wasser (LUDWIG, *B.* 25, 1410). —  $Ca_3(C_6H_{11}S_3O_{12})_2$  (über  $H_2SO_4$ ). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba_2A_2$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

e. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_4$ .

### Derivate des Erythrits $C_4H_{10}O_4$ .

**Erythritschwefelsäure**  $C_8H_{14}S_3O_{14} = C_6H_{11}O_2(SO_4H)_3$ . *B.* 1 Thl. Erythrit wird mit 20–30 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf  $60-70^\circ$  erhitzt (HESSE, *A.* 117, 329). —  $Ca_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 6H_2O$ . Zerfließliches Pulver. Etwas löslich in Alkohol. Schmilzt bei  $105^\circ$  unter Abscheidung von Gyps. —  $Ba_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 6H_2O$ . In Wasser leicht lösliches Pulver. —  $Pb_3(C_8H_{11}S_3O_{14})_2 + 12H_2O$ . Zäher Syrup, erstarrt beim Uebergießen mit Alkohol krystallinisch. Die so gefällten Krystalle verlieren das Krystallwasser über Schwefelsäure.

**Erythrittetraschwefelsäure**  $C_4H_{10}S_4O_{16} = C_4H_6(HSO_4)_4$ . *B.* Aus Erythrit und  $OH.SO_2Cl$  bei  $0^\circ$  (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 7). — Sehr zerfließliche, kleine Prismen. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. —  $K_4C_4H_6S_4O_{16} + 4H_2O$ . Sechseckige Tafeln. Leicht löslich in warmem Wasser, beinahe unlöslich in kaltem. Zersetzt sich nicht bei  $100^\circ$ . —  $Ba_2C_4H_6S_4O_{16} + 4H_2O$ . Krystallinisch. Unlöslich in Wasser und Säuren.

f. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n}O_5$ .

**Quercitschwefelsäure.** *B.* Beim Erwärmen von Quercit mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade (SCHEIBLER, *B.* 5, 845). — Die freie Säure krystallisirt nicht. Die Salze sind firnissartig und in der Wärme beständig. Erhitzt man das Baryumsalz mit Wasser im Rohr auf  $120-125^\circ$ , so fällt  $BaSO_4$  aus, und aus der Lösung kann ein in Nadeln oder Prismen krystallisirender Zucker ( $C_6H_{14}O_6$  ?) erhalten werden, der verschieden von Quercit ist.

g. Ester der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O_6$ .

### I. Derivate des Mannits $C_6H_{14}O_6$ .

**Mannitdischwefelsäure**  $C_6H_{14}S_2O_{12} = C_6H_{12}O_4(SO_4H)_2$ . *B.* Beim Auflösen von Mannit in concentrirter Schwefelsäure (FAVRE, *Berz. Jahresh.* 25, 560). — Die freie Säure fällt nicht Baryum oder Calciumsalze, giebt aber mit basischem Bleiacetat einen unlöslichen Niederschlag  $C_6H_{10}Pb_2S_2O_{12}.2PbO$ .

**Mannittrischwefelsäure**  $C_6H_{14}S_3O_{15} = C_6H_{11}O_3(SO_4H)_3$ . *B.* Beim Auflösen von Mannit in concentrirter Schwefelsäure (KNOP, SCHNEDERMANN, *A.* 51, 135). — Sehr unbeständig. —  $Na_3C_6H_{11}S_3O_{15}$ . —  $K_3C_6H_{11}S_3O_{15}$ . Zerfließliches Gummi. Unlöslich in Alkohol. —  $Ba_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$ . Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als ein Krystallpulver gefällt. —  $Pb_3(C_6H_{11}S_3O_{15})_2$ . Amorph, zerfließlich.

**Mannittetraschwefelsäure**  $C_6H_{14}S_4O_{18} = C_6H_{10}O_2(HSO_4)_4$ . *B.* Bei 48 stündigem Stehen einer wässrigen Lösung von Mannithexaschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 14). — Die Säure ist viel weniger rechtsdrehend als Mannithexaschwefelsäure. Die Salze sind amorph. —  $Ba_2C_6H_{10}S_4O_{18}$ . Fällt aus der wässrigen Lösung, auf Zusatz von Alkohol, ölig aus und wird, bei wiederholtem Behandeln, mit Alkohol pulverig.

**Mannithexaschwefelsäure**  $C_6H_{14}S_6O_{24} = C_6H_8(HSO_4)_6$ . *B.* Aus Mannit und  $OH.SO_2Cl$  bei  $0^\circ$  (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 10). — Flüssig. Stark rechtsdrehend. Die wässrige Lösung giebt, schon in der Kälte, einen Theil der Schwefelsäure ab und hält dann Mannittetraschwefelsäure. — Die Salze sind amorph und in Wasser äußerst leicht löslich. Sie



werden durch Alkohol ölig gefällt und nehmen nur, bei wiederholtem Behandeln mit Alkohol, feste Form an. —  $\text{Ca}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{S}_6\text{O}_{24}$ . —  $\text{Ba}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{S}_6\text{O}_{24} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, ölig gefällt. Der Niederschlag wird bald krystallinisch und ist dann ganz unlöslich in Wasser und Säuren. Zersetzt sich bei  $100^\circ$ .

## 2. Derivate des Dulcits $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ .

**Dulcitrirschwefelsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}_{15} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{SO}_3\text{H})_3$ . B. Beim Auflösen von Dulcit in Vitriolöl (EICHLE, *J. pr.* 1856, 666). —  $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}_3\text{O}_{15})_2$  (bei  $40-50^\circ$ ). Leicht löslich, gummiartig.

**Dulcitanpentaschwefelsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_5\text{O}_{20} = \text{C}_6\text{H}_7(\text{HSO}_4)_5$ . B. Aus Dulcit und  $\text{OH}\cdot\text{SO}_3\text{Cl}$  (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 15). — Syrup, beim Erwärmen mit Wasser, in Schwefelsäure und Dulcitan. —  $\text{Ba}_5(\text{C}_6\text{H}_7\text{S}_5\text{O}_{20})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Pulver.

## 4. Selenigsäureester $\text{SeO}(\text{OR})_2$ .

Diese Ester lassen sich darstellen aus Selenylchlorid  $\text{SeOCl}_2$  und Natriumalkoholat oder aus Silberselemit und Alkyljodiden (MICHAELIS, LANDMANN, *A.* 241, 153). Die gebildeten Ester entsprechen den Schwefligsäureestern von der Form  $\text{SO}(\text{OR})_2$ . Derivate von der Formel  $\text{R}\cdot\text{SeO}_2\cdot\text{OR}$  fehlen. Aus Alkaliselemit und Alkyljodiden lassen sich keine Monoalkylester bereiten. Äthyljodid wirkt auf eine wässrige Lösung von  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  erst bei  $210^\circ$  ein und dann unter Abscheidung von Selen. Ebenso reagiert Benzylchlorid bei  $200^\circ$  nach der Gleichung:  $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\text{Cl} + \text{K}_2\text{SeO}_3 = 2\text{KCl} + 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COH} + \text{Se} + \text{H}_2\text{O}$  und  $2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COH} + \text{K}_2\text{SeO}_3 = 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O} + \text{Se}$ .

**1. Äthoxylselenylchlorid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClSeO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{SeO}\cdot\text{Cl}$ . B. Aus 1 Thl.  $\text{SeOCl}_2$  und 10 Thln. absol. Alkohol (MICHAELIS, LANDMANN, *A.* 241, 156). Man digerirt  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade, verjagt dann den Alkohol und fraktionirt den Rückstand im  $\text{CO}_2$ -Strome. — Dicke Flüssigkeit, die im Kältegemisch erstarrt und dann bei  $+10^\circ$  schmilzt. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $175^\circ$ . Zerfällt, beim Erhitzen im Rohr auf  $200^\circ$ , in Selen,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{HCl}$  u. s. w.

**Selenigsäure-Diäthylester**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SeO}_3 = \text{SeO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus  $\text{SeOCl}_2$ , gelöst in trockenem Äther, und Natriumäthylat (bei  $180-190^\circ$  getrocknet); aus  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  bei  $85^\circ$ , im Rohr (M., L.). — Dickflüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $183-185^\circ$ ; spec. Gew. = 1,49 bei  $16,5^\circ$ . Wird durch Wasser leicht und völlig zersetzt in Alkohol und selenige Säure. Zersetzt sich, beim Erhitzen im Rohr auf  $200^\circ$ , unter Abscheidung von Selen.

## 5. Selensäureester.

**Äthylselensäure**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{SeO}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{SeO}\cdot\text{OH}$ . B. Aus Selensäure und Alkohol (FABIAN, *A. Spl.* 1, 244). — Sehr unbeständig; von den Salzen ist das Strontiansalz am beständigsten. Die Salze können mit äthylschwefelsauren Salzen zusammenkrystallisieren. —  $\text{K}_2\text{C}_2\text{H}_6\text{SeO}_4$ . Schuppen, unlöslich in absolutem Alkohol. —  $\text{Sr}\cdot\text{Ä}_2$ . Tafeln. —  $\text{Cu}\cdot\text{Ä}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen.

## 6. Phosphorigsäureester (Phosphite).

a. Ester der Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ .

### 1. Derivate des Methylalkohols $\text{CH}_3\text{O}$ .

**Methylphosphorige Säure**  $\text{CH}_3\text{PO}_3 = \text{CH}_3\text{O}\cdot\text{P}(\text{OH})_2$ . B. Aus Holzgeist und  $\text{PCl}_3$  (SCHIFF, *A.* 103, 164). — Fadenziehender Syrup. Mischt sich schwer mit Äther. Die Salze zerfallen, beim Kochen mit Wasser und auch schon bei längerem Stehen ihrer wässerigen Lösung, in Holzgeist und Phosphite. Sie sind meist amorph. —  $\text{Ca}(\text{CH}_3\cdot\text{PHO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}\cdot\text{Ä}_2$ .

**Phosphorigsäuretrimethylester (Trimethylphosphit)**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{PO}_3 = \text{P}(\text{O}\cdot\text{CH}_3)_3$ . B. Wie der Triäthylester (JÄHNE, *A.* 256, 281). — Flüssig. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei  $185^\circ$  ( $182-185^\circ$  im Wasserstoffstrom). Spec. Gew. = 1,1785 bei  $15^\circ$ .

**Trimethylphosphitplatinchlorür**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{PCL}_2\text{O}_2\text{Pt} = (\text{CH}_3)_3\text{PO}_3\cdot\text{PtCl}_2$ . B. Aus Holzgeist und  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PtCl}_2$  (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101). — Orangegelbe Nadeln. —  $2(\text{CH}_3)_3\text{PO}_3\cdot\text{PtCl}_2$ ; —  $2(\text{CH}_3)_3\text{PO}_3\cdot\text{PtCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$  (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 157).

Trimethylphosphitgoldchlorür  $(\text{CH}_3)_3\text{PO}_3\cdot\text{AuCl}$ . *B.* Beim Eintragen von  $\text{PCl}_3\cdot\text{AuCl}$  in absol. Holzgeist (LINDET, *A. ch.* [6] 11, 190). — Seideglänzende, lange Nadeln. Schmelzp.: 100–101°. Unlöslich in Wasser, unzersetzt löslich in Alkohol, Aether und Benzol. 100 Thle. Holzgeist lösen bei 20° 8,07 Thle. Löslich in wässrigem  $\text{NH}_3$  und in Kalilauge. Beim Kochen mit Kalilauge wird Gold abgeschieden und  $\text{KCl}$ , sowie Kaliumphosphit gebildet.

## 2. Derivate des Aethylalkohols $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .

**Aethylphosphorige Säure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{PO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{P}(\text{OH})_2$ . *D.* Man gießt tropfenweise  $\text{PCl}_3$  in überschüssigen Alkohol (von 36°), verdunstet die Lösung im Vakuum und sättigt mit  $\text{BaCO}_3$  (WÜRZ, *A.* 58, 72). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. Das Zinksalz  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{Zn}$  entsteht aus Zinkäthyl und  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei 140° (DILLING, *Z.* 1867, 266). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}_2\text{O}_5$ . Amorph. —  $\text{Pb}\cdot\text{A}_2$ . Glänzende Flitter, löslich in Wasser und Alkohol.

**Chlorid der äthylphosphorigen Säure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPCl}_2$ . *B.* Aus  $\text{PCl}_3$  und absolutem Alkohol (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 343). Aus  $\text{PCl}_3$  und Phosphorigsäuretriäthylester; durch überschüssigen Phosphorigsäureester tritt Zersetzung in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{P}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$  ein (CHAMBON, *J.* 1876, 205). — Flüssig, siedet unter unbedeutender Zersetzung bei 117,5° (kor.); spec. Gew. = 1,30526 bei 0/4°; Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* 37, 346. Zerfällt beim Erhitzen auf 165° in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{PCl}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  (CHAMBON). Zerfällt mit Wasser in  $\text{HCl}$ , Alkohol und  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Brom wirkt nach der Gleichung:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OPCl}_2 + \text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{POCl}_2\text{Br}$ .  $\text{PCl}_5$  bildet  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  (GEUTHER, HERGT, *J.* 1876, 206).

**Diäthylphosphorige Säure**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{PO}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\cdot\text{P}\cdot\text{OH}$ . *B.* Beim Eintröpfeln von absol. Alkohol auf stark abgekühltes  $\text{P}_2\text{O}_3$  (THORPE, NORTH, *Soc.* 57, 634). — Flüssig. Siedep.: 184–185°; spec. Gew. = 1,0749 bei 15,5/4°. Wird von Wasser rasch in Alkohol und phosphorige Säure zerlegt. Brom wirkt heftig ein und liefert  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  und Metaphosphorsäure.

**Das Chlorid der diäthylphosphorigen Säure**  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PCl}$  — eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit — soll bei der Einwirkung von 1 Mol.  $\text{PCl}_3$  auf zwei Moleküle Alkohol entstehen. Es giebt mit Chlor Aethylchlorid und das Chlorid der Aethylphosphorsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{POCl}_2$  (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 264).

**Triäthylester (Triäthylphosphit)**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{PO}_3 = \text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . *B.* Aus  $\text{PCl}_3$  und absolutem Alkohol oder Natriumalkoholat (RAILTON, *A.* 92, 345). — *D.* Bei 180–200° entwässertes Natriumalkoholat wird mit wasserfreiem Aether übergossen und tropfenweise mit  $\text{PCl}_3$  versetzt. Man dekantirt, verjagt den Aether im Wasserbade und destillirt im Oelbade, indem fortwährend trockener Wasserstoff durch die Retorte geleitet wird (ZIMMERMANN, *A.* 175, 10; JÄHNE, *A.* 256, 272). — Eigenthümlich ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedet bei 191° (bei 188° im Wasserstoffstrom); spec. Gew. = 1,075 (R.). Siedep.: 192 bis 195° (189–192° im Wasserstoffstrom) (JÄHNE). Natriumäthylat erzeugt diäthylphosphorigsaures Natrium und Aethylen. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 190° oder mit Essigsäureanhydrid auf 240° entstehen Aethylacetat,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und wahrscheinlich Aethylmetaphosphit  $\text{PO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (JÄHNE). Absorbirt direkt Sauerstoff, dabei in Triäthylphosphat übergehend.  $\text{PCl}_5$  bildet:  $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{PCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  (GEUTHER, HERGT, *J.* 1876, 207). Brom wirkt ein nach der Gleichung:  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}_3 + \text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POBr}$  (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 269).

Verhalten des Triäthylphosphits: ZIMMERMANN. Beim Behandeln des Triäthylphosphits mit wenig Baryt entsteht das krystallisirte Barytsalz der diäthylphosphorigen Säure  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO}_3]_2\text{Ba}$ , und durch mehr Baryt ein amorphes Salz, wahrscheinlich  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_3\text{Ba}$  (RAILTON).

**Triäthylphosphitplatinchlorür**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_3\cdot\text{PtCl}_2$ . *B.* Aus  $\text{PCl}_3\cdot\text{PtCl}_2$  (das beim Erhitzen von Platinschwamm mit  $\text{PCl}_5$  gebildet wird) und absolutem Alkohol (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101). — Gelbe Prismen, Schmelzp.: 83°. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Silberlösung, erst beim Kochen, alles Chlor als  $\text{AgCl}$  gefällt. Zerfällt mit  $\text{PCl}_5$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PCl}_3\cdot\text{PtCl}_2$  (POMEY, *Bl.* 35, 420). Verbindet sich direkt mit Chlor und Brom. Die Lösung der Verbindung in Aether absorbirt  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}$ , wobei die öligen Körper  $2[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_3\cdot\text{PtCl}_2]\cdot\text{C}_2\text{H}_4$  (s. S. 113) und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PO}_3\cdot\text{PtCl}_2\cdot\text{CO}$  entstehen. Ebenso erhält man die ölige Verbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_3\cdot\text{PtCl}_2\cdot\text{PCl}_5$ , welche sich mit absolutem Alkohol umsetzt in Salzsäure und  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_3\cdot\text{PtCl}_2$ . — Aus der ätherischen Lösung des Aethylphosphitplatinchlorürs fällt Ammoniakgas farblose Krystalle von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_3\cdot\text{PtCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$ . — Verhalten von  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}\cdot\text{PtCl}_2$  gegen Zink, Aetzkali: SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 18, 101 u. 148.

$2[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_3]\cdot\text{PtCl}_2$  Prismen. —  $2[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_3]\cdot\text{PtCl}_2\cdot 2\text{NH}_3$  (SCH., *Bl.* 18, 158). —  $2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\cdot\text{PtCl}_2\cdot\text{Br}$ . Dunkelgelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (POMEY).

$P(OC_2H_5)_3 \cdot 2PtCl_2$ . *B.* Aus  $PCl_3 \cdot 2PtCl_2$  und Alkohol (COCHIN, *Bl.* 31, 499). — Geht, beim Behandeln mit Anilin, in  $2C_6H_7N \cdot PtCl_2$  über.

Triäthylphosphitplatinchlorid  $P(OC_2H_5)_3 \cdot PtCl_4$ . *D.* Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von  $P(OC_2H_5)_3 \cdot PtCl_2$  in  $CCl_4$  (POMEY, *Bl.* 35, 421). — Gelber Niederschlag; wird durch Feuchtigkeit sofort zersetzt.

Bromid  $P(OC_2H_5)_3 \cdot PtCl_2 \cdot Br_2$ . *D.* Wie das Chlorid (POMEY). — Rother, pulveriger Niederschlag. —  $2P(OC_2H_5)_3 \cdot PtCl_2 \cdot Br_2$ . Dunkelgelb. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (POMEY).

Triäthylphosphitgoldchlorür  $(C_2H_5)_3PO_3 \cdot AuCl$ . *B.* Beim Eintragen von  $AuCl$  in  $PCl_3$  in absoluten Alkohol; beim Eintröpfeln von  $PCl_3$  in ein Gemisch von  $AuCl$  und absolutem Alkohol (LINDET, *A. ch.* [6] 11, 185). — Flüssig; erstarrt bei  $-10^\circ$  krystallinisch. Spec. Gew. = 2,025. Unlöslich in Wasser; wird von Wasser nicht zersetzt. Mischt sich mit Alkohol, Aether und Benzol. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch Säuren gefällt. Löst sich in Ammoniak; beim Verdunsten der Lösung bei  $35-40^\circ$  krystallisiert die Verbindung  $(C_2H_5)_3PO_3 \cdot AuCl + 2NH_3$ . Dieselbe löst sich in Wasser; Säuren fällen aus dieser Lösung die Verbindung  $(C_2H_5)_3PO_3 \cdot AuCl$ .

Tri-Trichloräthylester  $C_6H_6Cl_3PO_3 = P(O \cdot CH_2 \cdot CCl_3)_3$ . *B.* Aus  $CCl_3 \cdot CH_2 \cdot OH$  und  $PCl_3$  (DELACRE, *Bl.* 48, 787). — Flüssig. Siedep.:  $263^\circ$ . Geht an der Luft in den entsprechenden Phosphorsäureester über.

Perthiophosphorigsäuretriäthylester  $C_6H_{15}PS_3 = P(S \cdot C_2H_5)_3$ . Entsteht, neben dem Chlorid der äthylthiophosphorigen Säure, aus  $PCl_3$  und Mercaptan (MICHAELIS, *B.* 5, 7). — Flüssig. Siedep.:  $240-280^\circ$ ; spec. Gew. = 1,24 bei  $12^\circ$  (M.). Zerfällt mit Wasser in  $H_3PO_3$  und  $C_2H_5 \cdot SH$ . Nach CLAEISSON (*Bl.* 25, 185) ist dieser Aether nicht flüchtig und spaltet sich beim Erhitzen in P und  $(C_2H_5)_2S_3$ .

Äthylthiophosphorigsäurechlorid  $(C_2H_5)_3SPCl_2$ . Flüssig. Siedep.:  $172-175^\circ$ ; spec. Gew. = 1,30 bei  $12^\circ$ ; zerfällt mit Wasser in  $HCl$ ,  $H_3PO_3$ ,  $C_2H_5 \cdot SH$  (MICHAELIS, *B.* 5, 6).

**3. Phosphorigsäuretripropylester (Tripropylphosphit)**  $C_9H_{21}PO_3 = P(O \cdot C_3H_7)_3$ . Flüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung bei  $240^\circ$  ( $235-240^\circ$  im Wasserstoffstrom) (JÄHNE, *A.* 256, 283).

Tripropylphosphitplatinchlorür  $P(OC_3H_7)_3 \cdot PtCl_2$ . Krystalle (aus Alkohol (POMEY, *J.* 1887, 612)).

**4. Isobutylphosphorigsäurechlorid**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OP \cdot Cl_2$ . Siedep.:  $154-156^\circ$ ; spec. Gew. = 1,191 bei  $0^\circ$  (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 347).

Triisobutylester  $C_{12}H_{27}O_3 = P(O \cdot C_4H_9)_3$ . Flüssig. Siedep.:  $248-255^\circ$  ( $246-248^\circ$  im Wasserstoffstrom); spec. Gew. = 0,952 bei  $15^\circ$  (JÄHNE, *A.* 256, 283).

## 5. Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$ .

Diisoamylphosphorige Säure  $C_{10}H_{23}PO_3 = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2O]_2P \cdot OH$  entsteht, neben isoamylphosphoriger Säure  $C_8H_{17}OPH_2O_2$ , bei der Einwirkung von  $PCl_3$  auf Fuselöl (WÜRTZ, *A.* 58, 75). Erstere ist eine nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,967 bei  $19,5^\circ$ . Sie löst sich kaum in verdünnter Sodälösung und wird dadurch von der isoamylphosphorigen Säure getrennt. — Letztere ist ein in Wasser untersinkendes Oel. Ihre Salze zersetzen sich leicht und krystallisieren nicht.

Chlorid der isoamylphosphorigen Säure  $C_5H_{11}OPCl_2$ . *B.* Aus  $PCl_3$  und Fuselöl (MENSCHUTKIN, *A.* 139, 348). — Siedep.:  $173^\circ$ ; spec. Gew. = 1,109 bei  $0^\circ$ .

Triisoamylester (Triisoamylphosphit)  $C_{15}H_{33}PO_3 = P(O \cdot C_5H_{11})_3$ . *B.* Aus  $PCl_3$  und  $C_5H_{11}ONa$  (RAILTON, *A.* 92, 350). — Siedet bei  $270-275^\circ$  ( $265-270^\circ$  im Wasserstoffstrom); spec. Gew. = 0,9005 bei  $15^\circ$  (JÄHNE, *A.* 256, 285).

Triisoamylphosphit und Platinchlorür.  $(C_5H_{11})_3PO_3 \cdot PtCl_2$ ; —  $(C_5H_{11})_2HPO_3 \cdot Pt \cdot N_2H_5Cl$  (RISLER, *Bl.* 18, 151).

## b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ .

**Tetrajoddiallylphosphit**  $C_6H_7J_4PO_3 = (CHJ \cdot CJ \cdot CH_2O)_2P \cdot OH$ . *B.* Beim Behandeln von Propargylalkohol  $C_3H_3 \cdot OH$  mit Jod und rothem Phosphor (HENRY, *B.* 8, 398; 17, 1133). — Lange, feine, stechend riechende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $48-49^\circ$ . Nicht flüchtig.



## 7. Ester der Unterphosphorsäure.

### I. Derivate des Methylalkohols.

**Monomethylester** (Methylunterphosphorsäure)  $\text{CH}_3\text{P}_2\text{O}_6 = \text{CH}_3\text{O.P}_2\text{O}_2(\text{OH})_3$ . *B.* Bei 8 tägigem Stehen bei 40° des Trimethylesters mit  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaCO}_3$  (SÄNGER, *A.* 232, 13). —  $\text{Ca.CH}_3\text{P}_2\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Nadeln.

**Tetramethylester**  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{P}_2\text{O}_6 = \text{P}_2\text{O}_6(\text{CH}_3)_4$ . *B.* Bei 40 tägigem Stehen von Silberhypophosphat mit (8 Mol.) Methyljodid, in der Kälte (SÄNGER). — Dickflüssig; spec. Gew. = 1,109 bei 15°. Zerfällt, bei der Destillation, in die Ester der phosphorigen Säure und Phosphorsäure. Wird durch kaltes Wasser langsam in Holzgeist und den Monomethylester zerlegt. Beim Kochen mit Wasser werden Holzgeist, phosphorige Säure und Phosphorsäure gebildet.

### 2. Derivate des Aethylalkohols.

**Monoäthylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.P}_2\text{O}_2(\text{OH})_3$ . *B.* Wie bei dem Monomethylester (SÄNGER, *A.* 232, 14). —  $\text{Ca.C}_2\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Nadeln.

**Teträthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{P}_2\text{O}_6 = \text{P}_2\text{O}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,1170 bei 15°.

### 3. Derivate des Propylalkohols.

**Monopropylester**  $\text{C}_3\text{H}_9\text{P}_2\text{O}_6 = \text{C}_3\text{H}_7\text{O.P}_2\text{O}_2(\text{OH})_3$ . —  $\text{Ba.C}_3\text{H}_7\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Lange Nadeln (SÄNGER, *A.* 232, 14).

**Tetrapropylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{P}_2\text{O}_6 = \text{P}_2\text{O}_6(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ . Sehr dickflüssig; spec. Gew. = 1,134 bei 15°. Unlöslich in kaltem Wasser (SÄNGER).

### 4. Derivate des Isobutylalkohols.

**Monoisobutylester.** —  $\text{Ba.C}_4\text{H}_9\text{P}_2\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Lange Nadeln (SÄNGER, *A.* 232, 14).

**Tetraisobutylester**  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{O}_6 = \text{P}_2\text{O}_6(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ . Dickes Oel. Spec. Gew. = 1,125 bei 15° (SÄNGER).

### 5. Tetraisoamylester $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{O}_6 = \text{P}_2\text{O}_6(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4$ (SÄNGER, *A.* 232, 13).

## 8. Phosphorsäureester (Phosphate).

### a. Ester der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ .

### I. Derivate des Methylalkohols $\text{CH}_3\text{O}$ .

**Monomethylester** (Methylphosphorsäure)  $\text{CH}_3\text{PO}_4 = \text{CH}_3\text{O.PO}(\text{OH})_2$  entsteht, neben wenig Dimethylphosphorsäure, beim Eintropfen von Holzgeist in  $\text{POCl}_3$  (SCHIEFF, *A.* 102, 337). Aus Holzgeist und  $\text{P}_2\text{O}_5$  (LOSSEN, KÜHLER, *A.* 262, 210). —  $\text{CH}_3\text{PO}_4\text{.Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blätter. —  $\text{Ba.A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blätter. —  $\text{Ag}_2\text{.A}$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Dimethylester** (Dimethylphosphorsäure)  $\text{C}_2\text{H}_7\text{PO}_4 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{PO.OH}$  bildet sich in vorwiegender Menge, wenn man  $\text{POCl}_3$  in Holzgeist gießt (SCHIEFF, *A.* 102, 334). — Die freie Säure ist ein Syrup; ihre Salze sind viel löslicher als jene der Methylphosphorsäure (Trennung). —  $\text{Ca}[(\text{CH}_3)_2\text{PO}]_2$  (bei 100°) Drusen. —  $\text{Ba.A}_2$  (bei 150°) Blättchen, fast unlöslich in Alkohol. —  $\text{Pb.A}_2$  (bei 150°). —  $\text{Ag.A}$ . Blätter; leicht löslich in Wasser (LOSSEN, KÜHLER, *A.* 262, 211).

**Trimethylester** (Trimethylphosphat)  $\text{C}_3\text{H}_9\text{PO}_4 = \text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ . Siedep.: 197,2° (kor.); spec. Gew. = 1,2378 bei 0°; Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,010516.t - 0,019105.t^2 + 0,013351.t^3$  (WEGER, *A.* 221, 89).

**Dithiophosphorsäuredimethylester**  $\text{C}_2\text{H}_7\text{P}_2\text{O}_2\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{PHO}_2\text{S}_2$ . *B.* Siehe Dithiophosphorsäuretrimethylester. — Zähflüssigkeit, die sich schon unter 100° zersetzt (KOWALEWSKY, *A.* 119, 306). Die Salze krystallisiren. —  $\text{Pb}_2[\text{PO}_2\text{S}_2(\text{CH}_3)_2]_2$  Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter 100°.

**Dithiophosphorsäuretrimethylester**  $\text{C}_3\text{H}_9\text{P}_2\text{O}_2\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_3\text{PO}_2\text{S}_2$  entsteht, neben  $(\text{CH}_3)_2\text{PHO}_2\text{S}_2$ , beim Uebergießen von 1 Thl.  $\text{P}_2\text{S}_5$  mit 5 Thln. Holzgeist (KOWALEWSKY, *A.* 119, 303). Wasser zieht die zweite Verbindung aus und hinterlässt den Dithiophosphorsäuretrimethylester als in Wasser wenig lösliches Oel. Er giebt mit  $\text{PCl}_5$  die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{POS}_2\text{Cl}$  (?).

## 2. Derivate des Aethylalkohols $C_2H_6O$ .

**Monoäthylester (Aethylphosphorsäure)**  $C_2H_5PO_4 = C_2H_5O \cdot PO(OH)_2$ . *B.* Man erwärmt einige Minuten lang ein Gemisch gleicher Theile Alkohol (von 95%) und syrupdicker Phosphorsäure auf 60–80°, verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit  $BaCO_3$  (PELOUZE, *A.* 6, 129; LIEBIG, *A.* 6, 149). Entsteht auch bei der Einwirkung von  $P_2O_5$  auf Aether oder absoluten Alkohol und auch von syrupdicker Phosphorsäure auf Aether (VÖGELI, *J.* 1847/48, 694). — *D.*: LOSSEN, KÖHLER, *A.* 262, 209. — Äußerst zerfließliche, faserige Krystallmasse. Zerfällt beim Erhitzen in Aether, Alkohol,  $C_2H_4$  u. s. w.

**Salze:** CHURCH, *J.* 1865, 472. —  $Ca.C_2H_5PO_4 + 2H_2O$  Blättchen (*P.*). —  $Ba.\bar{A} + 6H_2O$ . Kurze rhombische Säulen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 6,72 Thle.; bei 40° 9,36 Thle.; bei 50° 7,96 Thle.; bei 60° 8,08 Thle.; bei 80° 4,49 Thle.; bei 100° 2,80 Thle. Salz (PELOUZE). Krystallisirt bei 100° mit  $1H_2O$ , bei 50–60° mit  $7H_2O$  (*CH.*). —  $Hg_2.\bar{A} + H_2O$  (*CH.*). —  $Pb.\bar{A}$  wenig löslich in Wasser (*P.*). —  $3C_2H_5PO_3 \cdot \bar{A} \cdot 2O_8$ . —  $Fe_2.\bar{A}_3 + 3H_2O$ ; —  $FeAl.\bar{A}_3 + 3H_2O$ . —  $(UO_2).\bar{A}$ . —  $Ag_2.\bar{A} + H_2O$ .

**Aethylphosphorsäurechlorid**  $C_2H_5O \cdot PO \cdot Cl_2$ . *B.* Aus äquivalenten Mengen  $POCl_3$  und Alkohol; durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von 1 Mol.  $PCl_3$  und 2 Mol. Alkohol, nach den Gleichungen:  $PCl_3 + 2C_2H_5OH = (C_2H_5O)_2PCl + 2HCl$  und  $(C_2H_5O)_2PCl + Cl_2 = (C_2H_5O)POCl_2 + C_2H_5Cl$  (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 265). Aus  $POCl_3$  und Triäthylphosphat bei 11° (CHAMBON, *J.* 1876, 205).  $(C_2H_5)_3PO_4 + 2POCl_3 = 3(C_2H_5O)POCl_2$ . — In Wasser unlösliches Oel, siedet im Wasserstoffstrome bei 167°; zersetzt sich mit Wasser in  $HCl$  und Aethylphosphorsäure (WICHELHAUS). Zerfällt bei 160° in  $C_2H_5Cl$ ,  $POCl_3$  und  $P_2O_5$  (*CH.*).

**Diäthylester (Diäthylphosphorsäure)**  $C_4H_{11}PO_4 = PO(OC_2H_5)_2$ . *OH* bildet sich bei der Einwirkung von  $P_2O_5$  auf absolutem Alkohol, neben  $PO_4(C_2H_5)_3$  (VÖGELI, *A.* 69, 183). — Die freie Säure zersetzt sich beim Abdampfen. —  $Ca[PO_4(C_2H_5)_2]_2$ . Nadeln. —  $Pb.\bar{A}_2$ . Nadeln; schmilzt bei 180°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

**Das Chlorid**  $C_4H_{10}PO_3Cl = (C_2H_5O)_2POCl$  entsteht aus 1 Mol.  $POCl_3$  und 2 Mol.  $C_2H_5O$ . Es ist nicht unzersetzt flüchtig (WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 264). Es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf Triäthylphosphat.

**Bromid**  $C_4H_{10}PO_3Br = (C_2H_5O)_2POBr$ . *B.* Aus Phosphorigsäuretriäthylester und Brom (WICHELEAUS, *A. Spl.* 6, 269). — Nicht flüchtig.

**Triäthylester (Triäthylphosphat)**  $C_6H_{15}PO_4 = PO(OC_2H_5)_3$ . *B.* Beim Erhitzen von diäthylphosphorsaurem Blei (VÖGELI, *A.* 69, 190). Aus  $C_2H_5J$  und  $Ag_3PO_4$  (CLERMONT, *A.* 91, 376). Aus  $POCl_3$  und  $C_2H_5ONa$  (LIMPRICHT, *A.* 134, 347). Aus  $P_2O_5$  und absolutem Alkohol (CARIUS, *A.* 137, 121). — Flüssig, Siedep.: 215° (203° im Wasserstoffstrome, WICHELHAUS, *A. Spl.* 6, 265); spec. Gew. = 1,072 bei 12°. Zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von Diäthylphosphorsäure.

**Verbindung mit Triäthylphosphit und Alkohol**  $C_{14}H_{36}P_2O_8 = PO(OC_2H_5)_3 + P(OC_2H_5)_3 + C_2H_6O$ . *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Thl.  $PCl_3$  (vermischt mit dem gleichen Volumen absoluten Aethers) in 6 Thle. (bei 180–200°) getrocknetes Natriumalkoholat, das mit absolutem Aether übergossen ist (GEUTHER, *A.* 224, 275). Sobald alles  $PCl_3$  eingetragen ist, digerirt man das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf dem Wasserbade, destillirt dann — stets im Wasserstoffstrome — erst den Aether und dann die gebildete Verbindung ab. — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 157,5° (kor.). Spec. Gew. = 0,960 bei 14°. Zerfällt beim Destilliren allmählich in seine Komponenten. Wird von Wasser langsam zerlegt. Beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge, im Rohr, auf 100° wird die Verbindung verseift; die Lösung hält phosphorige Säure, aber fast gar keine Phosphorsäure. Beim Verseifen mit festem Natron entsteht sofort Phosphorsäure.  $PCl_3$  wirkt nach der Gleichung:  $3C_{14}H_{36}P_2O_8 + PCl_3 = 3PO(OC_2H_5)_3 + 3P(OC_2H_5)_3 + 3C_2H_5Cl + P(OH)_3$  (JÄHNE, *A.* 256, 275).

**Tri-Trichloräthylester**  $C_6H_6Cl_6PO_4 = PO(O \cdot CH_2 \cdot CCl_3)_3$ . *B.* Beim Behandeln von  $CCl_3 \cdot CH_2 \cdot OH$  mit  $PCl_5$ , erst in der Kälte, dann bei 140°. Man gießt den flüssigen Antheil in Wasser und erhitzt die gebildeten Krystalle im Dampfstrom (DELACRE, *Bl.* 48, 787). — Krystalle. Schmelzp.: 73–74°. Sublimirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in Aether, wenig in Ligroin.

**Methyldiäthylester**  $C_4H_9PO_4 = PO_4(CH_3)(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus  $PO_4(CH_3)Ag_2$  und  $C_2H_5J$  oder aus  $PO_4(C_2H_5)_2Ag + CH_3J$  (LOSSEN, KÖHLER, *A.* 262, 217). — Flüssig. Siedep.: 208,2°; spec. Gew. = 1,1228 bei 0°. Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht Methyläthylphosphorsäure.

**Dimethyldiäthylester**  $C_4H_{11}PO_4 = PO_4(CH_3)_2(C_2H_5)$ . *B.* Aus dem Silbersalz des Dimethylesters und Aethyljodid (WEGER, *A.* 221, 90). — Flüssig. Siedep.: 203,3° (kor.);

spec. Gew. = 1,1752 bei 0°. Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,038681.t + 0,0098786.t^2 + 0,00077127.t^3$ . Beim Verseifen mit Barytwasser entsteht Methyläthylphosphorsäure (LOSSEN, KÖHLER, A. 262, 214).

**Aethylthiophosphorsäure**  $C_2H_7PO_3S = C_2H_5O.PS(OH)_2$  entsteht aus  $PSCl_3$  und Alkohol (CLOËZ, J. 1847/48, 695; CHEVRIER, Z. 1869, 413). — In Wasser unlösliches und darin untersinkendes Oel; lässt sich nur im Dampfströme destilliren. —  $Ba.C_2H_5PO_3S + \frac{1}{2}H_2O$  (CL.).

**Diäthylthiophosphorsäure**  $C_4H_{11}PO_3S = (C_2H_5O)_2.PS.OH$  entsteht, neben dithiophosphorsaurem Triäthylester, bei der Einwirkung von  $P_2S_5$  auf Alkohol (CARIUS, A. 112, 196).  $5C_2H_5.OH + P_2S_5 = (C_2H_5)_2PHO_3S + (C_2H_5)_3PO_2S_2 + 2H_2S$ . Sie ist ein stark sauer reagirendes, zähes Oel. Ihre Salze sind sehr beständig.

**Thiophosphorsäuretriäthylester**  $C_6H_{15}PO_3S = (C_2H_5)_3PO_3S$ . B. Aus  $PSCl_3$  und absolutem Alkohol (CARIUS, A. 119, 291); aus  $PSCl_3$  und  $C_2H_5.ONa$  (CHEVRIER, Z. 1869, 413); aus  $PSBr_3$  und Alkohol (MICHAELIS, B. 5, 4). — Flüssig; riecht nach Terpentinöl. In Wasser unlöslich; nur mit Wasserdampf destillirbar. Koncentrirte Schwefelsäure bildet Thioderivate der Meta- und Pyrophosphorsäure (CARIUS).

**Dithiophosphorsäuretriäthylester**  $C_6H_{15}PO_2S_2 = PO_2S_2(C_2H_5)_3$ . B. Aus  $P_2S_5$  und Alkohol (CARIUS, A. 112, 197). — Mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. Durch Behandeln mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entsteht daraus das Kalisalz der

**Diäthylidithiophosphorsäure**  $(C_2H_5)_2PHO_2S_2$ . Die freie Säure bildet eine zähe, stark saure Flüssigkeit.

**Perthiophosphorsäuretriäthylester**  $C_6H_{15}PS_4 = PS(C_2H_5)_3$  erhält man aus Mercaptan (oder besser Quecksilbermercaptid) und  $P_2S_5$  (CARIUS, A. 112, 199). Beim Behandeln mit alkoholischem KHS entsteht daraus das Kalisalz der

**Diäthylperthiophosphorsäure**  $(C_2H_5)_2PHS_4$ . Die freie Säure krystallisirt in gelben Prismen (CARIUS, J. 1861, 583).

**Diselenphosphorsäuretriäthylester**  $C_6H_{15}PO_2Se_2 = (C_2H_5)_3PO_2Se_2$  entsteht aus  $P_2Se_5$  und absolutem Alkohol (CARIUS, A. 124, 57). — Dickflüssiges, schweres Oel, das allmählich durch Wasser zersetzt wird.

**Pyrophosphorsäuretetträthylester**  $C_8H_{20}P_2O_7 = P_2O_7(C_2H_5)_4$ . B. Aus  $C_2H_5J$  und pyrophosphorsaurem Silber (CLERMONT, A. 91, 375). — Nicht ohne Zersetzung flüchtige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,172 bei 17°.

**Dithiopyrophosphorsäuretetträthylester**  $(C_2H_5)_4P_2O_5S_2$  entsteht bei der Einwirkung von concentrirter  $H_2SO_4$  auf Thiophosphorsäuretriäthylester (CARIUS, J. 1861, 585).  $2(C_2H_5)_3PO_3S + 2H_2SO_4 = (C_2H_5)_4P_2O_5S_2 + 2C_2H_5.HSO_4 + H_2O$ . — Nicht unzersetzt siedendes Oel, in Wasser ziemlich löslich. Gibt mit alkoholischem Kali  $(C_2H_5)_3KP_2O_5S_2$ .

**Trithiopyrophosphorsäuretetträthylester**  $C_8H_{20}P_2O_4S_3 = (C_2H_5)_4P_2O_4S_3$ . B. Bei mehrstündigem Erwärmen auf 40° von 1 Vol. des Bromides  $P_2S_3(OC_2H_5)_3Br$  (s. u.) mit 3 Vol. absol. Alkohol (MICHAELIS, A. 164, 32). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Gelbe, nach Terpentinöl riechende Flüssigkeit. Verflüchtigt sich theilweise unzersetzt mit Wasserdämpfen. Spec. Gew. = 1,1892 bei 17°.

**Bromid**  $C_8H_{15}P_2S_3O_4Br = P_2S_3(OC_2H_5)_3Br$ . B. Bei allmählichem Eintröpfeln und unter Abkühlen von 100 g  $P_2S_3Br$  in 70 g absol. Alkohol (MICHAELIS, A. 164, 30). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Gelbes Oel. Spec. Gew. = 1,3567 bei 19°. Siedet nicht unzersetzt.

**Pentathiopyrophosphorsäuretetträthylester**  $C_8H_{20}P_2O_2S_5 = (C_2H_5)_4P_2O_2S_5$ . B. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Dithiophosphorsäureester (CARIUS, *Beitrag z. Theorie d. mehrbasischen Säuren*, S. 68). Aus dem Bromid  $P_2S_3Br$  und wässrigem Alkohol oder besser aus dem unreinen Bromide  $PS_2Br$  und Alkohol (MICHAELIS, A. 164, 33). — Bei 71,2° schmelzende, monokline Krystalle, die leicht in Dithiidiäthylphosphorsäure  $(C_2H_5)_2PHO_2S_2$  übergehen. Spec. Gew. = 1,3175 bei 25°.

**Metaphosphorsäureäthylester**  $C_2H_5PO_3$  erhielt CARIUS (J. 1861, 586), als unter 100° siedende Flüssigkeit, bei der Einwirkung von  $C_2H_5J$  auf Bleimetaphosphat. — Er geht, durch Wasser, in Aethylphosphorsäure über.

**Thiometaphosphorsäureäthylester**  $C_2H_5PO_2S$  entsteht bei anhaltendem Behandeln von  $(C_2H_5)_3PO_3S$  mit concentrirter  $H_2SO_4$  (CARIUS, J. 1861, 586).

### 3. Derivate des Propylalkohols $C_3H_8O$ .

**Monopropylester**  $C_3H_7PO_4 = C_3H_7.OPO(OH)_2$ . —  $Ba.C_3H_7PO_4$  (bei 100°). Wird aus der kalten, wässrigen Lösung, beim Kochen, gefällt (WINSSINGER, Bl. 48, 111).



**Tripropylester**  $C_9H_{21}PO_4 = PO(OC_3H_7)_3$ . Destillirt, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt (WINSSINGER). Das Maximum der Löslichkeit in Wasser liegt bei 70–80°.

#### 4. Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$ .

**Monoäthylester (Isoamylphosphorsäure)**  $C_5H_{13}PO_4 = (C_5H_{11}O)PO(OH)_2$ . *B.* Aus Fuselöl und syrupdicker  $H_3PO_4$  (GUTHRIE, *A.* 99, 57). — Die Säure krystallisirt; ihre Salze sind meist schwer löslich. —  $Ba.C_5H_{11}PO_4$  Schuppen. —  $Pb.A.$  Pulveriger Niederschlag. —  $Cu.A$  (bei 100°). —  $Ag_2.A$ . Niederschlag.

**Diisoamylphosphorsäure**  $C_{10}H_{23}PO_4 = (C_5H_{11}O)_2PO.OH$ . *B.* Aus Fuselöl und Bromphosphor (KRAUT, *A.* 118, 102). —  $Ca.[PO_4(C_5H_{11})_2]_2$ . Lange Nadeln. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei 18°, 1,605 Thle. und bei 100° nur 0,873 Thle. des Salzes. —  $AgPO_4(C_5H_{11})_2$ . Nadeln. —  $AgPO_4(C_5H_{11})_2.HPO_4(C_5H_{11})_2$ .

**Isoamylthiophosphorsäure**  $(C_5H_{11})PH_2O_3S$  entsteht aus Isoamylalkohol und  $PSCl_3$  (CHEVRIER, *J.* 1869, 344). —  $Na_2.C_5H_{11}POS_3$ . —  $Ba.C_5H_{11}POS_3 + H_2O$ .

**Thiophosphorsäuretriisoamylester**  $C_{15}H_{33}PO_3S = (C_5H_{11})_3PO_3S$ . *B.* Aus  $PSCl_3$  und Natriumisoamylat (CHEVRIER, *Z.* 1869, 413). — Flüssig, destillirt unzersetzt im Dampfstrom; spec. Gew. = 0,849 bei 12°.

**Diisoamylthiophosphorsäure**  $C_{10}H_{23}PO_2S_2 = (C_5H_{11})_2PHO_2S_2$  entsteht, neben perthiophosphorsäurem Triisoamylester, bei der Einwirkung von  $P_2S_5$  auf Isoamylalkohol (KOWALEWSKY, *A.* 119, 311). — Die Säure ist ein Syrup. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser löslich. Die Salze der schweren Metalle bilden käsiges Niederschläge, die in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol, Aether und Benzol, besonders in der Wärme leicht lösen und meist unter 100° schmelzen. —  $Pb[(C_5H_{11})_2PO_2S_2]_2$ . Monokline Prismen oder Täfelchen. Schmelzp.: 70°.

**Perthiophosphorsäuretriisoamylester**  $C_{15}H_{33}PS_4 = (C_5H_{11})_3PS_4$ . *B.* Siehe Diisoamylthiophosphorsäure. — Gelb, dickflüssig. Zersetzt sich oberhalb 100° unter Bildung von Isoamylsulfid (KOWALEWSKY, *A.* 119, 310).

#### b. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ .

#### Derivate des Glycerins $C_3H_8O_3$ .

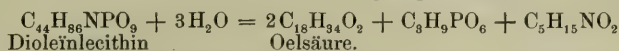
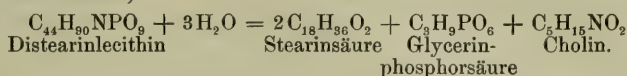
**Glycerinphosphorsäure**  $C_3H_9PO_6 = OH.CH_2.CH(OH).CH_2O.PO(OH)_2$ . *V.* In kleiner Menge im normalen Menschenharn (SOTNITSCHESKY, *H.* 4, 214). — *B.* Aus Glycerin und Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid (PELOUZE, *J. pr.* 36, 257). Beim Kochen von Lecithin oder Kephalin mit Barytwasser. — Die freie Säure zersetzt sich, beim Concentriren, unter Abgabe von Phosphorsäure. Zweibasisch.

Salze: THUDICHUM, KINGZETT, *J.* 1876, 557. —  $Ca.C_3H_7PO_6$ . Blättchen. Löst sich viel reichlicher in kaltem als in kochendem Wasser (P.). —  $Ca(C_3H_8PO_6)_2$ . —  $Ba.C_3H_7PO_6$ . Krystallisirt auch mit  $H_2O$ . —  $Pb.C_3H_7PO_6$ . Niederschlag; unlöslich in Wasser.

**Diäthylglycerinphosphorsäure (?)**: HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 253.

**Lecithin (Protagon)**  $C_3H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} (C_nH_{2n+1}O)_2 \\ O.PO(OH).O \end{smallmatrix} \right\rangle C_2H_4.N(CH_3)_3.OH$ . *V.* Sehr verbreitet in Thieren und Pflanzen. Im Eidotter (GOBLEY, *J.* 1851, 589), in der Schweinsgalle (STRECKER, *A.* 123, 359), im Gehirn (LIEBREICH, *A.* 134, 29), in der Retina des Ochsenauges (zu 2–3%) (CAHN, *H.* 5, 215), in der Bierhefe (HOPPE-SEYLER, *H.* 2, 427; 3, 378), im Blut (HERMANN, *J.* 1866, 743), in den Maiskörnern, Erbsen, Weizenkleber, Weinhefe (HOPPE, *J.* 1866, 698, 744), im Caviar u. s. w. In der Milch und daher auch in der Butter (BOUCHARDAT, QUEVENNE; TOLMATSCHOW, *Hoppe, med.-chem. Unters.* 2, 272). SCHMIDT-MÜLHEIM (*J. Th.* 1883, 166) fand in der Milch 0,004% und in der Butter 0,15–0,17% Lecithin. Lecithingehalt der Pflanzensamen: E. SCHULZE, STEIGER, *H.* 13, 365. — *D.* Aus Gehirn. Von Blut und Häuten befreites, fein zerriebenes Gehirn wird mit Aether erschöpft, das Ungelöste mit absolutem Alkohol bei 40° ausgezogen und der Auszug auf 0° abgekühlt. Man filtrirt den Niederschlag von Lecithin und Cerebrin ab, wäscht mit wenig kaltem, absolutem Alkohol und zieht, mit Aether, Lecithin aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet, der Rückstand bei 40° getrocknet, in wenig absolutem Weingeist gelöst und auf –7° bis –10° abgekühlt, wobei Distearinlecithin sich ausscheidet, während Dioleïnlecithin gelöst bleibt (DIAKONOW). Darstellung nach BAUMSTARK: *H.* 9, 168. — Aus Eidotter. Eidotter wird mit Aether ausgezogen, der Rückstand mit Wasser geschüttelt und dann mit absolutem Weingeist bei 40–50° behandelt. Die Lösung wird bei gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen und die Lösung durch Kochsalz und Eis abgekühlt (DIAKONOW, *J.* 1868, 730; vgl. GILSON, *H.* 12, 587). — Aus Wicken, Lupinen: SCHULZE, LIKIERNIK, *H.* 15, 407.

Die Lecithine sind wachsartige, sehr hygroskopische Körper, in Wasser schleimig quellend, in Alkohol, Aether, Chloroform oder Oelen leicht löslich. Sie zerfallen, beim Kochen mit Barytwasser, in Glycerinphosphorsäure, Cholin und Stearinsäure (resp. Oelsäure oder Palmitinsäure).



Beim Schütteln einer ätherischen Lecithinlösung mit schwefelsaurem Wasser geht schwefelsaures Cholin in die wässrige Schicht, während im Aether freie Distearin-glycerinphosphorsäure  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2(\text{PO}_4\text{H}_2)$  (u. s. w.) gelöst bleibt, deren Kaliumsalz krystallisiert. Verdünnte Mineralsäuren greifen das Lecithin sehr langsam an, dabei freie Phosphorsäure abspaltend; Alkalien wirken viel schneller ein und erzeugen Glycerinphosphorsäure (GILSON, *H.* 12, 601).

STRECKER (*A.* 148, 80) behandelte Eidotter mit einer Mischung von Aether und Alkohol, destillierte den Aether ab, gab zum Rückstand Weingeist und fällte die, vom ausgeschiedenen Oele abfiltrirte, Lösung mit alkoholischem, salzsaurem Platinchlorid. Es fiel gelbliches Lecithinchloroplatinat nieder, das durch wiederholtes Lösen in Aether und Füllen mit Alkohol gereinigt wurde. Durch Zerlegen des Platinsalzes mit  $\text{H}_2\text{S}$  wurde salzsaures Lecithin gewonnen, das beim Verdunsten als eine wachsartige Masse zurückblieb. Silberoxyd setzte aus dem salzsauren Salze das Lecithin in Freiheit, das sich als sehr unbeständig erwies (ebenso seine Verbindungen) und beim Kochen mit Barytwasser in Oelsäure, Palmitinsäure mit wenig Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Cholin zerfiel. Zusammensetzung:  $\text{C}_{42}\text{H}_{84}\text{PNO}_9$ .

$(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{PNO}_8.\text{Cl})_2.\text{PtCl}_4$ , gelber, flockiger Niederschlag; leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol; daraus durch Weingeist fällbar. Die ätherische Lösung zersetzt sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur. — Lecithin wird aus ätherisch-alkoholischer Lösung durch alkoholische Chlorcadmiumlösung gefällt. Der Niederschlag ist in Aether und Alkohol wenig löslich, löst sich aber in salzsäurehaltigem Weingeist.

**Protagon**  $\text{C}_{160}\text{H}_{308}\text{N}_6\text{P}_{35}$ . GANDEE und BLANKENHORN (*B.* 12, 1229) stellen Protagon dar durch anhaltendes und wiederholtes Digeriren von frischem (von Blut und Häuten möglichst befreitem) und zerkleinertem Gehirn mit Alkohol (von 85%) bei. Die alkoholischen Auszüge werden auf 0° abgekühlt und dem Ausgeschiedenen, durch kalten Aether, Cholesterin u. a. Körper entzogen. Man reinigt das Produkt durch Lösen in Alkohol bei 45° und Abkühlen. — Scheidet sich, bei langsamem Abkühlen, nadelförmig ab; bei raschem Abkühlen amorph, granuliert. Bräunt sich, nach dem Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$ , bei 150° und beginnt bei 200° zu schmelzen. Wird bei längerem Kochen mit Aether zersetzt. Löst sich leicht in warmem Alkohol, schwer in kaltem; die Lösung gelatinirt nicht (BAUMSTARK, *H.* 9, 169). Schwer löslich in kaltem Aether, leicht in heißem. Ist, nach dem Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nicht hygroskopisch.

**Cephalin**  $\text{C}_{42}\text{H}_{79}\text{PNO}_{19}$ .  $\sqrt{}$  Im Gehirn (THUDICHUM, *B.* 9, 950). — Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Glycerinphosphorsäure und Basen.

## 9. Arsenigsäureester (Arsenite).

**1. Trimethylester (Trimethylarsenit)**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{AsO}_3 = \text{As}(\text{OCH}_3)_3$ . *B.* Wie der Triäthylster (CRAFTS, *Bl.* 14, 104). — Siedep.: 128—129°, spec. Gew. = 1,428 bei 9,6°/4°.

**2. Triäthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AsO}_3 = \text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . *B.* Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und Silberarsenit; aus  $\text{AsCl}_3$  (aber nicht  $\text{AsJ}_3$ ) und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ ; durch Erhitzen von Kieselsäureester mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  auf 200°. Entsteht nicht aus  $\text{AsCl}_3$  oder  $\text{As}_2\text{O}_3$  und Alkohol (CRAFTS, *Bl.* 14, 99). — Siedet bei 165—166°, spec. Gew. = 1,224 bei 0°/4°. Wird durch Wasser sofort gespalten; eine Aethersäure entsteht dabei nicht. Verbindet sich mit  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{AsBr}_3$ .

**3. Triisoamylester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{AsO}_3 = \text{As}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_3$ . Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 288° (CRAFTS, *Bl.* 14, 105). Siedet unzersetzt bei 193—194° bei 60 mm.

**4. Glycerinester**  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{AsO}_3$ . *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.)  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit (2 Mol.) Glycerin auf 250° (JACKSON, *J.* 1884, 931). — Glasig, sehr zerfließlich. Zersetzt sich oberhalb 290°. Leicht löslich in Glycerin, löslich in Alkohol. Wird durch Wasser leicht verseift.

## 10. Arsensäureester (Arseniate).

**1. Trimethylester (Trimethylarseniat)**  $C_3H_9AsO_4 = AsO(OCH_3)_3$ . *B.* Aus  $CH_3J$  und  $Ag_3AsO_4$  (CRAFTS, *Bl.* 14, 101. — Siedep.:  $213-215^\circ$ , spec. Gew. = 1,5591 bei  $14,5^\circ$ ).

**2. Triäthylester**  $C_6H_{15}AsO_4 = AsO(OC_2H_5)_3$ . Siedep.:  $235-238^\circ$ ; spec. Gew. = 1,3264 bei  $0^\circ$ . Zerfällt mit Wasser in Alkohol und Arsensäure (CRAFTS, *Bl.* 14, 99).

Eine Aethylarsensäure wird nicht gebildet (CRAFTS; SCHIFF, *A.* 111, 370).

**3. Triisoamylester**  $C_{15}H_{33}AsO_4 = AsO(OC_5H_{11})_3$ . Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt (CRAFTS, *Bl.* 14, 101).

## II. Borsäureester (Borate).

(SCHIFF, *A. Spl.* 5, 154).

Die Borsäureester entstehen bei der Einwirkung von Chlorbor auf die Alkohole (EBELMEN, BOUQUET, *A.* 60, 251); bei der Destillation von Borax mit ätherschwefelsaurem Salz (ROSE, *J.* 1865, 574); beim Erhitzen von Kieselsäureestern mit  $B_2O_3$  (EBELMEN, *A.* 57, 319). Man stellt sie dar durch Erhitzen der Alkohole mit  $B_2O_3$  im Digestor. Der gebildete Ester wird abdestillirt, durch concentrirte  $H_2SO_4$  von freiem Alkohol befreit und rektificirt (SCHIFF).

Die Ester sind flüssig, brennen mit grüner Flamme und werden durch Wasser sofort in Borsäure und Alkohol zerlegt. Mit  $B_2O_3$  erhitzt, gehen sie in Estersäuren über, welche aber, beim Erhitzen mit Alkoholen, wieder neutrale (dreibasische) Ester bilden. Wendet man in letzterem Falle verschiedene Alkohole an, so entstehen gemischte Ester.

Borsaures Silber und Aethyljodid geben keinen Borsäureester (NASON, *A.* 104, 125).

### a. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ .

#### 1. Derivate des Methylalkohols $CH_3O$ .

**Trimethylester (Trimethylborat)**  $C_3H_9BO_3 = B(OCH_3)_3$ . (Vgl. EBELMEN, BOUQUET.) Siedep.:  $65^\circ$ ; spec. Gew. = 0,940 bei  $0^\circ$  (SCHIFF). Gibt beim Erhitzen mit  $B_2O_3$ :

**Monomethylborat**  $BO_3 \cdot CH_3$ . Dickflüssig, zersetzt sich bei  $160^\circ$  unter Abscheidung von  $(CH_3)_3BO_3$ . Beim Erhitzen bis auf  $250^\circ$  bleibt  $(CH_3)_3BO_3$ , eine zähe Masse, die beim Erkalten glasig erstarrt.

#### 2. Derivate des Aethylalkohols $C_2H_5O$ .

**Triäthylester (Triäthylborat)**  $C_6H_{15}BO_3 = B(OC_2H_5)_3$ . Siedep.:  $120^\circ$ ; spec. Gew. = 0,887 bei  $0^\circ$ ; = 0,861 bei  $26,5^\circ$ . Liefert mit  $PCl_5$ :  $POCl_3$ ,  $C_2H_5Cl$  und  $B_2O_3$  (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 216). Gibt, mit  $B_2O_3$  erhitzt:

**Monäthylborat**  $BO_3 \cdot C_2H_5$  eine syrupöse Flüssigkeit, die auch beim Erhitzen von  $B_2O_3$  mit Alkohol entsteht. Sie siedet nicht unzersetzt, zieht begierig Wasser an und verbindet sich mit Alkohol sofort zu Triäthylborat:  $3C_2H_5 \cdot BO_3 + 3C_2H_5 \cdot OH = 2(C_2H_5)_3BO_3 + B(OH)_3$ . Bei  $200^\circ$  zerfällt Monoäthylborat in Triäthylborat und **Aethyltriborat**:  $4C_2H_5 \cdot BO_3 = (C_2H_5)_3BO_3 + C_2H_5 \cdot B_2O_5$ . Dieses ist eine dem arabischen Gummi ähnliche Substanz, die sich bei  $300^\circ$  nicht zersetzt; sie zerfällt mit Wasser in Alkohol und Borsäure und giebt, mit absolutem Alkohol gekocht, Triäthylborat.

**Methyldiäthylborat**  $C_5H_{13}BO_3 = BO_3(CH_3)(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus  $BO_2 \cdot CH_3$  und absolutem Alkohol bei  $100^\circ$ . — Siedep.:  $100-105^\circ$ ; spec. Gew. = 0,904 bei  $0^\circ$ .

#### 3. Derivate der Propylalkohole $C_3H_7O$ .

**Tripropylester**  $C_9H_{21}BO_3 = B(O \cdot C_3H_7)_3$ . Siedep.:  $172-175^\circ$ ; spec. Gew. = 0,867 bei  $16^\circ$  (CAHOURS, *J.* 1874, 498).

**Triisopropylester**  $BO_3(C_3H_7)_3$ . Siedep.:  $140^\circ$  (kor.) (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 389).

#### 4. Derivat der Alkohole $C_4H_{10}O$ .

**Triisobutylester**  $C_{12}H_{27}BO_3 = B(O \cdot C_4H_9)_3$ . *B.* Aus Isobutylalkohol und  $B_2O_3$  bei  $160-170^\circ$  (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 382). — Siedep.:  $212^\circ$ . Wird von  $NH_3$  nicht ange-



griffen, auch nicht von Anilin bei 200°.  $P_2S_5$  wirkt beim Erwärmen sehr heftig ein und liefert ein nicht flüchtiges Oel ( $C_4H_5S_3B$  (?), das mit Wasser in Borsäure und Isobutylmercaptan zerfällt.

### 5. Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$ .

**Triisoamylester**  $C_{15}H_{33}BO_3 = B(OC_5H_{11})_3$ . Siedep.: 254°; spec. Gew. = 0,872 bei 0° (SCHIFF).

**Monoisoamylborat**  $BO_2(C_5H_{11})$ . Dickes Oel; spec. Gew. = 0,971 bei 0° (SCH.).

**Diäthylisoamylborat**  $C_5H_{21}BO_3 = BO_3(C_5H_{11})(C_2H_5)_2$ . Siedep.: 173—175°; spec. Gew. = 0,858 bei 26° (SCH.).

**Aethyläthylisoamylborat**  $C_{12}H_{27}BO_3 = BO_3(C_5H_{11})(C_2H_5)_2$ . Siedep.: 210—215°; spec. Gew. = 0,876 bei 0° (SCH.).

### 6. Tri- (sek.-) Oktylborat $BO_3(C_8H_{17})_3$ (?). (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 390).

### 7. Monocetylborat $BO_2(C_{16}H_{33})$ . Schmilzt bei 58° (SCHIFF, *A. Spl.* 5, 198).

#### b. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n}O$ .

**Triallylborat**  $C_9H_{15}BO_3 = B(OC_3H_5)_3$ . *B.* Durch Erhitzen von 1 Theil  $B_2O_3$  mit 3 bis 4 Thln. Allylalkohol auf 130° (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 376). — Siedep.: 168—175°. Nimmt (in  $CCl_4$  gelöst) direkt sechs Atome Brom auf. Die Verbindung  $(C_3H_5Br)_3BO_3$  ist dickflüssig, zersetzt sich bei 120° und zerfällt mit Wasser in Borsäure und Dibrompropylalkohol  $C_3H_7Br.OH$ . — Aus Allylborat und Zinkäthyl entsteht Borglyceryl  $C_3H_5B$  (unreines Boräthyl?) (COUNCLER).

#### c. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ .

**Triäthylenmonoborat**  $C_6H_{15}BO_6 = B(O.CH_2.CH_2.OH)_3$ . *B.* Aus Glykol und  $BCl_3$  (COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 392). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.: 161,7°. Fast unlöslich in absolutem Aether; löslich in  $CHCl_3$ . Wird von Wasser in Glykol und Borsäure gespalten.

#### d. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ .

**Borsäureglycerinester (Glycerinborat)**  $C_3H_5BO_3 = \begin{matrix} CH_2.O \\ \diagdown \\ CH.O - B. \\ \diagup \\ CH_2.O \end{matrix}$ . Beim Erhitzen von Glycerin mit Borsäureanhydrid (SCHIFF, BECHI, *Z.* 1866, 147; vgl. COUNCLER, *J. pr.* [2] 18, 380). — Glasige, gelbe Masse. Sehr hygroskopisch. Wird durch warmes Wasser leicht zersetzt. Alkohol ist bei 100° ohne Wirkung.

#### e. Derivat der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_6$ .

**Mannitborsäure**  $C_6H_{14}O_6.B_2O_3$ . *B.* Bei 7—8stündigem Erhitzen von 3 Thln. Borsäure mit 4 Thln. Mannit auf 140—150° (KLEIN, *Bl.* 29, 363). Man löst das Produkt in Wasser und lässt mit  $BaCO_3$  kalt stehen. Beim Verdunsten des Filtrates scheidet sich erst Baryumborat aus, dann wird durch Alkohol mannitborsaurer Baryt gefällt. —  $(C_6H_{13}B_2O_9)_2Ba$  (bei 100°). Krystallpulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Giebt man zur wässerigen Lösung Mannit und dann  $CaCO_3$ , so fällt, auf Zusatz von Alkohol, ein Salz  $(C_6H_{14}O_6.B_2O_3)_2.(C_6H_{12}O_6)_2Ca.Ba$  aus.

## 12. Kieselensäureester (Silikate).

(FRIEDEL, CRAFTS, *A. ch.* [4] 9, 5.)

Man erhält dieselben durch Sättigen der Alkohole mit Chlorsilicium (EBELMEN, *A.* 57, 331). Sie entstehen ferner beim Behandeln der Natriumalkoholate mit Fluorsilicium (KLIPPERT, *B.* 8, 713). Jodsilicium verbindet sich bei 100° mit Aether  $(C_2H_5)_2O$  — aber nicht mit Alkohol — zu Teträthylsilikat (FRIEDEL, *B.* 5, 327).

Bei der Einwirkung von Wasser auf neutrale Kieselsäureester entstehen saure Ester. Durch Chlorsilicium werden Aetherchloride gebildet, die sich mit Alkoholen in HCl und vierbasische Kieselsäureester umsetzen. Durch Zinkäthyl und Natrium wird den Kieselsäureestern Sauerstoff entzogen (s. Siliciumalkyle).

## 1. Derivate des Methylalkohols $\text{CH}_3\text{O}$ .

**Tetramethylester (Tetramethylsilikat)**  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{SiO}_4 = \text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ . Siedep.: 120 bis 122°; spec. Gew. = 1,0589 bei 0° (Fr., Cr.).

**Hexamethyldisilikat**  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O}_7 = \text{Si}_2\text{O}(\text{OCH}_3)_6$ . Entsteht, neben dem vierbasischen Ester, aus  $\text{SiCl}_4$  und Holzgeist (Fr., Cr.). — Siedep.: 201–202,5°; spec. Gew. = 1,1441 bei 0°.

**Monochlorhydrin**  $\text{C}_3\text{H}_9\text{ClSiO}_3 = \text{ClSi}(\text{OCH}_3)_3$ . B. Entsteht nach der Gleichung:  $3\text{SiO}(\text{CH}_3)_4 + \text{SiCl}_4 = 4(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_3\text{Cl}$ , beim Erhitzen von (3 Mol.) Tetramethylsilikat mit (1 Mol.)  $\text{SiCl}_4$  auf 150° (Fr., Cr.). — Aetherisch riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft. Siedep.: 115,5°; spec. Gew. = 1,1954 bei 0°.

**Dichlorhydrin**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2\text{SiO}_3 = \text{Cl}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ . B. Aus  $(\text{CH}_3)_4\text{SiO}_4 + \text{SiCl}_4 = 2(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_2\text{Cl}_2$  (Fr., Cr.). — Siedep.: 98–103°; spec. Gew. = 1,2595.

**Trichlorhydrin**  $\text{Cl}_3\text{SiOCH}_3$ . B. Drei Moleküle  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_2\text{Cl}_2$  werden mit einem Molekül  $\text{SiCl}_4$  auf 220° erhitzt (Fr., Cr.). — Siedep.: 82–86°.

## 2. Derivate des Äthylalkohols $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .

**Teträthylsilikat**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{SiO}_4 = \text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Siedep.: 165°; spec. Gew. = 0,933 bei 20° (Fr., Cr.). Bildungswärme: OGIER, *Bl.* 32, 118. Molekularbrechungsvermögen = 84,38 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 359). Wird durch Wasser langsam zersetzt, unter Abscheidung von Kieselsäure. Beim Erhitzen mit  $\text{POCl}_3$  auf 180° entsteht das Chlorid  $\text{SiO}_4(\text{POCl}_2)_2$  (STOKES, *Am.* 13, 244).

**Diäthylsilikat**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SiO}_3 = \text{OSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig, siedet bei 360°; spec. Gew. = 1,079 bei 24°, und

**Hexaäthylsilikat**  $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{Si}_2\text{O}_7 = \text{Si}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$  (Siedep.: 235–237°) entstehen, neben dem vierbasischen Ester, aus  $\text{SiCl}_4$  und Alkohol (Fr., Cr.). Der Hexaäthylester entsteht auch aus  $\text{Si}_2\text{OCl}_6$  und Alkohol (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 147, 362). Wird seine ätherische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt, so entstehen:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Si}_2\text{O}_6(\text{NH}_2)_2$ , ein im Vakuum bei 280° siedendes Oel, und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}_2\text{O}_5(\text{NH}_2)_2$  (TROOST, HAUTEFEUILLE, *A. ch.* [5] 7, 472).

Ein mit dem Diäthylsilikat polymerer Körper  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}_3]_4$  entsteht aus dem Oxychlorid  $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$  und absolutem Alkohol (TROOST, HAUTEFEUILLE). Es ist eine bei 270–290° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,071 bei 0°; Dampfdichte = 19,54 bei 350°. Mit Ammoniakgas, in ätherischer Lösung, erhält man daraus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_7\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{NH}_2)$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{NH}_2)_2$ .

**Chlorhydrine**. 1.  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{ClSiO}_3 = \text{ClSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Entsteht aus dem neutralen Ester — außer durch Erhitzen mit  $\text{SiCl}_4$  — auch bei der Einwirkung von Salzsäure oder Acetylchlorid (Fr., Cr.). — Siedep.: 155–157°.

2.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{SiO}_2 = \text{Cl}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Siedep.: 136–138°; spec. Gew. = 1,144 bei 0°.

3.  $\text{Cl}_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ . Siedep.: 104°; spec. Gew. = 1,241 bei 0°.

Gemischte Ester. B. Aus den Chlorhydrinen und Alkoholen (FRIEDEL, CRAFTS).

**Methyltriäthylsilikat**  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{SiO}_4 = \text{CH}_3\text{O.Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Siedep.: 155–157°; spec. Gew. = 0,989 bei 0°.

**Dimethyldiäthylsilikat**  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{SiO}_4 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Siedep.: 143–147°.

**Trimethyläthylsilikat**  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{SiO}_4 = (\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$ . Siedep.: 133–135°; spec. Gew. = 1,023 bei 0°.

**3. Tetrapropylsilikat**  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{SiO}_4 = \text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ . Siedep.: 225–227°; spec. Gew. = 0,915 bei 18° (CAHOURS, *J.* 1874, 497). Beim Erhitzen des Esters mit Chlorsilicium auf 160° entstehen:  $\text{ClSi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  — Siedep.: 208–210°; spec. Gew. = 0,980; —  $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$  — Siedep.: 185–188°; spec. Gew. = 1,028.

**4. Tetraisobutylsilikat**  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{SiO}_4 = \text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ . Siedep.: 256–260°; spec. Gew. = 0,953 bei 15° (CAHOURS, *J.* 1874, 349).

## 5. Derivate des Isoamylalkohols $C_5H_{12}O$ .

**Tetraisoamylsilikat**  $C_{20}H_{44}SiO_4 = Si(OC_5H_{11})_4$ . Siedep.:  $322-325^\circ$ ; spec. Gew. = 0,868 bei  $20^\circ$  (EBELMEN).

**Dimethyldiisoamylsilikat**  $C_{12}H_{28}SiO_4 = (CH_3O)_2Si(OC_5H_{11})_2$ . Siedep.:  $225-235^\circ$  (FRIEDEL, CRAFTS).

**Aethyltriisoamylsilikat**  $C_{17}H_{38}SiO_4 = C_2H_5O.Si(OC_5H_{11})_3$ . Siedep.:  $280-285^\circ$ ; spec. Gew. = 0,913 bei  $0^\circ$  (FRIEDEL, CRAFTS).

**Diäthylidiisoamylsilikat**  $C_{14}H_{32}SiO_4 = (C_2H_5O)_2Si(OC_5H_{11})_2$ . Siedep.:  $245-250^\circ$ ; spec. Gew. = 0,915 bei  $0^\circ$  (FRIEDEL, CRAFTS).

**Triäthylisoamylsilikat**  $C_{11}H_{26}SiO_4 = (C_2H_5O)_3Si.OC_5H_{11}$ . Siedep.:  $216-225^\circ$  (FRIEDEL, CRAFTS).

## II. Titansäureester.

(DEMARÇAY, J. 1875, 462.)

Die Verbindung  $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2.C_2H_5O$  entsteht bei der Einwirkung von einem Molekül  $TiCl_4$  auf vier Moleküle absoluten Alkohol. Sie bildet bei  $105-110^\circ$  schmelzende Krystalle, welche durch Wasser zersetzt werden. Behandelt man sie mit Natriumalkoholat, so erhält man den unbeständigen Titansäuretetraäthylester  $C_8H_{20}TiO_4 = Ti(OC_2H_5)_4$ , welcher in langen Nadeln krystallisiert und mit Wasser sofort Titansäure abscheidet.

**Aethyltitantrichlorid**  $C_2H_5O.TiCl_3$  erhält man beim Destillieren von  $TiCl_4$  mit Aether ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>O (FRIEDEL, CRAFTS, Bl. 14, 98). — Der Körper krystallisiert, schmilzt bei  $76-78^\circ$  und siedet bei  $186-188^\circ$  (kor.) (BEDSON, A. 180, 235).

Bei der Einwirkung von  $TiPCl_3$  oder  $TiPCl_2O$  auf Alkohole entstehen die Verbindungen  $(CH_3O)_3TiCl.PH_3O_4$ ,  $(C_2H_5O)_3TiCl.PH_3O_4$ . Es sind gummiartige Massen, die durch Wasser in HCl und  $(C_2H_5O)_2TiO.PH_3O_4$  u. s. w. zerfallen. Die letztere Verbindung ist unlöslich in Wasser und Aether, aber löslich in Alkohol (WEHRLIN, GIRAUD, Bl. 30, 248).

**Zirkonchlorid** setzt sich mit Alkohol um in Aethylchlorid und Zirkonerde (HORNBERGER, A. 181, 235).

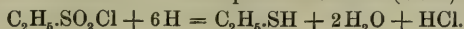
## 12. Wolframsäureester.

Bei der Einwirkung von Wolframoxychlorid  $WOCl_4$  auf absoluten Alkohol erhält man ein weißes, in Wasser, Aether und Alkohol unlösliches, amorphes Pulver  $2WO_3.C_2H_5O$  (MALY, A. 139, 240). — Wolframsaures Silber liefert mit Aethyljodid  $AgJ$ ,  $(C_2H_5)_2O$  und  $WO_3$  (GÖSSMANN, A. 101, 218).

## VII. Schwefelderivate der Kohlenwasserstoffe und Alkohole.

### A. Mercaptane (Thioalkohole, Thiole).

Die Mercaptane sind Thioalkohole, d. h. Alkohole, in denen der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch einen mehr sauren Charakter, verbinden sich leicht mit Metalloxyden (z. B. mit  $HgO$ : *corpus mercurio aptum*). Doch gehen sie auch Verbindungen mit (organischen) Säuren ein. Die Mercaptane siedend niedriger als die entsprechenden Alkohole und haben einen durchdringenden, unangenehmen Geruch. Sie unterscheiden sich von den Alkoholen durch ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefel- und Salpetersäure. Mit Ersterer entstehen keine den Aetherschweifelsäuren analogen Verbindungen, sondern die Mercaptane werden oxydirt.  $2C_2H_5.SH + H_2SO_4 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2H_2O$  (ERLENMEYER, LISENKO, J. 1861, 590). Salpetersäure, selbst überschüssige und rauchende, oxydirt nur den Schwefel, wodurch Sulfonsäuren entstehen:  $C_2H_5.SH + O_3 = C_2H_5.SO_2.OH$ . Die Chloride dieser Sulfonsäuren werden durch Zink und Salzsäure zu Mercaptanen reducirt (VOGT, A. 119, 152).





Man erhält die Mercaptane durch Behandeln der Alkohole mit  $P_2S_5$  (KEKULÉ, A. 90, 311). Zu ihrer Darstellung lässt man ein Alkyljodid auf KHS einwirken oder destilliert eine Lösung von ätherschwefelsaurem Salz mit einer Lösung von überschüssigem KSH. Bei nicht überschüssigem KHS entsteht nebenbei sehr viel Sulfid, da während der Destillation das KHS in  $H_2S$  und  $K_2S$  zerfällt (KLASON, B. 20, 3408). — Die Metallverbindungen der Mercaptane erhält man direkt aus den Mercaptanen und Metalloxyden. Die Quecksilberverbindungen lassen sich meistens durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigen. Oder man fällt das Mercaptan mit einer alkoholischen Lösung eines Metallsalzes (Bleiacetat u. s. w.). Doch geht hierbei zuweilen ein Theil der Säure des Metallsalzes in den Niederschlag ein (z. B. mit  $HgCl_2$ ). Die Metallsalze der Mercaptane (die Mercaptide) zersetzen sich theilweise beim Waschen mit Wasser. Sie werden meist von  $HCl$  zersetzt. Beim Erhitzen zerfallen sie in Metallsulfide und Alkylsulfide.  $Pb(SCH_3)_2 = PbS + (CH_3)_2S$ . Chlorschwefel wirkt lebhaft auf Mercaptane ein und erzeugt zunächst Tetrasulfide.  $2C_2H_5.SH + 2ClS = (C_2H_5)_2S_4 + 2HCl$ . In Gegenwart von Salzsäuregas verbinden sich die Mercaptane mit Aldehyden, Ketonen und Ketonensäuren, unter Wasseraustritt. — Verhalten der Natriummercaptide gegen Ester der Phenole: siehe Phenol  $C_6H_5O$ .

## I. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ .

**I. Methanthiol, Methylmercaptan**  $CH_4S = CH_3.SH$ . B. Bei der Fäulniss von Eiweiss durch anaerobe Mikroben (NENCKI, SIEBER, M. 10, 530). — D. Man destillirt eine wässrige Lösung von methylschwefelsaurem Natrium mit einem Ueberschuss von KHS (500 g Kali auf  $\frac{1}{2}$  l Holzgeist), wäscht das Gas durch conc. Kalilauge und leitet es dann in eine Lösung von 1 Thl. KHO in 2 Thln.  $H_2O$ . Diese Lösung wird, durch Verdunsten, von Methylmercaptan und durch Bleizucker von  $H_2S$  befreit und hierauf in conc.  $HCl$  eingetropft. Das entweichende Gas wird über  $K_2CO_3$  entwässert (KLASON, B. 20, 3409; vgl. OBERMAYER, B. 20, 2918). — Widerlich, nach faulem Kohl riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $5,8^\circ$  bei 752 mm (KL.). Bildet mit Wasser ein krystallisirtes Hydrat. Wird von Chlorschwefel lebhaft zersetzt, unter Bildung von Methyltetrasulfid (?) (s. Methyltrisulfid). — Salze: KLASON, B. 20, 3410. —  $Hg(SCH_3)_2$ . Fällt in mikroskopischen Prismen nieder, beim Einleiten von  $CH_3.SH$  in eine wässrige Lösung von  $Hg(CN)_2$ . Schmilzt unter Zersetzung bei  $175^\circ$ . Fast unlöslich in Alkohol und Holzgeist u. s. w. —  $CH_3.SH_2Cl$ . Feinkörniger Niederschlag, erhalten aus  $HgCl_2$  und  $CH_3.SH$ . — Verbindung mit Quecksilberacetat  $(CH_3)_2S_2Hg + 2Hg(C_2H_3O_2)_2$ . Krystalle (aus Wasser) (WERNER, B. 25, 64). —  $Pb(SCH_3)_2$ . Niederschlag, aus gelben mikroskopischen Tafeln bestehend. —  $Bi(SCH_3)_3$ . Mikroskopische gelbe Nadeln. —  $AgSCH_3$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag.

**Perchlormethylmercaptan (Thiocarbonyltetrachlorid, Trichlormethylschwefelchlorid)**  $CCl_4S = CCl_3.SCl = CS.Cl_4$ . B. Man leitet Chlor in, mit wenig ( $\frac{1}{500}$ ) Jod versetzten, Schwefelkohlenstoff, zerstört den gebildeten Chlorschwefel mit Wasser und destillirt (RATHKE, A. 167, 195). Beim Einleiten von Chlor in Methylrhodanid oder in  $CSCl_2$  (JAMES, Soc. 51, 272). Thiocarbonylchlorid  $CSCl_2$  absorbiert, schon in der Kälte, Chlor unter Bildung von  $CCl_4S$  (KLASON, B. 20, 2381). — D.: KLASON, B. 20, 2377.

Hellgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $146,5-148^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,712 bei  $12,8/0^\circ$  (R.). Siedet unter geringer Zersetzung bei  $149^\circ$ ; spec. Gew. = 1,722 bei  $0^\circ$ ; = 1,7049 bei  $11^\circ$ ; = 1,6953 bei  $17,5^\circ$  (KL.). Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr auf  $200^\circ$ , in  $CCl_4$  und Chlorschwefel. Schwefel wirkt bei  $150-160^\circ$  ein unter Bildung von  $CCl_4$ ,  $CSCl_2$ ,  $C_2Cl_6S_2$ ,  $C_3Cl_6S_3$ ; bei  $220^\circ$  entstehen fast nur  $CS_2$  und Chlorschwefel (KLASON). Dieselben Produkte erhält man beim Erhitzen von  $CCl_4S$  oberhalb des Siedepunktes; wahrscheinlich also erfolgt zunächst Spaltung von  $CCl_4S$  in  $CCl_4 + S$ . Silberstaub erzeugt, in der Kälte, Perchlormethyldisulfid  $C_2Cl_6S_2$ . Beim Erhitzen mit Silber auf  $160^\circ$  entsteht  $CSCl_2$ . Wird von  $Sn + HCl$  zu  $CSCl_2$  reducirt. Mit Wasser auf  $160^\circ$  erhitzt, zerfällt es in  $CO_2$ ,  $HCl$  und Schwefel; ebenso, und zwar sehr leicht, durch Alkalien. Mit  $NH_3$  entsteht ausserdem Rhodanammium. Durch Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) wird es in Trichlormethansulfonsäurechlorid übergeführt. Bei der Einwirkung von Kaliumsulfid entsteht ein trisulfosaures Salz  $C(SH)(SO_3K)_3$ . Liefert mit Anilin das Anilid  $CCl_3S.NH.C_6H_5$  (s. Anilin). Analog wirken o- und p-Toluidin ein, während mit Dimethylanilin Leukoviolett  $C[C_6H_4.N(CH_3)_2]_3Cl$ ,  $S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$  u. a. Körper entstehen. Wird durch Chlor, bei  $100^\circ$ , zerlegt in  $CCl_4$  und  $SCl_2$ .

**3. Aethanthiol, Aethylmercaptan**  $C_2H_6S = C_2H_5.SH$ . B. Aus äthylschwefelsaurem Baryum und  $Ba(SH)_2$  (ZEISE, A. 11, 1). Aus KHS und  $C_2H_5Cl$  (REGNAULT, A. 34, 25). Beim

Erhitzen von, mit  $\text{SO}_2$  gesättigtem, absolutem Alkohol im Rohre entstehen Mercaptan, Aethylschwefelsäure (ENDEMANN, A. 140, 336) und daneben Aether ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O und freie Schwefelsäure. Wird auf  $200^\circ$  erhitzt, so scheidet sich noch Schwefel ab (PAGLIANI, B. 11, 155). — D. Man gießt allmählich 1 l absol. Alkohol in ein Gemisch aus 500 ccm Vitriolöl und 500 ccm rauchender Schwefelsäure, verdünnt, nach dem Erkalten, mit Eis und gießt die Flüssigkeit in eine kalte Lösung von 4 kg krystallisirter Soda. Die schwach alkalische Lösung wird durch Eindampfen vom meisten Glaubersalz befreit und dann aus dem Wasserbade mit KHS (dargestellt durch Sättigen der Lösung von 800 g KOH in 1600 g  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ ) destillirt. Das überdestillirte Öl wird durch  $\text{HgO}$  vom  $\text{H}_2\text{S}$  befreit, dann in konc. Kalilauge gelöst, das ungelöste Aethylsulfid abgehoben und die Lösung durch HCl oder  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt (KLASON, B. 20, 3411; vgl. LIEBIG, A. 11, 14).

Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $36,2^\circ$ ; spec. Gew. = 0,83907 bei  $20^\circ/4^\circ$  (NASINI, B. 15, 2882). Molekularrefraktion: NASINI. Sehr wenig löslich in Wasser. Krystallisirt beim Verdunsten am Glasstab (durch Bildung des Hydrates?). Brom wirkt nach der Gleichung:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + 3\text{Br} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr} + \text{BrS}$  (FRIEDEL, LADENBURG, A. 145, 189). Eine alkoholische Lösung von  $\text{FeCl}_3$  wird durch Mercaptan gebläut (RATHKE, A. 161, 148). Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,23 oxydirt zu Aethansulfonsäureäthylester; stärkere Salpetersäure erzeugt Aethansulfonsäure. Natriummercaptid wird von Thionylchlorid zum Theil verkohlt; zugleich entsteht Aethyldisulfid (PRINZ, A. 223, 377). Beim Eintragen von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$  in eine alkalische Lösung von Mercaptan entsteht Aethyldisulfid (OTTO, B. 24, 713)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{SK} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2 + \text{KCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{K}$ .

**Verbindungen:** CLAEISSON, J. pr. [2] 15, 193. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S} + 18\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei niedriger Temperatur. In  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  unlösliche Krystalle. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$  erhält man durch Lösen von Natrium in einem Gemisch von Mercaptan und reinem Aether oder aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ . — Undeutlich krystallisirte Masse, in Wasser und Alkohol löslich; verliert beim Kochen mit Wasser alles Mercaptan. Oxydirt sich an trockener Luft zu äthansulfonsaurem Natrium. —  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ . —  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ . —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ . Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $76-77^\circ$  (OTTO, B. 13, 1290; 15, 125). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol. Löslich in 12–15 Thln. kochendem Alkohol (LIEBIG, A. 11, 17). Wird von Salpetersäure glatt in das Sulfonsäuresalz  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\text{Hg.HgO}$  übergeführt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol auf  $190^\circ$ , glatt in Quecksilber und Aethyldisulfid (OTTO, B. 13, 1289). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.HgCl}$ . D. Durch Fällen einer alkoholischen Mercaptanlösung mit  $\text{HgCl}_2$ . — Blättchen (DEBUS, A. 72, 18); — Verbindung mit Jodoform  $2\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2 + \text{CHJ}_3$ . Nadeln. Schmelzp.:  $85,5^\circ$  (JACKSON, OPPENHEIM, B. 8, 1033). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.Tl}$ . Gelber Niederschlag, leicht zersetzbar durch Säuren. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.TiCl}_4$ . —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{S.TiCl}_4$  (DEMARÇAY, B. 20, 132). —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_4$ . Dickes Öl; scheidet beim Kochen mit Wasser Zinnoxid ab; zerfällt bei der trocknen Destillation in Zinn und Aethyldisulfid. —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ . Gelber Niederschlag. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol auf  $190^\circ$ , in PbS und Aethylsulfid (OTTO). —  $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3$  = Thiophosphorigsäuretriäthylester (S. 338). —  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3$ . [D. Aus  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$ . — Widrig riechendes Öl. Zerfällt, bei der Destillation, in Arsen und  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ . —  $\text{SbCl}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ . Öl. —  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_3$ . Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.:  $79^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. —  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ . Eisenoxysalze werden durch Mercaptan leicht und vollständig reducirt. —  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ . —  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ . —  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2$ . Hellgelber Niederschlag (ZEISE). —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Cu}_2$ . Hellgelbes, amorphes Pulver, erhalten durch Fällen von Aethylmercaptan mit Natriumacetat und  $\text{CuSO}_4$  (KLASON, B. 20, 3412). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.Au}$  (Z.).

**Aethyleisennitrosulfid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.Fe}(\text{NO})_2$ . B. Man übergießt die alkoholische Lösung des Salzes  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SK}$  mit viel  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , destillirt das überschüssige Aethyljodid rasch ab, wäscht den Rückstand nach einander mit Wasser und wässrigem Alkohol und krystallisirt ihn dann aus Benzol um (PAVEL, B. 15, 2607). — Schwarze, glänzende, monokline Krystalle. Schmelzp.:  $78^\circ$ . Verpufft bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether, leicht mit rothgelber Farbe in  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und Benzol. Wird von Kalilauge, Salz- oder Schwefelsäure nicht angegriffen. Salpetersäure wirkt lebhaft oxydirend ein und erzeugt Aethansulfonsäure, Diäthylsulfon u. s. w.

**Dichlormerkaptan** (?)  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{SCl}$  (?). B. Aus Aethylen und  $\text{SCl}_2$  (GUTHRIE, A. 113, 275). — Senförlartig riechendes Öl, unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , fast unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Vol. siedendem Aether; spec. Gew. = 1,408 bei  $13^\circ$ . Zersetzt sich beim Erhitzen.

**4. Propanthiol**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{S} = \text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ . 1. **Normalpropylmerkaptan**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ . Siedep.:  $67-68^\circ$  (ROEMER, B. 6, 784). —  $\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7\text{S})_2$ . Blättchen. Schmelzp.:  $68^\circ$ .



2. **Isopropylmerkaptan, Propan-2-Thiol**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SH})\text{CH}_3$ . Siedep.: 57—60° (CLAUS, B. 5, 659; 8, 532). Giebt mit Chromsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$  und, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Isopropansulfonsäure  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$ .

5. **Butanthiol**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S} = \text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ . 1. **Normalbutylmerkaptan, Butan-1-Thiol**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ . Siedep.: 97—98°; spec. Gew. = 0,858 bei 0° (SAYTZEW, GRABOWSKY, A. 171, 251; 175, 351).

2. **Butan-2-Thiol**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SH}$ . Siedep.: 84—85°; spec. Gew. = 0,8299 bei 17°. —  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{S})_2\text{Hg}$  bildet bei 189° schmelzende Schuppen (REYMAN, B. 7, 1287).

3. **2-Methylpropan-1-Thiol, Isobutylmerkaptan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{SH}$ . Siedep.: 88°; spec. Gew. = 0,848 bei 11,5° (HUMANN, A. 95, 256). Spec. Gew. = 0,83573 bei 20°/4° (NASINI, B. 15, 2882). Molekularbrechungsvermögen: NASINI.

4. **2-Methylpropan-2-Thiol**  $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$ . D. Aus tertiärem Butyljodid, ZnS und Alkohol (DOBBIN, Soc. 57, 641). — Flüssig. Siedep.: 65—67°. Erstarrt im Kältegemisch.

6. **Isoamylmerkaptan**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{SH}$ . B. Aus  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO}_4\text{K}$  und KHS (KRUTZSCH, A. 52, 317). Aus  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$  und KHS (BALARD, A. 52, 313). — Siedep.: 120,1° (kor.); spec. Gew. = 0,8548 bei 0° (KOPF, A. 95, 346). Siedep.: 116,6—118° (kor.) bei 763 mm; spec. Gew. = 0,83475 bei 20°/4°; Molekularbrechungsvermögen: NASINI, B. 15, 2883.

7. **Hexylmerkaptane**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S} = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$ . 1. **Normalhexylmerkaptan** (?). B. Aus gechlortem (Steinöl-)Hexan und KHS (PELOUZE, CAHOURS, A. 124, 291). — Siedep.: 145 bis 148°.

2. **Sekundärhexylmerkaptan**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SH}$ . Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) mit KHS (ERLENMEYER, WANKLYN, A. 135, 150). — Siedep.: 142° (kor.); spec. Gew. = 0,8856 bei 0°. —  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{S})_2\text{Hg}$ . Flüssig; spec. Gew. = 1,6502 bei 0°.

8. **Heptylmerkaptan**  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S} = \text{C}_7\text{H}_{15}\text{SH}$ . Flüssig. Siedep.: 174—175° (WINSSINGER, J. 1887, 1280).

9. **Cetylmerkaptan**  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$ . Krystallisiert; schmilzt bei 50,5° (FRIDAU, A. 83, 18).

10. **Myricylmerkaptan**  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{S} = \text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{SH}$ . Amorphes, gelbliches Pulver. Schmelzp.: 94,5° (PIEVERLING, A. 183, 349).

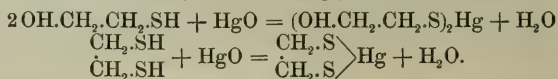
## 2. Derivat der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ .

**Allylmerkaptan**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{S} = \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SH}$ . Flüssig. Siedep.: 90° (HOFMANN, CAHOURS, A. 102, 292). —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{SHgCl}$ . Perlmutterglänzende Blättchen (aus kochendem, absolutem Alkohol (GERLICH, A. 178, 88). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Fängt bei 100° an sich zu zersetzen.

## 3. Derivate der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_2$ (Thioglykole, Dithiole).

Der Sauerstoff in den Glykolen kann theilweise oder ganz durch Schwefel ersetzt werden. Man erhält die Monothioglykole aus den Chlorhydrinen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{ClO}$  und KHS und die Dithioglykole aus den Bromiden  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$  und KHS. I.  $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KHS} = \text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \text{KCl}$ . — II.  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br} + 2\text{KHS} = \text{SHCH}_2\text{CH}_2\text{SH} + 2\text{KBr}$ . Diese Körper haben vieles mit den Mercaptanen der einatomigen Alkohole gemein. Sie verbinden sich, wie diese, leicht mit den Oxyden der schweren Metalle und nehmen, bei der Oxydation mit Salpetersäure, auf jede SH-Gruppe drei Atome Sauerstoff auf.  $\text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \text{O}_3 = \text{OHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OH}$ . —  $\text{SHCH}_2\text{CH}_2\text{SH} + \text{O}_6 = \text{SO}_3\text{HCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ .

In den Monothioglykolen kann natürlich nur ein Atom Wasserstoff leicht durch (schwere) Metalle vertreten werden, in den Dithioglykolen alle beide.



Durch Natrium (oder Kalium) werden in den Mono- oder Dithioglykolen alle beide Wasserstoffatome leicht ausgetrieben.



# I. Dithiomethylenglykol $\text{CH}_2\text{S}_2 = \text{CH}_2(\text{SH})_2$ . Existirt nicht im freien Zustande.

Den Diäthyläther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2 = \text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  gewinnt man beim Behandeln von Natriummercaptopid mit Methyljodid (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 176). Beim Kochen von Chloroform mit einer alkalischen Lösung von Mercaptan (BAUMANN, *B.* 19, 2813).  $\text{CHCl}_3 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{SK} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2 + 3\text{KCl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 + \text{KHO}$ . — Uebelriechende Flüssigkeit; Siedep.:  $184^\circ$ ; spec. Gew. = 0,987 bei  $20^\circ$ . Wird von Salpetersäure zu Aethansulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{OH}$  oxydirt. Mit angesäuerter Chamäleonlösung entsteht das Sulfon  $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Dimethylsulfonmethan  $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$ . *B.* Bei der Oxydation von  $\text{CH}_2(\text{SCH}_3)_2$  durch  $\text{KMnO}_4$  (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 55). Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Dimethyl-Dimethyltrisulfons (s. d. bei Formaldehyd) (BAUMANN, *B.* 23, 1875). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $142-143^\circ$ . Unzersetzt flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Diäthylsulfonmethan  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4 = \text{CH}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2$ . *B.* Beim Behandeln des Diäthyläthers  $\text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  mit einer fünfprocentigen Lösung von  $\text{KMnO}_4$ , unter Zusatz von etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (BAUMANN, *B.* 19, 2811; FROMM, *A.* 253, 156). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. Findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Diäthyl-Dimethyltrisulfons (s. d. bei Thioformaldehyd) (BAUMANN, *B.* 23, 1875). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $104^\circ$ . Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer löslich in Aether. Brom erzeugt ein Dibromderivat.

Diäthylsulfondichlormethan  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{CCl}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Beim Durchleiten von Chlor durch eine wässrige Lösung von Diäthylsulfonmethan (FROMM, *A.* 253, 159). — Lange Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.:  $98-99^\circ$ .

Diäthylsulfondibrommethan  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{CBr}_2$ . *B.* Beim Versetzen von Diäthylsulfonmethan mit Bromwasser (BAUMANN, *B.* 19, 2812). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $131^\circ$ . Verflüchtigt sich nicht unzersetzt. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Natronlauge; beim Erwärmen entstehen Diäthylsulfonmethan und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (FROMM, *A.* 253, 159). Wird von alkalischem Kali, beim Kochen, nicht verändert. Mit Natriumthiophenol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$  entsteht das Sulfon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot\text{CNa}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Diäthylsulfondijodmethan  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{J}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{CJ}_2(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Bei mehrtägigem Aussetzen an die Sonne eines Gemenges von Diäthylsulfonmethan und Jodkaliumlösung (FROMM, *A.* 253, 161). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $176-177^\circ$ .

Diisobutylsulfonmethan  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{S}_2\text{O}_4 = \text{CH}_2(\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2$ . *B.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus (1 Mol.) Formaldehyd und (2 Mol.) Isobutylmercaptopid und Behandeln des entstandenen Produktes mit angesäuerter Chamäleonlösung (STUFER, *B.* 23, 3231). — Krystalle. Schmelzp.:  $85^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Bromwasser erzeugt ein bei  $77-78^\circ$  schmelzendes Dibromderivat  $\text{CBr}_2(\text{SO}_2\text{C}_4\text{H}_9)_2$ .

## 2. Thioäthylenglykole.

Thioäthylenglykol (Aethylenmonosulphydrat, Aethanol-2-Thiol)  $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS} = \text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SH}$ . *B.* Aethylenchlorhydrin  $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Cl}$  wird  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit alkoholischem KHS gekocht. Man filtrirt vom KCl ab, übersättigt das Filtrat mit verdünnter HCl und verdunstet bei  $30-40^\circ$  (CARIUS, *A.* 124, 258). — Flüssig; in Wasser wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Wird von Salpetersäure zu Isäthionsäure oxydirt. Wird von Brom,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_3\text{O}$  zu dem Diäthylentetrasulfid  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2)_2$  oxydirt. Die Salze sind in Alkohol ziemlich löslich. —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{S})_2$ . Krystallisirt aus starkem Alkohol, worin es ziemlich löslich ist, in Nadeln.

Aethanolthioäthan  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO} = \text{OH}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Man versetzt 40 g Mercaptan  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$  mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 36 g KOH und dann, unter guter Kühlung, mit 52 g  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  (DEMUTH, MEYER, *A.* 240, 310). — Flüssig. Siedep.:  $184^\circ$  (kor.).

Aethylsulfonäthanol  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . *B.* Bei achttägigem Digeriren auf dem Wasserbade einer wässrigen Lösung von Aethylendiäthylsulfon mit überschüssiger Kalilauge (Orro, *J. pr.* [2] 36, 443).  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4 + \text{KOH} = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{K}$ . Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Dickes Oel, das im Exsiccator allmählich fest wird. Schmeckt intensiv bitter.

Oxyäthylsulfid (Thiodiglykol, Aethanolthioäthanol)  $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S} = \text{S}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH})_2$ . *B.* Wird das Produkt der Einwirkung von KHS auf  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ , nach dem

Ansäuern mit HCl, zur Entfernung des Alkohols gekocht, so zersetzt sich das Mono-sulphydrat unter Abgabe von  $\text{H}_2\text{S}$  und hinterlässt Oxyäthylsulfid.  $2\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})(\text{SH}) = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$  (CARIUS, A. 124, 262; V. MEYER, B. 29, 3259). — Syrup. Löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol. Die alkoholische Lösung giebt mit Metallsalzen Fällungen. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_6$  (?), eine zweibasische Säure, deren Ba- und Pb-Salz undentlich krystallisiren.

5. Dithioäthylenglykol (1, 2-Aethandithiol, Aethylendisulphydrat, Aethylen-mercaptan)  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{SH})_2$ . B. Aus Aethylenchlorid (oder -bromid, WERNER, J. 1862, 424) und alkoholischem KHS (LÖWIG, WEIDMANN, A. 36, 322). — D. Man sättigt die Lösung von 45 g NaOH in möglichst wenig Alkohol, mit  $\text{H}_2\text{S}$ , setzt 50 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2$  hinzu, kocht, nach beendeter Einwirkung, noch kurze Zeit, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt sofort mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird destillirt (V. MEYER, B. 19, 3264; vgl. FASBENDER, B. 20, 461). — Flüssig. Siedep.:  $146^\circ$ ; spec. Gew. = 1,123 bei  $23,5^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Alkalien. Wird von  $\text{HNO}_3$  zu Aethandisulfonsäure oxydirt. — Pb( $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2$ ). Hellgelb. — Cu( $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2$ ). Chromgrün.

Dimethyläther (Aethylendimethylsulfid)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{S.C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2 + \text{CH}_3\text{S.Na}$  (EWERLÖF, B. 4, 716). — Siedep.:  $183^\circ$ .

Dimethyläthylensulfon  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ . B. Aus äthandisulfinsaurem Natrium und  $\text{CH}_3\text{Br}$  (OTTO, J. pr. [2] 36, 446). — Perlmutterglänzende Schüppchen. Schmelzp.:  $190^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser.

Aethandithioläthyläther  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2 = \text{SH.C}_2\text{H}_4\text{S.C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Erhitzen der Lösung von 30 g  $\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{S.C}_2\text{H}_5$  in dem gleichen Vol. Alkohol mit KHS (dargestellt durch Sättigen der Lösung von 30 g KOH in 120 g Alkohol mit  $\text{H}_2\text{S}$ ) (DEMUTH, MEYER, A. 240, 311). Man verjagt den Alkohol, übergießt den Rückstand mit Wasser, säuert mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an und schüttelt mit Aether aus. — Oel. Siedep.:  $188^\circ$  (kor.). Riecht intensiv nach Mercaptan.

Diäthyläther (Aethylendiäthylsulfid)  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{S.C}_2\text{H}_5)_2$ . Siedep.:  $210-213^\circ$  (EWERLÖF, B. 4, 717). Spec. Gew. = 0,98705 bei  $15,5^\circ$  (V. MEYER, B. 19, 3266). Geht bei der Oxydation zunächst in das Oxyd  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_2$  und dann in das Sulfon  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$  über. Bei längerem Einwirken von Aethyljodid bei  $100^\circ$  entsteht Triäthylsulfinjodid.

Chlordiäthyläther  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ClS}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{S.C}_2\text{H}_4\text{S.CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Beim allmählichen Uebergießen, unter Abkühlen, von 20 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.C}_2\text{H}_4\text{S.CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (s. u.) mit 10 g  $\text{PCl}_5$  (DEMUTH, MEYER, A. 240, 312). — Erstarrt bei  $0^\circ$ . Zerfällt bei der Destillation nach der Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{ClS}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{S.S.C}_2\text{H}_5$ . Wird von alkoholischem Kali in HCl und den Vinyläther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.C}_2\text{H}_4\text{S.C}_2\text{H}_5$  zerlegt.

Oxydiäthyläther  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{S.C}_2\text{H}_4\text{S.CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . B. Beim Versetzen von 18 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.C}_2\text{H}_4\text{SH}$  mit der konc. wässrigen Lösung von 9 g KOH und dann mit 12 g  $\text{OH.CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  (DEMUTH, MEYER, A. 240, 311). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei  $278^\circ$ .

Aethylendiäthylsulfoxyd  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO})_2\text{C}_2\text{H}_4$ . B. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Aethylendiäthylsulfid (EWERLÖF, B. 4, 717; BECKMANN, J. pr. [2] 17, 469). — Krystalschuppen; Schmelzp.:  $170^\circ$ ; wird von Reduktionsmitteln leicht zu Aethylendiäthylsulfid reducirt. —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO})_2\text{C}_2\text{H}_4\text{HNO}_3$ . Syrup. Verliert, bei langem Stehen über Kalk, alle Salpetersäure (BECKMANN, J. pr. [2] 17, 474).

Aethylendiäthylsulfon  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ . B. Beim Behandeln von Aethylendiäthylsulfid mit kalter Chamäleonlösung (BECKMANN, J. pr. [2] 17, 469). Aus äthansulfinsaurem Natrium und Aethylenbromid (R. OTTO, J. pr. [2] 36, 437). Aus äthandisulfinsaurem Natrium und Aethylbromid bei  $100^\circ$  (OTTO). — Krystallisiert (aus Alkohol) in kleinen diamantglänzenden Nadeln. Schmelzp.:  $136,5^\circ$ . Siedet unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heissem.  $\text{PCl}_5$  ist ohne Wirkung auf das Sulfon. Wird von Natriumamalgam zu Aethansulfonsäure und Alkohol (?) reducirt. Wird durch Erhitzen mit Kalilauge langsam zerlegt in Aethansulfonsäure und Aethylsulfonäthylalkohol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . Wässriges  $\text{NH}_3$  wirkt leicht ein und erzeugt Aethansulfonsäure.

Ein Bromid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S.C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$  entsteht in sehr kleiner Menge, neben anderen Salzen, bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Äthylsulfid (DEHN, A. Spl. 4, 102). Das entsprechende Nitrat bildet mit  $\text{AgNO}_3$  ein in Blättchen krystallisirendes, in  $\text{H}_2\text{O}$  schwer lösliches Doppelsalz. —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S.C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{PtCl}_4$ . Gelber, unlöslicher Niederschlag.

Aethylendipropyldisulfon  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ . B. Aus äthandisulfinsaurem Natrium und Propylbromid (OTTO, J. pr. [2] 36, 446). — Perlmutterglänzende Krystalle. Schmelzp.:  $155^\circ$ .



**Diisoamyläther (Aethylendiisoamylsulfid)**  $C_{12}H_{26}S_2 = (C_5H_{11}S)_2.C_2H_4$ . Siedep.: 245—255° (EWERLÖF, B. 4, 716). Giebt mit Salpetersäure Aethylendiisoamylsulf-oxyd  $(C_5H_{11}SO)_2.C_2H_4$  — Tafeln; in  $H_2O$  schwer löslich; Schmelzp.: 145—150°.

**Vinyläthyläther (Aethylsulfuron)**  $C_6H_{12}S_2 = C_2H_5S.C_2H_5.S.C_2H_3$ . B. Beim Kochen von Diäthylendisulfid-Jodäthylat mit Natronlauge (V. MEYER, B. 19, 3266).  $C_2H_4S.S.C_2H_4.C_2H_5J = C_6H_{12}S_2 + HJ$ . Beim Kochen von 6 g  $C_2H_5S.C_2H_4.CH_2.CH_2Cl$  mit der konc. alkoholischen Lösung von 3,6 g KOH (DEMUTH, MEYER, A. 240, 313). — Flüssig. Siedep.: 215° (kor.); spec. Gew. = 1,0254 bei 7,5°, = 1,0197 bei 15°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Aethyljodid wirkt bei 100° langsam ein und erzeugt Triäthylsulfinjodid (?) und Diäthylendisulfid (BRAUN, B. 20, 2968). —  $2C_6H_{12}S_2 + 2HgCl_2 + Hg_2Cl_2$ . Niederschlag, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von  $C_6H_{12}S_2$  und  $HgCl_2$ . Erweicht bei 60° und ist bei 70° geschmolzen.

**Diäthylendisulfon**  $C_2H_4 \langle SO_2 \rangle C_2H_4$ . Siehe S. 365.

**4. Thioglykole**  $C_3H_8S_2$ . a. **Trimethylenmerkaptan**  $CH_2(CH_2.SH)_2$ . Widerlich riechendes Oel. Siedep.: 169° (HAGELBERG, B. 23, 1085).

**Trimethylenäthylsulfon**  $C_7H_{16}S_2O_4 = CH_2(CH_2.SO_2.C_2H_5)_2$ . B. Man erhitzt Trimethylenbromid mit Aethylmerkaptan und Natriumäthylat und oxydirt das Produkt mit angesauerter Chamäleonlösung (STUFFER, B. 23, 3234). — Glänzende, fettige Blättchen. Feine Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 183°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Unverändert löslich in heißer Natronlauge.

b. **Propylenmerkaptan**  $CH_3.CH(SH).CH_2.SH$ . Oel. Siedep.: 162° (HAGELBERG).

#### 4. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ .

**Thioäthylaceton**  $C_6H_{10}SO = C_2H_5S.CH_2.CO.CH_3$ . B. Aus Natriumäthylmercaptopan und Monochloraceton (AUTENRIETH, B. 24, 165). — Oel. Siedep.: 170—172°. — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 55—57°.

**Thioäthylacetonäthylenmercaptopan**  $C_9H_{20}S_3 = C_2H_5S.CH_2.C(CH_3)(S.C_2H_5)_2$ . B. Beim Einleiten von  $HCl$ -Gas in ein Gemisch aus (1 Mol.) Thioäthylaceton und (2 Mol.) Aethylmercaptopan (AUTENRIETH, B. 24, 167). — Oel. Destilliert auch im Vakuum nicht ohne Zersetzung.  $KMnO_4$  oxydirt zu Aethylsulfonsulfonal  $C_3H_8S_3O_6$ .

**Aethylsulfonsulfonal**  $C_4H_{10}S_3O_6 = C_2H_5S_2O_3.CH_2.C(CH_3)(SO_2.C_2H_5)_2$ . B. Man schüttelt Monochloraceton heftig mit überschüssigem Aethylmercaptopan und konc. Salzsäure und oxydirt das gebildete Produkt mit angesauerter Chamäleonlösung (STUFFER, B. 23, 3239; AUTENRIETH, B. 24, 168). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 137°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Unlöslich in kalter Kalilauge; beim Erwärmen wird Aethansulfinsäure abgespalten.

#### 5. Derivate der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ .

**Thioglycerine:** CARIUS, A. 124, 221.

**Monothioglycerin**  $C_3H_8O_2S = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.SH$ . B. Monochlorhydrin wird mit einer Lösung von (2 Mol.) Kaliumsulfhydrat in dem doppelten Gewichte Alkohol eine halbe Stunde lang gekocht. Man fällt mit Salzsäure und verdunstet bei höchstens 50°. — Sehr zähflüssig. Spec. Gew. = 1,295 bei 14,4°. In allen Verhältnissen löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in Wasser. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Glycerinsulfonsäure. Zersetzt sich vollständig bei 125° unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Bildung von  $C_3H_7O_3S$  (?). — Ein Atom Wasserstoff wird leicht durch (schwere) Metalle vertreten. —  $Hg(C_3H_7O_3S)_2$ . Weißes Pulver. Schmilzt bei 50—60°. —  $Pb(C_3H_7O_3S)_2$ . Gelber Niederschlag. Erweicht bei etwa 80°.

**Dithioglycerin**  $C_3H_8OS_2 = CH_2(SH).CH(OH).CH_2.SH$ . B. Aus Dichlorhydrin und (4 Mol.) KHS (CARIUS). — Zähflüssig. Spec. Gew. = 1,342 bei 14,4°. Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether, kaum löslich in Wasser. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch Kohlensäure fällbar. Zerfällt bei 130° in Schwefelwasserstoff und  $C_6H_{12}OS_3$ . Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Pyroglycerintrisulfonsäure  $C_6H_{12}S_3O_{10}$ . —  $Hg.C_3H_8OS_2$ . Weiß, schmilzt gegen 90°. —  $Pb.C_3H_8OS_2$ . Gelbes Pulver.

**Trithioglycerin**  $C_3H_8S_3 = C_3H_5(SH)_3$ . B. Aus Trichlorhydrin und alkoholischem KHS (CARIUS). — Spec. Gew. = 1,391 bei 14,4°. Ziemlich leicht löslich in absolutem



Alkohol, daraus durch Aether und Wasser fällbar. Zerfällt bei  $140^{\circ}$  in Schwefelwasserstoff und Dithioglycid  $C_3H_5S_2$ . —  $Pb_3(C_3H_5S_3)_2$ . Gelb. —  $Cu_3(C_3H_5S_3)_2$ . Schmutzig blaugrün. —  $Ag_3C_3H_5S_3$ . Gelblich.

## B. Sulfide.

Die Alkylsulfide sind Verbindungen von Alkoholradikalen mit Schwefel. Sie gehen hervor durch Vertretung des Sauerstoffes in einfachen oder gemischten Aethern durch Schwefel. Man stellt sie dar durch Destillation der Alkyljodide u. s. w. oder der ätherschwefelsauren Salze mit Schwefelkaliumlösung. I.  $2CH_3J + K_2S = (CH_3)_2S + 2KJ$ . — II.  $2C_2H_5.KSO_4 + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2K_2SO_4$ . Hierbei entstehen aber auch Mercaptane, und zwar um so mehr, je größer die zugesetzte Wassermenge ist, weil ein Theil des Alkylsulfids, durch Wasser, in freies Alkali und Sulfhydrat zerlegt wird. Aus dem gleichen Grunde werden bei der Darstellung von Merkaptanen gleichzeitig Sulfide erhalten, namentlich bei Anwendung schwächerer Basen ( $Na_2S$  statt  $K_2S$ ). Leitet man während der Destillation  $H_2S$  ein, so wird weniger Sulfid gebildet. Durch Destillation mit Lösungen von Aetzkali und ätherschwefelsaurem Salz wird dem Sulfid alles Merkaptan entzogen.  $C_2H_5.SH + KHO = C_2H_5.SK + H_2O$  und  $C_2H_5.SK + C_2H_5.SO_4K = (C_2H_5)_2S + K_2SO_4$  (CLAESSON, *J. pr.* [2] 15, 218).

Die Sulfide sind flüssig, flüchtig, indifferent. Da sie keinen freien Wasserstoff (in der Form von SH) enthalten, so verbinden sie sich nicht mit Metalloxyden, und Natrium ist ohne Wirkung auf sie. Sie verbinden sich aber mit einigen Metallchloriden, wie  $HgCl_2$ . Durch Salpetersäure werden sie in indifferente Sulfoxyde und dann in Sulfone übergeführt, indem ein und hierauf zwei Atome Sauerstoff sich an ein Atom Schwefel anlagern. Durch Reduktionsmittel (Zn und HCl) gehen die Sulfoxyde (aber nicht die Sulfone) wieder in Sulfide über. Die Sulfone entstehen auch durch Behandeln von Sulfinsäuresalzen mit Alkyljodiden.  $C_2H_5.SO_2Na + C_2H_5J = C_2H_5.SO_2.C_2H_5$  (OTTO, *B.* 13, 1274). Sie entstehen ferner bei der trockenen Destillation von Sulfonsäuren  $(C_nH_{2n-1}O_2)_2SO_2$ . Aus Sulfodiessigsäure entsteht Dimethylsulfon.  $(CO_2H.CH_3)_2SO_2 = (CH_3)_2SO_2 + 2CO_2$ . Alkyljodide lagern sich direkt an die Sulfide an und bilden Jodide starker Basen (OEFLE, *A.* 132, 82). Solche Jodide lassen sich auch sehr einfach direkt darstellen durch Erhitzen von Alkyljodiden mit Metallsulfiden ( $Na_2S$ ,  $CdS$ ,  $SnS$ ,  $AsS_3$ ) (KLINGER, MAASSEN, *A.* 252, 257).  $3CH_3J + Na_2S = (CH_3)_3SJ + 2NaJ$ . Diese Jodide liefern mit Silberoxyd die freien Basen. Letztere, sowie deren Salze, sind nicht unzersetzt flüchtig. — Chlor wirkt auf die niederen Glieder der Reihe substituierend ein. Auf Propylsulfid und die höheren Homologen wirkt Chlor unter Abtrennung des Schwefels ein; es resultiren  $\alpha$ -Chlorderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe.  $(CH_3.CH_2.CH_2)_2S + 12Cl = 2CH_3.CH_2.CCl_3 + SCl_2 + 4HCl$ . Brom (2 Atome) verbindet sich direkt mit den Sulfiden.

Disulfide  $(C_nH_{2n+1})_2S_2$ . Siehe S. 367.

*Nomenklatur der Sulfide.* Aehnlich wie die Aether benennt man die Sulfide nach den entsprechenden Kohlenwasserstoffen, unter Einschlebung von „Thio“.  $CH_3S$ .  $C_2H_5S$  = Methanthio-Aethan.

## I. Sulfide $C_nH_{2n+2}S = (C_nH_{2n+1})_2S$ .

Die Sulfide  $(CH_3)_2S$  bis  $(C_6H_{13})_2S$  finden sich im amerikanischen Petroleum (von Ohio) (MABERY, SMITH, *Am.* 13, 233).

**I. Methanthio-Methan, Methylsulfid**  $C_2H_6S = (CH_3)_2S$ . *B.* Aus  $K_2S$  und  $CH_3Cl$  (REGNAULT, *A.* 34, 26). — Siedep.:  $37,1-37,5$  bei  $754,7$  mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 453); spec. Gew. =  $0,845$  bei  $21^{\circ}$  (REGNAULT). — Chlor bildet die öligen Substitutionsprodukte  $(CH_2Cl)_2S$ ,  $(CHCl)_2S$  und  $(CCl_3)_2S$ , von denen nur das letzte unzersetzt bei  $156$  bis  $160^{\circ}$  siedet (RICHE, *A. ch.* [3] 43, 283). — Bromid  $(CH_3)_2S.Br_2$ : CAHOUS, *A.* 135, 355; PATEIN, *Bl.* 50, 202. — Jodid  $(CH_3)_2S.J_2$ . Jodfarbene Krystalle: PATEIN, *Bl.* 50, 205. Liefert mit  $Ag(CN)$ : Methylsulfid. —  $(CH_3)_2S.HgCl_2$ . —  $C_2H_5S.ZnBr_2$ . Krystalle (PATEIN, *Bl.* [3] 3, 168). —  $(CH_3)_2S.HgJ_2$ . Gelbe Krystalle, die bei  $67^{\circ}$  schmelzen (LOIR, *A.* 107, 234).

Platomethylsulfinsalze: ENEBUSKE, *J. pr.* [2] 38, 358. — Chloride  $2S(CH_3)_2$ .  $PtCl_2$ . *B.* Beim Schütteln von (2 Mol.) Methylsulfid mit (1 Mol.)  $K_2PtCl_4$  bilden sich drei isomere Chloride. In der Kälte scheidet sich zunächst das  $\gamma$ -Chlorid aus; bei  $50^{\circ}$  bilden sich sofort das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorid.

$\alpha$ -Chlorid. Citronengelbe, durchsichtige, monokline Krystalle (aus  $HCl_3$ ). Schmilzt bei  $159^{\circ}$ , dabei theilweise in das  $\beta$ -Chlorid übergehend.

$\beta$ -Chlorid. Krystallisirt aus Chloroform mit  $1\text{CHCl}_3$  in hellgelben, quadratischen Tafeln. Schmilzt bei  $159^\circ$ , dabei theilweise in das  $\alpha$ -Chlorid übergehend.

$\gamma$ -Chlorid. Amorph. Unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ . Geht beim Stehen, schneller beim Erwärmen auf  $50^\circ$ , in das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorid über.

$2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{PtBr}_2$ . Hochgelbe, monokline Krystalle. —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{PtJ}_2$ . Monokline, rubinrothe Krystalle. Zersetzt sich bei  $172^\circ$ . —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ . Kleine Tafeln. Löslich in  $\text{CHCl}_3$ . —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ . Krystallkrusten. Schmilzt unter Zersetzung bei  $156^\circ$ . —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{PtSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbliche Krystallkrusten. Schmelzp.:  $91^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{PtCrO}_4$ . Rothbrauner Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ .

Plato-semimethylsulfinchlorid  $3\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{PtCl}_2 = \text{Pt} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{S}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} & \text{Cl} \\ \text{S}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} & \text{Cl} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Pt}$ .

B. Beim Kochen von (3 Mol.)  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{PtCl}_2$  mit (1 Mol.)  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (ENEBSKE *J. pr.* [2] 38, 363). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und  $\text{CHCl}_3$ .

Platinmethylsulfinsalze: ENEBSKE, *J. pr.* [2] 38, 364. Scheiden sich beim Behandeln der entsprechenden Platomethylsulfinsalze, gelöst in  $\text{CHCl}_3$ , mit Haloiden aus. —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{PtCl}_2$ . Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei  $218^\circ$ , ohne zu schmelzen (vgl. LOIR, A. 87, 371). —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{PtBr}_2$ . Orangegeb. —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{PtJ}_2$ . Grünlich schwarzes, glänzendes Krystallpulver. —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{PtBr}_2$ . Rothbraune, monokline Krystalle (aus  $\text{CHCl}_3$ ). —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{PtJ}_2$ . —  $2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{J} \cdot \text{PtJ}_2$ . Glänzendes, fast schwarzes Krystallpulver.

Koncentrirte Salpetersäure oxydirt das Methylsulfid zu salpetersaurem Methylsulfoxid  $(\text{CH}_3)_2\text{SO} \cdot \text{HNO}_3$  (zerfließliche Nadeln), aus denen, durch Baryumcarbonat, das freie Oxyd als ein in Wasser leicht lösliches Oel erhalten wird, das beim Abkühlen erstarrt (SAYTZEW, A. 144, 148). Dieses Oxyd wird durch Zn (und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zu Methylsulfid reducirt.

Dimethylsulfon  $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$ . B. Durch Erhitzen von Methylsulfid mit rauchender Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre (SAYTZEW, A. 144, 148). Sulfodiessigsäure  $(\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2)_2\text{SO}_2$  zerfällt bei  $200^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Dimethylsulfon (LOVÉN, B. 17, 2819). — Prismen, schmilzt bei  $109^\circ$  und siedet bei  $238^\circ$  ohne Zersetzung. Molekularbrechungsvermögen = 32,55 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347).

Trimethylsulfidverbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{S.R.}$  Methylsulfid verbindet sich, schon in der Kälte, mit Methyljodid zu Trimethylsulfinjodid  $\text{S}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ , das in Prismen krystallisirt (CAHOUS, A. 135, 355). Entsteht auch beim Erhitzen von Methyldisulfid oder Methyltrisulfid mit  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  $100^\circ$  (DAVIES, B. 24, 3548). Durch Silberoxyd wird daraus die stark alkalische, ölige Base  $(\text{CH}_3)_3\text{S.OH}$  erhalten. Auch beim Erhitzen von Methylsulfid mit Aethylenbromid, Methylenjodid,  $\text{HJ}$  oder  $\text{HBr}$  entstehen Trimethylsulfinsalze (CAHOUS, A. 135, 355; Salze: A. ch. [5] 10, 13).  $3(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Br} = 2\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_4\text{S}$ . Ebenso beim Erhitzen von (2 Mol.)  $\text{CH}_3\text{J}$  mit (1 Mol.) Schwefel auf  $160$ – $190^\circ$  (KLINGER, B. 10, 1880) und von frisch gefälltem, trockenem Arsentrisulfid mit  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  $100^\circ$  (KLINGER, B. 15, 881). Lässt sich am einfachsten darstellen durch Kochen von  $\text{Na}_2\text{S}$  mit  $\text{CH}_3\text{J}$  (und Holzgeist) (KLINGER, MAASSEN, A. 252, 257). Beim Erhitzen des Jodids mit Aethylalkohol auf  $140^\circ$  entsteht etwas Triäthylsulfinjodid (KLINGER, MAASSEN, A. 252, 254). — Das salzsaure und schwefelsaure Salz sind ungemein zerfließlich. —  $[(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Kombinationen von Würfeln und Oktaëdern (KLINGER). —  $(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ . Dicke Säulen, sehr leicht löslich in Wasser. — Dichlorojodid  $(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{J}$ . B. Man leitet Chlorgas über das Dibromojodid; entsteht auch beim Uebergießen von Trimethylsulfinchlorid mit Chlorjod (DOBBIN, MASSON, *J. pr.* [2] 31, 41). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei  $103$ – $104^\circ$ . In der alkoholischen Lösung bewirkt  $\text{PtCl}_4$  einen Niederschlag von  $[(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Liefert mit wässrigem Ammoniak Jodstickstoff, während mit trockenem Ammoniakgas eine Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{Cl} \cdot \text{J} \cdot 2\text{NH}_3$  entsteht. — Dibromojodid  $(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{J}$ . D. Man lässt Bromdämpfe, in der Kälte, auf Trimethylsulfinjodid einwirken (DOBBIN und MASSON, *J. pr.* [2] 31, 37). — Orangerothe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei  $94$ – $95^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Aus der alkoholischen Lösung wird durch  $\text{PtCl}_4$  das Trimethylsulfinsalz  $[(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$  gefällt. Chlor erzeugt das Dichlorojodid  $(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{Cl}_2 \cdot \text{J}$ . Mit wässrigem Ammoniak entsteht ein explosiver Körper (Jodstickstoff). Leitet man trockenes Ammoniakgas über die Krystalle, so entsteht die Verbindung  $(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{Br}_2 \cdot \text{J} \cdot 2\text{NH}_3$ . Dieselbe ist apfelgrün, amorph, nicht explosiv. Schmelzp.:  $75$ – $80^\circ$ . Verliert an trockner Luft rasch Ammoniak. — Chlorbromojodid  $(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{Cl} \cdot \text{Br} \cdot \text{J}$ . B. Aus Trimethylsulfidbromid und Chlorjod (DOBBIN, MASSON, *J. pr.* [2] 31, 42). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei  $87^\circ$ . —  $2(\text{CH}_3)_3\text{S} \cdot \text{J} + \text{CdJ}_2$ . Lange Nadeln. Schmelzp.:  $185$ – $195^\circ$  (KLINGER, MAASSEN, A. 252, 253). Schwer löslich in Wasser. —



$(\text{CH}_3)_3\text{SJ} + \text{CdJ}_2$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: 167—168° (KL., M.). —  $(\text{CH}_3)_3\text{SJ} + \text{SnJ}_2$ . Lange, feine, gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (KL., M.). —  $3(\text{CH}_3)_3\text{SJ} + 2\text{AsJ}_3$  (KL., M.). —  $(\text{CH}_3)_3\text{SJ} + \text{HgJ}_2$ . Hellgelbe Nadeln (PATEIN, *Bl.* [3] 2, 161). — Trimethylsulfinsulphhydrat  $(\text{CH}_3)_3\text{S.HS} + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Aus dem Oxyd und  $\text{H}_2\text{S}$  (BROWN, BLAİKIE, *J. pr.* [2] 23, 395). — Verhält sich wie die Alkalisulphhydrate. Löst Trimethylsulfinoxyd und bildet das Sulfid  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{S}$ , das sich, beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung, in Methylsulfid umsetzt.  $[\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2\text{S} = 3(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . — Trimethylsulfinsulfid löst Schwefelantimon und Schwefel; Letzteren unter Bildung von  $[\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2\text{S}_5$ . Es oxydirt sich rasch an der Luft. — Hyposulfit  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Bei der Oxydation der wässerigen Lösung von Trimethylsulfinpolysulfid an der Luft (BROWN, BLAİKIE). — Rechtwinkelige Prismen. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; liefert bei 135°  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  und Methylhyposulfit:  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{S}_2\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{S} + (\text{CH}_3)_3\text{S.O.SO}_2$ .  $\text{SCH}_3$  (BL., BR.). Das letztere Salz oxydirt sich allmählich zu Sulfat; es entfärbt nicht Jodlösung. — Das Sulfit krystallisiert gut; es entwickelt bei 175° Methylsulfid und hinterlässt eine krystallinische Masse  $(\text{CH}_3)_3\text{S.O.SO}_3 \cdot \text{CH}_3$  (?). —  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Würfel, unlöslich in Alkohol. Zerfällt gegen 220° nach der Gleichung:  $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]_2\text{S}_2\text{O}_6 = (\text{CH}_3)_3\text{S.SO}_4 \cdot \text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{SO}_2$  (BL., BR.). — Trimethylsulfinchromat und jodat explodieren bei 140° (BROWN, BLAİKIE). — Trimethylsulfinnitril  $(\text{CH}_3)_3\text{S.CN}$ . *B.* Aus dem Oxydhydrat  $\text{S}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  und  $\text{CNH}$  (PATEIN, *Bl.* [3] 3, 167). — Zerfließliche Würfel. Löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. —  $(\text{CH}_3)_3\text{S.CN} + \text{AgCN}$ . *B.* Beim Vermischen einer Lösung von Trimethylsulfinjodid in Alkohol (von 90%) mit überschüssigem  $\text{AgCN}$  (PATEIN, *Bl.* 49, 680; [3] 3, 4). — Nadeln. Schmelzp.: 145—146°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit Cyankaliumlösung entwickelt Methylsulfid.

Das Acetat ist nicht krystallisierbar und zerfällt bei 100° in Methylsulfid und Methylacetat; ebenso verhält sich das Benzoat (BL., BR.). — Das Oxalat  $[\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  bildet hygroskopische Blätter. Es zerfällt bei 140° in Methylsulfid und Oxalsäuredimethylester:  $[\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2(\text{CH}_3)_2\text{S} + (\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

**Methyldisulfid**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ . *B.* Ganz wie bei Aethyldisulfid. — Siedep.: 116—118° (CAHOURS, A. 61, 92); bei 112,1° bei 743,8 mm (PIERRE, A. 80, 128); spec. Gew. = 1,06358 bei 0°; = 1,046 bei 18°. Verbindet sich mit Chlor zu  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{Cl}_2$ , das gelbe, rhombische Krystallblätter bildet. Durch überschüssiges Chlor entsteht Perchlormethylsulfid  $(\text{CCl}_3)_2\text{S}$  (RICHE, A. 92, 356). Verdünnte Salpetersäure führt das Methyldisulfid in Methanthiosulfonsäuremethylester  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_2$  über (LÜKASCHEWICZ).

**Perchlormethyldisulfid**  $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{S}_2$ . *B.* Beim Stehen von (überschüssigem)  $\text{CCl}_4\text{S}$  mit Silberstaub (KLASON, B. 20, 2379). — Gelbes, dickflüssiges Oel. Siedet im Vakuum unzersetzt bei 135°. Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen. Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in  $\text{CCl}_2\text{S}$  und  $\text{CCl}_4\text{S}$ .

**Methyltrisulfid**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_3 = (\text{CH}_3)_3\text{S}_3$ . *B.* Beim Einleiten von  $\text{CH}_3\text{SH}$  in Chlorschwefel entsteht wahrscheinlich Methyltetrasulfid (KLASON, B. 20, 3414).  $2\text{CH}_3\text{SH} + 2\text{ClS} = (\text{CH}_3)_3\text{S}_4 + 2\text{HCl}$ . Beim Destillieren des Produktes, im Vakuum, entweicht Methyltrisulfid. Entsteht auch aus  $(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2\text{Ca}$  und  $\text{K}_2\text{S}_3$  (?) (CAHOURS, A. 61, 92). — Sehr unangenehm riechendes Oel. Siedet im Vakuum unzersetzt bei 62°; siedet an der Luft, unter geringer Zersetzung, bei 170°. Spec. Gew. = 1,2162 bei 0°; 1,2059 bei 10°/0°; 1,199 bei 17°/0° (KL.).

**Perchlormethyltrisulfid**  $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{S}_3 = (\text{CCl}_3)_3\text{S}_3$ . *B.* Bei der Destillation von Perchlormethylmercaptan  $\text{CCl}_3\text{SH}$  (RATHKE, A. 167, 209) oder beim Erhitzen dieses Körpers mit Schwefel auf 170° (KLASON, B. 20, 2380). — Platte Prismen, schmilzt bei 57,4°. Siedet im Vakuum fast unzersetzt bei 190°.

**Perbrommethyltrisulfid**  $\text{C}_3\text{Br}_6\text{S}_3 = (\text{CBr}_3)_3\text{S}_3$ . *B.* Bei der Einwirkung von feuchtem Brom auf Schwefelkohlenstoff (HELL, URECH, B. 15, 275; 16, 1147).  $\text{CS}_2 + 4\text{Br} = \text{CS}_2\text{Br}_4$  und  $2\text{CS}_2\text{Br}_4 = \text{C}_2\text{Br}_6\text{S}_3 + \text{SBr}_2$ . — *D.* Man lässt ein Gemisch von (1 Mol.)  $\text{CS}_2$  und (4 Atomen) trocknen Broms 6—7 Tage lang stehen, destilliert das Produkt in gelinder Wärme und löst den öligen Rückstand in Alkohol (H., U., B. 15, 987). — Kleine, wasserhelle, stark glänzende, flache Prismen oder Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 125° unter Rothfärbung; verkohlt in höherer Temperatur. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. 100 Thle. siedender Alkohol lösen 5,5 Thle. 100 Thle. Aether lösen bei 0° 2,35 Thle. und beim Kochen 4,95 Thle.; etwas leichter löslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$ , Ligroin und besonders leicht in  $\text{CS}_2$  und Brom. Löst sich unzersetzt in kochendem Vitriolöl. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Alkohol, wirkt aber auf Phenole leicht ein. Verdünnte Alkalien sind, in der Kälte, ohne Einwirkung. Beim Erwärmen mit concentrirter Natronlauge wird Natriumpolysulfid ge-



bildet:  $C_2Br_6S_3 + 12NaOH = Na_2S_3 + 6NaBr + 2Na_2CO_3 + 6H_2O$ . Ebenso wirkt Aetz-baryt. Auch bei längerem Kochen mit PbO und Wasser entstehen PbS, PbBr<sub>2</sub> u. s. w. Bei längerem Erhitzen mit Brom und Wasser, im Rohr, werden CO<sub>2</sub>, COS, HBr und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebildet.

Perbrommethyltrisulfid zerfällt beim Erhitzen theilweise in CBr<sub>4</sub>, CS<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>, Bromschwefel und kleine Mengen eines indifferenten, blauen Körpers C<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>S<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Dieser blaue Körper ist unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löst sich aber mit blauer Farbe in Vitriolöl und Phenol (H., U., B. 16, 1144).  $10C_2Br_6S_8 = CBr_4 + 10CS_2Br_4 + 6SBr_2 + C_2Br_4S_4$ .

**2. Aethanthioäthan, Aethylsulfid**  $C_4H_{10}S = (C_2H_5)_2S$ . B. Aus K<sub>2</sub>S und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>Cl (REGNAULT, A. 34, 24; vgl. DÖBEREINER, A. 4, 172). Aus Zinkäthyl und SOCl<sub>2</sub> (GAUTHIE, A. 143, 266). Bei der Destillation von Quecksilbermercaptid:  $(C_2H_5S)_2Hg = (C_2H_5)_2S + HgS$ . — Unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 91,9° bei 754,7 mm (BECKMANN, J. pr. [2] 17, 451). Siedep.: 92,2—93° (kor.) bei 754 mm; spec. Gew. = 0,83676 bei 20°/4°; Molekularrefraktion: NASINI, B. 15, 2882. Liefert, beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, Thiophen. Wird von SCl<sub>2</sub>, SOCl<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>HCl und SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> total verkohlt (BÖTTGER). — Aus einer alkoholischen Sublimatlösung wird durch Aethylsulfid die Verbindung  $(C_2H_5)_2S.HgCl$  krystallinisch gefällt. Sie krystallisiert aus Aether in monoklinen Prismen und schmilzt bei 90°. —  $(C_2H_5)_2S.HgJ_2$ . Gelbe, bei 110° schmelzende Krystalle (LOIR, A. 107, 234). —  $(C_2H_5)_2S.TiCl_4$ ; —  $2(C_2H_5)_2S.TiCl_4$  (DEMARÇAY, Bl. 20, 132).

Platosäthylsulfinsalze (BLOMSTRAND, J. pr. [2] 27, 190; 38, 352). — α-Chlorid  $2[(C_2H_5)_2S].PtCl_2 = Cl.PtS(C_2H_5)_2.S(C_2H_5)_2Cl$ . Wird durch Schütteln von (2 Mol.) Aethylsulfid mit (1 Mol.) Kaliumplatinchlorür erhalten. — Hochgelbe, kurze, monokline (WEIBULL, J. pr. [2] 38, 352) Prismen. Schmelzp.: 81°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether, leicht in CS<sub>2</sub>, äußerst leicht in CHCl<sub>3</sub>. Schüttelt man das Salz mit Wasser und Aethylsulfid, so scheidet sich, beim Stehen der wässrigen Flüssigkeit, ein isomeres (β-) Salz,  $2(C_2H_5)_2S.PtCl_2$  ab, das in grünlichgelben, großen, dünnen Tafeln krystallisiert und bei 106° schmilzt. — Chloroplatinat  $Pt\left\langle \begin{smallmatrix} S(C_2H_5)_2Cl_2 \\ S(C_2H_5)_2Cl_2 \end{smallmatrix} \right\rangle.Pt$ .

B. Beim Erhitzen von (1 Mol.)  $(C_2H_5)_2S$  mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (BL., J. pr. [2] 38, 353). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Alkohol. —  $2(C_2H_5)_2S.PtBr_2$ . B. Aus Platosäthylsulfinsulfat und KBr (BL., J. pr. [2] 38, 353). — Grobse, rothgelbe, monokline (WEIBULL, J. pr. [2] 38, 353) Krystalle. Schmelzp.: 118°. —  $2S(C_2H_5)_2S.PtJ_2$ . Dunkelrothe, monokline (WEIBULL) Krystalle. Schmelzp.: 136°. —  $2S(C_2H_5)_2.Pt(NO_3)_2$ . B. Aus dem entsprechenden Sulfat und KNO<sub>3</sub> (BL., J. pr. [2] 38, 355). — Rhombische Krystalle (aus CHCl<sub>3</sub>). Kaum löslich in Wasser. —  $2(C_2H_5)_2S + PtSO_4 + 7H_2O$ . B. Aus  $2(C_2H_5)_2S.PtCl_2$  und Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Grobse Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser; löslich in CHCl<sub>3</sub>. —  $[2S(C_2H_5)_2]Pt_3(PO_4)_2 + 4H_2O$ . Syrup (BL.). — Platomethyläthylsulfinchlorid  $Cl(CH_3)_2S.PtS(C_2H_5)_2Cl$  (BL., J. pr. [2] 38, 354). Weiche Masse.

Platinäthylsulfinsalze: BLOMSTRAND, J. pr. [2] 38, 357. — Chlorid  $2S(C_2H_5)_2Cl.PtCl_2$ . Hochgelbe, kleine, trikline Tafeln oder Nadeln. Schmilzt bei 175° unter Zersetzung. Identisch (?) damit ist die Verbindung  $2(C_2H_5)_2S.PtCl_4$  — gelbe Nadeln. Schmelzpunkt: 108° (LOIR, A. ch. [3] 39, 441). —  $2S(C_2H_5)_2Br.PtBr_2$ . Rothe, monokline (WEIBULL) Prismen. —  $2S(C_2H_5)_2Cl.PtBr_2$ . Gelbrothe Krystalle. —  $2S(C_2H_5)_2J.PtJ_2$ . Dunkelrothe, im reflektirten Licht schwarzblaue Prismen (aus CHCl<sub>3</sub>). Schmelzp.: 104°.

Chlor wirkt auf Aethylsulfid ein unter Bildung von: 1.  $(C_2H_3Cl)_2S$  hellgelbe Flüssigkeit, Siedep.: 167—172°; spec. Gew. = 1,547 bei 12°; — 2.  $(C_2H_2Cl)_2S$ , flüssig; Siedep.: 189—192°; spec. Gew. = 1,219 bei 13,5°; — 3.  $(C_2HCl)_2S$ , flüssig, Siedep.: 217—222°. — Durch weiteres Chloriren, im direkten Sonnenlicht, entstehen C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und wahrscheinlich  $(C_2Cl_5)_2S$  (RICHE, A. 92, 358). — Das Hexachloräthylsulfid  $(C_2H_3Cl)_2S$  entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf Tetrachloräthylsulfid  $(C_2H_3Cl)_2S_2$ , welches man aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub> erhält (GUTHRIE, A. 116, 241).

Brom verbindet sich mit Aethylsulfid zu  $(C_2H_5)_2SBr_2$ , das gelbroth, krystallinisch ist und sich leicht zersetzt. Durch KJ erhält man daraus das Jodid  $(C_2H_5)_2SJ_2$  als schwarze Flüssigkeit. Zinkäthyl führt das Jodid wieder in Aethylsulfid über (RATHEKE, A. 152, 214).

Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,2 oxydirt das Aethylsulfid zu Aethylsulfoxyd  $(C_2H_5)_2SO$ . Dies ist eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und nicht ohne Zersetzung destillirt werden kann. Durch Zn und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Oxyd zu Aethylsulfid reducirt (SAYTSEW, A. 144, 153). Liefert mit trockenem Chlor Aethylchlorid und gechlorte Aethansulfonsäuren. Leitet man Chlor in eine wässrige Lösung des Oxydes, so entstehen sofort HCl, Aethylchlorid und Aethansulfonsäurechlorid

(SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 447). —  $(C_2H_5)_2SO \cdot HNO_3$ . Syrup (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 473).

Durch rauchende Salpetersäure geht Aethylsulfid in Diäthylsulfon  $C_4H_{10}SO_2 = (C_2H_5)_2SO_2$  über. Dasselbe entsteht auch aus Bleiäthyl und  $SO_2$  (FRANKLAND, LAWRENCE, *B.* 12, 846) und bei der trockenen Destillation der  $\alpha$ -Sulfidopropionsäure  $[CO_2H \cdot CH(CH_3)]_2 \cdot SO_2$  (LOVÉN, *B.* 17, 2823). — Es bildet rhombische Tafeln, schmilzt bei  $70^\circ$  und siedet unzersetzt bei  $248^\circ$ . Löst sich in 6,4 Thln. Wasser bei  $16^\circ$ . Molekularbrechungsvermögen = 47,64 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Von  $PCl_5$  oder Zinkäthyl wird es nicht angegriffen (OEFLE, *A.* 132, 88). Beim Erhitzen mit Jodtrichlorid auf  $150^\circ$  entstehen Chloräthylsulfon  $C_4H_9ClSO_2$ , Trichloräthan, Tetrachloräthan und, bei überschüssigem Jodtrichlorid,  $C_2Cl_6$  und  $SO_2 \cdot Cl_2$  (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 446). Freies Chlor ist ohne Wirkung auf Aethylsulfon.

**2-Chloräthylsulfid**  $C_2H_5 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ . *B.* Bei allmählichem Versetzen, unter Kühlung, von 50 g  $OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SC_2H_5$  mit 40 g  $PCl_5$  (DEMUTH, V. MEYER, *A.* 240, 310). — Nicht unangenehm riechendes Oel. Siedep.:  $157^\circ$  (kor.). Weniger giftig als 2,2'-Dichloräthylsulfid  $(CH_2Cl \cdot CH_2)_2S$ ; Aethylsulfid ist nicht giftig (V. MEYER, *B.* 19, 1729).

**2,2'-Dichloräthylsulfid**  $C_4H_8Cl_2S = (CH_2Cl \cdot CH_2)_2S$ . *B.* Aus Thiodiglykol  $S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)$  und  $PCl_3$  (V. MEYER, *B.* 19, 3260). — Schwach süßlich riechendes Oel, das bei  $0^\circ$  zu langen Prismen erstarrt. Siedet unter geringer Zersetzung bei  $217^\circ$ . Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in Wasser. Liefert, beim Kochen mit Schwefelkaliumlösung, „nicht spaltbares“-Diäthylendisulfid  $(C_2H_5 \cdot S)_2$ . Sehr giftig.

**Triäthylsulfinjodid**  $C_6H_{15}SJ = S(C_2H_5)_3J$  entsteht leicht beim Kochen von  $(C_2H_5)_3S$  mit Aethyljodid und Wasser (OEFLE, *A.* 132, 82). Es bildet sich auch bei der Einwirkung von  $HJ$  auf Aethylsulfid  $[2(C_2H_5)_2S + HJ = S(C_2H_5)_3J + C_2H_5 \cdot SH]$ , oder von  $HJ$  auf Mercaptan  $[3C_2H_5 \cdot SH + HJ = S(C_2H_5)_3J + 2H_2S]$ , und von Aethyljodid auf Mercaptan  $[C_2H_5 \cdot SH + 2C_2H_5J = S(C_2H_5)_3J + HJ]$  (CAHOURS, *A.* 135, 352; 136, 151). Bei 22-stündigem Erhitzen auf  $180$ – $185^\circ$  von 1 Thl. Schwefel mit 15 Thln. Aethyljodid (KLINGER, *B.* 10, 1880) entsteht ein Superjodid des Triäthylsulfins (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 135). Man übergießt das Produkt mit Wasser, leitet  $H_2S$  ein und versetzt dann mit überschüssigem Silberoxyd.

Das Jodid krystallisiert in rhombischen Blättern. Spec. Gew. = 1,561 51 bei  $20^\circ/4^\circ$ ; Brechungsvermögen: NASINI, COSTA, *G.* 21, 191. Es löst sich leicht in Wasser und zerfällt beim Destilliren in  $(C_2H_5)_3S$  und  $C_2H_5J$ . Zinkäthyl ist ohne Wirkung auf das Jodid. Bei mehrstündigem Erhitzen des Jodids mit Holzgeist auf  $130$ – $150^\circ$  entsteht Trimethylsulfinjodid (KLINGER, MAASSEN, *A.* 252, 252). Durch Silberoxyd erhält man aus dem Jodid das freie Triäthylsulfoxidhydrat  $C_6H_{16}SO = S(C_2H_5)_3 \cdot OH$  in sehr zerfließlichen Krystallen. Dies ist eine starke Base, bläut Lackmus, zieht begierig Kohlensäure an, treibt Ammoniak aus und fällt Metalloxyde. Elektrisches Leitungsvermögen von  $S(C_2H_5)_3 \cdot OH$ : OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 366. Die Salze krystallisiren schwer und sind zerfließlich.

Salze: DEHN, *A. Spl.* 4, 90. Brechungsvermögen der Salze: NASINI, COSTA, *G.* 21, 191. — Das salzsaure Salz giebt mit  $PtCl_4$  die Verbindung  $(SC_2H_5)_3Cl_2 \cdot PtCl_4$  in dunkelrothgelben, monoklinen Prismen, die sich bei  $20,7^\circ$  in 30 Thln. Wasser lösen. —  $S(C_2H_5)_3 \cdot Cl \cdot 4HgCl_2$ . Löslich in 65,8 Thln. Wasser bei  $20^\circ$ , in 8 Thln. bei  $80^\circ$ . —  $(C_2H_5)_3Br$ . Aethylsulfid und  $C_2H_5Br$  vereinigen sich langsam in der Kälte (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 1839). Trimetrische, sehr zerfließliche Krystalle. Aeußerst löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. —  $2(C_2H_5)_3SJ + CdJ_2$ . Schmelzp.:  $145^\circ$  (KLINGER, MAASSEN, *A.* 252, 259). —  $S(C_2H_5)_3J \cdot HgJ_2$  (D.); Schmelzp.:  $106$ – $107^\circ$  (PATEIN, *Bl.* [3] 2, 161). —  $S(C_2H_5)_3J \cdot TlJ_3$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 6, 82). —  $3S(C_2H_5)_3J + 2BiJ_3$ . Orangegelber, mikrokrySTALLINER Niederschlag. Verliert Triäthylsulfinjodid beim Waschen mit Weingeist (KRAUT, *A.* 210, 321). —  $S(C_2H_5)_3J + BiJ_3$ . Rothe Nadeln; unzersetzt löslich in kochendem Weingeist (KRAUT); —  $2S(C_2H_5)_3J + 3BiJ_3 + 9H_2O$ . Karminrother, mikrokrySTALLINER Niederschlag, unlöslich in kaltem Alkohol. Beständig (KRAUT). —  $S(C_2H_5)_3 \cdot NO_3$ .  $AgNO_3$ . — Das Cyanid  $S(C_2H_5)_3 \cdot CN$  erhält man aus dem Jodid und  $Ag(CN)$ . Es krystallisiert in Nadeln und zerfällt, beim Kochen mit Natron, in  $(C_2H_5)_3S$ ,  $NH_3$  und Propionsäure (GAUHE, *Z.* 1868, 622). —  $(C_2H_5)_3S \cdot CN + Ag(CN)$ . Krystalle. Schmelzp.:  $25$ – $26^\circ$  (PATEIN, *Bl.* 49, 680; [3] 3, 165).

**Aethyldisulfid**  $C_4H_{10}S_2 = (C_2H_5)_2S_2$ . *B.* Durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Kaliumdisulfid und Wasser (ZEISE, *A.* 11, 1; MORIN, *A.* 32, 267; LÖWIG, KOPP, *A.* 35, 345; CAHOURS, *A.* 61, 98). Durch Versetzen einer wässrigen Natriummerecaptidlösung mit etwas weniger als der theoretischen Menge Jod (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 279). Entsteht auch bei der Einwirkung von Schwefel auf Natriummerecaptid (H. BÖTTGER, *A.* 223, 348).  $2C_2H_5 \cdot SNa + S_2 = (C_2H_5 \cdot S)_2 + Na_2S$ . Aus Mercaptan und



konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, 590).  $2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Aus Thialdehyd  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_3$  und  $\text{HJ}$  (Siedep.:  $127^\circ$ ) bei  $160^\circ$  (BÖTTINGER, *B.* 11, 2206).

Knoblauchartig riechendes Oel. Siedep.:  $152,8-153,4^\circ$  (kor.) bei 730 mm; spec. Gew. =  $0,992\ 67$  bei  $20^\circ/4^\circ$ ; Molekularrefraktion: NASINI, *B.* 15, 2882. In Wasser sehr wenig löslich. Gibt mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  Aethanthiosulfonsäureäthylester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$ . Aethyljodid liefert Triäthylsulfinjodid. Liefert, beim Erhitzen mit Schwefel auf 150 bis  $180^\circ$ , höhere Sulfide.

**Dichloräthylsulfid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_2\text{S}_2 = (\text{CH}_2\text{ClCH}_2)_2\text{S}_2$ . *B.* Aus Aethylen und  $\text{SCL}$  bei  $100^\circ$  (GUTHRIE, *A.* 119, 91; 121, 108). — Blassgelbes Oel vom spec. Gew. =  $1,346$  bei  $19^\circ$ , dem durch alkoholisches Kali alles Chlor entzogen wird, indem  $[\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{S}_2$  entsteht, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Chlor geht das Dichloräthylsulfid in Hexachloräthylsulfid  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_6)_3\text{S}$  über. Wird von Salpetersäure zu  $\beta$ -Chloräthansulfonsäure oxydirt.

**Tetrachloräthylsulfid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_4\text{S}_2 = (\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2)_2\text{S}_2$  erhält man beim Durchleiten von Aethylen durch siedenden Chlorschwefel ( $\text{SCL}$ ) (GUTHRIE, *A.* 116, 234). — Blassgelbes Oel, spec. Gew. =  $1,599$  bei  $11^\circ$ ; nicht unzersetzt flüchtig. In Wasser unlöslich. Gibt mit Chlor:  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3)_3\text{S}$ .

**Aethyltetrasulfid**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_4$  bildet sich bei der Einwirkung von  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  auf Mercaptan, beide in  $\text{CS}_2$  gelöst (KLASON, *J. pr.* [2] 15, 214).  $2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH} + \text{S}_2\text{Cl}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_4 + 2\text{HCl}$ . Es ist ein widrig riechendes Oel, das bei der Destillation, im Dampfstrom, in Trisulfid und Schwefel zerfällt. Beim Erhitzen mit Schwefel auf  $150^\circ$  geht es in Aethylpentasulfid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_5\text{S}_5$  über, das eine zähe Masse bildet.

**Methyläthylsulfid**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.:  $65-66^\circ$  (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 206). Siedep.:  $66,9^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,837$  bei  $20^\circ$  (KL., *B.* 20, 3413). Gibt, bei der Oxydation, öliges  $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SO}$ . —  $(\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{HgJ}_2$ . Gelbes Krystallpulver (LINNEMANN, *A.* 120, 64). — Platomethyläthylsulfinchlorid  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{Pt}\cdot\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . Weiche Masse (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 354).

**Methyläthylsulfon**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{SO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Oxydiren von  $\text{CH}_3\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  mit rauchender Salpetersäure oder mit  $\text{KMnO}_4$  (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 455). — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $36^\circ$ . Siedet unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aether, äußerst leicht in  $\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{CHCl}_3$ .

**Dibrommethyläthylsulfon**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{Br}_2\text{SO}_2$ . *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Aethylsulfonessigsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  mit Brom (R. OTTO, W. OTTO, *B.* 21, 993). — Glasglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $54^\circ$ .

**Methyldiäthylsulfinjodid**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SJ} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{SJ}$ . *B.* Bei 2–3 tägigem Stehen aus Aethylsulfid mit Methyljodid oder langsamer aus Methyläthylsulfid und Aethyljodid in trockenem Zustande (KLINGER, MAASSEN, *A.* 243, 193; vgl. KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 207). — Syrup; erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei  $104^\circ$  und zerfällt bei der Destillation in Trinethylsulfinjodid und Triäthylsulfinjodid (KL., M., *A.* 252, 247). Die gleiche Spaltung erfolgt schon bei mehrstündigem Kochen des Jodids mit Wasser oder Alkohol. Aeußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, zerfällt an der Luft. —  $2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SJ} + \text{CdJ}_2$ . Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei  $159-162^\circ$ . —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SJ} + \text{CdJ}_2$ . Lange Nadeln. Schmelzp.:  $74-75^\circ$ . Löslich in  $\text{CdJ}_2$ . Geht beim Umkrystallisiren aus Wasser in das Salz  $2\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SJ}\cdot\text{CdJ}_2$  über. —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SCL} + 2\text{HgCl}_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $98-99^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser. —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SCL} + 6\text{HgCl}_2$ . Kurze Krystalle. Schmelzp.:  $203-204^\circ$ . —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{SCL}\cdot\text{HgJ}_2$  (PATEIN, *Bl.* [3] 2, 164). —  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{SCL}]_2 + \text{PtCl}_4$ . Monokline (LAIRD, *A.* 243, 209) orangerothe Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei  $210^\circ$ . —  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{SCL} + \text{AuCl}_3$ . Lange, gelbe, feine Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. Schmelzp.:  $190-191^\circ$ . —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SJ} + \text{HgCl}_2 + \text{HgJ}_2$ . Schmelzp.:  $55-56^\circ$  (PATEIN). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{S}\cdot\text{CN} + \text{Ag}\cdot(\text{CN})$ . Aeußerst zerfließlich. Schmelzp.:  $45-46^\circ$  (P., *Bl.* [3] 3, 165).

Erhitzt man  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$  mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  auf  $120^\circ$ , so entsteht kein Methyldiäthylsulfinjodid, sondern Trimethyl- und Triäthylsulfinjodid.  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + 3\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J} = (\text{CH}_3)_3\text{SJ} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Aethyljodid wirkt selbst bei  $150^\circ$  auf  $(\text{CH}_3)_3\text{SJ}$  nicht ein, aber Methyljodid und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ}$  setzen sich leicht um:  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ} + 3\text{CH}_3\text{J} = (\text{CH}_3)_3\text{SJ} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (KRÜGER, *J. pr.* [2] 14, 205). NASINI und SCALA (*G.* 18, 67) haben die Angaben von KRÜGER bestätigt: aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  einerseits, sowie aus  $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  andererseits, entstehen zwei isomere Jodide  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}(\text{CH}_3)\text{J}$ . Das Platinsalz  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}\cdot\text{CH}_3\text{Cl}]_2\cdot\text{PtCl}_4$  schmilzt unter Zersetzung bei  $205^\circ$  und krystallisiert monometrisch (LA VALLE, *G.* 18, 68).



Das Salz  $(C_2H_5S.C_2H_5.C_2H_5Cl)_2.PtCl_4$  schmilzt unter Zersetzung bei  $211-212^\circ$  und krystallisiert monoklin (LA VALLE).

**Dimethyläthylsulfidjodid**  $C_4H_{11}SJ = (CH_3)_2(C_2H_5)SJ$ . *B.* Aus Methyläthylsulfid und Methyljodid oder viel langsamer aus Methylsulfid und Äthyljodid (KLINGER, MAASSEN, *A.*, 243, 212). — Schmilzt bei  $108-110^\circ$  unter Zersetzung. Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Alkohol, wird daraus, durch Äther, in Nadeln oder Tafeln gefällt. Zerfällt bei der Destillation in Trimethylsulfidjodid und Triäthylsulfidjodid (KL., *M.*, *A.* 252, 246). Die gleiche Spaltung erfolgt schon bei mehrstündigem Kochen des Jodids mit Wasser oder Alkohol. —  $C_4H_{11}SCl + 2HgCl_2$ . Niederschlag aus feinen Nadelchen bestehend. Schmelzp.:  $118-119^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. —  $C_4H_{11}SCl + 6HgCl_2$ . Schmelzp.:  $199-200^\circ$ . —  $(C_4H_{11}S)_2.PtCl_4$ . Orangerothe, reguläre Krystalle. Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei  $212-215^\circ$  bei raschem Erhitzen bei  $217-218^\circ$  unter Schäumen. Unlöslich in Alkohol und Äther. —  $C_4H_{11}SCl + AuCl_3$ . Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, krystallisiert daraus in feinen, langen, gelben Nadeln. Langsam erhitzt, schmilzt es unter Schäumen bei  $240^\circ$ , rasch erhitzt bei  $243-244^\circ$ . —  $2C_4H_{11}SJ + CdJ_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $179-180^\circ$ . Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem. —  $C_4H_{11}SJ + CdJ_2$ . Schmelzp.:  $98-99^\circ$ . Feine, sehr lange Nadeln (aus konz.  $CdJ_2$ -Lösung. Wird durch Wasser in  $2C_4H_{11}SJ.CdJ_2$  übergeführt. —  $C_4H_{11}SJ + HgJ_2$ . Schmelzp.:  $65-66^\circ$  (PATEIN, *Bl.* [3] 2, 162). —  $C_4H_{11}S.CN + Ag(CN)$ . Sehr zerfließlich. Schmelzp.:  $78-79^\circ$  (P., *Bl.* [3] 3, 165).

**3. Propylsulfide**  $C_6H_{14}S = (C_3H_7)_2S$ . 1. **Normalpropylsulfid**  $(CH_3.CH_2.CH_2)_2S$ . Siedep.:  $141,5-142,5^\circ$  bei 772 mm (WINSSINGER, *Bl.* 48, 109). Spec. Gew. = 0,814 bei  $17^\circ$  (CAHOURES, *J.* 1873, 517). Leitet man Chlor in, mit etwas Jod versetztes, Propylsulfid, so entstehen Chlorschwefel,  $C_2H_5.CCl_3$  und  $C_3H_7.Cl_5$ . —  $S(C_3H_7)_3J$  (CAHOURES, *A. ch.* [5] 10, 47).

**Platopropylsulfinsalze:** RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 497. —  $\alpha$ -Chlorid  $Cl.Pt[S(C_3H_7)_2]Cl$ . *B.* Aus (1 Mol.)  $PtCl_2.2KCl$  und (2 Mol.) Normalpropylsulfid. — Grobse, rothgelbe, triklone Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $46^\circ$ . Löst sich bei  $15^\circ$  in 6,5 Thln. absol. Alkohol. Leicht löslich in Äther, äußerst leicht in  $CHCl_3$ . Die Lösung in wasserhaltigem Alkohol liefert, beim Abdampfen, das  $\gamma$ -Chlorid. —  $\beta$ -Chlorid  $Pt[S(C_3H_7)_2]Cl_2$ . *B.* Aus dem entsprechenden Sulfat und  $KCl$ . — Hellgelbe, monokline Prismen. Schmelzp.:  $86^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol. —  $\gamma$ -Chlorid  $Pt[Cl_2.S(C_3H_7)_2.S(C_3H_7)_2Cl_2]Pt$ . *B.* Durch Abdampfen einer Lösung des  $\beta$ -Chlorides  $Pt[S(C_3H_7)_2]Cl_2$  in verdünntem Alkohol (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 501). — Hellgelbe, dünne, rhombische Blätter. Schmelzp.:  $63^\circ$ . Sehr leicht löslich. —  $Pt[S(C_3H_7)_2]Cl_2.HgCl_2$ . Hellgelbe, rhombische (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 508) Krystalle. Schmelzp.:  $82^\circ$ . —  $Pt[S(C_3H_7)_2]Cl_2.PtCl_2$ . Glänzende, rhombische Tafeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $185^\circ$ . Unlöslich in Alkohol. —  $Cl.Pt[S(C_3H_7)_2].OH$ . *B.* Aus (1 Mol.)  $\alpha$ -Chlorid und (1 Mol.) alkoholischem Kali. — Krystallinisch. —  $Pt[S(C_3H_7)_2].Br_2$ . Lange, braungelbe, rhombische Prismen. Schmelzp.:  $105^\circ$ . Leicht löslich in Äther und  $CHCl_3$ , schwieriger in Alkohol. —  $Pt[S(C_3H_7)_2]J_2$ . Lange, rothe, rhombische Prismen. Schmelzp.:  $133^\circ$ . —  $Pt[S(C_3H_7)_2]J_2.PtJ_2$ . Dunkelrothe Prismen (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $161^\circ$ . —  $ClPt[S(C_3H_7)_2]J$ . *B.* Aus dem  $\alpha$ -Chloride und (1 Mol.)  $KJ$ , in wässriger Lösung. — Lange Prismen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in  $CHCl_3$ . —  $\alpha$ -Nitrit  $NO_2.Pt[S(C_3H_7)_2].NO_2$ . *B.* Aus  $K_2Pt(NO_2)_4$  und  $(C_3H_7)_2S$  (R.). — Sechseckige Prismen. Schmilzt bei  $210^\circ$  unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in  $CHCl_3$ . —  $\beta$ -Nitrit  $Pt[S(C_3H_7)_2].NO_2$ . *B.* Aus dem  $\beta$ -Sulfat und  $KNO_2$  oder mit rauchender Salpetersäure. — Grobse, monokline Tafeln. Schmilzt gegen  $195^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und  $CHCl_3$ , schwer in Äther. —  $\alpha$ -Nitrat  $NO_3.Pt[S(C_3H_7)_2].NO_3$ . Schmilzt gegen  $70^\circ$ . —  $OH.Pt[S(C_3H_7)_2].NO_3$ . *B.* Bei längerem Erwärmen des  $\alpha$ -Nitrats auf  $100^\circ$  (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 505). — Blassgelbe, triklone, Krystalle. Schmelzp.:  $145^\circ$ . —  $\beta$ - $Pt[S(C_3H_7)_2].SO_4$ . Leicht lösliche, hellgelbe Prismen. —  $\beta$ - $Pt[S(C_3H_7)_2].CrO_4$ . Kurze, rothe, Prismen (aus  $CHCl_3$ ). —  $\beta$ -Oxalat  $Pt[S(C_3H_7)_2].C_2O_4$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $\beta$ -Rhodanid  $Pt[S(C_3H_7)_2].CNS$ . Undeutliche Krystalle (aus  $CHCl_3$ ).

**Platinpropylsulfinsalze:** RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 508. —  $Cl_2Pt[S(C_3H_7)_2]Cl_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Platopropylsulfinchlorid und Chlorwasser. — Hochgelbe, monokline Prismen. Schmelzp.:  $139^\circ$ . Löslich in siedendem Alkohol, leichter in  $CHCl_3$ . —  $Br_2Pt[S(C_3H_7)_2]Br_2$ . Lange, dunkelrothe, monokline Prismen. Schmelzp.:  $141^\circ$ . —  $Br_2Pt[S(C_3H_7)_2]Cl_2$  oder  $Cl.Pt[S(C_3H_7)_2].Br_2$ . Rothgelbe, prismatische Krystalle. Schmelzp.:  $129^\circ$ . —  $(OH)_2Pt[S(C_3H_7)_2].NO_3$ . *B.* Entsteht, neben  $OH.Pt[S(C_3H_7)_2].NO_3$ , beim Erwärmen des  $\alpha$ -Nitrats  $NO_3.Pt[S(C_3H_7)_2].NO_3$  auf  $100^\circ$  und findet sich in der Mutterlauge von  $OH.Pt[S(C_3H_7)_2].NO_3$ . — Zähes Öl. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und  $CHCl_3$ .

**Platosäthylpropylsulfinchlorid**  $Cl(C_2H_5)_2S.Pt.S(C_3H_7)_2Cl$ . Syrup (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 354). — **Platosäthylpropylsulfidjodid**  $J(C_2H_5)_2S.Pt.S(C_3H_7)_2J$ . *D.* Man

behandelt das unter Wasser befindliche  $\alpha$ -Chlorid  $\text{Cl.Pt}[\text{S}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2\text{Cl}$  mit (2 Mol.) Aethylsulfid, führt das nach längerem Stehen entstandene Chlorid in das Sulfat über und fällt dieses mit KJ (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 499). — Rothe, rhombische (WEIBULL, *J. pr.* [2] 38, 500) Prismen (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelztp.:  $115^\circ$ .

**Propylsulfoxyd**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{SO} = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}$ . *B.* Aus Propylsulfid und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (WINSSINGER, *Bl.* 48, 110). — Lange Nadeln. Schmelztp.:  $14,5$ – $15^\circ$ . Nicht destillierbar. Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Propylsulfoxyd entstehen: Propansulfonsäure, Chlorpropansulfonsäure, Dipropylsulfon und die Chloride  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$  (SPRING, WINSSINGER, *B.* 16, 329). —  $[\text{2C}_6\text{H}_{14}\text{SO} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2]_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Schmilzt gegen  $80^\circ$  (W.).

**Dipropylsulfon**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{SO}_2 = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung des Oxyds  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}$  (SPRING, WINSSINGER). Aus dem Oxyd  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}$  und  $\text{KMnO}_4$  WINSSINGER, *Bl.* 48, 111). — Schuppen. Schmelztp.:  $29$ – $30^\circ$ .

**Propyldisulfid**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2 = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}_2$ . Siedep.:  $192,5^\circ$  (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940).

**2. Isopropylsulfid**  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{S}$ . Siedep.:  $120,5^\circ$  bei  $763,1$  mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 459). Wird von Salpetersäure zu Isopropansulfonsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure oxydirt (CLAUS, *B.* 8, 533). Mit Chamäleonlösung erhält man **Isopropylsulfon**  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SO}_2$ , das krystallinisch ist, bei  $36^\circ$  schmilzt und sich in Wasser äußerst leicht löst (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 460).

**Platoisopropylsulfinsalze**: RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 510. —  $\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}]_2$ . Zolllange, gelbe, trikline Krystalle. Schmelztp.:  $163^\circ$ . 1 Thl. Salz löst sich in 264 Thln. Alkohol bei  $15^\circ$ . Schwer löslich in Aether, leicht in  $\text{CHCl}_3$ . —  $\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_{14}\text{Br})_2$ . Rothgelbe, monokline Krystalle. Schmelztp.:  $174^\circ$ . —  $\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_{14}\text{J})_2$ . Kurze, rothe Krystalle. Schmelztp.:  $176^\circ$ . —  $\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_{14}\text{NO}_2)_2$ . Kurze, trikline Prismen. Zersetzt sich bei  $210^\circ$ , ohne zu schmelzen. —  $\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_{14}\text{SCN})_2$ . Krystalle. Schmelztp.:  $102^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ .

**Platinisopropylsulfinjodid**  $\text{J}_2\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_3\text{H}_7)_2]_2$ . Violette, im durchfallenden Licht dunkelrothe Krystalle. Schmelztp.:  $139^\circ$  (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 512). Schwer löslich in Alkohol, leicht in  $\text{CHCl}_3$ .

**Aethylderivat**  $\text{J}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S.Pt.S}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{J}$ . Kurze, dicke Krystalle (aus  $\text{CHCl}_3$ ) (RUDELIUS, *J. pr.* [2] 38, 500).

**Platopropylisopropylsulfinjodid**  $\text{J}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S.Pt.S}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{J}$ . Dünne, lange Prismen. Schmelztp.:  $131^\circ$  (RUDELIUS).

**Isopropyldisulfid**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2 = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{S}_2$ . Siedep.:  $174,5^\circ$  (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940).

**Methylisopropylsulfid**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S} = \text{CH}_3.\text{S.C}_3\text{H}_7$ . *B.* Aus Isopropylmerkaptan, gelöst in Aether, mit Natrium und  $\text{CH}_3\text{J}$  (OBERMEYER, *B.* 20, 2923). — Flüssig. Siedep.:  $93$ – $95^\circ$ .

**4. Butylsulfide**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S} = (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ . **1. Normalbutylsulfid**  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_2\text{S}$ . Siedep.:  $182^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8523$  bei  $0^\circ$  (SAYTZEW, *A.* 171, 253). Beim Einleiten von Chlor, in Gegenwart von etwas Jod, entstehen Chlorschwefel,  $\text{C}_4\text{H}_9.\text{CHCl}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{CCl}_2$  und ein Körper  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ . Salpetersäure vom spec. Gew. =  $1,3$  führt es in das **Oxyd**  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}$  über, welches in Nadeln krystallisiert und bei  $32^\circ$  schmilzt. Rauchende Salpetersäure erzeugt das **Sulfon**  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}_2$ . — Krystallplatten; Schmelztp.:  $43,5^\circ$  (GRABOWSKY, *A.* 175, 348).

**Platobutylsulfinsalze**: LÖNDAHL, *J. pr.* [2] 38, 512. — Bei der Einwirkung von (2 Mol.)  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$  auf (1 Mol.)  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ , in Gegenwart von Alkohol, entstehen drei isomere Chloride.  $\alpha$ -Chlorid (Platobutylsemidisulfinchlorid)  $\text{Cl.Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{Cl}$ . Grofse, orangegelbe, trikline Krystalle. Schmelztp.:  $40^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. —  $\beta$ -Chlorid (Platobutylsulfinchlorid)  $\text{Cl}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S.Pt.S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ . Hellgelbe, trikline Tafeln. Schmelztp.:  $77^\circ$ . —  $\gamma$ -Chlorid  $\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2.\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]_2\text{Pt}$ . Schmelztp.:  $17$  bis  $20^\circ$ . Leicht löslich in Wasser u. s. w. — Platinbutylsulfinchlorid  $\text{Cl}_2\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]_2$ . Kleine, gelbe Krystalle (LÖNDAHL, *J. pr.* [2] 38, 515). —  $\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Br}]_2$ . Braungelbe, rhombische Tafeln. Schmelztp.:  $65^\circ$ . —  $\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_{18}\text{J})_2$ . Dunkelrothe, rhombische Tafeln. Schmelztp.:  $67^\circ$ . —  $\text{Pt}(\text{SC}_8\text{H}_{18}\text{NO}_2)_2$ . Dicke, rhombische Krystalle. Schmelztp.:  $193^\circ$ . —  $\text{NO}_3.\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2.\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2.\text{NO}_3$ . Syrup.

**2. Isobutylsulfid**  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2]_2\text{S}$ . Siedep.:  $172$ – $173^\circ$  bei  $747$  mm (GRABOWSKY, SAYTZEW, *A.* 171, 254); Siedep.:  $170,5^\circ$  bei  $752$  mm; spec. Gew. =  $0,8363$  bei  $10^\circ$  (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 445).

**Platoisobutylsulfinsulfat**  $\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2.\text{OH}]_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Platoisobutylsulfinsulfat und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  (LÖNDAHL, *J. pr.* [2] 38, 519). — Klebrige Masse. Reagirt alkalisch. — Platoisobutylsulfinsalze: LÖNDAHL, *J. pr.* [2] 38, 515. Bei der Einwirkung von (2 Mol.) Isobutylsulfid auf (1 Mol.)  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ , in Gegenwart von Alkohol, entstehen zwei



isomere Chloride. —  $\alpha$ -Chlorid (Platoisobutylsemidisulfinchlorid)  $\text{ClPt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$ . Dünne, rhombische Tafeln. Schmelzp.:  $83^\circ$ . —  $\beta$ -Chlorid (Platoisobutylsulfinchlorid)  $\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]_2$ . Grünlichgelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.:  $139^\circ$ . Schwerer löslich in Alkohol und Aether als das  $\alpha$ -Chlorid. Aus der Lösung in Chloroform krystallisiert es mit 1 Mol. und mit 2 Mol.  $\text{CHCl}_3$ , aus  $\text{CS}_2$  mit 1 Mol.  $\text{CS}_2$ . —  $\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Br}]_2$ . Dünne sechseckige Tafeln. Schmelzp.:  $143$ – $144^\circ$ . —  $\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_{13}\text{J})_2$ . Rothe, rhombische Tafeln. Schmelzp.:  $187^\circ$ . —  $\alpha$ -Nitrit  $\text{NO}_2\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2\text{NO}_2$ . Sehr kleine, vierseitige Tafeln. Schmilzt bei  $183^\circ$  unter Zersetzung. —  $\beta$ -Nitrit  $\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NO}_2]_2$ . Rhombische Tafeln. Schmilzt bei  $195^\circ$  unter Zersetzung. —  $\alpha$ -Chloronitrat  $\text{ClPt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NO}_2]_2$ . B. Aus dem  $\alpha$ -Chlorid und alkoholischem  $\text{AgNO}_3$ . — Kleine Tafeln. Leicht löslich in Aether und  $\text{CHCl}_3$ . —  $\beta$ -Nitrat  $\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NO}_3]_2$ . B. Aus dem  $\beta$ -Chlorid und alkoholischem  $\text{AgNO}_3$ . — Rhombische (WEIBULL, *J. pr.* [2] 38, 518) Prismen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ . —  $\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}_4]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  Prismen (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Leicht löslich in Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ . —  $\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CrO}_4]_2$ . Rothe Prismen. Schmelzp.:  $154^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ .

Platinisobutylsulfalsalze: LÖNDAHL, *J. pr.* [2] 38, 519. —  $\text{Cl}_2\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]_2$ . Gelbe, monokline Tafeln. Schmelzp.:  $162^\circ$ . —  $\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_{13}\text{Br})_2$ . Monokline Prismen. Schmelzp.:  $164^\circ$ . —  $\text{Br}_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_{13}\text{Br})_2$ . Rubinrothe, monokline Prismen oder Tafeln. Schmelzp.:  $184^\circ$ . —  $\text{Br}_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_{13}\text{Cl})_2$ . Rothgelbe, monokline Prismen. Schmelzp.:  $170^\circ$ . —  $\text{J}_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_{13}\text{J})_2$ . Große, dunkle Prismen (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Unbeständig. —  $\text{J}_2\text{Pt}(\text{SC}_6\text{H}_{13}\text{Cl})_2$ . Große, dunkle Prismen. Unbeständig. —  $\text{J}_2\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]_2$ . Große, sechseckige Tafeln (aus Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ ). Beständig. Unlöslich in Aether.

**Isobutylsulfoxyd**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO} = (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}$  entsteht durch Oxydation des Isobutylsulfids mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$  (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 446). — Schmelzp.:  $68,5^\circ$ . In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO} \cdot \text{HNO}_3$ . Syrup. — Chamäleonlösung oxydirt das Sulfoxyd zu

**Isobutylsulfon**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2 = (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}_2$ . Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei  $+17^\circ$ . Spec. Gew. = 1,0056 bei  $18^\circ$ . Siedet unzersetzt bei  $265^\circ$ . Sehr beständig (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 448).

**Disulfid**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_2 = (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ . Siedep.:  $220^\circ$  (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940).

3. **Sekundärbutylsulfid**  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ . Siedep.:  $165^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8317 bei  $23^\circ$ . Verbindet sich mit  $\text{CH}_3\text{J}$  zu  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CH}_2\text{SJ}$  (REYMAN, *B.* 7, 1288).

**5. Isoamylsulfid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S} = (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}$ . Siedep.:  $216^\circ$  (BALARD, *A.* 52, 312). Siedep.:  $214,2$ – $215^\circ$  (kor.) bei 754 mm; spec. Gew. = 0,843 14 bei  $20^\circ/4^\circ$ ; Molekularrefraktion; NASINI, *B.* 15, 2883. Beim Einleiten von Chlor, in Gegenwart von etwas Jod, entstehen Isoamylchlorid,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHCl}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CCl}_2$ ,  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_5$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_6$  (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 626). —  $\text{Pt}(\text{SC}_5\text{H}_{11})_2$ . B. Durch Einwirkung von Isoamylmerkaptan auf  $\alpha$ -Platosäthylsulfinchlorid oder auf  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 523). —  $\text{ClPt}[\text{S}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2\text{Cl}$ . B. Bei mehrtägiger Einwirkung von Isoamylsulfid auf  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (BLOMSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 525). — Rothgelbe Krystalle (aus Alkohol). —  $\text{Pt}[\text{S}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2$ . Rothe Krystalle (BL.). Schwer löslich in Alkohol leicht in  $\text{CHCl}_3$ .

**Sulfoxyd**  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{SO} = (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SO}$ . B. Aus Isoamylsulfid und rauchender Salpetersäure (SAYTZEW, *A.* 139, 354). — Nadeln. Schmelzp.:  $37$ – $38^\circ$ ; in  $\text{H}_2\text{O}$  unlöslich. Liefert, beim Behandeln mit Chlor, in Gegenwart von Wasser: Isopentansulfonsäure und deren Chlorid, Chlorisopentansulfonsäure, Isoamylsulfon, Isovaleriansäure, sowie deren Chlorid und Anhydrid, Chlorisovaleriansäure, sowie  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}_3$ ,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Cl}_4$  u. a. (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 539).

**Isoamylsulfon**  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{SO}_2 = (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SO}_2$ . B. Beim Oxydiren des Isoamylsulfoxydes  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SO}$  mit Chamäleonlösung. Rauchende Salpetersäure oxydirt das Sulfoxyd, beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^\circ$ , direkt zu Isopentansulfonsäure, ohne das Sulfon  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SO}_2$  zu bilden (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 441). — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $31^\circ$ . Siedet unzersetzt bei  $295^\circ$ . Wenig löslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht in Alkohol u. s. w. Sehr beständig.  $\text{PCl}_5$ , sowie Reduktionsmittel ( $\text{HJ}$ ,  $\text{Zn}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. s. w.) sind ohne Wirkung. Beim Erhitzen mit Jodtrichlorid auf  $130^\circ$  entstehen Chlorisoamylsulfon  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{SO} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}$  (bei  $330^\circ$  siedende Flüssigkeit), Dichlorisoamylsulfon  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{SO}_2$  (nicht destillierbar), gechlortes Pentan und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 538).

**Isoamyldisulfid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}_2 = (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}_2$ . Siedep.:  $250^\circ$  (SPRING, LEGROS, *B.* 15, 1940). Destilliert nicht unzersetzt bei  $245$ – $248^\circ$  (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3134). Spec. Gew. = 0,918 bei  $19^\circ$  (HENRY, *J.* 1847/48, 699).



$(C_2H_{10}Cl)_2 \cdot S_2$ . Siehe Amylen S. 118.

**Methylisoamylsulfid**  $C_8H_{14}S = CH_3 \cdot SC_5H_{11}$ . B. Aus Isoamylmerkaptan, gelöst in Aether, Na und  $CH_3J$  (OBERMEYER, B. 20, 2925). — Flüssig. Siedep.: 136–138°.

**Aethylisoamylsulfid**  $C_7H_{16}S = C_2H_5 \cdot S \cdot C_5H_{11}$ . Siedep.: 158–159°; spec. Gew. = 0,852 bei 0° (SAYTZEW, A. 139, 361; 144, 145). Giebt mit rauchender  $HNO_3$  das **Sulfoxyd**  $(C_5H_{11}, C_2H_5)SO$ , ein dickes, nicht unzersetztes siedendes Oel; erstarrt im Kältegemisch (BECKMANN, J. pr. [2] 17, 449). — Mit  $CH_3J$  auf 100° erhitzt, liefert das Aethylisoamylsulfid nur Trimethylsulfinjodid.  $(C_2H_5SC_5H_{11}) + 3CH_3J = S(CH_3)_3J + C_2H_5J + C_5H_{11}J$ .

**Aethylisoamylsulfon**  $C_7H_{16}SO_2 = C_5H_{11} \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Sulfoxyd  $(C_5H_{11}, SO)C_2H_5$  und  $KMnO_4$  (BECKMANN, J. pr. [2] 17, 450). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei +13,5°; spec. Gew. = 1,0315 bei 18°. Siedep.: 270°.

**Aethylisoamyldisulfid**  $C_7H_{16}S_2 = C_2H_5S_2 \cdot C_5H_{11}$ . B. Durch Versetzen einer ätherischen Lösung von (1 Mol.) Aethylmerkaptan und (1 Mol.) Isoamylmerkaptan mit Brom (OTTO, RÖSSING, B. 19, 3134). — Zwiebelartig riechendes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in Wasser. Mit Alkohol und Aether mischbar.

**6. Hexylsulfid**  $C_{12}H_{26}S = (C_6H_{13})_2S$ . Aus  $C_6H_{13} \cdot Cl$  (aus Petroleum) und  $K_2S$  (PELOUZE, CAHOURE, A. 124, 291). — Flüssig, Siedep.: 230°.

**7. Normalheptylsulfid**  $C_{14}H_{30}S = (C_7H_{15})_2S$ . Flüssig. Siedep.: 298° (WINSSINGER, J. 1887, 1280).

**Heptylsulfoxyd**  $(C_7H_{15})_2SO$ . Schmelzp.: 70° (WINSSINGER, J. 1887, 1280). Liefert, beim Behandeln mit Chlor in Gegenwart von Wasser, die Säuren  $C_7H_{15} \cdot SO_3H$ ,  $C_7H_{14} \cdot Cl \cdot SO_3H$ ,  $C_7H_{13} \cdot Cl_2 \cdot SO_3H$  und die Verbindungen  $C_7H_{13} \cdot Cl_3$  und  $C_7H_{12} \cdot Cl_4$  (SPRING, WINSSINGER, Bt. 49, 72). Die Verbindungen  $C_7H_{13} \cdot Cl_3$  und  $C_7H_{12} \cdot Cl_4$  liefern, beim Erhitzen mit Wasser und  $Ag_2O$  auf 160°, Oenanthol und Oenanthsäure.

**Diheptylsulfon**  $(C_7H_{15})_2 \cdot SO_2$ . Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 80° (WINSSINGER, J. 1887, 1281). Sehr wenig löslich in Aether, leicht in  $CHCl_3$ .

**8. Oktylsulfid**  $C_{16}H_{34}S = (C_8H_{17})_2S$ . Aus Heracleumalkohol (MÖSLINGER, A. 185, 59). — Siedet nicht unzersetzt über 310°; spec. Gew. = 0,8419 bei 17°.

**9. Cetylsulfid**  $C_{32}H_{66}S = (C_{16}H_{32})_2S$ . Blättchen, Schmelzp.: 57,5° (FRIDAU, A. 83, 16).

## 2. Sulfide $C_nH_{2n}S$ .

**1. Methylensulfid**  $(CH_2 \cdot S)_3$ . Siehe Ameisensäurealdehyd.

**2. Aethylensulfid**  $C_2H_4 \cdot S$ .

Versetzt man Aethylenbromid mit alkoholischem Schwefelkalium, so fällt nach kurzer Zeit ein voluminöser, amorpher, bromhaltiger (?) Niederschlag aus. Derselbe ist in Alkohol, Aether,  $CS_2$  fast unlöslich und geht beim Erhitzen, für sich oder mit  $CS_2$ , auf 160°, auch bei mehrstündigem Kochen mit Phenol, über in Diäthylendisulfid  $(C_2H_4 \cdot S)_2$  (CRAFTS, A. 124, 110; 128, 220). Nach MANSELD (B. 19, 697) ist der aus  $C_2H_4 \cdot Br_2$  und  $K_2S$  zunächst entstehende amorphe Körper  $(C_2H_4 \cdot S)_3$  bromfrei und isomer mit Diäthylendisulfid; Schmelzp.: 145°. Nach MASSON (Soc. 49, 238) entstehen hierbei amorphes Aethylensulfid und Diäthylendisulfid (Schmelzp.: 112°).

Kocht man Aethylenbromid längere Zeit mit einer konc. wässerigen Lösung von  $K_2S$ , so entsteht nicht spaltbares Diäthylendisulfid (V. MEYER, B. 19, 3262). Dieses bildet sich auch beim Kochen von Dichloräthylsulfid  $(CH_2Cl \cdot CH_2)_2S$  mit Schwefelkaliumlösung. Es ist ein amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol u. s. w., das, durch Kochen mit Phenol, nicht in krystallisiertes Diäthylendisulfid übergeht. Wenn man das Natriumsalz des Dithioglykols  $C_2H_4(SH)_2$  mit wenig Alkohol und dann, ohne abzukühlen, mit 1 Mol. Aethylenbromid übergießt, so entsteht amorphes, spaltbares Diäthylendisulfid. Wendet man aber das 50-fache Gewicht Alkohol an und setzt das Aethylenbromid tropfenweise und unter Kühlung hinzu, so resultirt das krystallisierte Diäthylendisulfid (V. MEYER, B. 20, 3263).

**Diäthylendisulfid**  $C_4H_8S_2 = \begin{matrix} CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \end{matrix}$ . B. Siehe oben. Entsteht auch durch Erhitzen von Aethylen-trithiocarbonat  $C_2H_4 \cdot CS_3$  oder von Aethylenquecksilbermercaptid  $C_2H_4 \cdot S_2Hg$

mit Aethylenbromid auf  $150^{\circ}$  (HUSEMANN, A. 126, 208). — *D.* Man kocht das Rohprodukt aus  $C_2H_4Br_2$  und  $Na_2S$  mehrere Stunden lang mit Phenol, entfernt dann das Phenol durch Natrium und fraktioniert den Rückstand (MANSFELD, B. 19, 699).

Krystallisiert aus Weingeist in Nadeln oder Blättchen; aus Aether in dicken, monoklinen Prismen. Schmelzp.:  $111-112^{\circ}$ ; Siedep.:  $199-200^{\circ}$ ; Dampfdichte = 4,28 (ber. = 4,16) (H.). Sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Löslich in Alkohol, Aether und besonders in  $CS_2$ . Verbindet sich direkt mit Brom und einigen Salzen, aber nicht mit  $NH_3$ . Von  $HNO_3$  wird es zu Diäthylendisulfoxid  $C_4H_8S_2O_2$  oxydirt.

*Verbindungen:* HUSEMANN. —  $C_4H_8S_2 \cdot HgCl_2$ . Fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von  $HgCl_2$  und Diäthylendisulfid als krystallinischer Niederschlag aus. In Wasser unlöslich. —  $C_4H_8S_2 \cdot HgJ_2$ . Mikroskopische Tafeln des rhombischen Systems. —  $C_4H_8S_2 \cdot PtCl_4$ . Hellorangefarbenes, amorphes Pulver. —  $C_4H_8S_2 \cdot 2AuCl_3$ . Zinnoberrother, amorpher Niederschlag. —  $3C_4H_8S_2 \cdot 4AgNO_3$ . Kleine, monokline Krystalle.

Bromid  $C_4H_8S_2 \cdot Br_2$ . *D.* Die Lösung des Diäthylendisulfids in  $CS_2$  wird mit trockenem Brom gefällt (HUSEMANN, A. 126, 287). — Citronengelber, amorpher Körper. Sehr unbeständig. Zersetzt sich an feuchter Luft und sogar mit absolutem Alkohol beim Kochen. Schmilzt bei  $96^{\circ}$  unter Zersetzung.

Jodid  $C_4H_8S_2 \cdot J_2$ . Eisenschwarze, monokline Nadeln; Schmelzp.:  $132-133^{\circ}$  (HUSEMANN, A. 126, 289). Unlöslich in  $H_2O$ . Leicht löslich in kochendem Alkohol.

Jodmethylat  $C_6H_{11}S_2J = C_4H_8S_2 \cdot CH_3J$ . Trimetrische (RINNE, B. 19, 701) Krystalle (aus Wasser) (MANSFELD, B. 19, 701). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Sublimiert, ohne zu schmelzen, unter Zersetzung (MASSON, Soc. 49, 238).

Durch Behandeln des Jodmethylats mit  $Ag_2O$  oder Kochen mit Kali erhält man die freie, stark alkalische Base  $C_4H_8S_2 \cdot CH_3(OH)$ , die aber, beim Kochen mit Wasser, ein übelriechendes Oel  $C_5H_{10}S_2$  abgespalten.

Salze: MASSON. —  $C_5H_{11}S_2Cl$ . Wird aus dem Sulfat mit  $BaCl_2$  erhalten. Nadeln (aus heißem Wasser), große durchsichtige Tafeln (aus kaltem Wasser). Schmelzp.:  $225^{\circ}$  (MANSFELD, B. 19, 2658). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. —  $C_5H_{11}S_2Cl \cdot HgCl_2$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $(C_5H_{11}S_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$ . Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und Aether. Löst sich unzersetzt in einer wässrigen Lösung von  $C_5H_{11}S_2Cl$ . Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, nach der Gleichung:  $2(C_5H_{11}S_2Cl)_2 \cdot PtCl_4 = C_{10}H_{21}S_4 \cdot Pt_2Cl_6 + HCl + 2C_5H_{11}S_2Cl$ . Das Salz  $C_{10}H_{21}S_4 \cdot Pt_2Cl_6$  ist ein gelbes, amorphes, unlösliches Pulver. — Eine heiße wässrige Lösung von  $C_5H_{11}S_2Cl$  giebt mit  $PtCl_4$  zunächst einen Niederschlag von  $C_5H_{11}S_2Cl \cdot PtCl_4$  und dann von  $4C_5H_{11}S_2Cl \cdot 3PtCl_4$ . Diese beiden Salze sind amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $C_5H_{11}S_2Cl \cdot AuCl_3$ . Gelber Niederschlag. Amorph (MASSON), krystallinisch (MANSFELD). Schwer löslich in heißem Wasser. — Trijodid  $C_5H_{11}S_2J_3$ . Entsteht aus  $C_5H_{11}S_2J$  und Jod oder auch direkt beim Erhitzen von Diäthylendisulfid mit  $CH_3J$  im Rohr, auf  $100^{\circ}$ . Sehr dünne, granatrothe Tafeln. Monokline Krystalle (RINNE, B. 19, 2660). Schmelzp.:  $92-93^{\circ}$  (MANSFELD). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert Jod beim Erhitzen mit Wasser. —  $C_5H_{11}S_2 \cdot NO_3$ . Dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $172^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in Wasser, viel weniger in Alkohol. —  $C_5H_{11}S_2 \cdot NO_3 + AgNO_3$ . Krystalle. Außerst löslich in Wasser, weniger in Alkohol. —  $(C_5H_{11}S_2)_2SO_4 + 7H_2O$ . Zerfließliche Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei  $127^{\circ}$ . — Pikrat  $C_5H_{11}S_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3O$ . *B.* Aus dem Jodid  $C_5H_{11}S_2J$  und Ammoniumpikrat (MANSFELD). — Feine, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.:  $192-193^{\circ}$ .

Dijodmethylat  $C_6H_8S_2 \cdot 2CH_3J$ . Nadeln (aus Wasser) (MANSFELD). Schmelzp.: 207 bis  $208^{\circ}$  (MANSFELD, B. 19, 2659). —  $C_4H_8S_2 \cdot (CH_3Cl)_2 \cdot PtCl_4$ . — Das Pikrat schmilzt bei  $182-184^{\circ}$ .

Jodäthylat  $C_4H_8S_2 \cdot C_2H_5J$ . *B.* Bei längerem Kochen von Diäthylendisulfid mit überschüssigem  $C_2H_5J$  (MANSFELD, B. 19, 700). — Langsam krystallinisch erstarrender Syrup. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht der Vinyläther  $C_4H_5S \cdot C_2H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$  (S. 353). —  $C_4H_8S_2 \cdot C_2H_5Cl \cdot 2HgCl_2$ . Krystallinisch.

*Verbindung*  $C_5H_{11}S_2$ . *B.* Verflüchtigt sich beim Kochen der Basen  $C_4H_8S_2 \cdot CH_3(OH)$  mit Wasserdämpfen (MANSFELD, B. 19, 2661; vgl. MASSON, Soc. 49, 233). — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.:  $195-196^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,037 bei  $22^{\circ}$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Nimmt direkt Brom auf.

Jodmethylat  $C_5H_{10}S_2 \cdot 2CH_3J$ . *B.* Aus der Verbindung  $C_5H_{10}S_2$  und  $CH_3J$  bei  $100^{\circ}$  (MANSFELD). — Rothbraune Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $155^{\circ}$ , ohne zu schmelzen.



**Oxyd**  $C_4H_8S_2O_2$ . *B.* Bei der Zersetzung des Chlorids  $C_4H_8S_2Cl_4$  oder Bromids mit  $H_2O$ ; aus Diäthylendisulfid und rauchender Salpetersäure (CRAFTS, A. 125, 123; HUSEMANN, A. 126, 290). — Rhomboëder. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Weingeist. Beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung fällt das zweifach gechlorte Oxyd  $C_4H_6Cl_2S_2O_2$  aus. Es ist ein Krystallpulver, das sich beim Erhitzen zersetzt, ohne zu schmelzen. Es löst sich sehr schwer in Weingeist, etwas besser in Wasser.

**Dioxyd (Diäthylendisulfon)**  $C_4H_8S_2O_4 = \begin{matrix} CH_2.SO_2.CH_2 \\ CH_2.SO_2.CH_2 \end{matrix}$ . *B.* Diäthylendisulfid wird  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit rauchender  $HNO_3$  auf  $150^\circ$  erhitzt (CRAFTS, A. 125, 124). Wird leichter dargestellt durch Eintragen einer Lösung von 9 Thln.  $KMnO_4$  in die erwärmte, eissigsäure Lösung von 2,5 Thln. Diäthylendisulfid (OTTO, J. pr. [2] 36, 448). Entsteht auch beim Kochen einer alkoholischen Lösung von äthandisulfonsaurem Natrium mit Aethylenbromid (OTTO). — Krystallisiert aus sehr konzentrierter Salpetersäure in kleinen Krystallen. Unlöslich in Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in gewöhnlicher Salpetersäure. Löslich in Kalilauge.

**Diäthylensulfobromid**  $C_4H_8Br_2S = C_2H_4S.C_2H_4Br_2$ . *B.* Gleiche Moleküle Aethylsulfid und Aethylenbromid werden mit dem halben bis gleichen Volumen Wasser auf  $124-130^\circ$  erhitzt. Es bildet sich Aethylbromid, das man abdestilliert. Wird die rückständige wässrige Flüssigkeit filtriert, so bleibt Diäthylendisulfid  $C_4H_8S_2$  auf dem Filter. Das Filtrat hält Bromide, welche durch  $Ag_2O$  und  $HCl$  in Chloride übergeführt werden. Die heiße Lösung derselben versetzt man mit  $PtCl_4$ ; es fällt zunächst  $(C_2H_4S)(C_2H_4Cl_2)(PtCl_4)$  nieder und hierauf Aethylendiäthylsulfplatinchlorid  $C_2H_4(C_2H_5)_2SCl_2.PtCl_4$ . Diese beiden Salzen werden nur in geringer Menge erhalten. Das Hauptprodukt, Triäthylsulfchlorid, wird durch  $PtCl_4$  erst beim Erkalten ausgeschieden (DEHN, A. Spl. 4, 83). Es finden demnach hauptsächlich folgende Reaktionen statt: I.  $S(C_2H_5)_2 + C_2H_4Br_2 = C_2H_4S + 2C_2H_5Br$  und II.  $S(C_2H_5)_2 + C_2H_5Br = S(C_2H_5)_3Br$ . — Daneben entstehen Additionsprodukte:  $C_2H_4S.C_2H_4Br_2$  und  $C_2H_4S.(C_2H_5Br)_2 = C_2H_4Br_2.(C_2H_5)_2S$  (S. 352). Nach MASSON (Soc. 49, 253) haben letztere Salze die Formeln  $(C_2H_4S)_2.C_2H_5Br$  und  $(C_2H_4S)_4.C_2H_4Br_2$ .

**Diäthylentetrasulfid**  $C_4H_8S_4 = C_2H_4 \begin{matrix} \langle S.S \rangle \\ \langle S.S \rangle \end{matrix} C_2H_4$ . *B.* Beim Versetzen von Dithioglykol  $C_2H_4(SH)_2$  mit einer Lösung von Brom in  $CHCl_3$  (FASBENDER, B. 20, 462). Bei der Einwirkung von Vitriolöl,  $SO_2Cl_2$  und Hydroxylamin auf Dithioglykol (F., B. 21, 1470). Entsteht auch, neben anderen Produkten, beim Behandeln von Benzolthiosulfonsäureäthylester  $(C_6H_5.SO_2S)_2C_2H_4$  mit alkoholischem Kali (OTTO, RÖSSING, B. 20, 2082). Beim Behandeln von Aethylenrhodanid mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (HAGELBERG, B. 23, 1084). — Amorphes Pulver. Sintert bei  $141^\circ$  zusammen und schmilzt bei  $151-152^\circ$ . Unlöslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Ligroin und Benzol. Löslich in Vitriolöl. Liefert ein Bromid  $C_4H_8Br_4S_4$ . Wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Wird von rauch. Salpetersäure zu Aethandisulfonsäure oxydiert.

Bromid  $C_4H_8S_4Br_4$ . Braunrothe, unbeständige Krystalle (FASBENDER, B. 21, 1472).

### 3. Propylensulfide $C_3H_6S$ .

1. **1, 2-Thiopropan**  $(CH_3\overset{\overline{S}}{CH}.CH_2)_3$ . *B.* Aus Propylenbromid und alkoholischem  $Na_2S$  (HUSEMANN, A. 126, 296). — Amorphes Pulver.

2. **Normalpropylensulfid**, **1, 3-Thiopropan**  $(CH_2\overset{\overline{S}}{CH_2}.CH_2)_3$ . *B.* Aus Trimethylenbromid und alkoholischem  $Na_2S$  (MANSFELD, B. 19, 698). — Amorph. Nicht unzersetzt flüchtig. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht zersetzbar.

**Trimethylendisulfid**  $C_3H_6S_2 = CH_2 \begin{matrix} \langle CH_2.S \\ CH_2.S \rangle \end{matrix}$  oder  $(C_3H_6S_2)_2$ . *B.* Bei der Oxydation von Trimethylenmercaptan  $C_3H_6(SH)_2$  (HAGELBERG, B. 23, 1086). Beim Behandeln von Trimethylenrhodanid mit alkoholischem Kali (H.). — Krystallpulver. Schmelzpz.:  $71^\circ$ . Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Benzol.

### 4. Amylensulfid $C_5H_{10}S$ .

*B.* Amylenchlorosulfid  $(C_5H_{10}ClS)_2$  (S. 118) wird mit Alkohol und Zink gekocht (GUTHRIE, A. 121, 115). — Flüssig. Siedep.:  $200^\circ$ ; spec. Gew. = 0,907 bei  $13^\circ$ . —  $(C_5H_{10}S)_2O$ ,  $(C_5H_{10}S.CN)_2$ ,  $(C_5H_{10}S.CNS)_2$  u. s. w. S. 118.

Lässt man 1 Vol. Zinkäthyl und 2 Vol.  $CS_2$  sehr allmählich, erst bei  $0^\circ$ , dann bei  $15-20^\circ$ ,  $50-60^\circ$  und zuletzt bei  $100^\circ$  auf einander einwirken, so entsteht eine feste,



braune Masse  $C_5H_{10}S_2Zn = Zn(C_2H_5)_2 + CS_2$  (GRABOWSKY, A. 138, 165). Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien. Mit Säuren entwickelt sie  $H_2S$  und ein Oel  $C_5H_{10}S$ . Dasselbe entsteht auch bei der trockenen Destillation der Zinkverbindung. Es siedet bei  $130-150^\circ$ . Dampfdichte = 3,2 (ber. = 3,5). Mit einer alkoholischen Sublimatlösung giebt es Blättchen  $C_5H_{10}S.HgCl_2.HgS$ . Alkoholisches Silbernitrat erzeugt mikroskopische Nadeln von  $C_5H_{10}O.Ag_2O.AgNO_3$ .

### 3. Sulfide $C_nH_{2n-2}S$ .

**1. Vinylsulfid**  $C_4H_6S = (CH_2:CH)_2S$ . V. In Allium ursinum L. (SEMMLER, A. 241, 92). — D. Man destillirt die Pflanze mit Wasser und lässt das erhaltene (entwässerte) Oel tagelang mit Kaliumstücken stehen. Dann wird filtrirt, das Filtrat wieder mit Kalium behandelt und das abgegossene Oel schliesslich fraktionnirt. — Aetherisch riechendes Oel. Siedep.:  $101^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9125. Mit Alkohol und Aether mischbar. Wenig löslich in Wasser. Wird von Vitriolöl zerstört. Koncentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein, bis zur Entzündung. Wird von Alkalien und Natrium nicht angegriffen. Nimmt direkt Brom auf. Mit trockenem Silberoxyd entsteht Vinyläther  $(C_2H_5)_2O$ ; feuchtes Silberoxyd erzeugt Aldehyd (und Essigsäure). — Bei der Oxydation durch  $HNO_3$  entstehen  $CO_2$ ,  $H_2PO_4$  und Oxalsäure. —  $C_4H_6Cl_2.HgS = 2C_2H_3Cl + HgCl_2 + HgS + (C_2H_3)_2S$ . D. Man vermischt die alkoholischen Lösungen von Vinylsulfid und  $HgCl_2$  und fällt durch viel Wasser. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung durch Wasser gefällt. — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.:  $91^\circ$ . Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol. Kalilauge scheidet  $H_2O$  ab. —  $4C_2H_3Cl + PtCl_4 + (C_2H_3)_2S + PtS_2$ . Gelber, pulveriger Niederschlag. Schmelzp.:  $93^\circ$ . Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit  $(NH_4)_2S$  den dunkelbraunen Körper  $(C_2H_3)_2S.PtS_2$ . —  $(C_2H_3)_2S + 2AgNO_3$ . Farbloser Niederschlag. Schmelzp.:  $87^\circ$ .

Bromid  $C_4H_6SBr_2 = (C_2H_3Br)_2S.Br_2$ . B. Dickflüssig. Siedet unter Zersetzung bei  $195^\circ$ .

**2. Allylsulfid (Knoblauchöl)**  $C_6H_{10}S = (CH_2:CH.CH_2)_2S$ . V. Im Knoblauch (Allium sativum), in den Blättern von Alliaria officinalis, und mit Senföl gemengt im Kraut und Samen von Thlaspi arvense (WERTHEIM, A. 51, 289; 55, 297). Im Kraut und Samen von Iberis amara, im Samen von Capsella Bursa Pastoris u. a. (PLESS, A. 58, 36). Das Knoblauchöl scheint in den Pflanzen meist infolge eines Gährungsprocesses aus einer complicirteren Substanz zu entstehen, etwa wie das Senföl aus myrsonsäurem Kalium. Die Samen von Thlaspi arvense z. B. sind geruchlos. Erhitzt man sie, vor der Destillation mit Wasser, auf  $100^\circ$ , oder behandelt man sie mit Weingeist, so geht kein Oel über. Verschiedene Cruciferen [Samen von Brassica napus, Cochlearia draba, Lepidiumarten (Kresse), Rettig (Raphanus sativus)] liefern schwefelhaltige Oele (PLESS). Das Oel der Asa foetida verhält sich ganz wie Knoblauchöl. Wird die Quecksilberverbindung desselben mit Rhodankalium destillirt, so geht Senföl über (HLASIWETZ, A. 71, 23). — B. Aus Senföl (Allyl-rhodanid) und  $K_2S$  bei  $100^\circ$  (WERTHEIM, A. 55, 297). Aus Allyljodid und  $K_2S$  (HOFMANN, CAHOURS, A. 102, 291). — Flüssig. Siedep.:  $138,6^\circ$  (i. D.) bei 758,32 mm (von  $0^\circ$ ); spec. Gew. = 0,88765 bei  $26,8^\circ/4^\circ$ ; Molekular-Brechungsvermögen = 61,74 (NASINI, SCALA, G. 17, 76). Riecht stark nach Knoblauch. In Wasser wenig löslich.

Verbindung  $C_2H_2OCl_6S_3.Hg_4 = (C_2H_3)_2S + 2C_2H_5Cl + 2HgCl_2 + 2HgS$ . B. Man versetzt eine alkoholische Lösung von Allylsulfid mit alkoholischer Sublimatlösung und fällt durch überschüssiges Wasser. Man kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und fällt den Auszug durch Wasser (SEMMLER, A. 241, 118; vgl. WERTHEIM). — Amorphes Pulver. Liefert, beim Erhitzen mit Rhodankalium, Senföl, Allylsulfid,  $HgCl_2$ ,  $HgS$  und  $KCl$ . —  $3(C_2H_3)_2S + 2C_2H_5Cl + PtCl_4 + 3PtS_2$  (WERTHEIM; SEMMLER). Gelber, amorpher Niederschlag. Schmelzp.:  $130^\circ$ . —  $2AgNO_3.C_6H_{10}S$ . Fällt beim Mischen von Allylsulfid mit alkoholischem Silbernitrat nieder. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Weingeist, reichlicher in heissem und daraus in Nadeln krystallisirend. Ammoniak scheidet daraus Allylsulfid ab (LUDWIG, A. 139, 121).

Triallylsulfinjodid  $C_6H_{15}SJ = S(C_2H_5)_3J$  (?). B. Aus Allylsulfid und  $CH_3J$  (CAHOURS, Z. 1865, 438).

Diallylhexasulfid  $(C_2H_5S_3)_2$ . B. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Erhitzen von Glycerin mit Schwefel auf  $300^\circ$  (KEUTGEN, B. 23 [2] 201). — Schmelzp.:  $75,5^\circ$ . Wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Liefert mit  $HNO_3$  ein syrupförmiges Oxyd  $(C_2H_5)_2SO$ . —  $C_6H_{10}S_6.2HgCl_2$ . —  $C_6H_{10}S_6.PtCl_4$ .

**Methylallylsulfid**  $C_4H_8S = CH_3 \cdot SC_3H_5$ . *B.* Aus Allylbromid und  $Pb(SCH_3)_2$  (OBERMEYER, *B.* 20, 2925). — Durchdringend riechendes Oel. Siedep.: 91–93°.

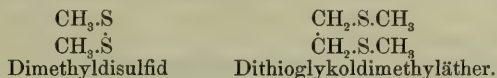
**Methylbromallylsulfid**  $C_4H_7BrS = CH_3 \cdot SC_3H_4Br$ . *B.* Aus Allyltribromid und  $Pb(SCH_3)_2$  (OBERMEYER). — Flüssig. Nicht destillierbar.

**Aethylallylsulfid**  $C_5H_{10}S = C_2H_5 \cdot SC(CH_3) \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Destillation von  $\beta$ -Thioäthylcrotonsäure  $CH_3 \cdot C(S \cdot C_2H_5) : CH \cdot CO_2H$  oder  $\beta$ -Thioäthylisocrotonsäure (AUTENRIETH, *A.* 254, 239). — Widerlich riechendes Oel. Siedep.: 109–116°.

**3. Hexenylsulfid**  $C_{12}H_{22}S = (C_6H_{11})_2S$  siehe S. 253.

## 5. Disulfide $C_nH_{2n+2}S_2$ .

Es gibt zwei Reihen isomerer Disulfide  $C_nH_{2n+2}S_2$ : solche mit einwerthigen und solche mit zweiwerthigen Alkoholradikalen. In den ersteren sind die Schwefelatome unter sich verbunden, in den letzteren nicht.



Disulfide der ersten Reihe  $(C_nH_{2n+1})_2S_2$  entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Kaliumdisulfid. Dieselben werden ebenfalls gebildet: 1. Bei der Einwirkung von Jod auf Natriummerkaptide (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 273).  $2C_2H_5 \cdot SNa + J_2 = 2NaJ + (C_2H_5)_2S_2$ . 2. Beim Destilliren von Merkaptanen mit Vitriolöl (ERLENMEYER, LISENKO, *J.* 1861, 590) oder leichter mit  $SO_2 \cdot Cl_2$  (COURANT, RICHTER, *B.* 18, 3179).  $2C_2H_5 \cdot SH + SO_2 \cdot Cl_2 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2HCl$ . Durch Reduktionsmittel gehen sie in Monosulfide über. Beim Kochen mit alkoholischem Schwefelkalium werden sie in Merkaptan umgewandelt (OTTO, RÖSSING, *B.* 19, 3129).  $(C_2H_5 \cdot S)_2 + 2K_2S = 2C_2H_5 \cdot SK + K_2S_2$ . Kaliumdisulfid wirkt auf Disulfide kaum ein. Salpetersäure erzeugt aus denselben zunächst Ester einer Thiosulfonsäure und dann eine Sulfonsäure:  $(C_2H_5)_2S_2 + O_2 = (C_2H_5)_2 \cdot S_2O_2 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_2H_5$  und  $(C_2H_5)_2S_2 + H_2O + O_5 = 2C_2H_5 \cdot SO_3H$  (LUKASCHEWICZ, *Z.* 1868, 641).

Die hierher gehörigen Verbindungen sind bei den Sulfiden  $C_nH_{2n+2}S$  beschrieben (S. 354).

Disulfide der zweiten Reihe  $C_nH_{2n}(S \cdot C_nH_{2n+1})_2$  sind nichts anderes als die Aether der Dithioglykole  $C_nH_{2n}(SH)_2$ . Man erhält sie durch Behandeln der Natriumsalze der Dithioglykole mit Alkyljodiden. Die betreffenden Verbindungen sind bei den Thio glykolen  $C_nH_{2n+2}S_2$  abgehandelt (S. 351).

## 6. Trisulfide $C_nH_{2n+2}S_3$ .

**1. Sulfide**  $C_3Cl_6S_3$ ,  $C_2Br_6S_3$ . Siehe S. 356.

**2. Orthothioameisensäuretriäthyläther (Trisulfäthylmethan)**  $C_7H_{16}S_3 = CH(SC_2H_5)_3$ . *B.* Beim Kochen einer wässrigen Lösung von Natriummerkaptid mit Chloroform (GABRIEL, *B.* 10, 186; CLAEßON, *J. pr.* [2] 15, 176). — Hellgelbe Flüssigkeit von widerlichem Knoblauchgeruch. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen überdestilliren. Zerfällt mit rauchender Salzsäure in Ameisensäure und Merkaptan. Wird von Salpetersäure zu Aethansulfonsäure oxydirt.

## C. Sulfinsäuren.

### 1. Sulfinsäuren $C_nH_{2n+2}SO_2 = C_nH_{2n+1} \cdot SO \cdot OH$ .

Diese Säuren entstehen bei der Einwirkung von  $SO_2$  (oder von  $SO_3$ ) auf Zinkalkyle (HOBSON, *A.* 102, 72; 106, 287).  $Zn(CH_3)_2 + 2SO_2 = (CH_3 \cdot SO_2)_2Zn$ . Oder:  $2Zn(CH_3)_2 + 2SO_3 = (CH_3 \cdot SO_2)_2Zn + Zn(OCH_3)_2$ . Leichter werden sie erhalten durch Behandeln einer alkoholischen Lösung der Sulfonsäurechloride mit Zinkstaub (SCHILLER, OTTO, *B.* 9, 1584).  $2C_2H_5 \cdot SO_2Cl + 2Zn = (C_2H_5 \cdot SO_2)_2Zn + ZnCl_2$ .

Die freien Säuren sind wenig beständig. Durch Oxydation gehen sie leicht in Sulfonsäuren  $C_nH_{2n+2}SO_3$  über; schon bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf ihre Salze

entstehen Sulfonsäurederivate:  $C_6H_5.SO_3Na + 2Br = C_6H_5.SO_3Br + NaBr$ . Durch Behandeln ihrer Alkalisalze mit Alkyljodiden entstehen Sulfone.  $C_6H_5.SO_3.Na + C_2H_5J = (C_2H_5)_2SO_2 + NaJ$ .

**1. Methansulfinsäure (Methylsulfinsäure)**  $CH_3SO_2 = CH_3.SO_2H$ . *B.* Aus Zinkmethyl und  $SO_2$  (HOBSON, A. 106, 287). — Die freie Säure reagiert stark sauer; ihre wässrige Lösung zersetzt sich sehr leicht unter Abscheidung von Schwefel. —  $Mg(CH_3SO_2)_2 + H_2O$  (bei 100°). —  $Ca.A_2$  (bei 100°). Amorph. —  $Ba.A_2$  (bei 100°). Würfel. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Zn.A_2$ . Amorph; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Trichlormethansulfinsäure**  $CCl_3SO_2H$  entsteht beim Durchleiten von  $H_2S$  durch eine alkoholische Lösung von Trichlormethansulfonsäurechlorid (Löw, Z. 1869, 82 u. 624).  $CCl_3.SO_2Cl + H_2S = CCl_3.SO_2H + HCl + S$ . Entsteht auch bei der Einwirkung von  $NH_3$  oder wenig KCN auf Trichlormethansulfonchlorid (Löw). Bei der Einwirkung von Kaliumsulfid auf jenes Chlorid (RATKE, A. 161, 149).  $CCl_3.SO_2Cl + K_2SO_3 + H_2O = CCl_3.SO_2H + K_2SO_4 + HCl$ . — Die freie Säure krystallisiert in Nadeln. Sie ist wenig beständig, ebenso ihre Salze. Das Kalisalz verwandelt sich, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in dichlormethansulfonsaures Salz:  $CCl_3.SO_2K + H_2O = CHCl_2.SO_2K + HCl$ . Chlor, Brom oder Salpetersäure bilden mit Trichlormethansulfinsäure oder deren Salzen Chlorid, Bromid oder Nitrit der Trichlormethansulfonsäure.  $CCl_3.SO_2H + Cl_2 = CCl_2.SO_2Cl + HCl$ .

**Dichloroxy-methansulfinsäure**  $OH.CCl_2SO_2H$ . Siehe S. 378.

**2. Aethansulfinsäure (Aethylsulfinsäure)**  $C_2H_5SO_2 = C_2H_5.SO_2H$ . *B.* Aus Zinkäthyl und  $SO_2$  (WISCHIN, A. 139, 364; vgl. HOBSON, A. 102, 76). Das Natriumsalz entsteht bei der Oxydation von Natriummerkaptid  $C_2H_5.SNa$  durch trockenen Sauerstoff (CLAESSON, J. pr. [2] 15, 199). — *D.* Man löst Äthansulfonsäurechlorid in (4 Thln.) Alkohol, trägt in die Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen ein und führt das mit wenig Wasser gewaschene Zinksalz, durch Kochen mit Soda, in das Natriumsalz über (AUTENRIETH, A. 259, 363). — Die freie Säure ist syrupartig. Sie liefert, beim Erhitzen mit Salpetersäure,  $H_2SO_4$ , Aethylsulfon und Aethansulfonsäure (CLAESSON, J. pr. [2] 15, 222). Nach ZUCKSCHWERT entstehen hierbei Aethansulfonsäure und die Verbindung  $C_6H_5.NS_2O_7$ . Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Chloressigsäureäthylester erhält man den Aethylsulfonessigester  $C_2H_5.SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ .

$Na.C_2H_5SO_2$ . Krystallisiert aus absolutem Alkohol wasserfrei (C.). —  $Ba(C_2H_5SO_2)_2$  (bei 100°). Krystallrinden. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. —  $Zn.A_2 + H_2O$  Schuppen (aus Alkohol). —  $Pb.A_2$ . *B.* Aus Bleiteträthyl  $Pb(C_2H_5)_4$  und  $SO_2$  (FRANKLAND, LAWRENCE, B. 12, 846). —  $Cu.A_2 + xH_2O$ . Blassgrüne, krystallinische Krusten. Zerfließlich. Verliert im Vakuum, über  $H_2SO_4$ , alles Krystallwasser (WISCHIN). —  $Ag.A_2$ . Blättchen. Ziemlich schwer in Wasser löslich (W.).

Beim Behandeln der Aethansulfinsäure mit  $HNO_3$  (spec. Gew. = 1,4) entsteht, neben Aethansulfonsäure, die Verbindung  $C_6H_5.NS_2O_7 = NO(C_2H_5.SO_2)_3$ . Dieselbe krystallisiert aus Alkohol in Tafeln oder Blättern, schmilzt bei 81,5°, löst sich wenig in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im zugeschmolzenen Rohr, zerfällt sie in  $NH_3$ ,  $H_2SO_4$  und Aethansulfonsäure; beim Erhitzen mit  $PCl_5$ , im Rohr, entsteht  $C_2H_4Cl.SO_2Cl$  (ZUCKSCHWERT, A. 174, 308).

**3. Isobutansulfinsäure (Isobutylsulfinsäure)**  $C_4H_9SO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.SO_2H$ . *B.* Aus Isobutansulfonsäurechlorid und Zinkstaub (PAULY, B. 10, 942). — Die Säure ist flüssig. — Das Zinksalz  $Zn(C_4H_9SO_2)_2$  krystallisiert (aus Alkohol) in wasserfreien Blättchen. Es löst sich wenig in kaltem Wasser oder Weingeist, reichlich in heissem. Durch naszierenden Wasserstoff geht die Säure leicht in Isobutylmerkaptan  $C_4H_9.SH$  über.

**4. Isopentansulfinsäure**  $C_5H_{11}SO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.SO_2H$ . *B.* Aus dem Chlorid der Isopentansulfonsäure mit Zinkstaub (OTTO, J. pr. [2] 36, 436). —  $Ba.A_2 + 4H_2O$ . Blätter. —  $Zn.A_2$ . Kleine Schuppen. Schwer löslich in Wasser.

## 2. Disulfinsäuren $C_nH_{2n+2}S_2O_4 = C_nH_{2n}(SO_2H)_2$ .

**1.  $\alpha\beta$ -Aethandisulfinsäure**  $C_2H_6S_2O_4 = SO_2H.CH_2.CH_2.SO_2H$ . *B.* Das Zinksalz entsteht beim Eintragen von  $\alpha\beta$ -Aethandisulfonsäurechlorid in ein Gemisch aus überschüssigem Zinkstaub und Wasser (OTTO, J. pr. [2] 36, 439). — Die freie Säure ist sehr unbeständig.



—  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohohl. —  $\text{Zn}\cdot\text{Ä}$ . Fettglänzende, kleine Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

## 2. Pentan-3,3-Disulfinsäure $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{H})_2$ .

B. Bei der Einwirkung von (2 Mol.) Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von (1 Mol.) Trichlormethansulfonsäurechlorid (LSE, A. 147, 145).  $2\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl} + 2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{SO}_2)_2\text{Zn} + \text{ZnCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{CCl}_4$ . Der freiwerdende Chlorkohlenstoff zerlegt weitere 2 Mol.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Das Produkt der Einwirkung zersetzt man mit Baryt, fällt den gelösten Baryt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und die Salzsäure durch  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  aus. — Die freie Säure ist ein dicker, nicht flüchtiger Syrup.

$\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. —  $\text{Ba}\cdot\text{Ä} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schuppen; löslich in 6–8 Thln. kaltem und 3–4 Thln. kochendem Wasser. In absolutem Alkohol so gut wie unlöslich. Zersetzt sich im trockenen Zustande bei  $100^\circ$ . —  $\text{Zn}\cdot\text{Ä} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen; leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. —  $\text{Pb}\cdot\text{Ä}$ . Blättchen; schwer löslich in Alkohol.

## D. Sulfonsäuren.

### I. Sulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{SO}_3 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ .

Die Sulfonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$  leiten sich vom sechswerthigen Schwefel ab. Die Ester dieser Säuren entstehen bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbersulfid. Sie sieden erheblich höher als die isomeren Schwefligsäureester. Bei der Einwirkung von Alkalien auf die Sulfonsäureester löst sich nur ein Alkoholrest los, und es werden die Salze der sehr beständigen Sulfonsäuren gebildet.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OK}$ . Letztere erhält man auch beim anhaltenden Kochen von Alkyljodiden mit Alkalisulfiten ( $\text{KSO}_3\text{K} + \text{C}_n\text{H}_5\text{J} = \text{C}_n\text{H}_5\cdot\text{SO}_3\text{K} + \text{KJ}$ ) und bei der Oxydation der Merkaptane  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{SH}$ , Disulfide  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S}_2$  und der Rhodanide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{SCN}$  mit Salpetersäure.  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{SH} + \text{O}_3 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . Diese Säuren werden durch kochende konzentrierte Salpetersäure nicht verändert. Beim Behandeln ihrer Salze mit  $\text{PCl}_5$  resultiren Chloride  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ , die ölig sind, unzersetzt sieden und durch Wasser nur sehr langsam in  $\text{HCl}$  und Sulfonsäuren zerlegt werden. Lebhafter wirken auf die Chloride Alkohole ein, unter Bildung von Sulfonsäureestern. Durch Behandeln mit  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$  werden die Chloride in Merkaptane umgewandelt.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\text{Cl} + 6\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . — Von Zinkstaub (und Alkohol) werden die Chloride in Sulfonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{SO}_3$  (s. S. 367) umgewandelt.

**I. Methansulfonsäure (Methylsulfonsäure)**  $\text{CH}_3\text{SO}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{H}$ . B. Durch Behandeln von Trichlormethansulfonsäure mit Natriumamalgam (KOLBE, A. 54, 174). Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Methylrhodanid (MUSPRATT, A. 65, 261) oder Methyldisulfid (MUSPRATT, J. 1850, 453). Beim Erhitzen von Methyljodid mit Natriumsulfidlösung auf  $120^\circ$  entsteht das Doppelsalz  $4\text{CH}_3\cdot\text{SO}_3\text{Na}\cdot\text{NaJ}$  (COLLMANN, A. 148, 105). — Syrup, zersetzt sich oberhalb  $130^\circ$ . — Das Kalisalz zersetzt sich, beim Erhitzen mit festem Kali, nach der Gleichung:  $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_3\text{K} + 3\text{KOH} = \text{H}_6 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_3$  (BERTHELOT, J. 1869, 336). — Die Salze sind sehr leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol.

$\text{NH}_4\cdot\text{Ä}$ . Dünne, rhombische Blätter (aus absol. Alkohol) (MACGOWAN, J. pr. [2] 30, 281). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. —  $\text{Li}\cdot\text{Ä} + \text{H}_2\text{O}$ . Sehr hygroskopische Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser (NITHACK, A. 218, 284). —  $4\text{CH}_3\cdot\text{SO}_3\text{Na} + \text{NaJ}$  (COLLMANN). —  $\text{K}\cdot\text{Ä}$  (bei  $100^\circ$ ). Seideglänzende Fasern (aus Alkohol von 96%) (KOLBE); —  $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_3\text{K} + \text{CH}_3\cdot\text{SO}_3\text{H}$  (bei  $100^\circ$ ). Große, zerfließliche, vierseitige Prismen (KOLBE). —  $\text{Mg}\cdot\text{Ä}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Fläche, rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $8\text{H}_2\text{O}$  (NITHACK). —  $\text{Ca}\cdot\text{Ä}_2$ . Rhombische Säulen. 1 Thl. Salz löst sich bei  $20^\circ$  in 1,4 Thl. Wasser (NITHACK). —  $\text{Sr}\cdot\text{Ä}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Säulen. 1 Thl. Salz löst sich bei  $22^\circ$  in 1,2 Thl. Wasser (N.). —  $\text{Ba}\cdot\text{Ä}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (MUSPRATT). Hält  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (C.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Pb}\cdot\text{Ä}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Prismen (M.). Blättchen (C.). —  $\text{Cu}\cdot\text{Ä}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Tafeln (M.; C.). —  $\text{Ag}\cdot\text{Ä}$ . Blättchen (K.).

**Chlorid**  $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ . D. Aus Methansulfonsäure und  $\text{PCl}_5$  (CARIUS, A. 114, 142). — Flüssig. Siedep.:  $160^\circ$ . Spec. Gew. = 1,51 (MACGOWAN, J. pr. [2] 30, 281). Wird von

$\text{JCl}_3$  oder  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , selbst bei  $200^\circ$ , nicht angegriffen. Auch  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{KCN}$  wirken auf die alkoholische Lösung des Chlorids nicht ein (MACGOWAN).

**Amid**  $\text{CH}_3\text{NSO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung des Chlorids  $\text{CH}_3\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$  in absolutem Alkohol (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 281). Man zieht das gebildete Amid, aus dem Niederschlag, durch ein Gemisch von Alkohol und Benzol aus. — Lange, gestreifte Prismen (aus alkoholhaltigem Benzol).

**Chlormethansulfonsäure**  $\text{CH}_3\text{ClSO}_3 = \text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{SO}_3\text{H}$  entsteht beim Behandeln von Trichlormethansulfonsäure mit Zink und Schwefelsäure oder mit elektrolytischem Wasserstoff, in saurer Lösung (KOLBE, *A.* 54, 168). — Stark saurer Syrup. Die Salze krystallisieren. Während in saurer Lösung die Reduktion der Trichlormethansulfonsäure bei der Bildung des Monochlorderivates stehen bleibt, erhält man in neutraler oder alkalischer Lösung (beim Behandeln mit Natriumamalgam) Methansulfonsäure. —  $\text{CH}_3\text{ClSO}_3\cdot\text{K}$  (bei  $100^\circ$ ). Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol. —  $\text{Pb}_2\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln.

**Dichlormethansulfonsäure**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{SO}_3 = \text{CHCl}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Das Zinksalz entsteht beim Auflösen von Zink in Trichlormethansulfonsäure (KOLBE, *A.* 54, 164). Das Kaliumsalz bildet sich beim Erhitzen von Chloroform mit einer Lösung von Kaliumsulfat auf  $180^\circ$  (STRECKER, *A.* 148, 92). — Kleine zerfließliche Prismen. —  $\text{CHCl}_2\cdot\text{SO}_3\text{K}$ . Kleine Schuppen, fast unlöslich in kaltem absoluten Alkohol. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Kleine Krystalle.

**Chlorid**  $\text{CHCl}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ . *B.* Beim Behandeln von Trichlormethansulfonchlorid  $\text{CCl}_3\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$  mit  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  (?),  $\text{SnCl}_4$  u. s. w. (KOLBE). Wird leichter rein erhalten durch Behandeln von Dichlormethansulfonsäure mit  $\text{PCl}_5$  (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 399). — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $170\text{--}180^\circ$ ; spec. Gew. = 1,71 (M). Wird von  $\text{JCl}_3$  bei  $130^\circ$  nicht verändert, bei  $230^\circ$  entweicht  $\text{SO}_2$ . Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  (oder  $\text{SO}_2$ ) in eine alkoholische Lösung des Chlorids entsteht Dichlormethansulfonsäure (? (M)).

**Amid**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{NSO}_2 = \text{CHCl}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine Lösung von Dichlormethansulfonchlorid in Benzol und Alkohol (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 301). — Syrup, der bei langem Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in sehr zerfließlichen, dünnen, langen Prismen krystallisiert.

**Trichlormethansulfonsäure**  $\text{CHCl}_3\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3\cdot\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Man erhält das Kaliumsalz durch Digeriren des Chlorides  $\text{CCl}_3\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$  (s. u.) mit Kalilauge (KOLBE, *A.* 54, 157). Um die freie Säure darzustellen, kocht man das Chlorid mit Aetzbaryt und wenig Wasser, fällt den gelösten Baryt durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus, entfernt die überschüssige Schwefelsäure durch  $\text{PbCO}_3$  und das gelöste Blei durch  $\text{H}_2\text{S}$  (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 284). — Außerst zerfließliche, kleine Prismen. Schmilzt bei  $130^\circ$  im Krystallwasser. Nicht unzersetzbar flüchtig. Starke Säure; sehr beständig. Wird durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure, Königswasser oder  $\text{CrO}_3$  nicht verändert. Nur Reduktionsmittel wirken leicht ein und bewirken eine Elimination des Chlors. So löst sich Zink in einer wässrigen Lösung der Säure unter Bildung von Dichlormethansulfonsäuresalz, während mit Eisenfeile nur Trichlormethansulfonsäuresalz entsteht. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Kaliumsulfatlösung auf  $100^\circ$  entsteht dichlormethansulfonsaures Kalium; erhitzt man auf  $120\text{--}130^\circ$ , so wird methandisulfonsaures Salz  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{K})_2$  gebildet (RATHE, *A.* 161, 151).

$\text{CCl}_3\cdot\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ . Dünne Tafeln, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt erst oberhalb  $300^\circ$  glatt:  $\text{CCl}_3\cdot\text{SO}_3\text{K} = \text{KCl} + \text{COCl}_2 + \text{SO}_2$ . —  $\text{Ba}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ). Blättchen oder Tafeln. —  $\text{Pb}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Fe}_2\text{A}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Wird durch Auflösen von Eisenfeile in einer wässrigen Lösung der Säure in langen, hellgrünen, durchsichtigen Prismen erhalten (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 285). Verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 Mol. Wasser. —  $\text{Cu}_2\text{A}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Tafeln. —  $\text{Ag}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen.

**Isoamylester**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{SO}_3 = \text{CCl}_2\text{SO}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}$ . *D.* Aus dem Chlorid und Isoamylalkohol (CARIUS, *A.* 113, 36). — Oel. Zersetzt sich bei  $150^\circ$ .

**Chlorid**  $\text{CCl}_2\text{SO}_2 = \text{CCl}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$ . *B.* Bei der Einwirkung von feuchtem Chlor auf  $\text{CS}_2$  (BERZELIUS, MARCET, *Gilbert's Ann.* 48, 161; KOLBE, *A.* 54, 148).  $\text{CS}_2 + 10\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl} + 4\text{HCl} + \text{SCL}_2$ . Lässt sich nicht darstellen durch Behandeln von Trichlormethansulfonsäure oder deren Kaliumsalz mit  $\text{PCl}_5$  (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 30, 287). — *D.* 300 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  werden mit 500 g  $\text{HCl}$ , 200 g  $\text{HNO}_3$  und 30 g  $\text{CS}_2$  übergossen. Die anfangs gekühlte Mischung bleibt 8 Tage lang stehen, dann giebt man Wasser hinzu und filtriert (LOEW, *Z.* 1869, 82). Man krystallisiert es aus trockenem Benzol um (MACGOWAN).

Campherartige Krystalle. Schmelzp.:  $135^\circ$ ; sublimiert unzersetzt. Siedep.:  $170^\circ$ . Zerfällt, beim Destillieren mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nach der Gleichung:  $\text{CCl}_2\cdot\text{SO}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}\cdot\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$ . Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether und  $\text{CS}_2$ . Wird von Wasser nur langsam zersetzt, rascher durch Alkalien. Beim Kochen mit Wein-



geist zerfällt  $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$  in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{SO}_2$  (CARIUS, A. 111, 105). Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr, auf  $200^\circ$  nach den Gleichungen:  $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl} = \text{CCl}_4 + \text{SO}_2 = \text{COCl}_2 + \text{SOCl}_2$  (NÜLTING, Bl. 37, 393). Liefert, in Alkohol gelöst, beim Behandeln mit  $\text{H}_2\text{S}$  oder mit KCN Trichlormethansulfonsäure und dann Dichloroxymethansulfonsäure  $\text{OH}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{SO}_2\text{H}$  (LOEW, Z. 1869, 82). Auf eine Lösung des Chlorids in Benzol ist aber trockner Schwefelwasserstoff ohne Einwirkung (MACGOWAN). Bei der Einwirkung von Ammoniak entsteht trichlormethansulfonsäures Salz.  $3\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl} + 8\text{NH}_3 = 3\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{NH}_4 + 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$ . Auch bei der Einwirkung von Methylamin wird Stickstoff entwickelt (MACGOWAN). Bei der Einwirkung von Anilin auf das, in Alkohol oder Benzol gelöste, Chlorid wird Trichlormethansulfoanilid  $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  gebildet. Versetzt man aber eine Lösung des Chlorids in absol. Aether mit Anilin, so erhält man salzsaures Anilin und ein Schwefelsäuredoppelsalz von Anilin und Chloranilin (MACGOWAN, J. pr. [2] 30, 291). Bei der Einwirkung von Dimethylanilin entstehen Isotetramethyldiamidobenzophenon  $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  und Tetramethyldiamidodiphenylmethan  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ .

**Bromid**  $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Br}$ . B. Bei der Einwirkung von Brom auf Trichlormethansulfonsäure (LOEW, Z. 1869, 82). — Leichter zersetzbar als das Chlorid. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol auf  $110^\circ$ , in  $\text{SO}_2$  und Bromchloroform (LOEW, Z. 1869, 624).

**Nitrit**  $\text{CCl}_3\text{NSO}_4 = \text{CCl}_3\text{SO}_2(\text{NO}_2)$  entsteht aus Trichlormethansulfonsäure und Salpetersäure (LOEW, Z. 1869, 83).  $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{H} + \text{NO}_3\text{H} = \text{CCl}_3\text{SO}_2(\text{NO}_2) + \text{H}_2\text{O}$ . Es ist fest, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig und von heftigem Geruch. Liefert mit  $\text{Zn} + \text{HCl}$ : Ammoniak und Methylmercaptan.

**Dibrommethansulfonsäure**  $\text{CH}_2\text{Br}_2\text{SO}_3 = \text{CHBr}_2\cdot\text{SO}_2\text{H}$ . B. Beim Erhitzen des Baryumsalzes der Sulfoessigsäure mit Brom und etwas  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $120$ – $130^\circ$  (ANDREASCH, M. 7, 168). — Ba. $\bar{\text{A}}_2$ . Dünne, fettglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Chlorbrommethansulfonsäure**  $\text{CH}_2\text{ClBrSO}_3 = \text{HClBr}\cdot\text{SO}_2\text{H}$ . B. Beim Erhitzen des Baryumsalzes der Sulfochloroessigsäure mit Brom und etwas  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $120^\circ$  (ANDREASCH, M. 7, 170). — Ba. $\bar{\text{A}}_2$ . Glasglänzende, dünne Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

**2. Aethansulfonsäure (Aethylsulfonsäure)**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ . B. Bei der Oxydation von Mercaptan  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  (LÖWIG, WEIDMANN, P. 49, 329; KOPP, A. 35, 346), Aethylrhodanid (MUSPRATT, A. 65, 258), Aethyldisulfid (MUSPRATT, A. 76, 289) mit  $\text{HNO}_3$ . Durch Oxydation von Mercaptan mit (4 Mol.) Chamäleonlösung (AUTENRIETH, A. 259, 363). Aus Aethyljodid und Kaliumsulfid (STRECKER, A. 148, 90; GRÄBE, A. 146, 37). Das Natriumsalz entsteht bei 3–4 stündigem Erhitzen auf  $110$ – $120^\circ$  von (1 Thl.) äthylschwefelsaurem Natrium mit einer Lösung von (2 Thln.) Natriumsulfid in (2 Thln.) Wasser (MAYER, B. 23, 909). — D. Man behandelt Aethyldisulfid mit Salpetersäure (von 50%) erst in der Kälte und dann in der Wärme (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 5, 275).

Die freie Säure bildet eine zerfliessliche, krystallinische Masse, die sehr beständig ist. Wird von freiem Chlor nicht angegriffen. Beim Erhitzen der Säure mit Jodtrichlorid auf  $150^\circ$  entsteht Dichloräthansulfonsäure. Wendet man überschüssiges Jodchlorid an, so erhält man Perchloräthan (SPRING, WINSSINGER, B. 15, 445).  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H} + 4\text{Cl}_3 = \text{C}_2\text{Cl}_6 + \text{ClSO}_3\text{H} + 5\text{HCl} + 4\text{J}$ . Das Kalisalz, mit festem Kali erhitzt, zersetzt sich nach der Gleichung:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + \text{KHO} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (BERTHELOT).

Na. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (MAYER). — Beim Erhitzen von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  mit einer konzentrierten Lösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  auf  $140^\circ$  erhält man das Salz  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na} + \text{NaJ}$  (BENDER, A. 148, 96). Krystallisiert mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in seidenglänzenden Nadelchen (MAYER). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ . Blätter (L., W.; K.). — Ca. $\bar{\text{A}}_2$  (bei  $100^\circ$ ) (K.). — Ba. $\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln oder Prismen (K.; M.). Enthält  $2\text{H}_2\text{O}$  (MAYER). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Zn. $\bar{\text{A}}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (L., W.). — Hg. $\bar{\text{A}}_2 + \text{HgO}$ . Unlöslich (CLAESSON, J. pr. [2] 15, 206). — Pb. $\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (M.). — Cu. $\bar{\text{A}}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (L., W.; M.). — Ag. $\bar{\text{A}}$  (L., W.).

**Methylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{OCH}_3$ . B. Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$  und  $\text{NaO}\cdot\text{CH}_3$  (CARIUS, J. 1870, 728). — Bei  $197,5$ – $200,5^\circ$  siedende Flüssigkeit.

**Aethylester**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Chlorid der Aethansulfonsäure und Natriumalkoholat (CARIUS, J. 1870, 726). Aus Aethyljodid und Silbersulfid (KURBATOW, A. 173, 7). — Flüssig, Siedep.:  $213,4^\circ$  (kor.), spec. Gew. = 1,1712 bei  $0^\circ$ ; = 1,14517 bei  $20^\circ/4^\circ$ ; Molekularrefraktion: NASINI, B. 15, 2884.

**Aethansulfonsäurechlorid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ . B. Durch Zusammenreiben von äthansulfonsaurem Natrium mit  $\text{PCl}_5$  (GERHARDT, CHANCEL, J. 1852, 434). Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Aethylxysulfid (SPRING, WINSSINGER, B. 15, 447).  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO} + \text{Cl}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + 2\text{HCl}$ . — Bei  $177,5^\circ$  (kor.) siedende



Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,357 bei 22,5° (CARIUS, *J.* 1870, 727). Siedep.: 171° (OTTO, *B.* 15, 122).  $\text{PCl}_5$  wirkt nach der Gleichung:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl} + \text{PCl}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$  (CARIUS, *A.* 114, 142).

Amid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NSO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ . *B.* Aus dem Chlorid mit  $\text{NH}_3$  (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 384). — Glänzende, lange Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 58°.

Chloräthansulfonsäuren  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClSO}_3$ . 1. **1-Chloräthan-1-Sulfonsäure**, ( $\alpha$ )-Säure  $\text{CH}_3\text{CHClSO}_3\text{H}$ . Das Natriumsalz dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Chloräthyliden  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  mit Natriumsulfatlösung auf 140°. — Dasselbe bildet in Alkohol lösliche, beständige Blättchen (BUNTE, *A.* 170, 317; KIND, *Z.* 1869, 165; vgl. STÄDEL, *Z.* 1868, 272).

2. **2-Chloräthan-1-Sulfonsäure**, ( $\beta$ )-Säure  $\text{CH}_3\text{ClCH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Siehe das Chlorid dieser Säure (s. unten). Bei der Oxydation von Äthylenchlororhodanid  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{SCN}$  durch rauchende Salpetersäure (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 353). Bei der Oxydation von Dichloräthyldisulfid  $(\text{CH}_2\text{ClCH}_2)_2\text{S}_2$  durch Salpetersäure (SPRING, LECRENIER, *Bl.* 48, 629). Die freie Säure erhält man durch Zerlegen des Baryumsalzes mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 412). — Äußerst zerfließliche Krystalle. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Beim Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, auf 100° entsteht Taurin  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ .

Salze: JAMES, *J. pr.* [2] 26, 382; R. HÜBNER, *A.* 223, 213. —  $\text{NH}_4\text{A}$ . Große monokline Säulen, leicht löslich in Wasser (H.). —  $\text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$ . Feine, atlasglänzende, zerfließliche Täfelchen (H.). —  $\text{MgA}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht in Wasser lösliche Krystallmasse (H.). —  $\text{CaA}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Kleinkrystallinische Masse, leicht löslich in Wasser (H.). —  $\text{SrA}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (J.). —  $\text{BaA}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Nadeln (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 354). Krystallisiert mit  $\text{H}_2\text{O}$  in monoklinen Tafeln, die sich leicht in Wasser lösen (H.). —  $\text{ZnA}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether (J.). Krystallisiert mit  $4\text{H}_2\text{O}$  in großen, zerfließlichen Tafeln (H.). —  $\text{PbA}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Säulen (H.). Krystallisiert auch wasserfrei (JAMES). —  $\text{MnA}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht lösliche Kryställchen (H.). —  $\text{FeA}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blassgrüne, kleine Krystalle (H.). —  $\text{CuA}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blaue, viereckige, trikline Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (J.). Krystallisiert mit  $3\text{H}_2\text{O}$  in blassblauen, monoklinen Tafeln (H.). —  $\text{AgA}$ . Große, rhombische Prismen (KOLBE, *A.* 122, 41).

Chlorid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{SO}_2 = \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus Äthylchlorid und  $\text{SO}_3$ , neben isomeren Verbindungen (PURGOLD, *B.* 6, 502). Bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf isäthion-saure Salze (KOLBE, *A.* 122, 38) oder auf Äthansulfonsäurechlorid (KÖNIGS, *B.* 7, 1163).  $\text{CH}_3(\text{SO}_2\text{Cl})\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{Cl}) + \text{PCl}_5 = \text{CH}_3\text{ClCH}_2\text{SO}_2\text{Cl} + \text{SOCl}_2 + \text{POCl}_3$ . Aus 2-chloräthansulfonsäurem Kalium und  $\text{PCl}_5$  (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 383). — Senfölig riechendes Öl. Siedep.: 200° (KOLBE); 125–127° bei 30 mm (KÖNIGS). Wird von Wasser, in der Kälte, äußerst langsam zersetzt. Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol entsteht kein Chloräthansulfonsäureester.  $\text{PCl}_5$  wirkt bei 200° langsam ein und bildet Äthylenchlorid. Ammoniakgas erzeugt Äthansulfonimid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NSO}_2$  (s. Taurin).

Dichloräthansulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{SO}_3 = \text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Beim Erhitzen von Äthansulfonsäure mit Jodtrichlorid auf 150° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 15, 446). — Liefert, beim Behandeln mit Baryt, das Baryumsalz der Chlorisäthionsäure  $\text{OH.C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SO}_3\text{H}$ . Beim Neutralisieren mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  erhält man ebenfalls Chlorisäthionsäuresalz und daneben äthansulfonsaures Silber. Mit  $\text{NH}_3$  entsteht, bei 100°, Chlortaurin.

### 3. Propansulfonsäuren (Propylsulfonsäuren) $\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3$ .

1. **1-( $\alpha$ )-Propansulfonsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . Freies Chlor wirkt auf Propansulfonsäure nicht ein. Beim Erhitzen von 3. Mol. Propansulfonsäure mit 2 Mol.  $\text{JCl}_3$  auf 150–160° entstehen Chlorpropansulfonsäure,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$  (?) und  $\text{SO}_3\text{HCl}$ . Wendet man auf 1 Mol. Propansulfonsäure 6 Mol.  $\text{JCl}_3$  an, so entsteht bei 150–160° erst Chlorpropansulfonsäure und dann  $\text{CCl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (SPRING, WINSSINGER, *B.* 16, 327).

2. **2-( $\beta$ )-Propansulfonsäure (Isopropylsulfonsäure)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.SO}_3\text{H}$ . *B.* Aus Isopropylmercaptan und Salpetersäure (CLAUS, *B.* 5, 660; 8, 533). — Krystallinisch, schmilzt unter 100°. Die Salze sind äußerst löslich. — K.A. Blättchen (STUFFER, *B.* 23, 3228).

Chlorpropansulfonsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClSO}_3\text{H}$ . Wurde bis jetzt nicht für sich isoliert.

Säure.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClSO}_3\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Bei  $1\frac{1}{2}$  tägigem Erhitzen von 1 Mol. 1-Propansulfonsäure mit 6 Mol.  $\text{JCl}_3$  auf 150–160° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 16, 328). —  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{Ba.C}_3\text{H}_6\text{ClSO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

Säure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClSO}_3\text{H} + 3\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Beim Erhitzen von 3 Mol. 1-Propansulfonsäure mit 2 Mol.  $\text{JCl}_3$  auf 150–160° (SPRING, WINSSINGER). — Krystalle. —  $\text{Ba}_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{ClSO}_3)(\text{C}_3\text{H}_7\text{SO}_3)_3$ .

**4. Butansulfonsäuren (Butylsulfonsäuren)**  $C_4H_{10}SO_3$ . 1. *Butansulfonsäure*  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.SO_3H$ . *B.* Durch Oxydation von normalem Butylmerkaptan mit  $HNO_3$  (GRABOWSKY, *A.* 175, 344). — Dicker Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel schwerer in Aether. —  $Na.C_4H_9SO_3$ . Tafeln. —  $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . —  $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ . Ziemlich große Blättchen (vgl. *A.* 171, 253). —  $Pb.\bar{A}_2$ . Blättchen, schwer löslich in Alkohol; —  $Pb.\bar{A}_2 + 2Pb(OH)_2$ . Undeutlich krystallinisches Pulver, ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $Cu.\bar{A}_2 + 5H_2O$ . —  $Ag.\bar{A}$ . Blättchen.

2. *Methylpropansulfonsäure*  $(CH_3)_2.CH.CH_2.SO_3H$ . *B.* Bei der Oxydation von Isobutylmerkaptan mit Salpetersäure (MYLIUS, *B.* 5, 978). — Die freie Säure ist ein Syrup. Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba.\bar{A}_2$ . Nadeln. —  $Ag.\bar{A}$ . Schuppen.

Chlorid  $C_4H_9SO_2.Cl$ . Flüssig. Siedep.: 189—191° (PAULY, *B.* 10, 942).

**5. 2-Methylbutan-4-Sulfonsäure (Isoamylsulfonsäure)**  $C_5H_{12}SO_3 = C_5H_{11}.SO_3H$ . *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Isoamylmerkaptan (ERDMANN, GERATHEWOHL, *J. pr.* 34, 447) oder auf Isoamylrhodanid (MEDLOCK, *A.* 69, 224). — Die freie Säure ist ein Syrup, der im Vakuum körnig-krystallinisch erstarrt. Beim Einleiten von Chlor in Methylbutansulfonsäure, an der Sonne, entstehen Chlormethylbutansulfonsäure,  $OH.SO_2.Cl$  und Isoamylchlorid. Mit Jodtrichlorid entstehen bei 130°: Chlormethylbutansulfonsäure,  $C_5H_9Cl_3$ ,  $C_5H_8Cl_4$  und  $OH.SO_2.Cl$ . Bei Anwendung von überschüssigem Jodtrichlorid werden Dichlormethylbutansulfonsäure, Chlorkohlenstoffe, gechlortes Pentan und  $OH.SO_2.Cl$  gebildet (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 537). —  $Ba(C_5H_{11}SO_3)_2$  (bei 100°). Blättchen. Löslich in 10 Thln. Wasser von 19° (E., G.). —  $Cu.\bar{A}_2$ . Blättchen (aus absolutem Alkohol) (M.). —  $Ag.\bar{A}$ . Rhombische Tafeln (E., G.).

Chlorid  $C_5H_{11}.SO_2.Cl$ . Destillirt nicht unzersetzt (ENGELHARDT, *J.* 1864, 505).

**Chlormethylbutansulfonsäure (Chlorisoamylsulfonsäure)**  $C_5H_{11}ClSO_3 = C_5H_{10}.Cl.SO_3H$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor, an der Sonne, in Methylbutansulfonsäure oder beim Erhitzen dieser Säure mit ( $\frac{2}{3}$  Mol.) Jodtrichlorid, im Rohr, auf 130° (SPRING, WINSSINGER, *B.* 17, 537). —  $Ba.\bar{A}_2$ . Krystallirt schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Doppelsalze mit methylbutansulfonsaurem Baryum:  $Ba(C_5H_{10}ClSO_3)_2 + Ba(C_5H_{11}SO_3)_2 + 2H_2O$ . —  $Ba(C_5H_{10}ClSO_3)_2 + Ba(C_5H_{11}SO_3)_2 + BaCl_2 + 2H_2O$ .

**6. Hexansulfonsäure (Hexylsulfonsäure)**  $C_6H_{14}SO_3 = C_6H_{13}.SO_3H$ . *B.* Bei der Oxydation von (Petroleum-) Hexylmerkaptan (PELOUZE, CAHOUS, *A.* 127, 192). — Syrup. —  $Ba(C_6H_{13}SO_3)_2$  (bei 100°). Schuppen.

**7. Normalheptansulfonsäure**  $C_7H_{16}SO_3$ . *B.* Das Baryumsalz wird erhalten beim Behandeln von Normalheptylsulfoxyd  $(C_7H_7)_2SO$  mit Chlor, bei Gegenwart von Wasser (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* 49, 72). Zugleich entstehen die Salze der Mono- und Dichlor-substitutionsprodukte, die beim Auskrystallisiren Doppelsalze bilden (s. u.). — Schmilzt etwas über 15° (W., *J.* 1887, 1280). Beim Erhitzen auf 170° entstehen Trichlorheptansulfonsäure, Pentachlorönanthsäure und Hexachloroxyheptylsäure  $C_7H_8Cl_6O_8$ .

**Chlorheptansulfonsäure**  $C_7H_{15}ClSO_3$ . *B.* Aus Heptylsulfoxyd und  $Cl$  (s. o.) (SPRING, WINSSINGER). —  $2Ba(C_7H_{14}ClSO_3)_2 + Ba(C_7H_{15}SO_3)_2$ .

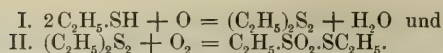
**Dichlorheptansulfonsäure**  $C_7H_{14}Cl_2SO_3 = C_7H_{13}Cl_2.SO_3H$ . *B.* Bei 7—8 stündiger Einwirkung von  $Cl$  auf Normalheptansulfonsäure im Sonnenlicht (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* 49, 70). —  $Ba(C_7H_{13}Cl_2SO_3)_2$ . —  $2Ba(C_7H_{14}ClSO_3)_2 + Ba(C_7H_{13}Cl_2SO_3)_2$ .

**Trichlorheptansulfonsäure**  $C_7H_{13}Cl_3SO_3 = C_7H_{12}Cl_3.SO_3H$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor bis zur Sättigung in Normalheptansulfonsäure oder beim Erhitzen dieser Säure mit  $JCl_3$  auf 170° (SPRING, WINSSINGER, *Bl.* 49, 70). — Zersetzt sich, leicht beim Kochen mit Wasser, in  $H_2SO_4$  und Chloride der Heptans.

## 2. Thiosulfonsäuren $C_nH_{2n+2}S_2O_2 = C_nH_{2n+1}.SO_2.SH$ .

Die Alkalisalze dieser Säuren entstehen durch Eintragen der Sulfonsäurechloride in eine konzentrierte Lösung von Schwefelkalium, wobei zunächst sulfinsaures Salz gebildet wird.  $C_2H_5.SO_2.Cl + K_2S = C_2H_5.SO_2.K + S + KCl = C_2H_5.SO_2.SK + KCl$ . Sie entstehen auch beim Behandeln eines Gemisches von Sulfinsäuresalz und Alkalisulfid mit Jod (OTTO, TRÖGER, *B.* 24, 1144).  $C_2H_5.SO_2.Na + Na_2S + J_2 = C_2H_5.SO_2.SNa + 2NaJ$ . Durch Behandeln mit Alkylbromiden stellt man aus den Alkalisalzen die Ester dar. Diese entstehen auch bei der Oxydation von Merkaptanen oder Alkyldisulfiden mit verdünnter Salpetersäure





Durch Oxydation mit Salpetersäure gehen die Ester in Sulfonsäuren über:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ , — während sie durch Reduktionsmittel (Zink und Schwefelsäure) zu Disulfiden, resp. Merkaptanen reducirt werden. Von Schwefelkalium werden sie leicht verseift, unter Abscheidung von Merkaptanen (OTTO, RÖSSING, B. 19, 3131).  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5 + \text{K}_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{SK}$ .

**1. Methanthiosulfonsäuremethylester**  $(\text{CH}_3\text{SO})_2 = \text{CH}_3\text{SO}_2\text{SCH}_3$ . B. Beim Erwärmen von Methylidisulfid mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), die mit dem vierfachen Vol. Wasser verdünnt ist (LUKASCHEWICZ, Z. 1868, 641). — Oel. Verhält sich ganz wie die analoge Aethylverbindung.

**2. Aethanthiosulfonsäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SH}$ . Das Natronsalz dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Aethylsulfonsäurechlorid auf Schwefelnatrium (SPRING, B. 7, 1162). Es giebt mit  $\text{PCl}_5$  ein Sulfid  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{S}_2$ , resp. dessen Spaltungsprodukte (OTTO, RÖSSING, B. 24, 1156).

**Aethylester**  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO})_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ . B. Beim Erwärmen von Merkaptan mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) (LÖWIG, WEIDMANN, A. 35, 343; KOPP, daselbst) oder von Aethylidisulfid mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  (LUKASCHEWICZ, Z. 1868, 641). Aus dem Kaliumsalz und Aethylbromid (R. OTTO, B. 15, 123). — Höchst unangenehm, zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Destillirt unter starker Zersetzung bei 130–140°, spec. Gew. = 1,24. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin (Trennung von Aethylidisulfid u. s. w.). Beim Behandeln mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) entstehen Aethylidisulfid, äthansulfonsaures und äthansulfinsaures Salz  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{K}$  (PAULY, OTTO, B. 11, 2073). Wird von Zink und verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Aethylidisulfid und dann zu Mercaptan reducirt. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und Zinkstaub, in äthansulfinsaures Zink und Zinkmercaptid (OTTO).  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2\text{SC}_2\text{H}_5 + \text{Zn} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Zn} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Zn}$ .

### 3. Sulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{SO}_3$ .

**1. Allylsulfonsäure, 1-Propylen-3-Sulfonsäure**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3 = \text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{SO}_3\text{OH}$ .

B. Beim Kochen von Allyljodid mit einer concentrirten Lösung von Kaliumsulfit entstehen Doppelsalze von Allylsulfonsäuresalz und KJ (RAD, A. 161, 218).

Dieselbe (?) **Propylensulfonsäure** entsteht aus Allylalkohol und  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_3$  bei 100° (ROSENTHAL, A. 233, 38). —  $\text{Ba.A.}$ . Amorphes Pulver. Unlöslich in Alkohol.

**2. Sulfocetensäure**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3$ . Siehe S. 125.

### 4. Sulfonsäure $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{SO}_3$ .

**1. Allylsulfonsäure**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_3 = \text{C}_3\text{H}_3\text{SO}_3\text{H}$ . Siehe Allylen S. 129.

### 5. Disulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}_2\text{O}_6 = \text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{SO}_3\text{H})_2$ .

Die Disulfonsäuren entstehen: 1. beim Kochen der Bromide  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$  mit Alkalisulfidlösung; 2. bei der Oxydation der Thioglykole oder Alkylenrhodanide  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CNS})_2$  mit Salpetersäure; 3. bei der Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf die Sulfonsäuren der Fettsäuren:  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})\text{CO}_2\text{H} + \text{SO}_3 = \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{CO}_2$  (daher auch bei der Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf Säureamide oder Nitrile). Es sind sehr beständige, zweibasische Säuren.

**1. Methandisulfonsäure (Methylendisulfonsäure, Disulfometholsäure, Methionsäure)**  $\text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_6 = \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf Aether (LIEBIG, A. 13, 35; WETHERILL, A. 66, 122; STRECKER, A. 100, 199) oder auf Diäthylsulfat (R. HÜBNER, A. 223, 208). Bei der Oxydation von  $\text{CH}_3\text{CS}_3$  (HUSEMANN, A. 126, 293). Beim Erhitzen von Sulfoessigsäure, Acetamid oder Acetonitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, A. 100, 133). Aus Essigsäure und  $\text{SO}_3\text{HCl}$ , neben Sulfoessigsäure (BAUMSTARK, A. 140, 82). Beim Erhitzen von Milchsäure mit rauchender Schwefelsäure (STRECKER, A. 118, 290). Aus Chloroform und Kaliumsulfitlösung



bei 180° oder aus  $\text{CHJ}_3$  und  $\text{K}_2\text{SO}_3$  bei 150° (STRECKER, A. 148, 92). Beim Erhitzen von trichlormethansulfonsaurem Kalium mit Kaliumsulfid und etwas Wasser auf 120—130° (RATHKE, A. 161, 152). Entsteht, in kleiner Menge, bei anhaltendem Kochen von Chloräthylenchlorid  $\text{CH}_3\text{Cl} \cdot \text{CHCl}_2$  oder äthantrisulfonsaurem Ammoniak mit überschüssigem Ammoniumsulfid (MONARI, B. 18, 1349).  $(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 = 2\text{CH}_2(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4)_2 + \text{NH}_3$ . — D. Milchsäure oder milchsäures Calcium wird mit rauchender Schwefelsäure bis zur Entwicklung von  $\text{SO}_2$  erhitzt. Man sättigt dann mit  $\text{BaCO}_3$  (STRECKER). — BUCKTON und HOFMANN erhitzen 2 Vol. Acetamid und 3 Vol. rauchender Schwefelsäure bis zum Entweichen von  $\text{SO}_2$ . — Sehr zerfliessliche Krystallnadeln. Sehr beständig; wird von Salpetersäure und Chlor nicht angegriffen.

Salze: BUCKTON, HOFMANN; STRECKER. —  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{CH}_2\text{S}_2\text{O}_6$ . Grofse, rhombische Krystalle; mäßig löslich in kaltem Wasser (B., H.). —  $\text{Na}_2 \cdot \bar{\text{A}} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Rhomboëdrische Krystalle (MONARI). Elektrisches Leitungsvermögen; OSTWALD, Ph. Ch. 1, 107. —  $\text{K}_2 \cdot \bar{\text{A}}$ . Lange Nadeln; löslich in 14 Thln. Wasser von 22° (B., H.). —  $\text{Ba} \cdot \bar{\text{A}} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Perlmutterglänzende, rhombische Tafeln. Zersetzt sich über 140°. —  $\text{Pb} \cdot \bar{\text{A}} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grofse, rhombische Prismen; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Geht, beim Kochen mit  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , in ein krystallisiertes, schwerlösliches basisches Salz über (S.). —  $\text{Cu} \cdot \bar{\text{A}} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Blaue rhombische Säulen (S.). —  $\text{Ag}_2 \cdot \bar{\text{A}}$ . Dünne Blätter; unlöslich in absolutem Alkohol.

**Chlormethandisulfonsäure**  $\text{CH}_3\text{ClS}_2\text{O}_6 = \text{CHCl}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Entsteht, neben Sulfochloroessigsäure, bei der Einwirkung von  $\text{SO}_3\text{HCl}$  auf Chloroessigsäure (ANDREASCH, M. 7, 171). Bindet man die rohe Säure an Baryt, so krystallisiert erst sulfochloroessigsäures Baryum aus, dann chlormethandisulfonsäures Baryum, das man, durch Lösen in kaltem Wasser, vom beigemengten chloroessigsäuren Baryum trennt. — Syrup, der im Vakuum zu sehr zerfliesslichen Nadeln erstarrt. Wird von Natriumamalgam in Methandisulfonsäure umgewandelt. —  $\text{Ba} \cdot \text{CHClS}_2\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Feine, kaffeinartige Nadeln. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{CHClS}_2\text{O}_6$ . Feine, seideglänzende Nadeln.

**Brommethandisulfonsäure**  $\text{CH}_3\text{BrS}_2\text{O}_6 = \text{CHBr}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von  $\text{CBr}(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot \text{CHO}$  (s. Disulfoessigsäure) mit Kaliumcarbonat (RATHKE, A. 161, 161).  $\text{CBr}(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot \text{CHO} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CHBr}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{KCHO}_3 + \text{KHCO}_3$ . Man neutralisiert mit Essigsäure und fällt mit Alkohol. Das Kaliumsalz fällt dann in mikroskopischen, rhombischen Tafeln nieder.

**Nitromethandisulfonsäure**  $\text{CH}_3\text{NS}_2\text{O}_6 = \text{CH}(\text{NO}_2)(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Man erhält das Kaliumsalz beim Digeriren von Chlorpikrin mit konzentrierter Kaliumsulfidlösung (RATHKE, A. 161, 153). —  $\text{CH}(\text{NO}_2)(\text{SO}_3\text{K})_2$ . Mikroskopische Blättchen; in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in heifsem. Verpufft erst bei stärkerem Erhitzen. Giebt mit Bleiessig und Barytwasser, aber nicht mit  $\text{BaCl}_2$ , Niederschläge. Geht, beim Erhitzen mit Kaliumsulfidlösung, auf 180°, völlig in  $\text{CH}(\text{SO}_3\text{K})_3$  über (RATHKE, A. 167, 220).

## 2. Aethandisulfonsäuren $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6$ .

1. (s-)1,2(αβ)-Aethandisulfonsäure (Aethylendisulfonsäure, Disulfoätholsäure)  $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Erhitzen von Propionamid oder -nitril mit rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, A. 100, 148). Bei der Oxydation von Aethylenrhodanid (BUFF, A. 100, 232) oder  $\text{C}_2\text{H}_4\text{CS}_3$  (HUSEMANN, A. 126, 272) oder  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SH})_2$  (J. 1862, 425) mit rauchender Salpetersäure. Beim Kochen von Aethylenbromid mit Kaliumsulfidlösung (BENDER, A. 148, 99). Entsteht in kleiner Menge bei anhaltendem Kochen von  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr}_2$  mit Ammoniumsulfidlösung (MONARI, B. 18, 1350).  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CHBr}_2 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4)_2 + 2\text{NH}_4\text{Br} + \text{HBr} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Sehr zerfliessliche Krystallmasse; in Alkohol leicht löslich. Verliert bei 100° das Krystallwasser. Schmilzt wasserfrei bei 104° (kor.) (MIOLATI, A. 262, 67). — Die neutralen Salze sind meist leicht löslich in Wasser, aber nicht in Alkohol. Es gelingt nur sehr schwer, saure Salze darzustellen. Beim Schmelzen des Natronsalzes mit Aetzkali entstehen Acetylen, Wasserstoff und Sulfite (BERTHELOT, Z. 1869, 682).

Salze: HUSEMANN. —  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6$ . Monokline Prismen. —  $\text{Na}_2 \cdot \bar{\text{A}} + 2\text{H}_2\text{O}$ . (BENDER; GUARESCHI, G. 9, 88; OTTO, J. pr. [2] 36, 438). Triklone Krystalle, die sich nicht sehr leicht in Wasser lösen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 4269 Thln. gewöhnlichen Alkohols bei 21° (G.). —  $\text{KH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ist nur beim Verdunsten in der Kälte zu erhalten. —  $\text{K}_2 \cdot \bar{\text{A}}$ . Vierseitige, monokline Prismen. Löst sich in 2,64 Thln. Wasser von 17° (GUARESCHI). —  $\text{Mg} \cdot \bar{\text{A}} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Prismen. —  $\text{Ca} \cdot \bar{\text{A}}$ . Rhombische Tafelchen. —  $\text{Ba} \cdot \bar{\text{A}}$ . Krystallisiert, aus heifser Lösung, wasserfrei in feinen, monoklinen Prismen. Löst sich in 21,6 Thln. Wasser von 21° und in 35,1 Thln. Wasser von 17° (GUARESCHI). Krystallisiert auch mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in kleinen, orthorhombischen Oktaëdern; schwerer löslich als das wasserfreie Salz. —  $\text{Zn} \cdot \bar{\text{A}} + 6\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Tafelchen. —

Hg. $\bar{A}$  + 6H<sub>2</sub>O. Monokline, dünne Prismen. — Hg. $\bar{A}$  + H<sub>2</sub>O. Krusten. — Pb. $\bar{A}$  + 1½H<sub>2</sub>O. Blättchen. — Cu. $\bar{A}$  + 4H<sub>2</sub>O. Hellblaue, monokline Prismen. — Ag. $\bar{A}$ . Dünne, monokline Täfelchen; sehr löslich in Wasser. — Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + AgHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 12H<sub>2</sub>O. Kugelige Aggregate (HUSEMANN).

**Chlorid** C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>. *B.* Aus dem Kaliumsalz und (2 Mol.) PCl<sub>5</sub> (KÖNIGS, *B.* 7, 1163). — Krystallisiert aus Aether in Nadeln. Schmilzt bei 91° und verkohlt bei 150°. Gegen kaltes Wasser ziemlich beständig. Entwickelt, beim Kochen mit absolutem Alkohol, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl und SO<sub>2</sub>. Giebt, beim Erhitzen mit (1 Mol.) PCl<sub>5</sub> auf 150 bis 160°, β-Chloräthansulfonsäurechlorid CH<sub>2</sub>Cl.CH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>Cl und mit (2 Mol.) PCl<sub>5</sub> bei 200° Äthylenchlorid u. a.

2. **1,1(αα-) Aethandisulfonsäure (Aethylidendisulfonsäure)** CH<sub>3</sub>.CH(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>. *B.* Bei der Oxydation von Trithioaldehyd (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S)<sub>3</sub> (Schmelzp.: 45–46°) oder Thialdin mit Chamäleonlösung (GUARESCHI, *G.* 9, 75; *A.* 222, 302). — *D.* Man behandelt 10 g, in Wasser vertheiltes, Thialdin mit 30–35 g Zinkpermanganat und 300 g Wasser. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit Baryt und entfernt nachher den gelösten Baryt durch CO<sub>2</sub>. Die Lösung des erhaltenen Baryumsalzes wird durch Alkohol gefällt und der Niederschlag, durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol, gereinigt.

Stark saure, ölige Flüssigkeit; sehr löslich in Wasser und Alkohol. Sehr beständig. Wird von KMnO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> oder Chromsäuregemisch nicht oxydirt.

Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O. Kleine, längliche, seidglänzende Tafeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei 24,5° in 6071 Thln. Alkohol (von etwa 90%). — K<sub>2</sub>. $\bar{A}$  + 2H<sub>2</sub>O. *D.* Man vertheilt 10 g Thialdin in Wasser und fügt die Lösung von 45 g KMnO<sub>4</sub> in 1 l Wasser hinzu. Sobald Entfärbung der Lösung eingetreten ist, filtrirt man, concentrirt das Filtrat und fällt es dann mit Alkohol. Der Niederschlag wird durch Lösen in Wasser und Versetzen mit Baryt vom Kaliumsulfat befreit. Den überschüssigen Baryt entfernt man durch CO<sub>2</sub>; die Lösung wird dann concentrirt, durch Essigsäure neutralisirt und mit absolutem Alkohol gefällt. Man reinigt das gefällte Kaliumsalz durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. — Wird aus der wässrigen Lösung, durch absoluten Alkohol, in langen, prismatischen, wasserfreien Nadeln gefällt. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Krystallisiert, bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung, mit 2H<sub>2</sub>O in großen, durchsichtigen Prismen. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 1,56 Thln. Wasser von 17°. — Mg. $\bar{A}$  + 5H<sub>2</sub>O. — Ca. $\bar{A}$ . — Ba. $\bar{A}$  + 3H<sub>2</sub>O. Glänzende Tafeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol. Wird das Salz durch Alkohol ausgefällt, so hält es 3½ H<sub>2</sub>O (G.) oder 4H<sub>2</sub>O (MAUZELIUS). Krystallisiert aus heißen Lösungen mit 1H<sub>2</sub>O (M.). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 8,95 Thln. Wasser von 17° und in 7,65 Thln. Wasser von 22,5°. — Cd. $\bar{A}$  + 2H<sub>2</sub>O. — Cu. $\bar{A}$  + H<sub>2</sub>O. — Ag<sub>2</sub>. $\bar{A}$  + H<sub>2</sub>O. Feine Nadelchen; sehr leicht löslich in Wasser (MAUZELIUS, *B.* 21, 1551). Krystallisiert auch wasserfrei.

**Dimethylester** C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Oel (MAUZELIUS, *Privatmitth.*).

**Diäthylester** C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus dem Silbersalz und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J (MAUZELIUS). — Nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Kochen mit Natriumäthylat und C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J, ein Salz C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.C(CH<sub>3</sub>)(SO<sub>3</sub>.Na)<sub>2</sub>.

### 3. Propandisulfonsäuren (Propylendisulfonsäure, Disulfopropiolsäure) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

1. **1, 2-Propandisulfonsäure** CH<sub>3</sub>.CH(SO<sub>3</sub>H).CH<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H. *B.* Aus Butyramid und rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, HOFMANN, *A.* 100, 153). Aus Buttersäure und SO<sub>2</sub>HCl bei 140° (BAUMSTARK, *A.* 140, 83). Beim Kochen von 1 Thl. Propylenbromid mit 10 Thln. einer gesättigten wässrigen Lösung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (MONARI, *B.* 18, 1344). — Syrup; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Na<sub>2</sub>. $\bar{A}$  + H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Mikroskopische Krystalle (M.). Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei. — Ba.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Mikroskopische Krystalle (B., H.). Schwer löslich in Wasser. Wird bei 200° nicht verändert. — Pb. $\bar{A}$  (BAUMSTARK).

2. **1, 3-Propandisulfonsäure (Trimethylendisulfonsäure)** SO<sub>3</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H. *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Trimethylenbromid mit 8 Thln. einer gesättigten Lösung von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (MONARI, *B.* 18, 1345). — Krystallisiert (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in feinen, langen Nadeln. Zerfiesslich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. — Na<sub>2</sub>. $\bar{A}$  + 4½H<sub>2</sub>O. Lange, prismatische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba. $\bar{A}$  + 2H<sub>2</sub>O. Spitze Prismen (aus Wasser). Verliert über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> alles Krystallwasser. Wird durch Alkohol wasserfrei ausgeschieden.

### 4. Säuren C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. 1. **Methyläthylmethandisulfonsäure, 3-Methylpropan-3, 3-Disulfonsäure** CH<sub>3</sub>.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>. *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behan-



deln von 1, 1-Aethandisulfonsäureester  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit Natriumäthylat und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (MAUZELIUS, *Privatmitth.*). Man verseift den Ester durch konz. Aetzbarytlösung und stellt aus dem Baryumsalze das Kupfersalz dar. — Aeufserst zerfließliche Prismen. —  $\text{Na}_2\text{A} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Sehr schwer löslich in starkem Alkohol. —  $\text{BaA} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  19,8 Thle. des wasserfreien Salzes. —  $\text{CuA} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Große Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Leicht lösliche Nadelchen.

2. **2-Methylpropan-1, 2-Disulfonsäure, Isobutandisulfonsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . B. Aus Isobutylbromid und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (HAGELBERG, B. 23, 1089). — Syrup. —  $\text{BaC}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_6$ . Drusen (aus Alkohol).

## 6. Trisulfonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{S}_3\text{O}_9$ .

1. **Methantrisulfonsäure (Methintrisulfonsäure)**  $\text{CH}_3\text{S}_3\text{O}_9 = \text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$ . B. Beim Erhitzen von methylschwefelsaurem Kalium mit 6 Thln. rauchender Schwefelsäure auf  $100^\circ$  (THEILKUHLE, A. 147, 134). Aus nitromethandisulfonsaurem Kalium (oder Chlorpikrin) und Kaliumsulfitlösung bei  $180^\circ$  (RATKE, A. 167, 219). — Die freie Säure bildet lange Nadeln. Sie löst sich sehr leicht in Wasser und absolutem Alkohol. Starke Säure. —  $\text{K}_3\text{CHS}_3\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine Prismen (R.). —  $\text{Ca}_3(\text{CHS}_3\text{O}_9)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Kurze Prismen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. —  $\text{Ba}_3\text{A} + 9\text{H}_2\text{O}$ . Schwer lösliche Blättchen. Krystallisiert unverändert aus verdünnter Salzsäure. — Aus dem Calciumsalz wird durch Bleizucker ein krystallinisches, schwer lösliches, basisches Bleisalz gefällt.

2. **1,1,2-Aethantrisulfonsäure (Aethenyltrisulfonsäure)**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_3\text{O}_9 = \text{SO}_3\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Entsteht, neben Aethanoldisulfonsäure  $\text{OH}.\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$ , und Methandisulfonsäure  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ , beim Kochen von Chloräthylchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}_2$  mit Ammoniumsulfid (MARONI, B. 18, 1346). Man zerlegt das Produkt mit Baryt und erhält, beim Verdunsten, zunächst Krystalle von  $\text{Ba}.\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_3\text{O}_9)_2\text{Ba}_3$ , die man in Natronsalze umwandelt. Oder man verdampft das Produkt der Einwirkung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  auf  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  und behandelt den Rückstand mit Alkohol. Aus dem Alkohol krystallisiert  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_3\text{O}_9(\text{NH}_4)_3$ . — Erstarrt über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer strahligen Masse, die aus langen und großen, hexagonalen Tafeln besteht und an der Luft zerfließt. Sehr leicht löslich in Alkohol. Verhalten: siehe das Baryumsalz.

$(\text{NH}_4)_3\text{A}$ . Klare, große Prismen (aus Wasser). —  $\text{Na}_3\text{A} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Große, sechsseitige Tafeln. —  $\text{Ba}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_3\text{O}_9)_2 + 5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Oktaeder (aus Wasser); krystallisiert aus Alkohol mit  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in kleinen Nadeln. Zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  unter Bildung von Salzen der Säuren  $\text{OH}.\text{C}_2\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})_2$  und  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ .

3. **1,2,3-Propantrisulfonsäure (Glycerintrisulfonsäure)**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_3\text{O}_9 = \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H}).\text{CH}(\text{SO}_3\text{H}).\text{CH}_2.\text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Kochen von Trichlorhydrin mit Kaliumsulfitlösung (SCHAEFFELN, A. 148, 117). —  $\text{Ba}_3(\text{C}_3\text{H}_8\text{S}_3\text{O}_9)_2$  Krystallpulver. In Wasser sehr schwer löslich.

## 7. Sulfonsäuren der Alkohole.

Die primären Alkohole verbinden sich direkt mit Schwefelsäureanhydrid zu sehr beständigen Sulfonsäuren.  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{OH} + \text{SO}_3 = \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H}).\text{CH}_2.\text{OH}$ . Die Salze dieser Säuren sind ebenfalls sehr beständig und zersetzen sich erst in hoher Temperatur. Dieselben Säuren entstehen bei der Einwirkung von Alkalisulfiten auf die Aether zweiatomiger Alkohole:  $\text{CH}_2 \rangle \text{O} + \text{KHSO}_3 = \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{K}).\text{CH}_2.\text{OH}$ ; —  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{OH} + \text{K}_2\text{SO}_3 = \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{K}).\text{CH}_2.\text{OH} + \text{KCl}$  und durch Oxydation der halbgeschwefelten Glykole:  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2(\text{SH}) + \text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{SO}_3\text{H}$ .

Bei der Addition von  $\text{SO}_3$  an Alkohole, verbindet sich der Schwefel des  $\text{SO}_3$  nicht mit dem Rest  $\text{CH}_2(\text{OH})$ , sondern mit dem, neben diesem Reste befindlichen Kohlenstoffatome.  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{OH} + 2\text{SO}_3 = \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{O}.\text{SO}_2.\text{OH} + \text{SO}_3 = \text{OH}.\text{SO}_2.\text{CH}_2.\text{O}.\text{SO}_2.\text{OH}$ . Durch weiteres Behandeln mit  $\text{SO}_3$  kann man noch ein ferneres Molekül  $\text{SO}_3$  an die Alkoholsulfonsäuren anlagern:  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H}) + \text{SO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ .

In der Methylreihe sind sogar Sulfonsäuren von Mercaptanen bekannt. Dieselben entstehen natürlich nicht bei der Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf Mercaptane (s. d.).

1. **Oxymethansulfonsäure, Methanolsulfonsäure**  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H} = \text{OH}.\text{CH}_2.\text{SO}_3\text{H}$ . B. Aus Holzgeist und rauchender Schwefelsäure (MAX MÜLLER, B. 6, 1031). — Die freie Säure



krystallirt und ist sehr beständig. — Das Kaliumsalz krystallisirt wasserfrei in rhombischen Krystallen.

Eine damit isomere Säure entsteht nach JAZUKOWITZSCH (Z. 1871, 235) beim Erhitzen von trichlormethansulfonsäurem Kali mit Kalilösung auf 120°:  $3\text{CCl}_3\cdot\text{SO}_3\text{K} + 16\text{KHO} = \text{CH}_2\text{SO}_4\text{K}_2 + 9\text{KCl} + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . — Das Kaliumsalz  $\text{CH}_2\text{K}_2\text{SO}_4$  ist in Wasser sehr schwer löslich. Es krystallisirt in Krusten, reagirt neutral und giebt mit  $\text{BaCl}_2$  einen Niederschlag von  $\text{BaSO}_4$ . Die freie Säure existirt nicht, sie zerfällt in  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  . . .

Theoretisch kann es keine mit der Methanolsulfonsäure isomere Säure geben.

Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr heftig auf Holzgeist ein. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine Säure  $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2(\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H})$ , die aber, schon beim Kochen mit Wasser, zerfällt in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und

**Methanoldisulfonsäure**  $\text{CH}_3\text{S}_2\text{O}_7 = \text{OH}\cdot\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ . Die Säure ist zweibasisch und sehr beständig (MÜLLER, B. 6, 1032). —  $\text{CH}_3\text{S}_2\text{O}_7\cdot\text{K}_2$ . Nadeln. — Das Baryumsalz wird aus dem Kalisalz, durch Füllen mit  $\text{BaCl}_2$ , erhalten.

**Methanoltrisulfonsäure**  $\text{CH}_3\text{S}_3\text{O}_{10} = \text{OH}\cdot\text{C}(\text{SO}_3\text{H})_3$ . B. Versetzt man eine Lösung von methylmerkaptantrisulfonsäurem Kali mit Brom, so krystallisirt das Kaliumsalz der Methanoltrisulfonsäure  $\text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + \text{H}_2\text{O}$  in Nadeln aus (ALBRECHT, A. 161, 139).  $\text{C}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + 8\text{Br} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + 8\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . — Die freie Säure ist eine äußerst zerfließliche Krystallmasse. Sie giebt mit  $\text{FeCl}_3$  keine Farbenreaktion. —  $(\text{NH}_4)_3\text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3)_3$ . Dünne Tafeln. — Das Kaliumsalz löst sich bei 21° in 81 Thln. Wasser. Aus seiner heißen Lösung wird durch  $\text{BaCl}_2$  das Baryumsalz  $[\text{C}(\text{OH})(\text{SO}_3)_3]_2\text{Ba}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$  in Blättchen gefällt. —  $2\text{Hg}_2(\text{CHS}_3\text{O}_{10})_2\cdot 3\text{HgO} + 15\text{H}_2\text{O} - 2\text{Pb}_3\text{A}_2 + \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 8\text{H}_2\text{O} - 4\text{K}_3\cdot\text{CHS}_3\text{O}_{10} + \text{Pb}(\text{C}_3\text{S}_{10}\cdot\text{K}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Würfel. —  $\text{Ag}_3\cdot\text{CHS}_3\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln; äußerst leicht löslich in heißem Wasser.

**Methanthioldisulfonsäure, Methylmerkaptandisulfonsäure**  $\text{CH}_3\text{S}_2\text{O}_6 = \text{SH}\cdot\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$  entsteht beim Kochen der freien Methylmerkaptantrisulfonsäure oder ihres Bleisalzes mit Essigsäure (ALBRECHT, A. 161, 134).  $\text{C}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{H})_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{H})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Sie fällt Chlorbaryum und basisch-essigsaures Blei (Unterschied von der Trisulfonsäure). —  $\text{CH}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{K})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallkrusten. —  $[\text{CH}(\text{SO}_3)_2\cdot\text{S}]_2\text{Pb}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Nadeln.

**Methanthioltrisulfonsäure, Methylmerkaptantrisulfonsäure**  $\text{CH}_3\text{S}_3\text{O}_9 = \text{SH}\cdot\text{C}(\text{SO}_3\text{H})_3$ . B. Beim anhaltenden Kochen von  $\text{CS}_2$  mit einer Lösung von Kaliumsulfid:  $\text{CS}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + \text{K}_2\text{S} + \text{KHO}$ . Bei der Einwirkung von  $\text{CSCl}_2$  auf eine Lösung von  $\text{K}_2\text{SO}_3$  (ALBRECHT, A. 161, 146).  $\text{CSCl}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + 2\text{KCl} + \text{KHO}$ . Beim Eintragen von Perchlormethylmerkaptan  $\text{CCl}_3\text{S}$  in eine kalt gehaltene, konzentrierte Lösung von Kaliumsulfid. Beim Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Krystallbreis aus Wasser erhält man große trikline Krystalle des Kaliumsalzes  $\text{C}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (ALBRECHT, A. 161, 129).  $\text{CSCl}_4 + 4\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{SH})(\text{SO}_3\text{K})_3 + 4\text{KCl} + \text{KHSO}_4$ . — Die freie, syropförmige Säure ist leicht zersetzbar; sie giebt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. —  $(\text{NH}_4)_3\cdot\text{CHS}_3\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$ . Dünne Blättchen. — Das Kaliumsalz (s. oben) löst sich bei 12° in 52 Thln. Wasser. Die anderen Salze der Säure sind wenig beständig.

**Dichlormethanolsulfinsäure, Dichloroxymethansulfinsäure**  $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{SO}_3 = \text{OH}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{SO}_2\text{H}$ . Das Kaliumsalz bildet sich bei der Einwirkung von wässriger Cyankaliumlösung auf Trichlormethansulfonsäurechlorid (LOEW, Z. 1868, 518).  $\text{CCl}_3\cdot\text{SO}_2\text{Cl} + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_2(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{K} + \text{CNCl} + \text{HCl}$ . Entsteht auch bei der Einwirkung einer Lösung von KCN in absolutem Alkohol auf  $\text{CCl}_3\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$  (MAGGOWAN, J. pr. [2] 30, 288). — Die freie Säure krystallisirt in zerfließlichen Nadeln. Sehr leicht zersetzbar. Liefert mit  $\text{PCl}_5$  ein flüssiges Chlorid, aus welchem durch Anilin das Anilid  $\text{OH}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  entsteht (M.). —  $\text{CHCl}_2\cdot\text{SO}_3\text{K}$ . Rhombische Tafeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Kochen mit Kalilauge werden  $\text{KCl}$  und  $\text{K}_2\text{SO}_3$  gebildet.

**2. Isäthionsäure, 1-Aethanol-2-Sulfonsäure**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4 = \text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Kochen von Aethionsäure mit Wasser (MAGNUS, A. 32, 251).  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_6\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Bei der Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf absoluten Alkohol, Aether (MAGNUS, A. 6, 163), oder äthylschwefelsauren Baryt (MEVES, A. 143, 196). Beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit Kaliumdisulfidlösung auf 100° (ERLENMEYER, DARMSTÄDTER, Z. 1868, 342).  $(\text{CH}_2)_2\text{O} + \text{HSO}_3\text{K} = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{K}$ . Beim Erhitzen von salzsaurem Glykol mit Kaliumsulfidlösung auf 180° (COLLMAN, A. 148, 107).  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KSO}_3\text{K} = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{K} + \text{KCl}$ . Bei der Oxydation von Thioglykol mit Salpetersäure (CARIUS, A. 124, 260).  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{SH}) + \text{O}_3 = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})$ . Beim Kochen von Aethylenbromid

oder Aethylenchlorobromid mit einer wässerigen Lösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (JAMES, *Soc.* 43, 43).  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na} + \text{NaBr} + \text{HBr}$ . — D. Man leitet bei 0° und unter fortwährendem Drehen 15 Thle.  $\text{SO}_3$  in 13 Thln. absoluten Aether, gießt dann in viel Wasser und wäscht die abgeschiedene Oelschicht des Diäthylsulfats mit Wasser bis zu neutraler Reaktion. Sie wird dann rasch über Vitriolöl im Vakuum getrocknet und hierauf abermals, in gleicher Weise, mit  $\text{SO}_3$  behandelt. Die wässerigen Flüssigkeiten werden anhaltend mit Wasser gekocht, dann mit  $\text{BaCO}_3$  neutralisirt und eingedampft. Erst krystallisirt methionsaures Baryum und dann isäthionsaures Baryum (R. HÜBNER, *A.* 223, 211; vgl. LIEBIG, *A.* 13, 32; STEMPNEWKY, *Z.* 14, 96). — Man mengt trockenes äthylschwefelsaures Baryum mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäureanhydrid, verjagt den Ueberschuss des Anhydrids durch Erwärmen im Wasserbade und kocht die Masse einige Stunden mit Wasser. Die freie Schwefelsäure wird durch  $\text{BaCO}_3$  entfernt, die Lösung mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  genau ausgefällt und eingedampft. Alkohol zieht nun reines isäthionsaures Kalium aus (MEVES). — Man sättigt  $\text{SO}_3\text{HCl}$  mit Aethylen und zerlegt das gebildete Aethionsäurechlorid durch Kochen mit Wasser (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 254).

Die Isäthionsäure bildet einen stark sauren Syrup, der beim Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer strahlhkrystallinischen Masse erstarrt. Wird von  $\text{CrO}_3$  zu Sulfoessigsäure oxydirt. Isäthionsäure zeichnet sich von der isomeren Aethylschwefelsäure durch grobe Beständigkeit aus. Ihre Salze können ohne Zersetzung mit Wasser gekocht werden. Bei 200° verlieren sie Wasser und gehen in diisäthionsaure Salze über. Bei 250° liefert das Baryumsalz außerdem sulfoessigsaures Baryum (CARL, *B.* 14, 65).

Salze: REGNAULT, *A.* 25, 33. — Das Ammoniaksalz schmilzt bei 130° und geht bei 230–240° in diisäthionsaures Ammoniak über; daneben entsteht ein Salz  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_7 \cdot \text{NH}_4$  (CARL, *B.* 12, 1604). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{K}$ . Rhombische Säulen oder Blättchen, die zwischen 300–350° schmelzen. Gibt, mit Kali geschmolzen, Acetylen, neben Wasserstoff und Kaliumsulfat (BERTHELOT, *Z.* 1869, 682). —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\text{Ba}$ . Rhombische Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1880, 771). Blättchen, in Wasser leicht löslich; löslich in 16,4 Thln. Alkohol (von 60%) bei 14° (CARL). Schmelzp.: 320°. —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Oktaeder. —  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4$ . Stark perlmutterglänzende Nadeln. Sehr hygroskopisch.

Verbindungen von Isäthionsäuresalzen mit Schwefelsäureestern (ENGELCKE, *A.* 218, 270). — Verbindungen mit Dimethylsulfat  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ . D. Man reibt 100 g Natriumisäthionat mit 67 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammen und versetzt das homogene Gemisch mit überschüssigem, absolutem Holzgeist. Nach mehrtägigem Stehen wird vom Glaubersalz abfiltrirt und das Filtrat verdunstet. Den Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser, neutralisirt mit Soda und fällt die Lösung mit absolutem Alkohol. Das alkoholische Filtrat dieses Niederschlages destillirt man ab, trocknet den Rückstand bei 80° und krystallirt ihn endlich aus siedendem, absolutem Alkohol um. — Seideglänzende, monokline Tafeln. Zerfließt an feuchter Luft. Das trockne Salz zersetzt sich nicht bei 80°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Holzgeist, Isäthionsäure und Natriumsulfat. Wird durch Vitriolöl und Zusatz von Holzgeist nicht zerlegt. Fällt man eine wässerige Lösung des Salzes durch  $2\text{HF} \cdot \text{SiF}_4$  und neutralisirt die saure Flüssigkeit durch Aetzbaryt, so resultirt ein Salz  $2\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2 + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ .

Verbindungen mit Diäthylsulfat.  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ . D. Wie die homologe Verbindung mit Methylsulfat (E.). — Krystalle. Das trockne Salz zersetzt sich bei 65°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, analog der Methylverbindung. Zerfließt an feuchter Luft. Das entsprechende, sehr unbeständige Baryumsalz liefert, beim Umkrystallisiren aus Wasser, das Salz  $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3)_2\text{Ba} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  in seideglänzenden Krystallen.

Aethylester  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_4 = \text{OH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . D. Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (STEMPNEWKY). — Syrup. Unlöslich in Aether, löslich in Alkohol.

Isäthionsäurechlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Cl} = \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ . B. Entsteht, wahrscheinlich neben isomeren Körpern, bei der Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf Aethylchlorid oder von  $\text{SO}_3\text{HCl}$  auf Aethylen (PURGOLD, *B.* 6, 504). — Von überschüssigem Schwefelsäureanhydrid oder  $\text{SO}_3\text{HCl}$  wird es in Aethionsäurechlorid  $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$  übergeführt (CLAESSON, *J. pr.* [2] 19, 253). — Einwirkung von  $\text{SO}_3\text{HCl}$  auf Aethylen: BAUMSTARK, *Z.* 1867, 566.

Beim Behandeln von isäthionsaurem Kali mit  $\text{PCl}_5$  entsteht das Chlorid der  $\beta$ -Chloräthansulfonsäure  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$  (S. 372). Lässt man auf dieses Chlorid Natriumalkoholat einwirken, so resultirt das Natronsalz der Isäthionäthyläthersäure  $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{Na}$ .

Isäthionäthyläthersäure (Aethoxyläthansulfonsäure)  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Natriumsalz entsteht aus 2-Chloräthansulfonchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$  und überschüssigem Natriumalkoholat (BUCHANAN, *Z.* 1867, 700; R. HÜBNER, *A.* 223, 218). Man zerlegt das erhaltene Natronsalz mit Alkohol und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , kocht die Lösung der



freien Säure mit Wasser und neutralisirt dann mit  $\text{BaCO}_3$ . — Dicker Syrup. Krystallisirt bei längerem Stehen. Spec. Gew. = 1,359 bei  $21^\circ$ . — Verbindung mit Aethylschwefelsäure s. unten. —  $\text{Na.A} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Kleine Säulen. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in wasserfreien Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser lösen, und von denen 1 Thl. sich bei  $15^\circ$  in 37 Thln. absolutem Alkohol löst. —  $\text{Ba.A}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Außerordentlich löslich in Wasser. —  $\text{Zn.A}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Cu.A}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Blassgrünblaue Blättchen.

**Aethylester**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_4\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus 2-Chloräthansulfonchlorid und 2 Mol. alkoholfreiem Natriumalkoholat (R. HÜBNER, A. 223, 220). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,168 bei  $15^\circ$ . Nicht destillirbar.

**Verbindung mit Aethylschwefelsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_8 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_5\text{SO}(\text{OH})\text{SO}(\text{OH}).\text{OC}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Uebergießen des Natriumsalzes der Isäthionäthyläthersäure (5,6 g) mit (7,0 g)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und absolutem Alkohol (R. HÜBNER, A. 223, 224). Man verdunstet die filtrirte Lösung, löst den Rückstand in Wasser und neutralisirt mit  $\text{PbCO}_3$ . — Die freie Säure kann in verdünnter, wässriger Lösung kurze Zeit, ohne sich zu zersetzen, gekocht werden, zerfällt aber bei längerem Kochen in Isäthionäthyläthersäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Alkohol. Die Salze sind in Wasser äußerst löslich. Im trockenen Zustande zersetzen sie sich oberhalb  $90^\circ$ ; ihre wässrige Lösung kann aber unzersetzt im Wasserbade verdampft werden. —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_8$ . —  $\text{Na}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). —  $\text{Ba.A} + \text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). —  $\text{Zn.A} + 5\text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). —  $\text{Pb.A}$ . Feine, kurze Nadeln. —  $\text{Cu.A} + 4\text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Blassblaue Schuppen.

**Chlorisäthionsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClSO}_4 = \text{OH.C}_6\text{H}_5\text{Cl.SO}_3\text{H}$ . *B.* Beim Behandeln von Dichloräthansulfonsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{SO}_3\text{H}$  mit Baryt (SPRING, WINSSINGER, B. 15, 446). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ClSO}_4)_2$ . Dünne, rhombische Tafeln. —  $\text{Ag.A}$ .

**Diisäthionsäure**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_7 = \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H})_2$ . *B.* Das Ammoniaksalz entsteht beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf  $230\text{--}240^\circ$ . Es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol (von 93%) gereinigt (CARL, B. 12, 1604; vgl. SEYBERTH, A. 7, 391). Das Baryumsalz bildet sich beim Erhitzen von isäthionsaurem Baryum auf  $190$  bis  $210^\circ$  (CARL, B. 14, 65). —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_7$ . Blättchen. Schmelzp.:  $196\text{--}198^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba.C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. 1 Thl. löst sich in 979,4 Thln. Alkohol ( $60\%$ ) bei  $40^\circ$ .

**Säure**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_7 = \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}(\text{O.C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H})$  (?). *B.* Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht, in kleiner Menge, beim Erhitzen von isäthionsaurem Ammoniak auf  $230\text{--}240^\circ$  und bleibt in der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher das diisäthionsaure Ammoniak auskrystallisirt ist (CARL, B. 12, 1606). — Das Ammoniaksalz  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_7$  reagirt sauer und ist äußerst hygroskopisch.

**Säuren**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_7$ . 1. **Aethanol-1,2-Disulfonsäure (Oxyäthandisulfonsäure)**  $\text{OH.CH}(\text{SO}_3\text{H}).\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Isäthionsaures Kali wird mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure auf  $100^\circ$  erwärmt (MEVES, A. 143, 196). — Die freie Säure ist dickflüssig und beständig. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_7\text{.K}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (ENGELHARDT, LATSCINOW, Z. 1868, 271). In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Unlöslich in Alkohol; schwärzt sich erst über  $300^\circ$ . —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_7\text{.Ba}$  (bei  $100^\circ$ ). In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Dieselbe (?) **Oxyäthandisulfonsäure** entsteht, in kleiner Menge, neben anderen Säuren, bei anhaltendem Kochen von Bromäthylbromid mit Ammoniumsulfatlösung (MONARI, B. 18, 1347). Zur Abscheidung der Säure benutzt man den Umstand, dass das Baryumsalz in Wasser sehr leicht löslich und in Alkohol unlöslich ist. —  $(\text{NH}_4)_2\text{A} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Grofse, helle, prismatische Tafeln (aus Wasser). Krystallisirt aus Alkohol wasserfrei. —  $\text{Na}_2\text{A} + 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Grofse, lange Prismen. —  $\text{Ba.A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht löslich in Wasser; wird daraus, durch Alkohol, als Krystallpulver gefällt.

2. **Aethionsäure**  $\text{OH.SO}_2\text{O.C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $\text{SO}_3$  auf Aether oder absoluten Alkohol, neben Isäthionsäure; aus Carbysulfat und Wasser (MAGNUS, P. 27, 378; 47, 514). Aus Diäthylsulfat  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$  und  $\text{SO}_3$  (R. HÜBNER, A. 223, 208). — *D.* Aus dem Chlorid (durch Sättigen von  $\text{SO}_3\text{HCl}$  mit  $\text{C}_6\text{H}_5$  bereitet) und Wasser. — Die freie Säure ist nicht bekannt, da sie rasch in Schwefelsäure und Isäthionsäure zerfällt. Die Salze sind beständiger als die Säure; sie krystallisiren schwer und zersetzen sich beim Kochen. —  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba.C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Löslich in 10 Thln. Wasser bei  $20^\circ$ . Wird aus der wässrigen Lösung schon durch wenig absoluten Alkohol gefällt (Unterschied von isäthionsaurem Baryt).



**Anhydrid der Aethionsäure (Carbysulfat)**  $C_2H_4S_2O_6 = \begin{matrix} CH_2.O.SO_2 \\ CH_2.SO_2 \end{matrix} > O. B.$

Durch direkte Vereinigung von Aethylen und Schwefelsäureanhydrid; aus  $SO_3$  und absolutem Alkohol (REGNAULT, A. 25, 32; MAGNUS, P. 47, 509). — Strahlige Krystalle; Schmelzp.:  $80^\circ$ . Zerfällt an der Luft unter Bildung von Aethionsäure.

**Chlorid**  $C_2H_5S_2O_6Cl = SO_4H.C_2H_4.SO_3Cl. B.$  Entsteht, neben Aethylschwefelsäurechlorid, bei der Einwirkung von  $SO_3$  auf  $C_2H_5Cl$  oder von  $C_2H_4$  auf  $SO_3HCl$  (CLAESSON, J. pr. [2] 19, 253). — Verflüchtigt sich nicht beim Erhitzen im Vakuum.

### 3. Derivate des Propylalkohols.

**Chlorhydrinsulfonsäure**  $C_3H_7ClSO_4 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.SO_3H (?)$ . B. Beim Erhitzen gleicher Moleküle Epichlorhydrin und Natriumdisulfat auf  $100^\circ$  (DARMSTÄDTER, A. 148, 126). — Syrup. Zieht begierig Feuchtigkeit an. Das Natriumsalz geht, bei anhaltendem Kochen mit Natriumsulfat, in glycerindisulfonsaures Natrium über (PAZSCHKE, J. pr. [2] 1, 94). —  $Na.C_3H_6ClSO_4 + 2H_2O$ . Große monokline Krystalle. Krystallisiert aus verdünntem Alkohol in vier- und sechsseitigen, rhombischen Tafeln mit  $1H_2O$ . Nach PAZSCHKE krystallisiert es stets mit  $\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Ca(C_3H_6ClSO_4)_2 + 6H_2O$ . —  $Ba(C_3H_6ClSO_4)_2 + H_2O$ . Schiefrrhombische Tafeln. —  $Pb(C_3H_6ClSO_4)_2 + 2H_2O$ . Dünne Prismen, sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag.C_3H_6ClSO_4 + 3H_2O$ . Nadeln.

**2-Propanol-1, 3-Disulfonsäure (Glycerindisulfonsäure)**  $C_3H_5S_2O_7 = CH_2(SO_3H).CH(OH).CH_2.SO_3H. B.$  Beim Kochen von Dichlorhydrin mit einer Lösung von Kaliumsulfat (SCHAEUFFELEN, A. 148, 111). Aus Epichlorhydrin und überschüssigem Natriumsulfat (PAZSCHKE, J. pr. [2] 1, 86). — Syrup.

**Salze:** SCHAEUFFELEN. —  $K_2.C_3H_5S_2O_7 + 2H_2O$ . Rhombische Oktaëder. Sehr leicht löslich in warmem Wasser, weniger in kaltem. —  $Ba.C_3H_5S_2O_7 + 2H_2O$ . Warzen. In Wasser ziemlich schwer löslich. —  $Pb.C_3H_5S_2O_7 + 2H_2O$ . Große Krystalle; in Wasser sehr löslich. —  $Ag_2.C_3H_5S_2O_7$ . Warzen. Unlöslich in absolutem Alkohol.

**4. Butanol-3-Sulfonsäure,  $\alpha$ -Oxy- $\gamma$ -Butansulfonsäure**  $C_4H_9SO_4 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CH_2.OH. B.$  Bei der Reduktion von Butyraldehydsulfonsäure  $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CH_2.O$  mit Natriumamalgam und  $H_2SO_4$  (HAUBNER, M. 12, 553). —  $Na.C_4H_9SO_4$  (bei  $150^\circ$ ). Hygroskopische Krystallmasse. Bei der Destillation mit  $CaO$  entstehen Crotylalkohol  $C_4H_8O$  und Butylalkohol.

**Butanol-1, 3-Disulfonsäure, Hydroxybutandisulfonsäure**  $C_4H_9S_2O_7 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CH(OH).SO_3H. B.$  Man leitet  $SO_3$  bei  $0^\circ$  in eine Lösung von 1 Thl. Crotonaldehyd in (10 Thln.) Wasser (HAUBNER, M. 12, 543). — Geht, beim Eindampfen der wässerigen Lösung, in Butyraldehydsulfonsäure über. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Baryumsalzes entsteht Sulfobuttersäure  $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CO_2H$ . —  $Ba.C_4H_8S_2O_7 + 3H_2O$ . Amorph.

**5. Isoamylisäthionsäure**  $C_5H_{11}SO_4 = C_5H_{10}(OH).SO_3H. B.$  Aus Fuselöl (Isoamylalkohol) und  $SO_3$  (SCHWARZ, B. 3, 691). — Das Baryumsalz  $Ba(C_5H_{11}SO_4)_2$  krystallisiert und ist beständig.

Eine isomere Säure entsteht aus Amylenchlorhydrin  $C_5H_{10}(OH).Cl$  und  $Na_2SO_3$ . — Die Säure zersetzt sich beim Abdampfen. Ihr Barytsalz krystallisiert schlecht, das Kupfersalz in Blättern (FALK, J. pr. [2] 2, 272).

**6. Derivate des Methylpropyläthols**  $C_6H_{14}O$ . 1. **2-Methylpentanol-2-Sulfonsäure, Hexylalkoholsulfonsäure**  $C_6H_{14}SO_4 = C_5H_7.C(CH_3, SO_3H).CH_2.OH. B.$  Bei der Reduktion von Methylpropylacetaldehydsulfonsäure  $C_5H_7.C(CH_3, SO_3H).CHO$  durch Natriumamalgam (LUDWIG, M. 9, 670). — Na. A. Liefert, beim Glühen mit Kalk, Methylpropyläthol und Methyläthylallylalkohol  $C_6H_{12}O$ .

2. **2-Methylpentanol-1, 2-Disulfonsäure, Oxyhexandisulfonsäure**  $C_5H_7.C(CH_3, SO_3H).CH(OH).SO_3H$ . Siehe Methyläthylakrolein  $C_6H_{10}O$ .

### 8. Sulfonsäure der mehratomigen Alkohole.

**1. Dioxybutandisulfonsäure**  $C_4H_{10}S_2O_8 = (OH)_2.C_4H_6(SO_3H)_2. B.$  Bei einigem Stehen des Erythrit-Anhydrides  $C_4H_6O_3$  (Siedep.:  $138^\circ$ ) mit einer konc. Lösung von  $NaHSO_3$  scheidet sich das Salz  $Na_2.C_4H_8S_2O_8$  aus (PRZIBYTEK, B. 20, 3237). — Die freie Säure

krystallisirt aus Alkohol in zerfließlichen, feinen Nadeln. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich schon bei 50°. Die Salze sind sehr beständig. —  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ . Glänzende, flache Prismen. 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei 22° in 8,4 Thln Wasser. Unlöslich in Alkohol.

**2. Pyroglycerintrisulfonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_3\text{O}_{10}$ . *B.* Bei der Oxydation von Dithioglycerin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2\text{O}$  mit verdünnter Salpetersäure (Carius, A. 124, 234). — Zerfließliches Gummi. Die Salze sind meist zerfließlich. Das Baryumsalz giebt mit überschüssigem  $\text{PCl}_5$ : Trichlorhydrin,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$  u. s. w. Die freie Säure wird von verdünnter Salpetersäure zu Schwefelsäure, Oxalsäure und Glycerinsulfonsäure oxydirt.

$\text{Ba.C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3\text{O}_{10}$ . —  $\text{Pb.C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3\text{O}_{10}$ . Mikroskopische Nadeln. —  $\text{Cu.C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3\text{O}_{10}$ .

## VIII. Selen- und Tellurderivate.

### A. Selenide und Telluride.

Die Selenverbindungen entsprechen den Mercaptanen und Sulfiden. Vom Tellur sind nur den Letzteren analoge Derivate bekannt. Beide Reihen von Körpern sind in Bildungsweise und Verhalten den Schwefelverbindungen analog. Während aber die Oxyde der Sulfide indifferent sind, zeigen die Oxyde der Selenide und Telluride einen ausgesprochen basischen Charakter. Die Selen- und Tellurderivate nähern sich dadurch den metallorganischen Verbindungen.

**1. Methylselenid**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Se} = (\text{CH}_3)_2\text{Se}$ . *D.* Man destillirt eine Lösung von  $\text{Na}_2\text{Se}$  (durch Eintragen von  $\text{P}_2\text{Se}_5$  in Natronlauge bereitet) mit  $\text{K}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$  (JACKSON, A. 179, 1). — Höchst unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 58,2°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Giebt mit  $\text{PtCl}_4$  einen Niederschlag von  $2(\text{CH}_3)_2\text{Se.PtCl}_4$ , der aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisiert. — Bildet mit concentrirter  $\text{HNO}_3$ :  $(\text{CH}_3)_2\text{SeO.HNO}_3$  — Prismen, bei 90,5° schmelzend. Die wässrige Lösung des Nitrats erzeugt mit  $\text{HCl}$  einen Niederschlag von  $(\text{CH}_3)_2\text{SeCl}_2$  — blätterige Krystalle (aus Alkohol), Schmelzp.: 59,5°. —  $(\text{CH}_3)_2\text{SeBr}_2$ . Gelbe Blätter, Schmelzp.: 82°. —  $(\text{CH}_3)_2\text{SeJ}_2$ .

**Trimethylseleniniodid**  $(\text{CH}_3)_3\text{SeJ}$  entsteht aus Benzyldiselenid und  $\text{CH}_3\text{J}$ , in der Wärme (JACKSON). —  $[(\text{CH}_3)_2\text{SeCl}]_2.\text{PtCl}_4$ . Rothe Oktaeder.

**Methyldiselenid**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Se}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ . *B.* Aus  $\text{K}_2\text{Se}_2$  und  $\text{K}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$  (WÖHLER, DEAN, A. 97, 5; RATHKE, A. 152, 211). — Röthlichgelbe, unangenehm riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Löst sich in verdünnter  $\text{HNO}_3$ ; die Lösung, mit  $\text{HCl}$  verdunstet, giebt Krystalle von  $(\text{CH}_3)_2\text{SeO}[\text{OH}]\text{Cl}_2$  (?). Wird von konc.  $\text{HNO}_3$  zu Methanselsäure  $\text{CH}_3\text{SeO}_2$  oxydirt.

**2. Selenmercaptan**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Se} = \text{C}_2\text{H}_5\text{.SeH}$ . *B.* Aus  $\text{KHSe}$  und  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_5\text{.SO}_4)_2$  (WÖHLER, SIEMENS, A. 61, 360). — Flüssig; nicht in reinem Zustande erhalten. Siedet weit unter 100°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Von widrigem Geruch. Verbindet sich lebhaft mit  $\text{HgO}$ .

**Aethylselenid**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Se} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}$ . *D.* Wie  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  (RATHKE, A. 152, 210). Das rohe Aethylselenid wird mit Aetzkalkilösung,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{KSO}_4$  und etwas Phosphor destillirt (PIEVERLING, A. 185, 331). — Siedep.: 108°; riecht nicht unangenehm. In Wasser unlöslich. Die Lösung des Aethylselenids in verdünnter  $\text{HNO}_3$  giebt mit  $\text{HCl}$  einen Niederschlag von flüssigem  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SeCl}_2$ . Dieses Chlorid bildet mit wässrigem  $\text{NH}_3$  ein krystallisiertes Oxychlorid  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}]_2\text{OCl}_2$ .

Aethylselenid verbindet sich mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  zu krystallisiertem **Triäthylselenin-jodid**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SeJ}$  (PIEVERLING). Die daraus mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  bereitete Base reagirt stark alkalisch und bildet krystallisierbare Salze. — Ein in dünnen Blättern krystallisirendes Doppelsalz  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SeCl.ZnCl}_2$  entsteht aus  $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{SeCl}_4$  und  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (RATHKE, A. 152, 210). —  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SeCl}]_2.\text{PtCl}_4$ . Monokline Krystalle (SCHIMPER, J. 1877, 315).

**Äthyldiselenid**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Se}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}_2$ . *B.* Aus  $\text{K.C}_2\text{H}_5\text{.SO}_4$  und  $\text{K}_2\text{Se}_2$  (RATHKE, A. 152, 212; vgl. JOY, A. 86, 35). — Höchst widrig riechende, röthlichgelbe Flüssigkeit. Siedep.: 186°.

Die Lösung desselben in verdünnter  $\text{HNO}_3$  giebt mit  $\text{HCl}$  monokline Krystalle  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SeO}(\text{OH})\text{Cl}$ . (RATKE, A. 152, 219, giebt die unwahrscheinliche Formel  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SeO}_2\cdot\text{HCl}$ ). Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und werden durch  $\text{SO}_2$  zu Äthylidiselenid reducirt.

**Diamidodiäthyl- $\beta$ -diselenid**  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Se}_2 = [\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Se}]_2$ . B. Bei dreistündigem Erhitzen auf  $180^\circ$  von (10 g) Diäthyl- $\beta$ -Diseleniddiphtalaminsäure mit (40 ccm) konc.  $\text{HCl}$  (COBLENTZ, B. 24, 2135). —  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Se}_2\cdot 2\text{HCl}$ . Krystalle. Schmelzp.:  $188^\circ$ . — Pikrat  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Se}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3\cdot\text{OH}$ . Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $178^\circ$ .

**Diamidodipropyl- $\gamma$ -Diselenid**  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Se}_2 = [\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Se}]_2$ . B. Aus Dipropyl- $\gamma$ -Diseleniddiphtalaminsäure und konc.  $\text{HCl}$  bei  $180^\circ$  (COBLENTZ, B. 24, 2136). —  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Se}_2\cdot 2\text{HCl}$ . Krystalle. Schmelzp.:  $170^\circ$ . — Pikrat  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Se}_2\cdot 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3\cdot\text{OH}$ . Orangerothe Krystalle. Schmelzp.:  $165^\circ$ .

**Aethyldiselenid**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Se}_2$  oder  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Se}]_2$ . B. Beim Uebergießen von Aethylen-selencyanid  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SeCN})_2$  mit alkoholischem Kali (HAGELBERG, B. 23, 1092). — Pulver. Schmelzp.:  $130,5^\circ$ . Unlöslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in Benzol und Eisessig.

**Trimethyldiselenid**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Se}_2 = \text{CH}_2\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{Se} \\ \text{CH}_2\cdot\text{Se} \end{matrix}$  oder  $[\text{C}_3\text{H}_6\text{Se}_2]_2$ . B. Beim Uebergießen von Trimethylselencyanid mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (HAGELBERG, B. 23, 1090). — Schmelzp.:  $54,5^\circ$ . Unlöslich in Aether, ungemein löslich in  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{Br}_2$ .

**3. Methyltellurid**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Te} = (\text{CH}_3)_2\text{Te}$ . B. Aus  $\text{K}_2\text{Te}$  und  $(\text{CH}_3\text{SO}_4)_2\text{Ba}$  (WÖHLER, DEAN, A. 93, 233). Das Jodid  $(\text{CH}_3)_2\text{TeJ}_2$  entsteht sehr leicht aus Tellur und Methyljodid bei  $80^\circ$  (DEMARÇAY, Bl. 40, 100).

Blassgelbes, höchst unangenehm riechendes Oel. Siedep.:  $82^\circ$ . Wird durch Salpetersäure oxydirt zu  $(\text{CH}_3)_2\text{TeO}\cdot\text{HNO}_3$ . Aus der salpetersauren Lösung fällt Salzsäure krystallisiertes, bei  $97,5^\circ$  schmelzendes  $(\text{CH}_3)_2\text{TeCl}_2$ . — Salze: HEEREN, J. 1861, 566. —  $(\text{CH}_3)_2\text{TeO}$ .  $(\text{CH}_3)_2\text{TeBr}_2$ . —  $(\text{CH}_3)_2\text{TeBr}_2$ . Sechsseitige Prismen. Schmelzp.:  $89^\circ$ . —  $2(\text{CH}_3)_2\text{Te}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ . —  $2(\text{CH}_3)_2\text{Te}\cdot\text{H}_2\text{CO}_3$ .

**4. Aethyltellurid**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Te} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$ . B. Aus  $\text{K}_2\text{Te}$  und  $\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)$  (WÖHLER, A. 84, 69; vgl. A. 35, 111; MALLEY, A. 79, 223). Man destillirt mehrmals im Kohlensäurestrom und fängt den bei  $137\text{—}140^\circ$  übergehenden Antheil auf (MARQUARDT, MICHAELIS, B. 21, 2045). — Rothgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $137\text{—}138^\circ$  (M., M.). In Wasser kaum löslich; oxydirt sich an der Luft. Salpetersäure bildet  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeO}$ .  $\text{HNO}_3$ , das in monoklinen Krystallen anschießt. Concentrirte  $\text{HCl}$  fällt aus der Lösung des Nitrates das ölige Chlorid  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TeCl}_2$ . Wässriges Ammoniak erzeugt aus dem Chlorid das in sechsseitigen Prismen krystallisierende Oxychlorid  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}]_2\text{Cl}_2\text{O}$ . Letzteres giebt, beim Behandeln mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , ein krystallisiertes Sulfat  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}]_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Das freie Oxyd entsteht aus dem Chlorid mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Es reagirt alkalisch, ist aber sehr unbeständig. Durch  $\text{SO}_2$  wird es leicht zu  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}$  reducirt. — Salze: HEEREN, J. 1861, 565.

**Triäthyltellurchlorid**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ClTe} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TeCl}$ . B. Beim Eintröpfeln einer ätherischen Tellurtetrachloridlösung in eine ätherische Zinkäthyllösung (MARQUARDT, MICHAELIS, B. 21, 2043). Man löst, nach dem Abdestilliren des Aethers, in verd. Salzsäure, fällt das Zink mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. — Zerfließliche Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.:  $174^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, beim Erhitzen mit Zinkäthyl, Tellurdiäthyl und  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

**Triäthyltellurbromid**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{BrTe} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TeBr}$ . B. Aus Triäthyltellurjodid und  $\text{AgBr}$  (MARQUARDT, MICHAELIS, B. 21, 2046). — Zerfließliche Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $162^\circ$ . Leicht löslich in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alkohol. Unlöslich in Aether.

**Triäthyltellurjodid**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{TeJ} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{TeJ}$ . Aethyltellurid verbindet sich bei  $50^\circ$  mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (BECKER, A. 180, 263; CAHOURS, A. ch. [5] 10, 50; MARQUARDT, MICHAELIS, B. 21, 2044). — Das Jodid bildet monokline Tafeln und Säulen. Schmelzp.:  $92^\circ$ . Die mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  daraus erhaltene Base ist alkalisch und wenig beständig.

**5. Isoamyltellurid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Te} = (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Te}$ . Rothgelbe, übelriechende Flüssigkeit. Siedep.:  $198^\circ$ . — Derivate: WÖHLER, DEAN, A. 97, 1.



## B. Derivate der selenigen Säure und der Selensäure.

### 1. Derivate der selenigen Säure.

**1. Methanselinsäure**  $\text{CH}_4\text{SeO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{SeO}\cdot\text{OH}$ . *B.* Bei der Oxydation von Methyl-diselenid  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$  mit konc. Salpetersäure (WÖHLER, DEAN, A. 97, 6). — Krystalle; schmilzt bei  $122^\circ$ ; zerfließlich, leicht löslich in Alkohol. Gibt mit HCl eine krystallisierte Verbindung  $\text{CH}_3\cdot\text{SeO}_2\cdot\text{H}\cdot\text{HCl}$ . —  $\text{CH}_3\cdot\text{SeO}_2\cdot\text{Ag}$ . Prismen.

**2. Aethanselinsäure**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{SeO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SeO}_2\cdot\text{H}$ . *B.* Aus  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Se}_2$  und  $\text{HNO}_3$  (RATHE, A. 152, 216). — Die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SeO}_2\cdot\text{H}\cdot\text{HCl}$  bildet große, monokline Krystalle.

### 2. Derivate der Selensäure.

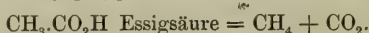
**1. Methandiselensäure, Diselenometholsäure**  $\text{CH}_4\text{Se}_2\text{O}_6 = \text{CH}_2(\text{SeO}_3\text{H})_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Selencyanmethylen  $\text{CH}_2(\text{SeCN})_2$  mit starker Salpetersäure (PROSKAUER, B. 7, 1281). — Das Baryumsalz ist schwer löslich, das Blei- und Silbersalz unlöslich.

**2. Aethandiselensäure, Diselenoätholsäure**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{Se}_2\text{O}_6 = \text{SeO}_3\text{H}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SeO}_3\text{H}$ . *B.* Bei anhaltendem Kochen von Selencyanäthylen mit starker Salpetersäure (PROSKAUER, B. 7, 1280). — Sehr zerfließlich. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig; scheidet leicht Selen ab. —  $\text{Ba}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{Se}_2\text{O}_6$ . Löslich in heißem Wasser. — Das Blei- und Silbersalz sind in Wasser unlöslich.

## IX. Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff.

### A. Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ (Fettsäuren).

Der Säurecharakter in den organischen Verbindungen wird durch die Carboxylgruppe  $\text{CO}_2\text{H}$  bedingt, insofern der Wasserstoff des Carboxyls besonders leicht durch Metalle vertreten werden kann, wodurch Salze entstehen. Die organischen Säuren, mit geringer Anzahl von Kohlenstoffatomen (die Kohlensäure ausgenommen), stehen, was Salzbildung anbetrifft und auch andere Reaktionen, den Mineralsäuren kaum nach. Ist in einer Säure ein Carboxyl zweimal vorhanden (Dicarbonsäuren), so hat man es mit einer zweibasischen Säure zu thun, bei drei Carboxylen mit einer dreibasischen u. s. w. Eine Säure  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  (außer der Ameisensäure) besteht demnach aus einem Alkoholradikal und der Carboxylgruppe.



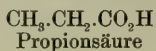
Man kann sich die Säuren auch gebildet denken durch Addition von  $\text{CO}_2$  an die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Daraus folgt unmittelbar, dass die höheren Glieder der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  Isomerieverhältnisse zeigen müssen, ähnlich denen der Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ . Die Alkohole entstehen durch Austausch von H gegen OH in den Kohlenwasserstoffen und ebenso die Säuren durch Austausch von H gegen  $\text{CO}_2\text{H}$ ; für eine Säure  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  mit n-Atomen Kohlenstoff, sind demnach ebenso viele Isomere möglich, als es Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  mit n-Atomen Kohlenstoff giebt. Die Isomerie der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  fängt also bei den Säuren mit vier Atomen Kohlenstoff an. Säuren  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  muss es vier geben, Säuren  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  — 8, Säuren  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$  — 17, Säuren  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  — 38 u. s. w.

$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3$
$\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\dot{\text{C}}\text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$
$\ddot{\text{C}}\text{H}_3$	$\ddot{\text{C}}\text{H}_3$	$\ddot{\text{C}}\text{H}_3$
Propan	Buttersäure	Isobuttersäure.

Die Isomerie der Säuren ist einzig durch die Struktur des mit dem Carboxyl verbundenen Alkoholradikals bedingt. Ist das Carboxyl an ein primäres Alkoholradikal  $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  gebunden, so kann man die Säure als eine primäre oder normale bezeichnen. Enthält die Säure die Gruppe  $\text{R}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , so ist sie als sekundäre und

bei  $R_3.C.CO_2H$  als tertiäre zu bezeichnen. Säuren von der Form  $R_2.CH(CH_2)_n.CO_2H$  werden als Isosäuren bezeichnet.  $(CH_3)_2.CH.CO_2H$  — Isobuttersäure.

In den organischen Säuren kann der Sauerstoff des Carboxyls ganz oder theilweise durch Schwefel vertreten werden; der Wasserstoff im Alkoholradikal kann vertreten werden durch: Cl, Br, J, O, OH, SH,  $SO_3H$ ,  $NH_2$ , NO,  $NO_2$ , CN. Sind die Kohlenstoffatome im Alkoholradikal dichter gebunden, so resultiren ungesättigte Säuren.



Von den Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  finden sich sehr viele in der Natur. So kommt die Ameisensäure frei in den Ameisen und den Brennesseln vor, die Isovaleriansäure in der Valerianawurzel. Am häufigsten finden sich diese Säuren an Alkohole gebunden in der Natur; z. B. die Essigsäure, an Oktylalkohol gebunden, im Heracleumöl. Der verbreitetste Alkohol ist aber das Glycerin, und mit Glycerin verbunden finden sich, besonders die Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  mit höherem Kohlenstoffgehalt, in den Fetten, fetten Ölen und in Wachsarten. Daher überhaupt die Bezeichnung „Fettsäuren“ für die Reihe  $C_nH_{2n}O_2$ .

Die Fettsäuren sind die wasserstoffreichsten Säuren mit zwei Atomen Sauerstoff; man bezeichnet sie daher als „gesättigte“. Die Fettsäuren entstehen: 1. durch Oxydation (mit Chromsäure u. s. w.) der primären Alkohole. Hierbei geht die Gruppe  $CH_2.OH$  in  $CO.OH$  über.  $CH_3.CH_2.OH + O_2 = CH_3.CO_2H + H_2O$ . Als Zwischenprodukte werden hierbei Aldehyde  $C_nH_{2n}O$  gebildet.

2. Durch Zerlegung der Alkylcyanide mit Alkalien oder Säuren (besonders  $H_2SO_4$ ). In diesem Falle entsteht aus einem Alkohole mit n-Kohlenstoffatomen eine Säure mit  $n + 1$  Kohlenstoffatomen:  $CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3$ .

3. Durch direkte Vereinigung von  $CO_2$  mit Natrium- oder Kaliumalkylen.  $CH_3.K + CO_2 = CH_3.CO_2K$ .

4. Durch Anlagerung von Wasserstoff an ungesättigte Säuren. Dieses gelingt bei einigen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  durch Behandeln derselben, in wässriger Lösung, mit Natriumaluminat; allgemeiner aber durch starkes Erhitzen von ungesättigten Säuren mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure.  $C_5H_8O_2 + 2HJ = C_5H_9JO_2 + HJ = C_5H_{10}O_2 + J_2$ . Beim Schmelzen mit Kali liefern diese Säuren Fettsäuren von kleinerem Kohlenstoffgehalte.  $C_{18}H_{34}O_2 + 2KOH = C_{16}H_{31}O_2.K + C_2H_5O_2.K + H_2$ .

5. Aus den Hydroxysäuren  $C_nH_{2n}O_3$  durch Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure.  $CH_3.CH(OH).CO_2H + 2HJ = CH_3.CHJ.CO_2H + HJ + H_2O = CH_3.CH_2.CO_2H + J_2 + H_2O$ .

6.  $\alpha$ -Dialkylirte- $\beta$ -Oxysäuren  $C_nH_{2n}O_3$  zerfallen, bei der Destillation, in Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  und Aldehyd.  $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H = CH_3.CHO + CH(C_2H_5)_2.CO_2H$ .

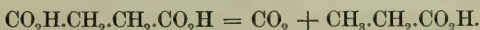
7. Durch Behandeln der Ketonensäuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  (oder deren Ester) mit starker Kalilauge.  $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = CH_3.CO_2K + CH_3.CH_2.CO_2K + C_2H_5.OH$ .

8. Durch Erhitzen von primären Nitrocarburen  $C_nH_{2n+1}.NO_2$  mit konzentrierter Salzsäure auf  $140^\circ$  (s. S. 201).  $CH_3.CH_2.NO_2 + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3O$ .

9. Die zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ , in welchen beide Carboxylgruppen am selben Kohlenstoffatome haften, zerfallen beim Erhitzen in  $CO_2$  und eine Säure  $C_nH_{2n}O_2$ .



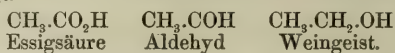
Aber auch mehrere andere zweibasische Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  erleiden die gleiche Zersetzung, wenn man sie, mit etwas Uranoxyd versetzt, an die Sonne stellt.



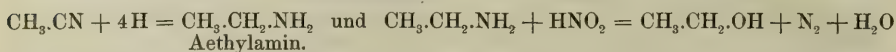
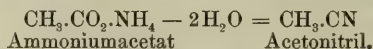
Beim Erhitzen der Baryumsalze der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  mit Natriummethylat  $CH_3.ONa$  auf  $300^\circ$  erfolgt die Spaltung jener Säuren in  $CO_2$  und Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  ganz allgemein (MAT, B. 22, 2136).

10. Durch Anlagerung von Kohlenoxyd. Aetznatron verbindet sich bei  $160^\circ$  leicht mit CO zu Ameisensaurem Natrium. Ebenso vereinigen sich die Alkoholate  $CH_3.ONa$  und  $C_2H_5.ONa$  mit CO zu Essigsäure, resp. Propionsäure. Ist dem Alkoholat ein Salz beigemengt, so resultiren kohlenstoffreichere Säuren, z. B. bei der Einwirkung von CO auf ein Gemenge von  $CH_3.ONa$  und Natriumacetat: Propionsäure und die Säure  $C_6H_{10}O_2$ , — bei der Einwirkung auf ein Gemenge von  $C_2H_5.ONa$  und Natriumacetat: Buttersäure, die Säure  $C_6H_{12}O_2$  und daneben noch ungesättigte Säuren und Ketone (GEUTHER, A. 202, 288). Beim Ueberleiten von CO über ein, auf  $180^\circ$  erhitztes, Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat  $C_5H_{11}O.Na$  entstehen: freier Isoamylalkohol, die Ketone  $C_8H_{16}O$  und  $C_{13}H_{26}O$ , Ameisensäure, Isovaleriansäure, Isoönanthsäure, Oxyäthenylisoönanthsäure  $C_9H_{16}O_3$ , sowie die Säuren  $C_{12}H_{22}O_2$  und  $C_{11}H_{18}O_4$  (POETSCH, A. 218, 56).

Die Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  können wieder in Alkohole übergeführt werden: 1. indem man den Säuren zunächst ein Sauerstoffatom entzieht und den gebildeten Aldehyden zwei Atome Wasserstoff zufügt.

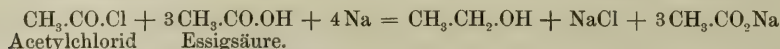


2. Man stellt aus dem Ammoniaksalz der Säure das Nitril dar, führt dies (durch Zink und Schwefelsäure) in eine Alkoholbase über und zerlegt letztere mit salpetriger Säure.

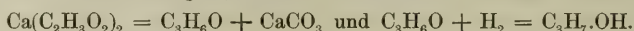


Die primären Alkoholbasen können viel leichter aus den nächst höheren Säureamiden bereitet werden.

3. Man lässt auf ein Gemenge von Säure und Säurechlorid Natriumamalgam einwirken.

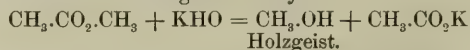


4. Durch Glühen der Calciumsalze stellt man aus den Säuren Ketone dar und behandelt diese mit Natriumamalgam, wodurch sekundäre Alkohole entstehen.



5. Beim Glühen der Calciumsalze der Säuren mit ameisensaurem Calcium werden die entsprechenden Alkohole (PAGLIANI) und Aldehyde gebildet (siehe Aldehyde).

6. Vielleicht giebt das Verhalten der Silbersalze gegen Jod ein Mittel ab, um allgemein Säuren in kohlenstoffärmere Alkohole überzuführen (BIRNBAUM, A. 152, 111).

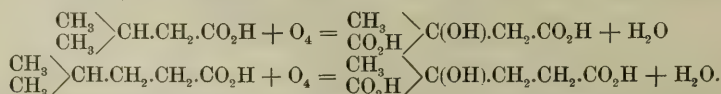


In der Reihe der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  steigt der Siedepunkt bis zum Gliede  $C_{10}H_{20}O_2$  ziemlich regelmässig. Das spezifische Gewicht nimmt dagegen ab. Die Anfangsglieder sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die höheren fest, und bei letzteren steigt meistens der Schmelzpunkt. Die niederen Säuren sind mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar; mit steigendem Kohlenstoffgehalte nimmt die Löslichkeit stetig ab; die höheren Glieder sind in Wasser völlig unlöslich.

Beim Glühen mit Natronkalk oder BaO zerfallen die Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  in  $CO_2$  und Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ .  $CH_3.CO_2H = CO_2 + CH_4$ . Diese Reaktion gelingt aber gut nur bei den kohlenstoffärmeren Säuren; bei den kohlenstoffreicheren Säuren entstehen hierbei wesentlich Ketone.  $(C_{17}H_{35}.CO_2)_2Ba = BaCO_3 + CO(C_{17}H_{35})_2$ . Destillirt man jedoch die Baryumsalze jener Säuren mit Natriummethylat  $CH_3.ONa$ , im Vakuum, so resultiren wesentlich die Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ . Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  von höherem Molekulargewicht werden von  $P_2O_5$  (bei 220°) in Ketone übergeführt.

Die Silbersalze einbasischer Säuren zerfallen, beim Glühen, nach der Gleichung:  $2Ag.C_nH_{2n-1}O_2 = 2nAg + (2n-1)C_nH_{2n}O_2 + CO_2 + (n-1)C$  (IWIG, HECHT, B. 19, 242; KACHLER, M. 12, 338).

Fettsäuren mit mindestens fünf Kohlenstoffatomen, die ein tertiär gebundenes Wasserstoffatom enthalten, werden bei vierzehntägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure derartig oxydirt, dass das Wasserstoffatom am tertiären Kohlenstoff in Hydroxyl übergeht und eines der mit diesem Kohlenstoffatom verbundenen Alkyle zu Carboxyl oxydirt wird (BREDD, B. 14, 1785).



Normal konstituirte Fettsäuren zeigen ein solches Verhalten nicht. Normalbutter-säure  $CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$  und Normalcapronsäure  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$  liefern bei der Oxydation Essigsäure  $C_2H_4O_2$  und Bernsteinsäure  $C_4H_6O_4$ .

Die Fettsäuren verbinden sich direkt mit Chlorealcium zu gut krystallisirten, äusserst zerfließlichen Verbindungen, welche durch Wasser und Alkohol sofort zerlegt werden.



Verdunstet man eine Chlorcalciumlösung mit Buttersäure über Kalk, so entsteht eine Verbindung von  $CaCl_2$  mit Buttersäure und Calciumbutyrat (LIEBEN, *M.* 1, 919).

Durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf  $240^\circ$  werden die Fettsäuren in Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  umgewandelt (vgl. S. 99).

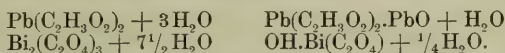
Elektrolyse der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ , s. S. 95. — Diffusion der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  in Luft u. s. w.: WINKELMANN, *P.* [2] 26, 105.

Die Neutralisationswärme der Säuren  $C_3H_6O_2$ — $C_8H_{16}O_2$  von der Formel  $-CH_2 \cdot CO_2H$  ist konstant = 14,3—14,6 Cal. Dagegen ist die Neutralisationswärme der Isobuttersäure  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO_2H$  nur = 13,9 u. jene der Trimethylessigsäure =  $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CO_2H$  = 13,7 Cal.; der Ameisensäure  $CH_2O_2$  = 13,3 und der Essigsäure = 13,4 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 46, 801).

Innere Reibung der wässrigen Lösungen von Natronsalzen organischer Säuren: LAUENSTEIN, *Ph. ch.* 9, 417.

Für den Krystallwassergehalt der Salze giebt SALZER (*A.* 223, 4) folgende Regeln: 1. Wenn eine einbasische Säure, außer dem neutralen Salze, auch saure Salze bildet, so wird die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermoleküle mit zunehmendem Säuregehalt geringer. Das neutrale Natriumacetat hält  $3H_2O$ , das saure bloß  $1H_2O$ .

2. Die basischen Salze einer organischen Säure halten weniger Krystallwasser als die neutralen.



3. In den Salzen einer mehrbasischen Säure wächst die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermoleküle in dem Maße, als der Wasserstoff (im  $CO_2H$  oder  $SO_3H$ ) durch Metalle vertreten wird.

Konstitution der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ . 1. Die Konstitution der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  lässt sich ermitteln durch Erhitzen derselben mit Brom und rothem Phosphor. Nur Säuren, die neben dem  $CO_2H$  noch ein Wasserstoffatom besitzen, liefern hierbei das Bromid einer gebromten Säure (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2210).

2. Man untersucht die Esterbildung der Säuren s. S. 390.

Die relative AffinitätsgröÙe der Säuren lässt sich ermitteln durch Bestimmung der in der Zeiteinheit durch die Säuren invertirten Menge von Rohrzucker (OSTWALD, *J. pr.* [2] 29, 385; 31, 307). Bemerkenswerth ist, dass die Glykolphosphorsäure  $CH_3O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (13,5) und die Glykolphosphorsäure (11,7) als stärkere Säuren auftreten als die Glykolsäure  $OH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (11,4); ebenso die Methyläthermilchsäure  $CH_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO_2H$  (11,8) stärker als die Milchsäure (10,3). — Experimentaluntersuchungen über den Einfluss von Neutralsalzen und der Temperatur bei der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 52; SPOHR, *J. pr.* [2] 33, 265; *Ph. Ch.* 2, 194.

Bestimmung der Affinitätsgrößen der Säuren: LELLMANN, SCHLIEMANN, *A.* 270, 208.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Säuren sind dem elektrischen Leitungsvermögen derselben proportional (OSTWALD, *J. pr.* [2] 30, 93, 228). Das Leitungsvermögen der Säuren nähert sich, bei steigender Verdünnung, einem Grenzwerte. Dieser beträgt etwa 100 für eine einbasische Säure,  $\frac{1}{2} \cdot 100$  für eine zweibasische und  $\frac{1}{3} \cdot 100$  für eine dreibasische Säure. In verdünnten Lösungen trifft also die Elektrolyse immer nur ein vertretbares Wasserstoffatom und nicht sämtliche; die Ionen einer dreibasischen Säure  $R \cdot H_3$  sind nicht  $R$  und  $H_3$ , sondern  $H$  und  $RH_2$ . Bei steigender Verdünnung beginnt aber bei einer zweibasischen Säure das zweite und bei einer dreibasischen Säure das zweite, eventuell dritte Wasserstoffatom sich am Transport der Electricität zu betheiligen (OSTWALD, *J. pr.* [2] 31, 454).

Alle Oxydations- und Reduktionsvorgänge werden durch die Gegenwart freier Säuren proportional deren Affinitätscoefficienten beschleunigt (OSTWALD, *Ph. Ch.* 2, 127).

### Trennung homologer Fettsäuren.

a. Nichtflüchtige Säuren. Man bereitet eine kaltgesättigte alkoholische Lösung der Säuren und fällt sie partiell durch eine concentrirte wässrige Lösung von Magnesiumacetat, so dass jedesmal nur etwa  $\frac{1}{20}$  der gelösten Säuren gefällt wird (HEINTZ, *J. pr.* 66, 1). Die ersten Niederschläge enthalten die kohlenstoffreichste, die letzten die kohlenstoffärmste Säure. Man kann auch Baryumacetat oder eine alkoholische Lösung von Bleizucker (PEBAL, *A.* 91, 141) anwenden. Zuletzt setzt man, vor dem Fällen, der Lösung etwas Ammoniak zu. Bei Anwendung von Magnesiumacetat werden selten alle Säuren eines Fettes ausgefällt. Man wendet dann, sobald  $Mg(C_2H_3O_2)_2$  keinen Niederschlag mehr giebt, alkoholische Bleizuckerlösung an. Dieser Niederschlag wird für sich behandelt, indem man zunächst, durch Aether, Bleisalze der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  auszieht.

Die einzelnen Niederschläge werden mit kochender, verdünnter Salzsäure zerlegt, der Schmelzpunkt der freien Säuren bestimmt und die Säuren von annähernd demselben Schmelzpunkt wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt. Zuweilen bedarf es einer erneuerten, partiellen Fällung.

Eine Säure ist als rein zu betrachten, wenn ihr Schmelzpunkt sich bei weiterem Umkrystallisiren nicht ändert, und wenn bei partieller Fällung mit  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  aus den Niederschlägen Säuren mit gleichem Schmelzpunkt resultiren (HEINTZ). Ein Gemisch homologer Säuren zeigt meist einen niedrigen Schmelzpunkt (HEINTZ, A. 92, 295).

Ein Gemisch von

100 Thln. Stearinsäure und	0 Thln. Palmitinsäure	schmilzt bei	69,2°
90   "                   "           "	10   "                   "           "	"               "	67,2°
70   "                   "           "	30   "                   "           "	"               "	62,9°
50   "                   "           "	50   "                   "           "	"               "	56,6°
30   "                   "           "	70   "                   "           "	"               "	55,1°
10   "                   "           "	90   "                   "           "	"               "	60,1°
0    "                   "           "	100   "                   "           "	"               "	62°.

Dabei erstarren nur die reinen Säuren schuppig-krystallinisch, Gemenge aber un-  
deutlich-krystallinisch.

b. **Flüchtige Säuren** werden durch partielles Neutralisiren getrennt. Man theilt die Säure in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Kali, giebt den andern hinzu und destillirt. Hierbei bemächtigt sich die höher siedende Säure vorzugsweise des Kalis. Ueberwiegt in dem Gemenge die höher siedende Säure, so bleibt dieselbe rein im Retortentrückstand. Ist mehr von der flüchtigeren Säure vorhanden, so enthält das Destillat dieselbe in reinem Zustande. Ist in dem Säuregemisch Essigsäure vorhanden, so bleibt dieselbe stets als saures Kaliumacetat zurück (LIEBIG, A. 71, 355).

Buttersäure und Isovaleriansäure konnten nach diesem Verfahren nicht getrennt werden (VIEL, A. 148, 163). — Bei der Destillation eines wässrigen Gemenges von 3 g Essigsäure, 4 g Buttersäure und 3 g Capronsäure destillirt (mit den Wasserdämpfen) erst die Capronsäure, dann die Buttersäure und zuletzt die Essigsäure über (FRTZ, B. 11, 46). Das Destilliren eines Gemisches von Säuren mit Wasser ist zur Trennung der Säuren geeignet; stets destillirt die Säure mit höherem Molekulargewicht zunächst über (HECHT, A. 209, 319). Man unterhält, während der Destillation, durch Nachgießen, das Wasser stets auf gleichem Niveau.

Bei kleinen Mengen Säure ist es bequemer und exakter, die Säuren mit Silbercarbonat fraktionnirt zu sättigen. Man erhält zunächst das Salz der Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt (ERLENMEYER, HELL, A. 160, 296).

Die Reinheit der Säuren  $\text{CH}_3\text{O}_2$  bis  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2$  kann man dadurch sehr genau prüfen, dass man je 2 ccm derselben in Wasser bis zu 110 ccm löst und die Lösung aus einem Kolben von  $\frac{1}{2}$  l destillirt. Man fängt je 10 ccm des Destillats getrennt auf und titirt dieselben mit Kalkwasser. Sind die Säuren homogen, so ändert sich der Gehalt an Säure in den Destillaten stetig (DUCLAUX, A. ch. [6] 8, 542; vgl. A. ch. [5] 3 u. 14).

Um die Basicität einer Säure zu bestimmen, d. h. die im Molekül der Säure enthaltene Anzahl von Carboxylgruppen trägt F. FUCHS (M. 9, 1135) eine gewogene Menge (50 mg) in eine mit  $\text{H}_2\text{S}$  übersättigte verdünnte Natronlauge ein und bestimmt die Menge des entwickelten  $\text{H}_2\text{S}$  gasometrisch oder durch Titiren mit Jodlösung. Das Hydroxyl im Kerne der Säuren ist hierbei ohne Wirkung auf das  $\text{NaHS}$ . Eine Säure  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  entwickelt aus 1 Mol.  $\text{NaHS}$  nur ein Mol.  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Nomenklatur der Säuren.** Säuren ohne Seitenketten erhalten denselben Namen wie der entsprechende Kohlenwasserstoff (mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen), unter Anhängung der Endsilbe: „Säure“.

$\text{CH}_4$	$\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$	$\begin{matrix} 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$
Methan	Methansäure	Butansäure	Butan-1, 4-Disäure.

Bei Säuren mit Seitenketten dient die längste darin vorkommende Kohlenstoffkette als Ausgangspunkt.

$\begin{matrix} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \\ 3\text{-Methylpentansäure} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \\ \text{Pentan-3-Carbonsäure.} \end{matrix}$
---	---

**Säureester.** Die organischen Säuren verbinden sich, ganz wie die unorganischen Säuren, mit Alkoholen zu zusammengesetzten Aethern (Estern). Die Darstellung dieser



Ester geschieht, wie S. 318 für die unorganischen Säuren angegeben ist. Die Bedingungen, unter denen sich Alkohole direkt mit organischen Säuren verbinden, sind von MENSCHUTKIN (*Ж.* 9, 316, 346; 10, 278; *A.* 195, 334) untersucht worden. Wie schon früher (S. 317) erwähnt, gelingt es nie, eine totale Vereinigung von Alkoholen und Säuren zu bewirken, stets bleibt ein Theil dieser Körper unverbunden. Unter günstigen Umständen nähert man sich bloß einem „Grenzzustande“. Was dort für die Mineralsäuren angeführt wurde, hat auch für die organischen Säuren Gültigkeit. Erhitzt man z. B. gleiche Moleküle Essigsäure und Alkohol genügend lange auf  $154^{\circ}$ , so wird der Grenzzustand beim Holzgeist in 48–72 Stunden, beim Weingeist in 72 und bei den übrigen Alkoholen nicht früher als in 96 Stunden erreicht. Von dem angewandten Säure- und Alkoholgemisch sind dann 66,57% (Weingeist) bis 80,39% (Cetylalkohol) in Verbindung getreten. Der Grenzwert steigt also bei den homologen Alkoholen, ist aber bei isomeren Alkoholen gleicher Konstitution (primäre, sekundäre oder tertiäre) gleich (Butylalkohol = 67,30, — Isobutylalkohol = 67,38). Die Menge des in der ersten Stunde gebildeten zusammengesetzten Aethers (die Anfangsgeschwindigkeit) ist bei den primären und normalen Alkoholen eine ziemlich konstante (46,59–46,95%). Nur der Holzgeist zeigt eine größere Anfangsgeschwindigkeit (55,6). Diese ist relativ am größten bei den niederen Homologen und nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Bei den ungesättigten Alkoholen ist der Grenzwert ein geringerer.

Die gesättigten sekundären Alkohole verhalten sich gegen Essigsäure im Allgemeinen wie die primären, nur ist die Anfangsgeschwindigkeit eine kleinere. Der Grenzwert ist bei den gesättigten, sekundären Alkoholen ein kleinerer (58,66–62,03%) (*M.*, *Ж.* 11, 24; *A.* 197, 193).

Bei den ungesättigten sekundären Alkoholen nimmt die Anfangsgeschwindigkeit ab.

Bei den gesättigten tertiären Alkoholen ist die Anfangsgeschwindigkeit sehr gering (0,81–2,15%). Der Grenzwert wird rasch erreicht, meist schon nach 24 Stunden. Der weitere Verlauf der Aetherifikation ist aber ein komplicirter, weil die gebildeten zusammengesetzten Aether zum Theil in freie Säure,  $C_nH_{2n}$  und Wasser zerlegt werden, und zwar um so mehr, je höher die Temperatur war. Die Acetate der ungesättigten tertiären Alkohole sind beständiger, es wird weniger Alkylen gebildet, und dem entsprechend wächst der Grenzwert, je mehr sich die Alkohole von der Grenze entfernen (Grenzwert von  $C_8H_{16}O$  — 4,72%; von  $C_8H_{14}O$  — 5,36%) (*MENSCHUTKIN*, *Ж.* 10, 367; *A.* 197, 203).

Den obigen analoge Erscheinungen bietet das Verhalten der Alkohole gegen trockne Oxalsäure. Beim Erhitzen primärer Alkohole mit dieser Säure entsteht viel mehr des Oxalsäureesters als beim Erhitzen mit dem isomeren sekundären Alkohol (*CAHOURES, DEMARÇAY*, *C. r.* 83, 688). Tertiäre Alkohole werden durch Oxalsäure einfach in Alkylen und Wasser gespalten (*C.*, *D.*, *Bl.* 29, 490).

Mathematische Formel für die Berechnung des Grenzwertes: *HOFF*, *B.* 10, 669; *THOMSEN*, *P.* 138, 65 und *B.* 10, 1023; *GULDBERG, WAAGE*, *J. pr.* [2] 19, 81; *SCHWAB*, *R.* 2, 53.

Das Verhalten verschiedener Säuren zu einem und demselben (Isobutyl-)Alkohol führte zu folgenden Resultaten (*MENSCHUTKIN*, *Ж.* 11, 345):

Die Säuren mit primärem Alkoholradikal ( $R \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ) haben die größte absolute und relative Anfangsgeschwindigkeit; die Säuren mit tertiärem Alkoholradikal ( $R_3C \cdot CO_2H$ ) die geringste. Die Werthe für die Säuren mit sekundärem Alkoholradikal ( $R_2CH \cdot CO_2H$ ) liegen dazwischen. Die Säuren mit tertiärem Alkyl ätherificiren sich überhaupt äußerst langsam und verlangen, um bis zur Grenze zu gelangen, vier- bis fünfmal mehr Zeit als die Säuren mit primärem Alkyl.

Bei den Säuren gleicher Struktur (z. B.  $R \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ) sinkt die Anfangsgeschwindigkeit mit steigendem Molekulargewicht.

Der Grenzwert nimmt zu mit steigendem Molekulargewicht; er ist bei den Säuren mit sekundärem und tertiärem Alkyl größer als bei den Säuren mit primärem Alkyl.

Drückt man den Grenzwert nicht durch Procente der angewandten Substanzen aus, sondern direkt, wieviel Gewichtstheile von 1 Mol. einer jeden Substanz in Verbindung getreten sind, so ergeben sich neue Gesichtspunkte. Von 100 Thln. der angewandten Essigsäure z. B. sind beim Grenzzustande 67,38 Thle. in Verbindung getreten, von 60 Thln.

(1 Mol.) also  $\frac{67,38 \cdot 60}{100} = 40,42$  Thle. Für alle homologen Säuren von gleicher Struktur (normale Säuren), nimmt der (Gewichts-)Grenzwert konstant um 10,29 zu, für jedes folgende Glied (*MENSCHUTKIN*, *J. pr.* [2] 25, 193, 203).

Dieselbe Regelmäßigkeit findet sich wieder, wenn man ebenso die vom Molekulargewicht der verschiedenen Alkohole mit einer und derselben Säure, beim Grenzwert, in Verbindung getretenen Mengen vergleicht. Natürlich können dabei nur Alkohole von



gleicher Struktur mit einander verglichen werden. So ist z. B. für Essigsäure und Normalalkohole der Gewichtsgrenzwert:

		Differenz
$C_2H_6O$	30,62	9,49
$C_3H_8O$	40,11	9,75
$C_4H_{10}O$	49,86	
	Mittel = 9,62.	

Auch für die Anfangsgeschwindigkeiten (z. B. in den Alkohol- und Essigsäuregemischen) gilt die obige Regelmäßigkeit. Die größte Geschwindigkeitskonstante besitzt der Methylalkohol. Je mehr Methylgruppen an die Stelle von Wasserstoff treten, je größer das Alkyl (eines primären Alkohols) ist, desto kleiner wird die Konstante. Bei sekundären Alkoholen ist die Konstante kleiner als bei isomeren primären Alkoholen und noch kleiner bei isomeren tertiären Alkoholen. Ebenso fällt die Konstante bei abnehmendem Wasserstoffgehalt des Alkyls ( $C_3H_7$ ,  $C_3H_5$ ,  $C_3H_3$ ) (MENSCHUTKIN, *Ж.* 23, 266).

Die Geschwindigkeit der Esterbildung wächst mit steigender Temperatur (MENSCHUTKIN, *Ж.* 16, 356).

Die Aetherifikation der ungesättigten Säuren stimmt vollkommen überein mit jener der gesättigten Säuren (MENSCHUTKIN, *Ж.* 12, 82). Auch hier ist die Anfangsgeschwindigkeit der primären Säure ( $R.CH_2.CO_2H$ ) am größten (40,26—48,82%), jene der tertiären Säuren ( $R_3C.CO_2H$ ) am geringsten (2,97—8,62%).

Bei Säuren mit gleichem Kohlenstoffgehalt wächst die Anfangsgeschwindigkeit, je mehr die Säuren sich von der Grenze entfernen.

Normalcapronsäure $C_6H_{12}O_2$	33,08;	Normalcaprylsäure $C_8H_{16}O_2$	30,86
Hydrosorbinsäure $C_8H_{16}O_2$	43,00;	$\alpha$ -Toluylsäure $C_8H_8O_2$	48,82.

Die Säuren der aromatischen Reihe ätherificiren sich genau wie die Säuren der Fettreihe. Bei den „tertiären“ aromatischen Säuren (Benzoësäure  $C_6H_5.CO_2H$ , p-Toluylsäure  $CH_3.C_6H_4.CO_2H$ ) ist die Anfangsgeschwindigkeit = 8,62, resp. = 6,64%, und bei der primären  $\alpha$ -Toluylsäure  $C_6H_5.CH_2.CO_2H$  = 48,82%.

Der Grenzwert ist bei den ungesättigten Säuren um ein Geringes größer wie bei den gesättigten.

Primäre Säuren	Sekundäre Säuren
$C_6H_{12}O_2$ 69,81	$C_4H_8O_2$ 69,51
$C_6H_{10}O_2$ 70,83	$C_4H_6O_2$ 72,12.

Tertiäre aromatische Säuren haben einen größeren Grenzwert als die isomeren primären Säuren.

p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.CO_2H$	76,52
$\alpha$ -Toluylsäure $C_6H_5.CH_2.CO_2H$	73,87.

Der Gang der Esterbildung kann benutzt werden zur Ermittlung der Konstitution der Säuren, d. h. zur Bestimmung, ob das Alkyl der Säure ein primäres, sekundäres oder tertiäres Alkoholradikal ist (MENSCHUTKIN, *Ж.* 13, 573). Man verfährt ganz wie bei der Ermittlung der Konstitution der Alkohole (S. 218). Ein Gemisch gleicher Moleküle der Säure und Isobutylalkohol wird auf 155° eine Stunde lang und zur Ermittlung des Grenzwertes 200 Stunden lang erhitzt (bei tertiären Säuren muß 480 Stunden lang erhitzt werden). Von besonderer Bedeutung ist die Ermittlung der Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung.

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwert
Primäre Säuren: $C_nH_{2n}O_2$	30,86—44,36	67,4—70,9
$C_nH_{2n-2}O_2$	43,0	70,8
$C_nH_{2n-4}O_2$	40,3—48,8	72,0—73,9
Sekundäre Säuren: $C_nH_{2n}O_2$	21,5—29,0	69,5—73,7
$C_nH_{2n-2}O_2$	12,1	72,1
$C_nH_{2n-4}O_2$	11,6	74,6
Tertiäre Säuren: $C_nH_{2n}O_2$	3,5—8,3	72,7—74,2
$C_nH_{2n-2}O_2$	3,0	69,3
$C_nH_{2n-4}O_2$	8,0	74,7
$C_nH_{2n-6}O_2$	6,2—8,6	72,6—76,5.

Die Aetherifikation der Glykole, d. h. ihre direkte Verbindbarkeit mit (organischen) Säuren unterliegt genau denselben Gesetzen, wie jene der einatomigen Alkohole (MEN-

SCHUTKIN, B. 13, 1812). Die Aetherifikation der primären Glykole erfolgt rascher und in weiteren Grenzen, als jene der sekundären Glykole und bei diesen rascher und weiter als bei tertiären Glykolen.

Die Verbindungen des Glycerins — und ebenso der vier- und sechsatomigen Alkohole — mit (organischen, einbasischen) Säuren entstehen nach denselben Gesetzen wie jene der einatomigen Alkohole (MENSCHUTKIN, B. 13, 1814). Bei Anwendung von:

		die Anfangs- geschwindigkeit	der Grenzwert der Aetherifikation
1 Mol. Glycerin und 1 Mol. Essigsäure ist		51,85	70,08
1 „ „ „ 3 „ „ „		36,26	46,00
1 „ Erythrit „ 1 „ „ „		53,60	65,73
1 „ „ „ 4 „ „ „		24,91	40,07
1 „ Mannit „ 1 „ „ „		—	62,53
1 „ „ „ 6 „ „ „		20,56	26,42.

Das erste Molekül Essigsäure verbindet sich am schnellsten und meisten mit dem mehratomigen Alkohol, jedes folgende Molekül immer schwächer. Erhitzt man 1 Mol. Glycerin mit 1 Mol. (60 Thln.) Essigsäure, so verbinden sich vom ersten Molekül Essigsäure 42 Thle., vom zweiten Molekül 24,6 Thle. und vom dritten Molekül nur 16,2 Thle. Essigsäure mit dem Glycerin. Mit steigender Atomigkeit der Alkohole nehmen die Anfangsgeschwindigkeit und der Grenzwert der Aetherifikation ab.

Bedingungen der Bildung von Trichloressigsäureäthylester; Einfluss der Säuren (verschiedener Stärke) auf die Geschwindigkeit der Bildung von Trichloressigester: CLERMONT, A. ch. [6] 6, 241. — Messung der Geschwindigkeit der Esterbildung mittelst der elektrischen Leitfähigkeit: NEGREANO, Ph. Ch. 2, 557.

REICHER (A. 228, 257) hat die Geschwindigkeitskonstanten der Verseifung der Ester durch Alkalien bestimmt, d. h. die Konzentrationsabnahme in der Zeiteinheit (1 Min.), falls die Flüssigkeit, während der ganzen Dauer dieser Zeiteinheit, Ester und Alkali in der Konzentration = 1 enthält. Benutzt wurden wässrige Lösungen, welche die in Kilogrammen ausgedrückten Molekulargewichte von Ester und Alkali in 1 cbm gelöst enthalten. Es ergab sich, dass Essigsäureäthylester bei 9,4° durch Alkalien (außer  $NH_3$ ) und Erden in fast gleicher Weise verseift wird; die Konstante nimmt nur etwas ab mit steigendem Molekulargewicht.

	Konstante		Konstante
Natron	2,307	Kalk	2,285
Kali	2,298	Strontian	2,204
Ammoniak	0,011	Baryt	2,144.

Verseift man durch einerlei Base (NaOH) (bei 9,4°) die Essigester der verschiedenen Alkohole, so ergibt sich die Konstante für

Methylalkohol	3,493	Isobutylalkohol	1,618
Aethylalkohol	2,307	Isoamylalkohol	1,645.
Propylalkohol	1,920		

Werden durch einerlei Base (NaOH) bei 14,4° die Ester eines Alkohols (Aethylester) von verschiedenen Säuren verseift, so ist die Konstante für

Essigsäure	3,204	Isobuttersäure	1,731
Propionsäure	2,816	Isovaleriansäure	0,614
Buttersäure	1,702	Benzoësäure	0,830.

Es findet hier also kein solcher Unterschied zwischen primären, sekundären und tertiären Säuren statt, wie bei MENSCHUTKIN'S Versuchen der Esterbildung.

Einfluss verschiedener Basen (Natron, Baryt) und der Temperatur auf die Verseifung von Estern: REICHER, A. 232, 103. — Einfluss von Neutralsalzen auf die Verseifung von Aethylacetat: ARRHENIUS, Ph. Ch. 1, 110. — Mathematische Formel zur Berechnung der Geschwindigkeit der Verseifung von Essigsäureäthylester durch Natronlauge: WARDER, Am. 5, 340.

Uebersicht der Siedepunkte, spec. Gew., Ausdehnung und spec. Vol. der Ester: GARTENMEISTER, A. 233, 249.

Die spezifische Wärme der Ester  $C_nH_{2n}O_2$  bei  $t$  bis  $t_1^0$  ist =  $0,4416 + 0,00044(t + t_1)$  (R. SCHIFF, A. 234, 310).

Verhalten der Ester gegen Alkohole s. S. 319.

Bei der Einwirkung von Natrium auf die Ester  $C_nH_{2n}O_2$  entstehen Ester der  $\beta$ -Keton-säuren  $C_nH_{2n-2}O_3$ . Führt man diese Reaktion bei Estern von höheren Homologen der Reihe  $C_nH_{2n}O_2$  (z. B. Isobuttersäure) aus, so entstehen  $\beta$ -Oxysäuren  $C_nH_{2n}O_3$ , resp. deren Aethersäuren.

Vergleicht man die specifischen Volume der Ester  $C_nH_{2n}O_2$ , bei den Siedepunkten, mit den specifischen Volumen ihrer Komponenten, so ergibt sich für das austretende Molekül Wasser ein specifisches Volumen, das um so kleiner ist, je größer das Molekulargewicht des Alkohols ist (S. 27). Weil nun hierbei mit einem und demselben Alkohol bei verschiedenen Säuren ziemlich übereinstimmende Werthe erhalten werden, so glaubt R. SCHIFF (A. 220, 319), dass bei der Esterbildung der Alkohol das Hydroxyl verliert und nicht die Säure.

Die Ester der tertiären Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  zerfallen, in der Hitze, ziemlich leicht in Säure und Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ . Erhitzt man z. B. das bei 125° siedende Dimethyläthylcarbinolacetat  $(CH_3)_2C(C_2H_5)O.C_2H_3O$  anhaltend auf 155°, so werden schliesslich 97,4% (Grenzwert) desselben in Essigsäure und Amylen  $C_5H_{10}$  gespalten (MENSCHUTKIN. B. 15, 2512).

Ein neutraler Ester, z. B. Methylacetat, wird von kaltem Wasser sehr langsam (in Essigsäure und Methylalkohol) zerlegt. Fügt man aber eine kleine Menge einer Säure hinzu, so ist schon nach 24 Stunden fast die ganze Menge des Esters gespalten. Dabei ist aber die Geschwindigkeit der Spaltung von der Menge und der Natur der Säure abhängig. Mineralsäuren wirken rascher als organische Säuren. Die Geschwindigkeit lässt sich mittelst der Formel von GULDBERG und WAAGE berechnen:

$$-\log(b - x) = c \cdot at - \log b$$

wo a die Menge der zugesetzten Säure, b die Menge des Esters und c eine Konstante bedeutet.

Durch den Austausch von Wasserstoff gegen Chlor oder Hydroxyl wird die Affinitätsgrösse erhöht und durch den Eintritt von Methyl erniedrigt.

Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf die Ester organischer Säuren ist SAPPER (A. 211, 197) zu folgenden Resultaten gelangt:

1. Die Ester werden durch Halogenwasserstoffe zersetzt, indem sich freie organische Säuren und Alkylhalogene bilden. Die Zersetzung ist eine gleiche bei den Estern der Alkohole  $C_nH_{2n+2}O$  und den aromatischen Alkoholen  $C_nH_{n-6}O$ . Phenylacetat  $C_2H_3O.C_6H_5$  wird von Jodwasserstoffgas verkohlt, ohne dass sich Phenyljodid  $C_6H_5J$  bildet.

2. Wässrige Lösungen der Halogenwasserstoffe wirken schwerer zersetzend ein als die gasförmigen Halogenwasserstoffe. Je mehr Säure vorhanden, desto heftiger ist die Einwirkung.

3. Die Einwirkung der Halogenwasserstoffe ist anfangs am heftigsten und wird dann immer langsamer; eine vollständige Zersetzung erfolgt erst verhältnissmässig spät.

4. Im allgemeinen ist die Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf verschiedene Ester so ziemlich dieselbe, nur werden die Ester mit niedrigerem Säure- oder Alkoholradikal etwas schneller zersetzt, als solche mit kohlenstoffreicheren Radikalen.

5. Die Einwirkung der Halogenwasserstoffe erfolgt um so geschwinder, je grösser das Molekulargewicht des Halogenwasserstoffes ist. Flusssäure wirkt also am langsamsten, Jodwasserstoffsäure am raschesten zerlegend ein.

Beim Verseifen von Methylacetat durch verd. HCl oder  $H_2SO_4$ , in Gegenwart von Neutralsalzen dieser Säuren, wird die Reaktionsgeschwindigkeit der Salzsäure durch die Gegenwart ihrer Salze verstärkt, jene der Schwefelsäure aber durch ihre Salze vermindert (FREY, J. pr. [2] 34, 377; vgl. SPOHR, Ph. Ch. 2, 194).

**I. Ameisensäure, Methansäure**  $CH_2O_2 = H.CO_2H$ . V. In den (rothen) Ameisen (Formica rufa) frei, in ziemlich concentrirter Lösung. Durch Destillation der grossen Waldameisen mit schwachem Weingeist erhält man den officinellen Spiritus formicarum, eine Lösung freier Ameisensäure in wässrigem Alkohol. Lässt man Ameisen auf Lackmuspapier gehen, so ziehen sie rothe Streifen darauf. In den Processionsraupen (WILL, J. 1847/48, 546). In den Muskeln, der Milz, im Thymus u. s. w. des Menschen. Im Saft der Brennesseln (GORUP, A. 72, 267) und einiger Früchte. Vorkommen im Pflanzenreiche: BERGMANN, J. 1883, 1392. In einigen Mineralwässern: Brückenau (SCHERER, A. 99, 275), Weilbach (J. 1856, 770). — B. Bei der Oxydation von Holzgeist (DUMAS, PELIGOT, A. 15, 7; DUMAS, STAS, A. 35, 137). Die Oxalsäure zerfällt, beim raschen Erhitzen, in  $CO_2$  und Ameisensäure (GAY-LUSSAC, A. ch. [2] 46, 218). Auch beim Kochen einer wässrigen Oxalsäurelösung wird Ameisensäure gebildet. Fügt man zur wässrigen Lösung Uranoxyd, so wird die Oxalsäure im Sonnenlicht sofort in  $CO_2$  und Ameisensäure zersetzt (SEEKAMP, A. 122, 113). Die grösste Menge Ameisensäure erhält man beim Erhitzen von



Glycerin mit Oxalsäure (BERTHELOT, *A.* 98, 139).  $C_3H_5(OH)_3 + C_2H_2O_4 = C_3H_5(OH)_2(CHO_2) + CO_2 + H_2O = CH_2O_2 + C_3H_5(OH)_3 + CO_2$ . Beim Zerlegen der Blausäure mit Salzsäure (oder Alkalien) (PELOUZE, *A.* 2, 84; GEIGER, *A.* 1, 54). Bei der Oxydation von Stärke, Zucker oder Albuminaten mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (DÖBEREINER, *Gilbert's Ann.* 71, 107; *A.* 3, 144; C. GELIN, *P.* 16, 55). Feuchtes Aetzkali absorbiert bei 100° Kohlenoxyd unter Bildung von Kaliumformiat (BERTHELOT, *A.* 97, 125). Bei 190–220° wird feuchtes Kohlenoxyd lebhaft von Natronkalk absorbiert unter Bildung von Formiat. Oberhalb 220° findet Zersetzung der gebildeten Ameisensäure in Wasserstoff und Carbonat statt (MERZ, TIBIRICA, *B.* 13, 23; FRÖLICH, GEUTHER, *A.* 202, 317). Durch Reduktion der Kohlensäure: 1. Kalium in Kohlensäure, die durch lauwarmes Wasser abgesperrt ist, gebracht, verwandelt sich in Formiat und Dicarbonat (KOLBE, SCHMITT, *A.* 119, 251).  $2CO_2 + K_2 + H_2O = CHKO_2 + KHCO_3$ . 2. Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine konc. Lösung von Ammoniumcarbonat (MALY, *A.* 135, 119).  $(NH_4)_2CO_3 + 2Na = CHNaO_2 + 2NH_3 + NaOH$ . 3. Beim Eintragen von Zink und Zinkcarbonat in heisse Kalilauge (MALY). 4. Bei der Elektrolyse von Wasser, durch welches  $CO_2$  geleitet wird (ROYER, *Z.* 1870, 318). — Chloral wird durch Natronlauge in Chloroform und Natriumformiat gespalten (LIEBIG, *A.* 1, 198). Chloroform giebt mit alkoholischem Kali: Chloralkalium und Kaliumformiat (DUMAS, *Berzel. Jahresb.* 15, 371). Beim Erhitzen von  $CS_2$  mit Wasser und überschüssiger Eisenfeile im Rohr auf 100° entstehen Ameisensäure,  $CO_2$ ,  $FeS$ ,  $FeO$  und zwei schwefelhaltige Körper (LOEW, *B.* 13, 324). Ameisensäureester der gechlorten Alkohole entstehen beim Erhitzen von diesen mit Nitromethan auf 210° (PFUNGST, *J. pr.* [2] 34, 40). So entsteht z. B. aus  $OH.CH(CH_2Cl)_2$  und  $CH_3.NO_2$  das Formiat  $CHO.CH(CH_2Cl)_2$ . — D. Man erhitzt in einer Retorte, im Wasserbade, gleiche Theile Oxalsäure und syropförmiges Glycerin (oder besser Mannit) (LORIN, *J.* 1870, 644; 1875, 505). Lässt die Kohlensäureentwicklung nach, so wird eine neue Menge Oxalsäure zugefügt u. s. w. Man erhält schliesslich im Destillat eine Ameisensäure von 55%. Wendet man entwässerte Oxalsäure an, so zeigt die überdestillierende Säure einen Gehalt von etwa 75%. Man löst in der erwärmten (75procentigen) Säure wasserfreie Oxalsäure, gießt, nach dem Erkalten, von den Krystallen ab und destillirt die flüssige Säure. Eine 99procentige Säure gewinnt man durch Neutralisiren der Säure mit Natron und Erhitzen des trockenen Natronsalzes mit der äquivalenten Menge entwässerter Oxalsäure im Wasserbade (LORIN, *Z.* 1865, 692; *A. ch.* [4] 29, 367; *Bl.* 25, 520; 37, 104). Oder: man zerlegt das gut getrocknete Blei- (oder Kupfersalz) mit trockenem Schwefelwasserstoff bei 130° im Oelbade. Um concentrirte Ameisensäure zu erhalten, destillirt man die käufliche Säure im Vakuum mit Vitriolöl bei höchstens 75° (MAQUENNE, *Bl.* 50, 662). Ein kleiner Antheil bleibt bei der Schwefelsäure zurück.

Stechend riechende Flüssigkeit, krystallisirt unter 0°, schmilzt bei 8,6° (BERTHELOT), 8,43° (PETTERSSON, EKSTRAND, *B.* 13, 1191; vgl. PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 296), 2° (BANNOW, *B.* 9, 4). Siedep. bei verschiedenem Druck: G. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 7, 466; KAHLBAUM, *B.* 16, 2480. Dampftension: bei 17,5°–29,1 mm; bei 40,5°–85,5; bei 59,7°–187,8; bei 70,1°–280,2 mm (KONOWALOW, *P.* [2] 14, 44). Dampftension bei 5,7°–101,7°: RICHARDSON, *Soc.* 49, 756; 50 mm bei 31°; 200 mm bei 63,1°; 350 mm bei 78,8°; 500 mm bei 89,5°; 650 mm bei 96,7°; 750 mm bei 101,0°. Siedep.: 100,8°; spec. Gew. = 1,2415 bei 0°; Volumen bei  $t^0$  (bei 0° = 1) =  $1 + 0,0,929\ 65.t + 0,0,9384.t^2 + 0,0,45464.t^3$  (ZANDER, *A.* 224, 59). Spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 1,244 82 bei 0°; 1,2308 bei 11,4°; 1,2256 bei 15,18°; 1,2201 bei 19,83°; 1,2095 bei 27,83°; 1,2029 bei 32,83° (PETTERSSON), 1,1170 bei 100,3° (R. SCHIFF, *B.* 19, 561). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 174. Latente Schmelzwärme für 1 Mol. (in Grammen) bei  $-7,45^0 = 2639$  Cal. (P.). Spec. Wärme bei 0–100° = 0,519 (P.); mittlere spec. Wärme bei  $t$  bis  $t_1^0 = 0,4996 + 0,0,354.(t + t_1)$  (R. SCHIFF, *A.* 234, 324). Spec. Gew. der wässrigen Lösungen: *Fr.*, 27, 303. Spec. Gewicht, spec. Wärme und Hydratationswärme der wässrigen Ameisensäure: LÜDECKING, *J.* 1886, 216. Spec. Zähigkeit der wässrigen Ameisensäure: J. TRAUBE, *B.* 19, 884. Elektrolyse der wässrigen Ameisensäure: BOURGOIN, *A. ch.* [4] 14, 181; 28, 122; BUNGE, *Ch.* 12, 415. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Eine Säure mit 22,5% Wasser, der Formel  $4CH_2O_2, 3H_2O$  entsprechend, siedet konstant bei 107,1° (bei 760 mm). Unter einem Druck von 1830 mm entweicht aus dieser Säure zunächst Wasser, dann destillirt eine Säure mit 16,8% Wasser und dem konstanten Siedepunkt 134,6° (ROSCOE, *A.* 125, 320). Bleibt wässrige Ameisensäure über concentrirter Schwefelsäure stehen, so resultirt eine Säure mit 37% Wasser =  $2CH_2O_2, 3H_2O$  (LORIN). Starke Säure; treibt Essigsäure aus. Ihr Dampf ist brennbar und verkohlt Papier. Die wasserfreie Säure wirkt auf die Haut stark ätzend.

Ameisensäure, mit Zinkstaub erhitzt, zerfällt in CO und Wasserstoff (JAHN, *M.* 1, 679). Concentrirte Ameisensäure zerfällt, beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 105° oder mit wasserfreiem ameisen-sauren Kalium oder Natrium auf 150–155°, in  $CO + H_2O$

(LORIN, *J.* 1876, 515). Natrium- und Kaliumformiat zerfallen, beim Erhitzen auf  $400^{\circ}$ , in oxalsaures und kohlenstoffsaures Salz. Beim Erhitzen von Ameisensaurem Magnesium, Calcium oder Baryum entsteht nur kohlenstoffsaures Salz, aber kein oxalsaures (MERZ, WEITH, *B.* 15, 1507). Daneben werden Holzgeist und Formaldehyd gebildet. Beim Erhitzen von Formiaten mit Wasser, in Röhren, auf  $100$ – $175^{\circ}$  werden Carbonate oder freie Oxyde gebildet, neben  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}$ . Die Salze leicht reducirbarer Metalle ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ) entwickeln aber keinen Wasserstoff oder nur sehr wenig (RIBAN, *Bl.* 38, 108). Trockne Destillation von Ameisensaurem Ammoniak (s. dieses). Die Ameisensäure wird leicht zu  $\text{CO}_2$  oxydirt und wirkt daher reducirend. Ihre Formel  $(\text{OH})\cdot\text{COH}$  lässt sie als ein Oxyaldehyd erscheinen, und demgemäß ist auch ihr Verhalten. Von Salpetersäure wird die Ameisensäure erst zu Oxalsäure und dann zu  $\text{CO}_2$  oxydirt (BALLO, *B.* 17, 9). Auch bei mäßigem Erhitzen von Ameisensaurem Kalium mit überschüssigem Kali entsteht Oxalsäure (PELIGOT, *Gm.* 4, 232).  $2\text{CHO}_2\text{K} = \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2$ . Daneben entweicht reiner Wasserstoff (DUMAS, STAS, *A.* 35, 138). Beim Erwärmen von Ameisensäure oder Formiaten mit concentrirter Schwefelsäure entweicht reines Kohlenoxyd. Schüttelt man ihre Lösung mit  $\text{HgO}$ , so löst sich Letzteres. Beim Erwärmen geschieht die Lösung zu einem Brei des schwerlöslichen Quecksilberoxydsalzes, und dann scheidet sich Quecksilber aus:  $2(\text{CHO}_2)_2\text{Hg} = (\text{CHO}_2)_2\text{Hg}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$  und  $(\text{CHO}_2)_2\text{Hg}_2 = \text{Hg}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2$ . Silber-, Gold- und Platinlösungen werden, in der Wärme, durch Ameisensäure reducirt. Aus einer Sublimatlösung fällen Ameisensaure Alkalien, beim Erwärmen, Kalomel und Quecksilber. Ameisensäure wirkt auf viele organische Verbindungen reducirend ein. Den gesättigten, mehratomigen Alkoholen wird durch Kochen mit Ameisensäure die Gruppe  $\text{H}_2\text{O}$  entzogen (s. S. 51). Einbasische Säuren können in die entsprechenden Aldehyde übergeführt werden durch Glühen ihrer Calciumsalze mit Ameisensaurem Kalk (S. 51). Vermittelt Ameisensäure kann an Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe  $\text{CO}_2$  anlagert werden (S. 55). Bei Gegenwart von wenig Schwefelkohlenstoff giebt krystallisirte Ameisensäure mit Brom ein Additionsprodukt, das aber schon in der Kälte in  $\text{HBr}$  und  $\text{CO}_2$  zerfällt (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 245).

*Quantitative Bestimmung der Ameisensäure (in Gegenwart von Essigsäure oder Buttersäure).* Man erwärmt die (mit  $\text{KOH}$  neutralisirte) Ameisensäure  $1$ – $1\frac{1}{2}$  Stunden lang im Wasserbade mit Sublimatlösung (PORTES, RUYSSSEN, *Fr.* 16, 250) und wägt den gefällten Kalomel (SCALA, *G.* 20, 394).

Die Salze der Ameisensäure (Formiate) sind alle in Wasser löslich. Salze: SOUCHAY, GROLL, *J.* 1859, 323; VOSS, *A.* 266, 33; — Krystallmessungen von HEUSSER, *J.* 1851, 434; HANDL, ZEPHAROVICH, HAUER, *J.* 1861, 430. — Spec. Gew. der Salze: CLARKE, *B.* 12, 1399; SCHRÖDER, *B.* 14, 21. — Bildungs- und Lösungswärme der Formiate: BERTHELOT, *J.* 1873, 77 und 80. — Brechungsvermögen der Formiate: GLADSTONE, *J.* 1868, 119; KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350, 352.

$\text{NH}_4\text{CHO}_2$ . Monokline Krystalle (GRAILICH, *J.* 1858, 281). Spec. Gew. = 1,266 (SCH.). Schmelzp.:  $114$ – $116^{\circ}$  (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 34). Zerfällt, bei raschem Erhitzen auf  $180^{\circ}$ , fast völlig in Formamid und Wasser. Gleichzeitig treten nur Spuren von Blausäure auf (ANDREASCH, *B.* 12, 973). — Hydrazindiformiat  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot 2\text{CH}_2\text{O}_2$ . Kleine Nadeln. Schmilzt bei  $128^{\circ}$  unter Gasentwicklung (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 40). Aeufserst löslich in Wasser, daraus durch absol. Alkohol fällbar. —  $\text{Li}\cdot\text{A} + \text{H}_2\text{O}$  (S., G.; RAMMELSBERG, *A.* 56, 221). Spec. Gew. = 1,435–1,479 (SCH.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 103. —  $\text{Na}\cdot\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallisirt auch wasserfrei in bei  $200^{\circ}$  schmelzenden monoklinen (FOCK, *J.* 1882, 814) Säulen (S., G.). Spec. Gew. = 1,919 (SCH.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 99; Elektrolyse: JAHN, *P.* [2] 37, 408. Zerfällt beim Erhitzen in Wasserstoff und Oxalat.  $2\text{CHO}_2\text{Na} = \text{H}_2 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . —  $\text{K}\cdot\text{A}$ . Zerfließliche rhombische Säulen; schwer löslich in Alkohol. Schmelzp.:  $150^{\circ}$  (S., G.). Spec. Gew. = 1,908 (SCH.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 102. —  $\text{Mg}\cdot\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Prismen und Oktaeder; löslich in 13 Thln. Wasser, nicht in Alkohol (S., G.). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 531. —  $\text{Ca}\cdot\text{A}$ . Rhombische Krystalle (HEUSSER). Spec. Gew. = 2,015 (SCH.). In 100 Thln. Wasser von  $t^{\circ}$  lösen sich S Thln. wasserfreies Salz worin  $S = 16,29784 + (t - 0,8),03229 - (t - 0,8)^2 \cdot 0,031254$  (KRASNICKI, *M.* 8, 596). Unlöslich in Alkohol. Giebt, bei der trocknen Destillation, Holzgeist. —  $\text{Sr}\cdot\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Krystalle (PASTEUR, *J.* 1850, 393). Hemiédrie derselben: HEUSSER, GERNEZ, *J.* 1868, 1. Spec. Gew. = 2,250 und wasserfrei = 2,667 (SCH.). —  $\text{Ba}\cdot\text{A}$ . Rhombische Krystalle (HEUSSER). Spec. Gew. = 3,212 (SCH.). In 100 Thln. Wasser von  $t^{\circ}$  lösen sich S Thle. wasserfreies Salz;  $S = 27,7744 + (t - 1) \cdot 0,0236743 + (t - 1)^2 \cdot 0,0063622 - (t - 1)^3 \cdot 0,0060122$  (KRASNICKI, *M.* 8, 598). Unlöslich in Alkohol (S., G.); —  $\text{NO}_3\cdot\text{Ba}\cdot\text{CHO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (INGENHOES, *B.* 12, 1680). — Alkoholat  $\text{Ba}(\text{CHO}_2)_2\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (?). Entsteht beim Einleiten von Kohlenoxyd in eine Lösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol (BERTHELOT, *A.* 147, 124). —  $\text{Zn}\cdot\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (H.); spec. Gew. = 2,1575 bei  $21,3^{\circ}$  (CLARKE); 2,205 und entwässert =



2,368 (SCH.). —  $(Ba^{1/7}, Zn^{6/7})\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Triklone Krystalle (HEUSSER). —  $2Ba.\bar{A}_2 + Zn.\bar{A}_2 + 4H_2O$  (FRIEDLÄNDER, *Zeitschr. f. Krystallogr.* 3, 184). —  $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Spec. Gew. = 2,429 bei 20° (CLARKE); —  $Ba.\bar{A}_2 + Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$  (VOSS). Krystallisiert monoklin (Brio, *J.* 1866, 299). Spec. Gew. = 2,724 bei 19° (CLARKE). —  $Hg_2(CHO_2)_2$ . Glänzende Schuppen, löslich in 250 Thln. Wasser von 17°; zersetzt sich vollständig beim Kochen mit Wasser.  $Hg_2(CHO_2)_2 = Hg_2 + CH_2O + CO_2$  (GÜBEL, *Berz. Jahresh.* 13, 140; vgl. LIEBIG, *A.* 3, 207). —  $Yb_2.\bar{A}_2 + 4H_2O$  (MARIGNAC, *J.* 1878, 261). —  $Tl.\bar{A}$ . Sehr leicht löslich in Wasser; schmilzt unter 100° (KUHLMANN, *J.* 1862, 189). —  $Dp.\bar{A}_2$ . Amorphes Pulver, löslich in 2 bis 3 Thln. Wasser (DELAFontaine, *J.* 1880, 299). —  $Sm.\bar{A}_2$ . Pulver. Spec. Gew. = 3,733. Wenig löslich in Wasser (CLÈVE, *Bl.* 43, 171). —  $Pb.\bar{A}_2$ . Glänzende rhombische Säulen oder Nadeln (HEUSSER). Spec. Gew. = 4,56 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17; SCHRÖDER). Löslich in 63 Thln. Wasser bei 16° und in 5½ Thln. bei 100° (BARFOED, *Z.* 1870, 272). Unlöslich in Alkohol (Unterschied von Bleiacetat). Die wässrige Lösung verliert, beim Kochen, Ameisensäure. Das trockne Salz zersetzt sich bei 190°:  $Pb(CHO_2)_2 = 2CO_2 + H_2 + Pb$  (HEINTZ, *J.* 1856, 558). — Durch Kochen des neutralen Salzes mit Bleioxyd erhielt BARFOED folgende basische Salze:  $Pb.\bar{A}_2.PbO$ . Prismen; löslich in 58,5 Thln. kaltem Wasser; —  $Pb.\bar{A}_2.2PbO$ . Feine Nadeln; löslich in 25,5 Thln. kalten und 7,5 Thln. siedenden Wassers. Reagirt stark alkalisch; —  $Pb.\bar{A}_2.3PbO$ . Löslich in 90 Thln. kalten Wassers. —  $3Pb.\bar{A}_2 + Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$ . Rhombische Tafeln; schwer löslich in Wasser (LUCIUS, *A.* 103, 115). —  $Th.\bar{A}_4 + 4H_2O$ . Tafeln (CHYDENIUS, *J.* 1863, 197). —  $Di.\bar{A}_3$ . Violette, wenig lösliches Pulver. Spec. Gew. = 3,43 (CLÈVE, *Bl.* 43, 365). —  $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Monokline (*A.* 266, 35) Krystalle (HEUSSER). Spec. Gew. = 1,953 und wasserfrei = 2,205 (SCH.). —  $Fe.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Grüne Krystalle, wenig löslich in Wasser (SCHEURER-KESTNER, *J.* 1863, 258). —  $Fe.\bar{A}_3$  (bei 40°). Pulver; leicht löslich in Wasser; beim Kochen tritt totale Fällung des Eisenoxys ein (LUDWIG, *J.* 1861, 433). Hält ½  $H_2O$  und bildet gelbe Krystalle (SCHEURER); beim Kochen fällt das Salz  $Fe_2(CHO_2)(HO)_5$  nieder. —  $Fe(CHO_2)_3(NO_3)(HO)_2 + 3H_2O$ ; —  $Fe_3(CHO_2)_4Cl_2 + 3H_2O$  (SCHEURER). —  $Co.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Spec. Gew. = 2,1286 bei 22° (STALLO, *B.* 11, 1505). 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei 20° 5,03 Thle. wasserhaltigen Salzes (VOSS). —  $2Ba.\bar{A}_2 + Co.\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Intensiv rüthlich violette, triklone (*A.* 266, 44) Krystalle (VOSS). —  $Ni.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Spec. Gew. = 2,1547 bei 20,2° (STALLO). —  $2Ba.\bar{A}_2 + Ni.\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Apfelgrüne Krystalle (V.). —  $Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Spec. Gew. = 1,831 (SCH.). Krystallisiert bei 75–85° wasserfrei und bei 50–60° mit  $2H_2O$  (VOSS) in monoklinen (*A.* 266, 37) Tafeln. —  $Cu(CHO_2)_2 + 2Cu(OH)_2$ . Blassgrünes Pulver, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Kochen einer wässrigen Lösung des neutralen Formiates (RIBAN, *Bl.* 38, 112). —  $2Sr.\bar{A}_2 + Cu.\bar{A}_2 + 8H_2O$ . Triklone (ZEPHAROVICH) Krystalle (HEUSSER; VOSS). —  $2Ba.\bar{A}_2 + Cu.\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Triklone Tafeln (FRIEDLÄNDER, *Zeitschr. f. Krystallogr.* 3, 182). Spec. Gew. = 2,747 (SCH.). Krystallisiert bei 40–55° in kornblumblauen, trimetrischen (*A.* 266, 42) Prismen (VOSS). — Das Silbersalz wird durch Fällern eines Alkalisalzes mit  $AgNO_3$  als krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich, beim Kochen mit Wasser, völlig zersetzt.  $2Ag.CHO_2 = Ag_2 + CO_2 + CH_2O_2$  (Unterschied von Essigsäure).

*Ameisensäureester.* Bildung der Ester (S. 389).

### 1. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ .

Methylformiat (und wohl auch andere Ester) entsteht leicht beim Eintragen von ⅓ Aeq. wasserfreien Chlorcalciums in ein Gemisch gleicher Moleküle Ameisensäure und Holzgeist (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 201).

**Methylester**  $C_2H_4O_2 = CHO_2.CH_3$ . V. Im rohen Holzgeist (MABERY, *Am.* 5, 250). — D. Man lässt zu 100 Thln. Calciumformiat allmählich 130 Thle. mit HCl gesättigten Holzgeist fließen. Das Ueberdestillierte wird zurückgegossen, digerirt und dann destillirt (VOLHARD, *A.* 176, 133). — Man destillirt ein äquivalentes Gemenge von Natriumformiat, Salzsäure und Holzgeist (BARDY, BORDET, *A. ch.* [5] 16, 561). — Holzgeist wird mit Ameisensäure (spec. Gew. = 1,22) digerirt.

Flüssig; Siedep.: 30,4° bei 712 mm (V.); 31,6–32,4 bei 764,8 mm; 32,3° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 4). Spec. Gew. = 0,9928 bei 0° (V.); = 0,9797 bei 15° (GRODZKI, KRÄMER, *B.* 9, 1928). Spec. Gew. = 0,99839 bei 0°/4°; Ausdehnungskoeffizient: EL-SÄSSER, *A.* 218, 312. Spec. Gew. = 0,9566 bei 32,3°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 106). Verbrennungswärme (für 1 Mol., gasförmig) bei konstantem Druck = 238,7 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 23, 204. Durch trocknes Chlor entsteht zunächst Chlorameisenester  $CClO_2.CH_3$  (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 213; vgl. HENRY, *B.* 6, 742). Beim Arbeiten im Sonnenlicht erhält man Perchlormethylformiat  $C_2Cl_4O_2$  und andere Körper (s. Chlorameisensäure).

**Aethylester**  $C_3H_6O_2 = CHO_2.C_2H_5$ . D. Man destillirt ein Gemenge von 6 Thln. Alkohol (90%), 7 Thln. Natriumformiat und 10 Thln. konzentrierter Schwefelsäure (LIEBIG).



— Man destillirt Oxalsäureäthylester (durch Kochen von absolutem Alkohol mit entwässerter Oxalsäure bereitet) mit entwässerter Oxalsäure (LÖWIG, *J.* 1861, 599). — Glycerin, Oxalsäure und Alkohol werden am Rückflusskühler erhitzt und dann destillirt (LORIN, *B.* 5, 12). — Technische Darstellung: 9 Thle. Stärke werden mit 29 Thln. Braunstein (von 85% Gehalt) gemischt und mit einem Gemenge von 28 Thln. Schwefelsäure, 5 Thln. Wasser und 15 Thln. Weingeist (85%) übergossen (STINDE, *D.* 181, 402).

Flüssig; nach Pfirsichkernen riechend. Siedep.:  $54,4^{\circ}$  (bei 760 mm); spec. Gew. — 0,93757 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, *A.* 218, 315. Siedep.:  $53,4$ — $53,6^{\circ}$  bei 754,5 mm; spec. Gew. = 0,87305 bei  $53,4^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 106). Spec. Gew. = 0,9445 bei  $0^{\circ}$  (GARTENMEISTER, *A.* 234, 251). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 64. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 4,528$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 75). Verbrennungswärme (für 1 Mol., gasförmig) bei konstantem Druck = 388,0 Cal. (BERTHELOT, OGIER). Molekularbrechungsvermögen = 28,05 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Verdampfungswärme = 92,2 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Löst sich in 9 Thln. Wasser bei  $18^{\circ}$ .

Natrium oder Natriumalkoholat zerlegt den Ester in Kohlenoxyd und Alkohol (GEUTHER, *Z.* 1868, 655). Beim Einleiten von Chlorgas in Ameisensäureäthylester entsteht Ameisensäuredichloräthylester  $\text{CHO}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2$ , eine nicht unzersetztesiedende Flüssigkeit, vom spec. Gew. = 1,261 bei  $16^{\circ}$ , welche durch Kalilauge in KCl, essigsaures und ameisen-saures Kali gespalten wird (MALAGUTI, *A.* 32, 39). Durch anhaltendes Behandeln mit Chlor im Sonnenlicht geht das Aethylformiat über in Perchloräthylformiat  $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{O}_2 = \text{CClO}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_2$  identisch mit Perchlormethylacetat  $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{CCl}_3$ . Dies ist eine bei  $200^{\circ}$  unzersetztesiedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,705 bei  $18^{\circ}$ . Zerfällt mit Wasser in Trichloressigsäure,  $\text{CO}_2$  und HCl; mit Alkohol in Chlorameisen und Trichloressigsäureäthylester. Durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt der Perchlorer in Chlor-kohlenoxyd und Trichloracetylchlorid:  $\text{CClO}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_3 = \text{CO.Cl}_2 + \text{CCl}_3\text{COCl}$  (CLOËZ, *A.* 60, 259).

**Propylester**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 = \text{CHO}_2\text{C}_3\text{H}_7$ . 1. **Normalpropylester**. Siedep.:  $81^{\circ}$  bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 4). Spec. Gew. = 0,91838 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, *A.* 218, 319. Siedep.:  $82,5$ — $83^{\circ}$  bei 763,4 mm; spec. Gew. = 0,8075 bei  $82,5^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 332; vgl. PIERRE, PUCHOT, *A.* 153, 262; 163, 271. Siedep.:  $81^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,9250 bei  $0^{\circ}$  (GARTENMEISTER, *A.* 233, 251). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 4,486$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 75). Löst sich bei  $22^{\circ}$  in 46 Thln. Wasser (TRAUBE, *B.* 17, 2304). Verdampfungswärme = 85,2 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343).

2. **Isopropylester**. Siedep.:  $68$ — $71^{\circ}$  bei 750,9 mm; spec. Gew. = 0,8826 bei  $0^{\circ}$ ; spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 685.

$\beta$ -Dichlorisopropylester (Formyldichlorhydrin)  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_2 = \text{CHO}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ . *B.* Bei 20stündigem Erhitzen auf  $220^{\circ}$  von 1 Mol. Dichlorhydrin  $\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  mit Nitromethan (PFUNGST, *J. pr.* [2] 34, 28). — Flüssig. Siedep.:  $152^{\circ}$  bei 25 mm. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Kaliumformiat. Beim Erhitzen mit Silberacetat auf  $150^{\circ}$  wird Dichlorisopropylacetat gebildet. Mit Benzoylchlorid entsteht das Benzoat  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$ .

**Butylester**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 = \text{CHO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ . 1. **Normalbutylester**. Siedep.:  $106,9^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,9108 bei  $0^{\circ}$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0010932.t + 0,0,16213.t^2 + 0,0,53409.t^3$  (GARTENMEISTER, *A.* 234, 252). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL.

2. **Isobutylester**. Siedep.:  $97,9^{\circ}$  bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,88543 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, *A.* 218, 324; vgl. PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 281. Siedep.:  $98$ — $99^{\circ}$  bei 759,8 mm. Spec. Gew. = 0,90495 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, *A.* 234, 309); 0,7784 bei  $98^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 106). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 4,149$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 76). Löst sich bei  $22^{\circ}$  in 99 Thln. Wasser (TRAUBE, *B.* 17, 2304). Verdampfungswärme = 77 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343).

**Amylester**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2 = \text{CHO}_2\text{C}_5\text{H}_{11}$ . 1. **Normal-Amylester**. Siedep.:  $130,4^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,9018 bei  $0^{\circ}$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,10583.t + 0,0,16498.t^2 + 0,0,28471.t^3$  (GARTENMEISTER, *A.* 233, 254).

2. **Isoamylester**. *D.* Aus Glycerin, Oxalsäure und Fuselöl (LORIN). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $123,3^{\circ}$  bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,894378 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, *A.* 218, 329. Siedep.:  $123,5$ — $124,3^{\circ}$  bei 759,9 mm; spec. Gew. = 0,7554 bei  $123,5^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 106). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 4,064$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 76). Löst sich bei  $22^{\circ}$  in 325 Thln. Wasser (J. TRAUBE, *B.* 17, 2304). Verdampfungswärme = 71,7 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343).

**Normalhexylester**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2 = \text{CHO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}$ . Nach Aepfeln riechende Flüssigkeit. (FRENZEL, *B.* 16, 745). Siedep.:  $153,6^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,8977 bei  $0^{\circ}$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,10511.t + 0,0,10118.t^2 + 0,0,39025.t^3$  (GARTENMEISTER, *A.* 233, 255).

**Normalheptylester**  $C_8H_{16}O_2 = CHO_2.C_7H_{15}$ . Siedep.:  $176,7^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8937 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,96196.t + 0,0,12910.t^2 + 0,0,22887.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 255).

**Normaloktylester**  $C_9H_{18}O_2 = CHO_2.C_8H_{17}$ . Siedep.:  $198,1^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8929 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9514.t + 0,0,9663.t^2 + 0,0,2742.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 256).

## 2. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ .

**Allylester**  $C_4H_8O_2 = CHO_2.C_3H_5$ . Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Ameisensäure (aus Glycerin und Oxalsäure) erhalten, wenn das Gemenge zu stark erhitzt wird (TOLLENS, Z. 1866, 518; 1868, 441). Riecht scharf senfartig. Siedep.:  $82-83^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9322 bei  $17,5^\circ$ . Siedep.:  $83,6^\circ$  (kor.) bei  $768$  mm; spec. Gew. = 0,948 bei  $18^\circ$ ; Molek.-Verbrennungswärme: THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 211.

## 3. Ester der mehratomigen Alkohole.

**Aethylenglykolester (Aethylendiformin)**  $C_4H_6O_4 = C_2H_4(CHO_2)_2$ . B. Beim anhaltenden Kochen von Glykol mit höchst konzentrierter Ameisensäure (HENNINGER, B. 7, 263). Beim Kochen von Glykol mit 4 Thln. Ameisensäure (spec. Gew. = 1,16) entsteht ein Gemenge von Monoformiat  $CHO_2.C_2H_4.OH$  und Diformiat  $C_2H_4(CHO_2)_2$  (HENNINGER, A. ch. [6] 7, 231). Auch aus Oxalsäure und Glykol (LORIN, Bl. 22, 104). — Siedep.:  $174^\circ$ . Zerfällt, beim Erhitzen im Rohr auf  $220-240^\circ$ , in  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $C_2H_4$ .

**Chlordiäthylenglykolester**  $C_5H_7ClO_4 = CHO_2.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2Cl$  (?). B. Aus Nitromethan und 2-Chloräthylalkohol  $CH_2Cl.CH_2.OH$  bei  $200^\circ$  (PFUNGST, J. pr. [2] 34, 37). — Flüssig. Siedep.:  $145-155^\circ$  bei 25 mm. Sehr unbeständig.

**Chlorpropylenglykolester**  $C_5H_7ClO_4 = CH_2Cl.CH(CHO_2).CH_2.O.CHO$ . B. Bei 20stündigem Erhitzen auf  $180^\circ$  von 1 Mol. Nitromethan mit 2 Mol. Chlorhydrin  $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.OH$  (PFUNGST, J. pr. [2] 34, 36). — Flüssig. Siedep.:  $185-195^\circ$  bei 20–25 mm.

**Butinmonoformiat**  $C_6H_{10}O_3 = OH.C_4H_9.CHO_2$ . B. Bei sechsstündigem Kochen von 1 Thl. Erythrit mit  $2\frac{1}{2}$  Thln. konzentrierter Ameisensäure (HENNINGER, A. ch. [6] 7, 215).  $C_4H_{10}O_4 + 2CH_2O_2 = C_5H_9O_3 + CO_2 + 3H_2O$ . — Flüssig. Siedep.:  $191-193^\circ$ . Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf  $200^\circ$ , etwas Crotonaldehyd.

**Verbindungen von Glycerin mit organischen Säuren.** Beim Erhitzen von überschüssigem Glycerin mit (fetten) Säuren auf  $200^\circ$  entsteht vorzugsweise ein einfach-saurer Ester. Beim Erhitzen mit mehr Säure und auf  $240-250^\circ$  bildet sich der neutrale (dreifach-saure) Ester. Die zweifach-sauren Ester sind schwer zu erhalten. Man erhitzt Glycerin mit 2 Mol. Säure auf  $200^\circ$ . Zuweilen gelingt es auch, durch Erhitzen der neutralen Ester mit Glycerin auf  $200^\circ$ , zweifach-saure Ester darzustellen. Das Produkt erhält in jedem Falle freies Glycerin und freie Säure. Man erhitzt es deshalb mit wenig Aether, giebt gelöschten Kalk hinzu und erhitzt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf  $100^\circ$ . Durch Auskochen mit Aether wird nun blos der gebildete Ester ausgezogen (BERTHELOT, A. ch. [3] 41, 216). Beim Behandeln von Glycerin mit Säurechloriden entstehen gemischte salzsaure Ester.  $C_3H_5O_3 + C_2H_5OCl = C_5H_9(OH)(C_2H_5O_2)Cl + H_2O$ .

Durch Alkalien (besonders in alkoholischer Lösung), auch durch Bleioxyd, werden die Ester des Glycerins verseift. Ebenso wirkt Wasser bei  $220^\circ$ . Ammoniak spaltet die Ester in Säureamid und Glycerin. Konzentrierte Salzsäure wirkt sehr leicht bei  $100^\circ$  ein. Die gleiche Zerlegung bewirkt conc. Schwefelsäure, doch pflegt diese Säure gleich weiter auf die Spaltungsprodukte einzuwirken. Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung der Ester mit Salzsäuregas und Erhitzen tritt ebenfalls Zerlegung in Glycerin und Säure ein (ROCHLEDER, A. 59, 260). Nur die Ester der kohlenstoffärmsten Säuren sind unzersetzt flüchtig, alle übrigen entwickeln beim Erhitzen Akrolein und andere Zersetzungsprodukte.

**Monoformin**  $C_5H_8O_4 = C_3H_5(OH)_2.CHO_2$ . B. Beim Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf  $190^\circ$  (TOLLENS, HENNINGER, Bl. 11, 395). Man zieht das gebildete Monoformin mit Aether aus. Entsteht auch bei der Einwirkung von Monochlorhydrin auf Natriumformiat bei  $160^\circ$  (ROMBURGH, R. 1, 186). — Siedet im Vakuum bei  $165^\circ$ . Zerfällt, beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck, in Kohlensäure, Wasser und Allylalkohol.

Verhalten von Dichlorhydrin, Trichlorhydrin und Epichlorhydrin gegen Alkaliformate: ROMBURGH.

**Diiformin**  $C_6H_8O_5 = C_3H_5(OH)(CHO_2)_2$ . B. Ist der Hauptbestandtheil im Rückstande von der Darstellung der Ameisensäure (durch Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf  $140^\circ$ ) (ROMBURGH, J. 1881, 508). Man zieht das Diiformin durch Aether aus und reinigt es durch Destillation im Vakuum. — Flüssig. Siedep.:  $163-166^\circ$  bei 20–30 mm. Spec. Gew. = 1,304 bei  $15^\circ$ . Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in  $CO_2$ , Wasser und Allylformiat. Unlöslich in  $CS_2$ . Wird von Wasser in Glycerin und Ameisen-



säure gespalten. Beim Erhitzen mit 5 Thln. Glycerin auf  $220^{\circ}$  entweicht  $\text{CO}$ , anfangs neben  $\text{CO}_2$ , und es destillirt Allylalkohol über. Beim Erhitzen mit Oxalsäure werden  $\text{CO}_2$  und Ameisensäure gebildet.

**Erythritetraformiat**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8 = \text{C}_4\text{H}_6(\text{CHO}_2)_4$ . *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Erythrit erst mit 18 Thln. Ameisensäure vom spec. Gew. 1,18 und dann mit 10 Thln. krystallisirter Ameisensäure (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 227). Man destillirt die überschüssige Ameisensäure ab, erhitzt den Rückstand bis auf  $220^{\circ}$  und zieht dann mit absol. Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Lange, sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $150^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in absol. Aether.

**Mannitdiformiat**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{CHO}_2)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Mannit mit krystallisirter Oxalsäure auf  $110^{\circ}$  (KNOR, *A.* 74, 348). — Fest. Ziemlich leicht löslich in Alkohol von  $90\%$ . Die alkalische Lösung zerfällt allmählich in Ameisensäure und Mannit; diese Zerlegung erfolgt rascher durch Alkalien.

**Isomannidiformiat**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2(\text{OCHO})_2$ . *B.* Bei achtstündigem Kochen von (1 Thl.) Isomannid mit (3 Thln.) Ameisensäure (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 124). Das Produkt wird im Vakuum destillirt. — Kleine Blättchen. Schmelzp.:  $115^{\circ}$ ; Siedep.:  $166^{\circ}$  bei 18 mm. Zerfällt, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, in  $\text{CO}$  und Isomannid. Ziemlich löslich in Aether, sehr leicht in heissem Alkohol, wenig in kaltem Wasser.

**2. Essigsäure. Aethansäure**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . *V.* In einigen Pflanzensäften (vgl. BERGMANN, *J.* 1883, 1392). In kleiner Menge im Organismus (Milz, Muskeln, Schweiß); in den menschlichen Exkrementen (BRIEGER, *B.* 10, 1028). — *B.* Bei der Oxydation von Alkohol. Bei der trockenen Destillation organischer Substanzen (Holz, Stärke, Zucker... — Holzeisig). Bei der Oxydation sauerstoffreicher, organischer Verbindungen (Kohlenhydrate...) durch  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  u. s. w. Beim Schmelzen von sauerstoffreichen organischen Säuren (Aepfel-, Wein-, Citronen-, Schleimsäure u. a.) mit Aetzkali. Bei der Zerlegung von Methylcyanid durch Kali (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 298). Aus Natriummethyl- und  $\text{CO}_2$  (WANKLYN, *A.* 111, 234).  $\text{CH}_3\text{Na} + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ . Beim Ueberleiten von  $\text{CO}$  über Natriummethylat bei  $160^{\circ}$  (FRÖLICH, *A.* 202, 294).  $\text{CH}_3\text{ONa} + \text{CO} = \text{Na.C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Beim Erhitzen von Acetylchlorid mit alkoholischem Kali auf  $100^{\circ}$  (BERTHELOT, *Z.* 1869, 683).  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 + 3\text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Bei der Oxydation von Acetylen mit Chromsäurelösung, oder durch Sauerstoff und Kalilösung bei gewöhnlicher Temperatur (BERTHELOT, *Bl.* 14, 113):  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . — *D.* Fast alle in der Industrie verwendete Essigsäure wird durch Destillation des Holzes gewonnen, der Tafelessig durch Oxydation weingeisthaltiger Flüssigkeiten. Bei hoher Alkoholsteuer (wie in England) bereitet man Tafelessig aus Malz (Bieressig), oder man verwendet gereinigten Holzessig.

**Holzessig** (VÖCKEL, *A.* 86, 66). Die beim Destilliren des Holzes erhaltene wässrige Flüssigkeit wird vom Theer abgossen und destillirt. Das Destillat sättigt man mit Kalk und gewinnt durch Destillation zunächst den Holzgeist. Der essigsaure Kalk wird eingedampft, zur Zerstörung harziger Beimengungen schwach geröstet und dann mit Schwefelsäure (oder auch mit Salzsäure) destillirt. Zur Bereitung der wasserfreien Essigsäure wird trockenes Natriumacetat mit Vitriolöl destillirt. Linde, Weide, Weißbuche liefern am meisten (6,1—6,3%), Tanne, Fichte, Föhre am wenigsten (2,4—2,8%) Essigsäure. Laubhölzer liefern mehr Essigsäure als Nadelhölzer, und zwar giebt Stammholz mehr Säure als Astholz und das Holz wieder mehr Säure als die Rinde. Bei schneller Zersetzung des Holzes vermindert sich die Ausbeute an Säure sehr beträchtlich (SENFF, *B.* 18, 65). Dem rohen Holzessig ist sehr wenig Ameisensäure, dagegen mehr Propionsäure und höhere Homologe (bis zu Capronsäure) in stets abnehmender Quantität beigemischt. Bindet man den Essig an Natron, so bleiben die genannten Säuren in der Mutterlauge des Natriumacetats zurück (BARRÉ, *Z.* 1869, 445). KRÄMER und GRODZKI (*B.* 11, 1356) haben auf diese Weise aus Holzessig Normalbuttersäure, Normalvaleriansäure und daneben zwei Crotonsäuren und eine Säure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  isolirt.

**Weinessig. Schnelllessigfabrikation.** Der Alkohol kann mittelst Platinmohr zu Essigsäure oxydirt werden. DÜBEREINER gründete darauf ein Verfahren zur technischen Gewinnung von Essigsäure. Gegenwärtig wird die Oxydation des Alkohols durch Gährung an der Luft, in Gegenwart eines Pilzes (*Mycoderma aceti*) ausgeführt. Während reiner wässriger Alkohol an der Luft unverändert bleibt, tritt in Flüssigkeiten wie Bier, Wein, bekanntlich leicht Essigbildung ein. Es wird dies stets da erfolgen, wo die überall vorkommenden Pilzkeime einen zu ihrer Entwicklung günstigen Boden finden. Dort entwickeln sie sich, und es tritt Essiggährung ein (PASTEUR, *J.* 1861, 726; 1862, 475). Zur Entwicklung des *Mycoderma* bedarf es einiger Phosphate (von Kali und Magnesia) und des Ammoniaks. Fehlen diese Körper, wie in reinem Weingeist, so ist kein Wachs- thum des Pilzes und damit auch keine Essiggährung möglich. Die Gährung erfolgt nur



an der Oberfläche der Flüssigkeit. Wird die Mycoderma-Schicht untergetaucht — was zuweilen durch die Essigälchen (*Anguilla aceti*) geschieht — so verliert der Pilz die Fähigkeit, den Sauerstoff der Luft auf den Alkohol zu übertragen. Die untergetauchte Pilzschicht wird Essigmutter genannt. Eine rasch und normal verlaufende Alkoholsäuerung verlangt die Gegenwart von fertiger Essigsäure und Alkohol. Fehlt es an Letzterem, so bewirkt der Pilz eine totale Oxydation der gebildeten Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser. Eine gelinde Wärme (20–35°) fördert die Essiggärung, eine zu hohe Temperatur (über 50°) tötet den Pilz und vernichtet alle Gärung.

Bei der Weinessigfabrikation (in Orleans) wird in die Fässer starker Essig und dann Wein gegossen. Die Fässer sind mit Löchern versehen, durch welche die Luft streicht. Es dauert etwa acht Tage, bis die Säuerung des Weines beendet ist. Der Gehalt des Weines an fremden Bestandtheilen ist die Ursache des besonderen Geschmacks des Weinessigs. Noch mehr Riech- und andere Stoffe enthält der aus Obstsaften gewonnene Essig. Der aus Malz gewonnene Bieressig hat aus ähnlichem Grunde, der vielen stickstoffhaltigen Beimengungen wegen, einen unangenehmen Beigeschmack. Da der Luft in den Fässern nur eine geringe Oberfläche geboten wird, so hat PASTEUR das Verfahren der Weinessigfabrikation dahin abgeändert, dass er auf eine flache Schicht von Essig und Wein eine Mycodermaschicht ausbreitet und jeden Tag neue Mengen Wein (oder Alkohol) zufügt.

Die Essiggärung wird bedeutend beschleunigt, wenn man die alkoholhaltige Flüssigkeit (Brantwein) durch Fässer tropfen lässt, welche mit Kohle, Coaks oder Buchenholzsplänen gefüllt sind, die man vorher gehörig mit Essigsäure getränkt hat. Der Alkohol kommt dadurch in eine innigere Berührung mit der Luft, und dem Pilze werden mehr Stützpunkte zur Ausbildung geboten. Es genügt, den Alkohol drei- bis viermal durchtropfen zu lassen, um ihn völlig zu säuern (Schnellessigfabrikation). Durch die lebhaftere Oxydation steigert sich die Temperatur im Innern der Fässer auf 38–42°, und man erleidet daher stets einen Verlust (6%) durch Verdunstung.

Die völlig wasserfreie Essigsäure — Eisessig — erstarrt bei +16,75° (RÜDORFF, B. 3, 390); 16,55° (PETERSSON, *J. pr.* [2] 24, 296); 17,5° (SONSTADT, *J.* 1878, 34), und siedet bei 118,1° (kor.) (LINNEMANN, A. 160, 214). Kritische Temperatur: 321,5° (PAWLEWSKY, B. 16, 2634). Dampftension der Essigsäure bei 2,7°–117,2°: RICHARDSON, *Soc.* 49, 765; 55 mm bei 48,1°; 200 mm bei 79,5°; 350 mm bei 95,1°; 500 mm bei 105,4°; 650 mm bei 113,8°; 750 mm bei 119,9°. Dampftension bei 0°–280°: RAMSAY, YOUNG, *Soc.* 49, 805; bei 0°–3,5 mm; 50°–56,2 mm; bei 100°–416,5 mm; bei 150°–1846 mm; 200°–5860 mm; 250°–15159 mm; bei 280°–24603 mm; Dampfdichte bei verschiedenen Temperaturen; latente Verdampfungswärme: RAMSAY, YOUNG. Siedepunkt bei verschiedenem Druck: G. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 7, 466; LANDOLT, A. *Spl.* 6, 157. Siedepunkt der wässerigen Essigsäure: ROSCOE, A. 125, 325. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 174. Spec. Wärme der Essigsäuredämpfe: BERTHELOT, OGIER, A. *ch.* [5] 30, 400. Spec. Gew. = 1,0701 bei 0°. Volumen bei  $t^{\circ}$  (bei 0° = 1) =  $1 + 0,0010347t - 0,0,9709.t^2 + 0,0,10873.t^3$  (ZANDER, A. 224, 61; vgl. RAMSAY, YOUNG, *Soc.* 49, 806). Spec. Gew. = 1,05533 bei 0° (OUDEMANS), 1,0514 bei 20° (LANDOLT, *J.* 1862, 24); 1,08005 bei 0° (KOPP, *J.* 1847/48, 67). Im flüssigen Zustande (gegen Wasser von 4°) = 1,0576 bei 12,73°; 1,0543 bei 15,97°; 1,0503 bei 19,03° (PETERSSON). Latente Schmelzwärme für 1 Mol. bei 1,5° bis 4,2° = 2619 Cal. (P.). Spec. Wärme bei 0–100° = 0,497 (P.); mittlere spec. Wärme bei  $t$  bis  $t_1$  =  $0,444 + 0,0,709.(t + t_1)$  (R. SCHIFF, A. 234, 322). Verbrennungswärme: STOHMANN, *J. pr.* [2] 32, 418. Spec. Zähigkeit: PÄLBRAM, HANDL, *M.* 2, 679; spec. Zähigkeit der wässerigen Essigsäure: TRAUBE, B. 19, 884). Spec. Gew. der wässerigen Lösungen: MOHR, *Fr.* 27, 304; OUDEMANS, ebenda; HAGER, ebenda. Spezifisches Gewicht und spezifische Wärme der wässerigen Essigsäure: REISS, *P.* [2] 10, 291. Spec. Gew., spec. Wärme und Hydratationswärme der wässerigen Essigsäure: LÜDECKING, *J.* 1886, 216.

Der Dampf der Essigsäure ist ätzend, sauer und brennbar. Essigsäure zieht aus der Luft Wasser an. Hierbei tritt bis zu einem bestimmten Punkte Kontraktion und damit Erhöhung des spec. Gewichtes ein. Das Maximum der Dichte liegt bei 0° zwischen 80 bis 82%, bei 15° zwischen 77–80%, und bei 40° zwischen 75–77% Essigsäure, also etwa der Formel  $C_2H_4O_2.H_2O = CH_3.C(OH)_3$  entsprechend (= 77% Essigsäure). Der Gehalt einer wässerigen Essigsäure lässt sich demnach nur dann mittelst des Aräometers bestimmen, wenn die Stärke derselben annähernd bekannt ist.

Bei der Elektrolyse einer konc. wässerigen Lösung von Kaliumacetat entweichen am –Pole: Wasserstoff und am +Pole:  $CO_2$  und  $CH_4$  (KOLBE, A. 69, 279). Die Elektrolyse einer Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat in absol. Alkohol erfolgt nach der Gleichung:  $2C_2H_3O_2.K + 2C_2H_5.OH = (C_2H_5)KCO_3 + 2C_2H_6 + H_2$  (HABERMANN, M. 7, 541). Bei Anwendung von Holzgeist entsteht  $CH_3.KCO_3$ , statt  $C_2H_5.KCO_3$  (H.). Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Kaliumacetats treten auf am +Pol:  $CO_2$ , am –Pol: Methan, H und

Kohle (LASSAR, *A.* 251, 358). Essigsäure, auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zersetzt sich unter Bildung von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , Isobutylen und wenig Methan (LEBEL, GREENE, *Am.* 2, 26). Essigsäure, bei 300–350° über Zinkstaub geleitet, liefert Wasserstoff, Aceton,  $\text{CO}$  und etwas Propylen. Ähnlich verhält sich Essigäther, nur wird daneben noch Aethylen gebildet (JAHN, *M.* 1, 683). Bei der (heftigen) Einwirkung von Chlor auf Silberacetat entsteht Acetylchlorid, wahrscheinlich durch Zersetzung von vorher gebildetem Essigsäureanhydrid (KRUTWIG, *J.* 1882, 816). Beim Einleiten von trockenem Chlor in ein abgekühltes Gemisch aus Essigsäure und Schwefel entsteht viel Acetylchlorid, operirt man bei Siedehitze, so entsteht wesentlich Chloressigsäure. Beim Erhitzen von Aldehyden mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entstehen ungesättigte Säuren, z. B. mit Oenanthol  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  — die Säure  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ , mit Benzaldehyd  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$  — Zimmtsäure  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ .

*Reaktionen der Essigsäure.* Man kann die Essigsäure bereits an ihrem Geruche erkennen. — Versetzt man ein trockenes Acetat mit Weingeist und Schwefelsäure und erwärmt, so tritt der charakteristische Geruch des Essigäthers auf. — Eisenchlorid bewirkt in der Lösung eines Alkaliacetats eine blutrothe Färbung. — Concentrirte Lösungen von Alkaliacetaten geben mit Silbernitrat einen Niederschlag von Silberacetat, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten krystallisirt. — Arsenigsäureanhydrid mit trockenem Kaliumacetat geglüht, entwickelt durchdringenden Kakodylgeruch.

Specifisches Gewicht der wässerigen Essigsäure.

Gewichtsproc. Essigsäure.	Spec. Gew. bei 15°.	Gewichtsproc. Essigsäure.	Spec. Gew. bei 15°.	Volumproc.	Spec. Gew. bei 15°.
5	1,0067	55	1,0653	1	1,001
10	1,0142	60	1,0685	3	1,004
15	1,0214	65	1,0712	5	1,0075
20	1,0284	70	1,0733	10	1,0155
25	1,0350	75	1,0746	20	1,0275
30	1,0412	80	1,0748	30	1,041
35	1,0470	85	1,0739	40	1,0515
40	1,0523	90	1,0713	50	1,060
45	1,0571	95	1,0660	60	1,067
50	1,0615	100	1,0553	70	1,070
—	—	—	—	80	1,073
—	—	—	—	90	1,073
—	—	—	—	100	1,0635

(OUDEMANS, *Z.* 1866, 750.

(DUCLAUX, *A. ch.* [5] 13, 94.)

*Quantitative Bestimmung.* Freie Essigsäure titirt man mit Normalkali, unter Zusatz von Phenolphthalein (CURTMAN, Privatmitth.; vgl. THOMSEN, *Fr.* 24, 234; 27, 59). Bei einer wässerigen Essigsäure genügt es, den Erstarrungspunkt zu bestimmen (RÜDORFF, *B.* 3, 390; GRIMAU, *J.* 1873, 24).

Gewichtsproc. Wasser.	Erstarrungs- temp.	Gewichtsproc. Wasser.	Erstarrungs- temp.	Gewichtsproc. Wasser.	Erstarrungs- temp.
0,5	+ 15,65°	13,04	— 0,2°	49,4	— 19,8°
1,00	14,8°	17,35	5,1°	61,7	14,5°
2,91	11,95°	19,35	7,4°	76,23	8,2°
4,76	9,4°	23,52	11,7°	79,22	7,2°
6,54	7,1°	33,56	20,5°	81,89	6,3°
9,91	3,6°	38,14	24,0°	83,79	5,4°
		44,50	22,3°		

Aus verdünnter Essigsäure scheidet sich, beim Abkühlen, reines Eis aus. Aus einer Säure, die 21% Wasser enthält, wird bei 0° reine Essigsäure abgeschieden (SONSTADT, *J.* 1878, 34). Essigsäure Salze (essigsauren Kalk) destillirt man mit Phosphorsäure (5 g Acetat, 50 cem  $\text{H}_2\text{O}$ , 50 cem salpetersäurefreie Phosphorsäure vom spec. Gew. = 1,2) im Dampfstrom und titirt das Destillat mit Natron, in Gegenwart von Phenolphthalein (FRESENIUS, *Fr.* 5, 315; 14, 172), oder man fällt mit Normaloxalsäure, titirt das Filtrat



mit Natron und bestimmt die überschüssige Oxalsäure des Filtrates durch Füllen mit Kalk (FRESENIUS, *Fr.* 13, 159). Man erfährt auf diese Weise natürlich nur den Gesamtgehalt an Säure, Essigsäure, sammt den beigemengten homologen Säuren. Um diese zu bestimmen, bindet man die Säure an Baryt und behandelt die Baryumsalze mit absol. Alkohol (s. Buttersäure). — Analyse des rohen Natriumacetates: NEUMANN, *J. pr.* [2] 38, 95. — Um Essigsäure neben Ameisensäure zu bestimmen, kocht man das Gemenge beider Säuren 10 Minuten lang mit dem gleichen Vol. eines Gemisches aus 12 g  $K_2Cr_2O_7$ , 100 ccm  $H_2O$  und 30 ccm Vitriolöl und destillirt dann die Essigsäure ab (MACNAIR, *Fr.* 27, 398). — Bestimmung der Essigsäure durch die Tropfenzahl im Stalagmometer: TRAUBE, *B.* 20, 2831.

*Additionsprodukte der Essigsäure.*  $2C_2H_4O_2 \cdot HBr$  (?). Eisessig absorbiert eine dieser Formel entsprechende Menge Bromwasserstoffgas. Beim Hindurchleiten trockener Luft entweichen  $\frac{2}{3}$  des aufgenommenen Bromwasserstoffes (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 734).

$(C_2H_4O_2 \cdot Br_2)_4 \cdot HBr$ . *B.* Durch Eintragen von Brom in, mit Bromwasserstoffgas gesättigte, Essigsäure (STEINER, *B.* 7, 184; HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 244). Aus Essigsäure und Brom bei Gegenwart von (10 Tropfen) Schwefelkohlenstoff (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 10, 2102). — Morgenrothe, strahlige Krystalle. Schmelzp.:  $39-40^\circ$ . Riecht stechend und die Augen zu Thränen reizend. Aeusserst hygroskopisch und zerflüsslich. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer in  $CS_2$ . Wird durch Wasser zersetzt. Zerfällt bei der Destillation, unter Bildung von  $HBr$  und Bromessigsäure.

Vielleicht existiren mehrere Verbindungen von Essigsäure mit  $HBr$  und Brom. Jedenfalls ist obige Verbindung die beständigere (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 727).

$(C_2H_4O_2 \cdot Br_2)_4 \cdot HCl$  (?). Morgenrothe Nadeln oder Prismen; sehr unbeständig (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 12, 732).

Alle essigsäuren Salze (Acetate) sind in Wasser löslich. Erhitzt man sie mit Wasser in höherer Temperatur, so zerfallen sie meist theilweise in Essigsäure und Metalloxyd (RIBAN, *J.* 1881, 668). Sie sind aber, in dieser Hinsicht, viel beständiger als die ameisen-sauren Salze. Verhalten der Acetate gegen absoluten Alkohol: KRAUT, *A.* 157, 323. — Die essigsäuren Alkalien entwickeln, bei der Elektrolyse ihrer wässerigen Lösung, Wasserstoff an dem einen, Kohlensäure und Aethan am anderen Pole. Mit Natronkalk geglüht, geben sie Sumpfgas. Verhalten eines Gemisches von Natriumacetat und Natriumalkoholaten gegen  $CO$ . Siehe S. 385.

Salze: RAMMELSBURG, *J.* 1853, 436; SCHABUS, *J.* 1854, 433. Spec. Gewicht der Salze: SCHRÖDER, *B.* 14, 1607. — Brechungsvermögen der Salze: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350, 352, 356. — Elektromotorische Verdünnungskonstanten der Acetate: MIESLER, *M.* 8, 371.

$NH_4 \cdot C_2H_3O_2$ . *D.*: BERTHELOT, *Bl.* 22, 440; SMIT, *Bl.* 24, 539. Dicke Nadeln, äusserst löslich in Wasser (BERTHELOT). Wird zuweilen, in der Kälte, in grossen, klaren, rhombischen Tafeln erhalten (BAHRMANN, *J. pr.* [2] 27, 296; vgl. SMIT). Schmilzt bei  $89^\circ$  (KRAUT, *J.* 1863, 321). Spec. Gewicht der wässerigen Lösung: HAGER, *Fr.* 27, 287. Verliert beim Erhitzen erst Ammoniak und liefert dann ein aus Acetamid und Ammoniumdiacetat bestehendes Destillat (KÜNDIG, *A.* 105, 277). Geht, schon beim Stehen über Schwefelsäure, in saures Salz  $NH_4 \cdot C_2H_3O_2 \cdot C_2H_4O_2$  über (KRAUT). Die wässrige Lösung des neutralen Salzes wird in der Medicin benutzt (Spiritus Mindereri). Dissociation des Ammoniumacetates: DIBBITS, *J.* 1872, 28; LEEDS, *J.* 1874, 100. —  $2NH_4 \cdot C_2H_3O_2 \cdot 3C_2H_4O_2 + H_2O$ . Lange flache Nadeln (BERTHELOT, *Bl.* 24, 107). —  $NH_4 \cdot C_2H_3O_2 + 3NH_3$ . Rhombische Tafeln. Schmilzt bei  $-18^\circ$  (TROOST, *Bl.* 38, 184); —  $NH_4 \cdot C_2H_3O_2 + 6NH_3$ . Rhombische Tafeln. Schmilzt bei  $-32^\circ$  (TROOST). —  $NH_3O \cdot C_2H_4O_2$ . Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.:  $87-88^\circ$  (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 231). —  $Li \cdot \dot{A} + 2H_2O$ . Rhombische Krystalle (SCHABUS). Hält  $1H_2O$  (RAMMELSBURG, *A.* 56, 221). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 104. —  $Li \cdot \dot{A} + C_2H_4O_2$ . Schmelzp.:  $99^\circ$  (LESCOEUR, *Bl.* 24, 517). Krystallisirt auch mit  $1H_2O$  in bei  $89^\circ$  schmelzenden Tafeln (L.). —  $Na \cdot \dot{A} + 3H_2O$ . Monokline Säulen (HAUSHOFER, *J.* 1880, 763). Spec. Gew. = 1,40 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17); = 1,420 (BUIGNET, 1861, 15); = 1,453 (SCHRÖDER) und für das entwässerte Salz = 1,5285 (SCH.). Löslich in 3,9 Thln. Wasser bei  $6^\circ$ ; in 2,4 Thln. bei  $37^\circ$ ; in 1,7 Thl. bei  $48^\circ$  (OSANN). Temperaturniedrigung beim Lösen in Wasser: RÜDORFF, *J.* 1869, 57. Gefrierpunkt der Lösungen: RÜDORFF, *J.* 1871, 35. Siedepunkt der wässerigen Lösung: LEGRAND, *A.* 17, 36; GERLACH, *Fr.* 26, 455. — Es lösen bei  $18^\circ$  100 Thl. Alkohol (vom spec. Gew. = 0,9851) 35,9 Thle.; — (0,9528) — 23,5 Thle.; — (0,9088) — 14,6 Thle.; — (0,8322) 2,1 Thl. krystallisirten Salzes. Die Löslichkeit hängt also vom Wassergehalt des Alkohols ab und ist für absoluten Alkohol = 0 (GERARDIN, *J.* 1865, 67). Schmelzp.:  $58^\circ$ ; Siedep.:  $123^\circ$  (JEANNEL, *J.* 1866, 303). Schmelzp.:  $59^\circ$ ; Siedep.:  $120^\circ$  (ZETTNOW, *J.* 1871, 548). — Physikalische Eigenschaften des Natriumacetates: JEANNEL, *J.* 1866, 303. Wärmeentwicklung beim Lösen des Salzes: THOMSEN, *B.* 6, 712; Lösungswärme: PICKERING, *Soc.*



51, 315. Volumänderung beim Lösen: FAYRE, VALSON, *J.* 1874, 94. Uebersättigte Lösungen des Natriumacetates: REISCHAUER, *A.* 115, 116; BÖTTGER, *J.* 1867, 391; BAUMHAUER, *J.* 1868, 41. Dampftension der wässerigen Lösungen: BABO, *J.* 1847/48, 94; LESCOEUR, *Bl.* 47, 155. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 99; Elektrolyse: JAHN, *P.* [2] 37, 420. Beim Schimmeln von Natriumacetatlösungen wird Alkohol gebildet (BÉCHAMP, *Z.* 1870, 438). Ein Gemisch gleicher Theile Natriumacetat und Kalisalpeter explodirt heftig beim Erhitzen. Aus Natriumacetat, Schwefel und Salpeter kann ein wirksames Schießpulver hergestellt werden (VIOLETTE, *J.* 1871, 1028). Bei anhaltendem Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine gesättigte, wässrige Natriumacetatlösung wird Essigsäure ausgetrieben und  $\text{NaHCO}_3$  gebildet (SETSCHENOW, *B.* 8, 540).

Spec. Gew. der wässerigen Natriumacetatlösung bei  $17,5^\circ/4^\circ$  (FRANZ, *J.* 1872, 51).

Gehalt an $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .	Spec. Gew.	Gehalt an $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ .	Spec. Gew.
5%	1,0292	20%	1,1074
10%	1,0538	25%	1,1374
15%	1,0802	30%	1,1706

Gesättigte Lösung — 1,1842.

Nach GERLACH (*Fr.* 27, 288) bei  $17,5^\circ$ :

Gehalt an $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Spec. Gew.	Gehalt an $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Spec. Gew.
5%	1,015	25%	1,0795
10%	1,031	30%	1,0960
15%	1,047	40%	1,1305
20%	1,063	50%	1,1670

Saure Natriumacetate:  $\text{Na}\cdot\text{A} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Tesserale Krystalle (VILLIERS, *Bl.* 29, 153; 30, 175). —  $\text{Na}\cdot\text{A} + 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Lange Nadeln (LESCOEUR, *Bl.* 22, 156). Hält 1  $\text{H}_2\text{O}$  (VILLIERS, *Bl.* 29, 153; HAUSHOFER, *J.* 1880, 764); — VILLIERS (*Bl.* 30, 153) beschreibt noch drei andere Salze:  $5\text{Na}\cdot\text{A} + 4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . —  $4\text{Na}\cdot\text{A} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 11\text{H}_2\text{O}$  und  $5\text{Na}\cdot\text{A} + 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 13\text{H}_2\text{O}$ .

Doppelsalze mit Natriumformiat  $\text{NaCHO}_2\cdot 2\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2\cdot 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (LESCOEUR, *Bl.* 23, 260). —  $\text{Na}\cdot\text{CHO}_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (FITZ, *B.* 13, 1315).

$\text{K}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Zerflüßlich; krystallisirt schwer. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 102. Löslich in 0,531 Wasser bei  $2^\circ$ ; in 0,437 Thln. bei  $13,9^\circ$ ; in 0,203 Thln. bei  $62^\circ$  (OSANN). Eine siedend gesättigte Lösung hält auf 1 Thl. Salz 0,125 Thle. Wasser und siedet bei  $169^\circ$  (BERZELIUS). Siedepunkt der wässerigen Lösungen: LEGRAND, *A.* 17, 37; GERLACH, *Fr.* 26, 456. Spec. Gew. der wässerigen Lösungen: GERLACH, *Fr.* 27, 288. Löslich in 3 Thln. kaltem und in 2 Thln. heißem, absolutem Alkohol (DESTOUCHES). Aus der Lösung des Salzes in Alkohol (von 97–100%) wird durch  $\text{CO}_2$  viel  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gefällt, indem gleichzeitig Essigäther entsteht (PELOUZE, *A.* 5, 265). Bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung von Kaliumacetat werden am + Pol Aethan und die Aethylester der Aneisen-, Essig- und Kohlensäure abgeschieden (KOLBE, KEMPE, *J. pr.* [2] 4, 46), aber kein Aethylen (MURRAY, *Soc.* 61, 15). —  $\text{K}\cdot\text{A} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Prismen. Schmelzp.:  $148^\circ$ . Kommt bei  $200^\circ$  ins Kochen und zerfällt dabei in neutrales Acetat und Essigsäure [Darstellung von reinem Eisessig (MELSENS, *A.* 52, 274)]. —  $\text{K}\cdot\text{A} + 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Zerflüßliche Blättchen. Schmelzp.:  $112^\circ$ . Zersetzt sich bei  $170^\circ$ . Spec. Gew. = 1,40 (LESCOEUR, *Bl.* 22, 156). —  $\text{Rb}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Blättchen (GRANDEAU, *J.* 1863, 184).

$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (HAUER, *J.* 1855, 501). Spec. Gew. = 1,454 und entwässert = 1,420 (SCHRÖDER). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 531. — Basisches Magnesiumacetat, erhalten durch Auflösen von  $\text{MgO}$  in Magnesiumacetat, reagirt stark alkalisch und wirkt stark antiseptisch („Sinodora“) (KUBEL, *B.* 15, 685). —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine, dünne Nadeln (LIUBAWIN, *X.* 12, 134). Unlöslich in Alkohol (VOGEL, *J.* 1860, 309). Verhalten gegen Cyanquecksilber in der Hitze: NACHBAUR, *A.* 110, 303.

$\text{Cl}\cdot\text{Ca}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (FRITZSCHE, *P.* 28, 123). Krystallisirt monoklin (HANDL, *J.* 1861, 438). —  $\text{Ca}\cdot\text{A}_2 + \text{CaH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (VILLIERS, *Bl.* 30, 175). —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 18, 564). Nadeln. —  $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Krystallisirt bei  $15^\circ$  mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und bei großer Kälte mit  $4\text{H}_2\text{O}$  in monoklinen Säulen (MITSCHERLICH). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,099 (SCHRÖDER). 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^\circ$  5 Thle.

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 17,5°: 1. FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 296; 2. HAGER, *Fr.* 27, 289.

Proc. an $Ca(C_2H_3O_2)_2$	Spec. Gew.		$Ba(C_2H_3O_2)_2$	Spec. Gew. 1.
	1.	2.		
5	1,0330	1,0260	—	1,0436
10	1,0492	1,0530	—	1,0758
15	1,0666	1,0792	—	1,1120
20	1,0874	1,1051	—	1,1522
25	1,1130	1,1321	—	1,1952
30	1,1426	1,1594	—	1,2402
35	—	—	—	1,2954
40	—	—	—	1,3558

wasserfreies Salz;  $S = 37,8512 + (t-1) \cdot 0,2575 + (t-1)^2 \cdot 0,005\,884\,5 - (t-1)^3 \cdot 0,0475\,576$  (KRASNICKI, *M.* 8, 600). —  $NO_3 \cdot Sr \cdot C_2H_3O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (HAUER, *J.* 1858, 281). Krystallisiert triklin (ZEPHAROVICH, *J.* 1860, 309). —  $Sr \cdot \bar{A}_2 + C_2H_3O_2 + 2H_2O$ . —  $3Sr \cdot \bar{A}_2 + 4\bar{C}_2H_3O_2 + 6H_2O$ ; —  $2Sr \cdot \bar{A}_2 + 3C_2H_3O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (VILLIERS, *Bl.* 30, 176); —  $Sr(C_2H_3O_2)_2 + Sr(NO_3)_2 + 2C_2H_3O_2 + 3H_2O$ . Nadeln (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 18, 568). —  $Ba(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ . Platte Säulen (MITSCHERLICH); trikline Krystalle (FITZ, *B.* 13, 1316; SHADWELL, *J.* 1881, 668). Spec. Gew. = 2,19 (BOEDECKER, *J.* 1860, 17); 2,021 und wasserfrei = 2,468 (SCHRÖDER). Krystallisiert bei 0° mit  $3H_2O$  in monoklinen Säulen (MITSCHERLICH; RAMMELSBURG). 100 Thle. Wasser lösen bei t° S Thle. wasserfreies Salz;  $S = 58,473 + (t-0,8) \cdot 0,650\,67 - (t-0,8)^2 \cdot 0,005\,431$  (KRASNICKI, *M.* 8, 602). Unlöslich in absolutem Alkohol. Spec. Gew. der wässerigen Lösungen (s. oben). Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28. Lösungswärme: THOMSEN, *J.* 1873, 67, 68; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. —  $NO_3 \cdot Ba \cdot C_2H_3O_2 + 4H_2O$  (LUCIUS, *A.* 103, 113). —  $Ba \cdot \bar{A}_2 + C_2H_3O_2 + 2H_2O$ . —  $Ba \cdot \bar{A}_2 + 2C_2H_3O_2 + 2H_2O$  (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). —  $Ba(C_2H_3O_2)_2 + Ba(NO_3)_2 + 2C_2H_3O_2 + 3H_2O$  (MAQUENNE). —  $Zn \cdot \bar{A}_2 + 3H_2O$ . Monokline Blättchen (RAMMELSBURG). Spec. Gew. = 1,718 (BOEDECKER); = 1,735 und entwässert = 1,840 (SCHRÖDER). Sehr leicht löslich in Wasser. Volumänderung beim Lösen: FAVRE, VALSON, *J.* 1874, 95. Schmilzt (wasserhaltig) bei 235–237° und wasserfrei bei 241–242°. Sublimiert in (wasserfreien) Krystallen, namentlich bei vermindertem Drucke (FRANCHIMONT, *B.* 12, 11). Verhalten in der Hitze: VÖLCKEL, *A.* 34, 220. Das wasserfreie Salz lässt sich in Krystallen erhalten, wenn man das bei 150° entwässerte Salz mit 8–10 Thln. Eisessig 1 Stunde lang kocht (PETER, ROCHFONTAINE, *Bl.* 42, 574). Aus der wässerigen Lösung wird durch  $H_2S$  alles Zink gefällt (Trennung des Zinks vom Eisen, Mangan u. s. w.). Wird in der Medicin benutzt. —  $Zn \cdot \bar{A}_2 + NH_3 + H_2O$  (LUTSCHAK, *B.* 5, 30). —  $Cd \cdot \bar{A}_2 + 3H_2O$ . Monokline Krystalle (HAUER, *J.* 1855, 502; HANDL, *J.* 1859, 325). Spec. Gew. = 2,009 und entwässert = 2,341 (SCHRÖDER). —  $Hg_2 \cdot \bar{A}_2$ . Schuppen (LEFORT, *A.* 56, 247). Löslich in 133 Thln. Wasser von 12–15° (GAROT). Entwickelt bei 250–300° Essigsäure und Aceton (HEINTZ, *J.* 1856, 485). —  $Hg \cdot \bar{A}_2$ . Tafeln. Spec. Gew. = 3,286 (CLARKE). Löslich in 4 Thln. Wasser bei 10° (GAROT); in 2,75 Thln. bei 19°; in 1 Thl. kochendem Wasser (STROMEYER); löslich unter theilweiser Zersetzung in 17,7 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,811) bei 19° (STROMEYER). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 352. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung der Salze  $Hg(C_2H_3O_2)_2 \cdot HgO$  (orangefarbene Körner) und  $Hg(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2HgO$  (BERTHELOT). —  $Hg \cdot \bar{A}_2 + 2NH_3 + H_2O$ . Rechtwinklige Tafeln (HIRZEL, *J.* 1851, 437). —  $Hg \cdot \bar{A}_2 + HgS$ . Weißes, krystallinisches Pulver. Gibt, beim Behandeln mit Ammoniak (spec. Gew. = 0,96), ein amorphes, orangefarbenes Pulver  $Hg \cdot \bar{A}_2 + 2HgS + Hg(NH_2)_2$  (PALM, *J.* 1862, 220).

Das neutrale Aluminiumacetat (Rothbeize für den Kattundruck und Wollenfärberei) ist nur in Lösung bekannt und wird durch Vermischen von Aluminiumsulfat mit Bleiacetat bereitet. Wird eine Lösung des neutralen Acetats unter 38° rasch verdampft, so hinterbleibt ein in Wasser lösliches Salz  $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 4H_2O$ . Bei längerem Stehen dieser Lösung, in der Kälte, fällt ein unlösliches Salz  $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 5H_2O$  und beim Kochen sofort das ebenfalls unlösliche Salz  $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 2H_2O$  nieder (CRUM, *A.* 89, 156). Eine Lösung von Aluminiumacetat, die frei von Alkaliacetat ist, trübt sich, selbst bei längerem Kochen, nicht. Erst beim Abdampfen fällt basisches Salz nieder (REINITZER, *M.* 3, 259). In Gegenwart von Alkaliacetat wird aber, beim Kochen, alle Thonerde gefällt. — Durch längeres Stehen einer Lösung von Aluminiumacetat (von 8–9° BAUMÉ) erhielt TISSIER (*J.* 1858, 282) einen krystallinischen Niederschlag  $Al_2(C_2H_3O_2)_4O + 6H_2O$ , der sich nicht in Wasser und nur wenig in verdünnten Säuren löste. —  $Eb \cdot \bar{A}_3 + 4H_2O$  (THOMSEN, *B.* 6, 712). Fällt, bei Siedehitze, wasserfrei aus (CLÈVE, *J.* 1880, 305). —

Tl. $\bar{A}_2$ . Nadeln (CROOKES, *J.* 1863, 255). Krystallisirt mit  $1\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O in rhombischen Tafeln (WILLM, *J.* 1865, 254) und aus absolutem Alkohol mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O (CARSTANJEN, *J.* 1867, 281). — Tl. $\bar{A} + C_2H_4O_2$ . Schmelzp.: 64° (LESCOEUR, *Bl.* 24, 516). — Dp. $\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Prismen (DELAFontaine, *J.* 1880, 299). — La. $\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Nadeln (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 129). — Das basische Lantanaacetat wird durch Jod intensiv blau gefärbt (DAMOUR, *A.* 101, 365).

Ce. $\bar{A}_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 187). Kleine Nadeln, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — OH.Ce<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (ERK, *J.* 1870, 324). — Sm. $\bar{A}_3 + 4H_2O$ . Gelbe Krystalle; spec. Gew. = 1,94 (CLÈVE, *Bl.* 43, 171). — Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Bleizucker, Saccharum Saturni. *D.* Wird am vortheilhaftesten durch Lösen von Bleiglätte in Essigsäure dargestellt. War hierbei eine gefärbte Säure benutzt worden, so genügt es, der genügend concentrirten Lösung etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzuzusetzen, um die beigemengten Farbstoffe niederzuschlagen (WICHMANN, *J.* 1853, 738). Gekörntes Blei oder dünne Bleiplatten bei Luftzutritt mit Essigsäure zu behandeln, ist, des Verlustes an Säure wegen, weniger vortheilhaft. — Monokline Krystalle. Spec. Gew. = 2,496 (BUIGNET, *J.* 1861, 15); = 2,540 und entwässert = 3,251 (SCHRÖDER). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, unlöslich in kaltem, absolutem Alkohol. Löslich in 15–16 Thln. Alkohol (von 80°/o) bei 19° (PLÖCHL, *B.* 13, 1646). Durch anhaltendes Behandeln mit absolutem Alkohol wird dem Salze alles Krystallwasser entzogen (PAYEN, *A.* 25, 116). Eine bei 15° gesättigte, wässrige Lösung hält im Liter 387,623 g Salz und zeigt ein spec. Gew. = 1,236 673 (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296).

Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 14° (OUDEMANS, *J.* 1868, 29):

% krystall. Salz	Spec. Gew.	% krystall. Salz	Spec. Gew.
1	1,0057	20	1,1399
5	1,0317	25	1,1808
10	1,0659	30	1,2248
15	1,1018	33	1,2525

Siedepunkt der wässrigen Lösung: GERLACH, *Fr.* 26, 457. Lösungswärme des Bleizuckers: THOMSEN, *J.* 1873, 66; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. — Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28, des festen Salzes: MÜLLER, *B.* 20, 2976.

Bleizucker schmilzt bei 75°. Verliert im Vakuum über Vitriolöl alles Krystallwasser. Aus einer wässrigen Bleizuckerlösung wird durch CO<sub>2</sub> um so mehr PbCO<sub>3</sub> gefällt, je verdünnter die Lösung ist. Und umgekehrt: je stärker eine Essigsäure ist, um so mehr löst sie Bleicarbonat (BISCHOF, *A.* 20, 177). Aus concentrirter, wässriger Bleizuckerlösung wird durch NH<sub>3</sub> allmählich basisches Salz gefällt: gießt man aber die Bleizuckerlösung in überschüssiges concentrirtes Ammoniak, so wird Pb(OH)<sub>2</sub> gefällt (PAYEN).

CIPb.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. *D.* Durch Erhitzen von frischgefalltem Chlorblei mit Bleizucker und Essigsäure auf 180° (CARIUS, *A.* 125, 87). — Monokline Prismen. Schwer, aber unzersetzt löslich in Eisessig. Zerfällt, beim Behandeln mit Wasser, in PbCl<sub>2</sub> und das in Wasser leicht lösliche Salz Pb(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + CIPb.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O, welches krystallisirt und durch Eisessig wieder in CIPb.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> übergeführt wird. — Br.Pb.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, kleine monokline Krystalle (C.). — J.Pb.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Kleine monokline Krystalle. — Pb. $\bar{A}_2 + Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ . Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 503). — 2Pb. $\bar{A}_2$ . PbCl<sub>2</sub> + 2Na. $\bar{A} + 2NaCl + 2H_2O$  (?) (NICKLÈS, *J.* 1863, 331). — Pb. $\bar{A}_2 + 2PbO + 4K.\bar{A}$  (TADÉI, *J.* 1847/48, 548).

Doppelsalz mit Bleiformiat CHO<sub>2</sub>.Pb<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O. *D.* Man löst 1 Thl. Bleiformiat und 3 Thle. Bleizucker in möglichst wenig heissem Wasser (PLÖCHL, *B.* 13, 1645). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Basische Bleiacetate. OH.Pb<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. *D.* Man übergießt Bleizucker wiederholt mit absolutem Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus heissem, absolutem Alkohol um (PLÖCHL, *B.* 13, 1647). — Perlmutterglänzende, sechsseitige Täfelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Zersetzt sich, beim Umkrystallisiren aus Wasser, in Bleizucker und ein basischeres Salz. — Pb. $\bar{A}_2 + PbO + 2H_2O$ . Bleiessig, Acetum Saturni. Wird durch Auflösen von Bleiglätte in Bleizuckerlösung und Abdampfen, bei gelinder Wärme, in Nadeln erhalten. Die Auflösung der Glätte erfolgt besonders schnell, wenn die Bleizuckerlösung in einer Silberschale zum Sieden erhitzt wird (ROCHLEDER, *J.* 1858, 283). Hält nur 1 H<sub>2</sub>O (WITTSTEIN, *A.* 52, 253). Leicht löslich in Wasser und in Alkohol von 90°/o. Reagirt alkalisch; wird durch CO<sub>2</sub> zerlegt. Eine mit Alkohol vermischte Lösung von Bleiessig ist das officinelle GOULARD'sche Wasser, welches meist trübe ist, wegen des darin suspendirten Bleicarbonates. (Zuweilen enthält der



Niederschlag aber auch  $PbSO_4$ , wenn bei der Bereitung des Bleiessigs ein schwefelsäurehaltiges Wasser benutzt worden war.) —  $Pb\bar{A}_2 + 2PbO + H_2O$ . D. Durch Lösen von  $PbO$  in Bleizucker. Durch Vermischen einer Lösung des neutralen Salzes mit  $NH_3$  wird das Salz in seideglänzenden Nadeln erhalten (PAYEN, A. *ch.* [4] 8, 6; LOEWE, Z. 1866, 630). Löslich in 5,55 Thln. Wasser bei  $100^\circ$  (PAYEN, A. 25, 124). Unlöslich in absolutem Alkohol.

$Di\bar{A}_3 + 4H_2O$ . Große Krystalle; spec. Gew. = 1,882. Verliert bei  $110^\circ$   $3H_2O$  (CLÈVE, *Bl.* 43, 365). Krystallisiert aus heißen Lösungen mit  $1H_2O$  in rothen Nadeln, die ein spec. Gew. = 2,237 haben. Das bei  $220^\circ$  entwässerte Salz hat ein spec. Gew. = 2,157 (CLÈVE). —  $BiO\cdot C_2H_3O_2$ . Atlasglänzende Blättchen (C. HOFFMANN, A. 223, 117).

Essigsäures Chromoxyd krystallisiert in hexagonalen Blättchen (SCHABUS). —  $Cr(C_2H_3O_2)_3 + H_2O$ . Grüne Krystalle; —  $Cr(C_2H_3O_2)_3\cdot OH$  (SCHIFF, A. 124, 168). Verdunstet man eine Lösung von Chromacetat (aus Chromsulfat und Bleizucker bereitet) in der Kälte, so hinterbleibt eine violett-schwarze, glasglänzende, amorphe Masse, die sich in Wasser mit purpurvioletter Farbe klar löst. Beim Kochen wird diese Lösung nur sehr langsam grünlich gefärbt. Verdunstet man die Lösung des Chromacetates auf dem Wasserbade, so hinterbleibt eine smaragdgrüne, glasglänzende, amorphe Masse, die sich in Wasser völlig löst. Diese Lösung ist smaragdgrün, wird aber, nach dem Kochen mit überschüssigem Natriumacetat, purpurviolett. In der grünen oder violetten Lösung des Chromacetates bewirken ätzende und kohlen-säure Alkalien, Baryt, Baryumcarbonat und Schwefelammonium, nur nach 12–48 stündigem Stehen, eine gallertartige grüne Fällung; bei Siedehitze wird die Fällung beschleunigt. Oberhalb  $100^\circ$  wird Chromacetat nur sehr langsam zersetzt (REINITZER, M. 3, 252). Versetzt man Eisenoxydacetat oder Aluminiumacetat mit einer nicht zu kleinen Menge einer grünen Chromacetatlösung, so werden weder Al, noch Fe beim Kochen gefällt, auch nicht nach dem Zusatz von Alkaliacetat. Selbst Alkalien,  $(NH_4)_2S$ ,  $BaCO_3$ , Blutlaugensalz erzeugen in einer solchen (Eisen-) Lösung nur sehr langsam, in der Kälte, Fällungen. —  $Cr(C_2H_3O_2)_2\cdot NO_3 + 3H_2O$ ; —  $Cr_2(C_2H_3O_2)_4(NO_3)(OH) + H_2O$ , grüne Blätter; —  $Cr_2(C_2H_3O_2)_5\cdot NO_3 + H_2O$ ; —  $Cr_2(C_2H_3O_2)_3(NO_3)O$  (SCHÜTZENBERGER, Z. 1868, 531). —  $[Cr_2(C_2H_3O_2)_5]_2O\cdot 2CrO_3 + 8H_2O$  (ÉTARD, *Bl.* 27, 250).

$UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$  (PÉLIGOT, A. 41, 149; WERTHEIM, *Berz. Jahresb.* 24, 212). Rhombische Krystalle (SCHABUS). Krystallisiert unter  $+10^\circ$  mit  $3H_2O$  in Quadratoctaëdern (W.). Verliert bei  $100^\circ$  nur  $1H_2O$  und den Rest erst bei  $275^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bildet sehr leicht Doppelsalze (WERTHEIM; WESELSKY, J. 1858, 282). —  $UO_2\bar{A}_2 + NH_4\bar{A} + 3H_2O$  (WERTHEIM). Krystallisiert wasserfrei in gelben trimetrischen Prismen (RAMMELSBERG, *Mitth. a. d. Ber. d. Berlin. Akad. d. Wissensch.* 1884, 413). —  $UO_2\bar{A}_2 + Li\bar{A} + 3H_2O$  (RAMMELSBERG). Spec. Gew. = 2,28; monokline Tafeln (WYRUBOW, J. 1887, 1590). —  $UO_2\bar{A}_2 + Na\bar{A}$ . Regelmäßige Tetraëder (DUFLOS; WERTHEIM; RAMMELSBERG, *Mitth.* 412). Spec. Gew. = 2,55 (BOEDEKER); —  $UO_2\bar{A}_2 + K\bar{A} + H_2O$ . Quadratische Prismen (vgl. SCHABUS; RAMMELSBERG). —  $UO_2\bar{A}_2 + Be\bar{A}_2 + 2H_2O$  (RAMMELSBERG). —  $2UO_2\bar{A}_2 + Mg\bar{A}_2 + 7H_2O$  (WRT.). Trimetrische Krystalle (RAMMELSBERG, *Mitth.*, 425; WESELSKY). Krystallisiert mit  $12H_2O$  in rhombischen Krystallen (WESELSKY; RAMMELSBERG). —  $2UO_2\bar{A}_2 + Ca\bar{A}_2 + 8H_2O$  (WES.). Trimetrische Krystalle; hält  $6H_2O$  (?) (RAMMELSBERG). —  $UO_2\bar{A}_2 + Sr\bar{A}_2 + 6H_2O$  (WES.). —  $2UO_2\bar{A}_2 + Ba\bar{A}_2 + 6H_2O$  (WRT.); —  $2UO_2\bar{A}_2 + Zn\bar{A}_2 + 3H_2O$  (WRT.). Hält  $7H_2O$  (WES.) und krystallisiert trimetrisch (RAMMELSBERG). —  $2UO_2\bar{A}_2 + Cd\bar{A}_2 + 6H_2O$ . Trimetrische Prismen (RAMMELSBERG, *Mitth.*, 435; vgl. WESELSKY). —  $2UO_2\bar{A}_2 + Ti\bar{A}_2 + 2H_2O$  (RAMMELSBERG). —  $UO_2\bar{A}_2 + Pb\bar{A}_2 + 6H_2O$  (WRT.). Hält  $4H_2O$  (RAMMELSBERG, *Mitth.*, 437).

$Mn\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, HAUER, HOCHSTETTER, J. 1855, 502). Spec. Gew. = 1,589 und entwässert = 1,745 (SCHRÖDER). Lösungswärme: BERTHELOT, J. 1873, 77. Aus der erwärmten wässrigen Lösung wird durch Chlor oder Brom alles Mangan als Superoxyd gefällt (Trennung des Mangans von den Erden etc.). Dieselbe Reaktion wird in der Färberei ausgeführt (Bisterbraun). —  $Mn\bar{A}_2 + C_2H_3O_2 + 2H_2O$  (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). —  $Mn(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ . Bildet sich bei 6–8 stündigem Stehen von 4–5 g Manganoxyduloxydhydrat (ÖRTO, A. 93, 372) mit 150–200 cem Eisessig (CHRISTENSEN, J. *pr.* [2] 28, 14). Man erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade, filtrirt und setzt zum Filtrat einige Kubikcentimeter Wasser. — Braune Krystalle. —  $2UO_2\bar{A}_2 + Mn\bar{A}_2 + 12H_2O$  (WESELSKY, J. 1858, 283). Trimetrische Krystalle (RAMMELSBERG); —  $UO_2\bar{A}_2 + Mn\bar{A}_2 + 6H_2O$ . Trimetrische Krystalle (RAMMELSBERG).

$Fe\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Monokline Krystalle (MARIGNAC, J. 1855, 501); —  $Fe\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Scheidet sich aus einer Lösung des neutralen Acetates, bei Winterkälte, in dunkelrothen Blättchen ab, die an der Luft zu einem ockergelben Pulver zerfallen (E. MAYER, J. 1856, 487). Beim Verdunsten der Lösung im Vakuum oder an der Luft bei niedriger Temperatur hinterbleibt ein Salz  $Fe(C_2H_3O_2)(OH)_2$  (MAYER). Eine Lösung von reinem Eisenoxyd-

hydrat in Essigsäure hinterlässt beim Verdunsten eine schwarze, glasglänzende Masse, die sich völlig in Wasser löst. Durch zweistündiges Erhitzen auf 100° wird die Masse aber ganz unlöslich in Wasser. Eine Lösung von reinem Eisenoxydacetat scheidet beim Kochen kein basisches Salz ab. Dies erfolgt nur bei mehrwöchentlichem Stehen. Setzt man aber Salze (namentlich Alkaliacetate) hinzu und kocht, so wird alles Eisen als Oxyhydrat gefällt (Trennung des Eisenoxys von Mangan, Zink, Kobalt, Nickel) (REINITZER, *M.* 3, 256). Auch aus einer bloß nahe zum Sieden erhitzten Lösung wird durch etwas Schwefelsäure oder Alkalisulfat alles Eisen gefällt (PÉAN, *J.* 1855, 402). Eine vorher zum Kochen erhitzte Lösung von Eisenoxydacetat wird auch schon in der Kälte durch Alkaliacetat oder etwas Säure gefällt. Durch Untersuchung des Spektrums der Lösungen hat BETTENDORFF (*Z.* 1866, 641) nachgewiesen, dass Kaliumacetat und Eisenchlorid sich vollständig umsetzen in KCl und Eisenoxydacetat. — Magnetismus der Lösungen von Eisenoxydacetat und daraus abgeleiteter Gehalt der Lösung an kolloidalem Eisenoxyd: WIEDEMANN, *J. pr.* [2] 9, 161. —  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{OH}$ , amorph, löslich in Wasser und Alkohol (OUDEMANS, *J.* 1858, 282); —  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3(\text{OH})_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  (SCHEURER, *Bl.* [1863] 5, 345). —  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Gelblichrothe Prismen (SCHEURER). —  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3\text{Cl}_2(\text{OH}) + 3\text{H}_2\text{O}$  (SCHEURER, *A. ch.* [3] 63, 439); —  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4(\text{NO}_3)(\text{OH}) + 4\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3(\text{NO}_3)_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3(\text{NO}_3)(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$  (SCHEURER, *J.* 1861, 307); —  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH}) + 8\text{H}_2\text{O}$  (SCH., *Bl.* [1863] 5, 344). —  $2\text{UO}_2 \cdot \text{A}_2 + \text{Fe}_2\text{A}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (RAMMELBERG, *Mith.* 434).

Doppelsalz mit Eisenoxydformiat:  $\text{Fe}_2(\text{CHO}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{NO}_3)(\text{HO}) + 5\text{H}_2\text{O}$  (SCHEURER, *Bl.* 5, 348).

$\text{CoA}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (RAMMELBERG). Spec. Gew. = 1,7031 bei 15,7° (STALLO, *B.* 11, 1505); —  $2\text{UO}_2 \cdot \text{A}_2 + \text{CoA}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (WESELSKY, *J.* 1858, 282; RAMMELBERG, *Mith.* 433). Trimetrische Krystalle. —  $\text{NiA}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (RAMMELBERG; SCHABUS). Spec. Gew. = 1,7443 bei 15,7° (STALLO); 1,747 und entwässert = 1,798 (SCHRÖDER). —  $2\text{UO}_2 \cdot \text{A}_2 + \text{NiA}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (WESELSKY). Trimetrische Krystalle (RAMMELBERG).

$\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (CLAUS, *J.* 1860, 213).

$\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (destillirter oder krystallisirter Grünspan). *D.* Durch Lösen von basischem Grünspan oder von CuO in Essigsäure. — Dunkelblaugrüne, monokline Säulen (SCHABUS). Spec. Gew. = 1,882 und entwässert = 1,930 (SCHRÖDER). Lösungswärme: THOMSEN, *J.* 1873, 67; BERTHELOT, *J.* 1873, 77. Elektrische Verdünnungskonstante: MIESLER, *M.* 8, 194. Löslich in 13,4 Thln. kaltem Wasser (GEHLEN); in 5 Thln. kochendem Wasser und in 14 Thln. kochendem Weingeist (WENZEL). Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit 5 H<sub>2</sub>O in kleinen rhombischen Säulen (WÖHLER, *A.* 17, 137). Die wässrige Lösung verliert, beim Kochen, Essigsäure. Bei der trocknen Destillation des Salzes entweichen Essigsäure und Aceton. Aus der wässrigen Lösung wird durch SO<sub>2</sub> Kupferoxysulfat gefällt (PÉAN, *J.* 1853, 373; PARKMANN, *J.* 1861, 312). —  $\text{CuA}_2 \cdot \text{A} + \text{H}_2\text{O}$  (VILLIERS, *Bl.* 30, 177). — Verhalten des Kupferacetates: ROUX, *A.* 60, 316. — Blauer Grünspan  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{OH} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Wird im Großen dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit, in Essiggährung übergegangenen, Weintrestern. — Blaue Schuppen und Nadeln. Zersetzt sich, beim Behandeln mit Wasser, in neutrales und basisches Salz (BERZELIUS). — Der grüne Grünspan ist nach BERZELIUS ein Gemenge von basischen Salzen (wesentlich  $2\text{CuA}_2 + \text{CuO}$ ) mit bis zu 50% CuO. Er wird dargestellt durch Schichtung von Kupferplatten mit, in Essig getränkten, Flanelllappen. —  $2\text{CuA}_2 + \text{CuO} + 6\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Durch Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser und Verdunsten der Lösung; durch Versetzen einer kochenden Lösung des neutralen Salzes mit NH<sub>3</sub>, solange der Niederschlag sich noch löst. — Bläuliche Schuppen oder Pulver (BERZELIUS). —  $\text{CuA}_2 + 2\text{CuO} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?). Bleibt beim Behandeln von blauem Grünspan mit kaltem Wasser ungelöst zurück; beim Versetzen der kochenden Lösung des neutralen Salzes mit NH<sub>3</sub> (BERZELIUS); scheidet sich auch beim Kochen des neutralen Salzes mit Wasser oder Alkohol aus (ROUX, *A.* 60, 316). — Hellblaue Schuppen; hellgrünes, schweres Pulver; körniger, schmutzigrüner Niederschlag. (Das so sehr verschiedene Aussehen eines und desselben Salzes ist wohl auf einen wechselnden Wassergehalt zurückzuführen.) —  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schiefe, rhombische Oktaëder (SCHIFF, *A.* 123, 43). —  $\text{BrCuC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Prismen; unlöslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt (RICHARDS, *B.* 25, 1492). —  $\text{CuA}_2 + 4\text{KA} + 12\text{H}_2\text{O}$ . Blaue, quadratische Krystalle (RAMMELBERG, *J.* 1855, 503). —  $\text{CaA}_2 + \text{CuA}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Man neutralisirt 50 ccm Eisessig (verdünnt mit 150 ccm H<sub>2</sub>O) mit Cu(OH)<sub>2</sub>, und ebenso 150 ccm derselben Essigsäure (nach dem Verdünnen mit H<sub>2</sub>O) mit CaCO<sub>3</sub> und vermischt die Lösungen (RÜDORFF, *B.* 21, 281). — Große, dunkelblaue, quadratische Säulen (ETTLING, *A.* 1, 296; SCHABUS, *J.* 1850, 393). Zerfällt bei 76,2–78° in seine Komponenten (REICHER, *Ph. Ch.* 1, 226; vgl. SPRING, HOFF, *Ph. Ch.* 1, 227). —  $2\text{HgCl}_2 + \text{CuA}_2 + \text{CuO}$ . Tiefblaue Halbkugeln (WÖHLER,



A. 53, 142). —  $2UO_3 \cdot \bar{A}_2 + Cu \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$ . Grüne Krystalle (RAMMELSBURG, *J.* 1872, 259). — Schweinfurter Grün  $C_2H_3O_2 \cdot Cu(AsO_2) + Cu(AsO_2)_2$ . D. Man rührt 10 Thle. Grünspan mit Wasser von 50–55° zum dünnen Brei an, trägt denselben rasch in eine kochende Lösung von 8 Thln. arseniger Säure in 100 Thln. Wasser ein und setzt noch etwas Essigsäure hinzu (EHRMANN, *A.* 12, 92). — Grünes Krystallpulver, unlöslich in Wasser. Feste Alkalien scheiden zunächst Kupferoxydhydrat ab, welches aber, beim Kochen, in Oxyd und dann in rothes Oxydul übergeht, indem gleichzeitig die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt wird.

$Ag \cdot C_2H_3O_2$ . Glänzende Nadeln (aus kochendem Wasser). Spec. Gew. = 3,1281 (LIEBIG, REDTENBACHER, *A.* 38, 138). 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^0 = 0,7307 + 0,015\,013\,9 \cdot (t - 0,6) + 0,0,22736 \cdot (t - 0,6)^2 + 0,0,90101 \cdot (t - 0,6)^3$  Thle. (RAUPENSTRAUCH, *M.* 6, 585); also bei 10°–0,8745 Thle.; bei 20°–1,0371 Thle.; bei 80°–2,5171 Thle. Lösungswärme des Silberacetates: BERTHELOT, *J.* 1873, 77 und 94. Dissociation der Lösungen: DIBBITS, *J.* 1872, 28. Elektrische Verdünnungskonstante: MIESLER, *M.* 8, 193. Ueberführungszahl und elektrisches Leitungsvermögen: LOEB, NERNST, *Ph. Ch.* 2, 957. Zerfällt beim Glühen nach der Gleichung:  $4Ag \cdot C_2H_3O_2 = 3C_2H_4O_2$  (Essigsäure) +  $4Ag + C + CO_2$  (IWIG, HECHT, *B.* 19, 238). Das trockene Salz nimmt direkt 2 Mol. Ammoniak auf (REYCHLER, *B.* 17, 47). Bromdampf zerlegt trockenes Silberacetat in  $CO_2$ ,  $AgBr$  und Methylbromid (?) (BORODIN, *A.* 119, 123). Jod wirkt beim Erwärmen heftig ein und bildet  $AgJ$ ,  $CO_2$ , Methylacetat, Acetylen, Wasserstoff und Essigsäure (BIRNBAUM, *A.* 152, 111). 1.  $2CH_3 \cdot CO_2Ag + 2J = CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3 + 2AgJ + CO_2$ . — 2.  $4CH_3 \cdot CO_2Ag + 4J = C_2H_4 + H_2 + 2C_2H_4O_2 + 2CO_2 + 4AgJ$ . Wird das Gemisch bloß auf 130–140° erhitzt, so entstehen nur  $CO_2$ ,  $AgJ$  und Methylacetat (SIMONI, *M.* 13, 322). In wässriger Lösung entstehen  $AgJ$ ,  $AgJO_2$  und Essigsäure.  $6Ag \cdot C_2H_3O_2 + 6J + 3H_2O = 5AgJ + AgJO_2 + 6C_2H_4O_2$ . —  $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + Ag(C_2H_3O_2) + H_2O$ . Quadratische Prismen (WERTHEIM, *Berz. Jahresber.* 24, 214; RAMMELSBURG, *Mitth.* 417).

### 1. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ .

**Methylester**  $C_4H_8O_2 = C_2H_5O_2 \cdot CH_3$ . V. Im rohen Holzgeist (WEIDMANN, SCHWEIZER, *Gm.* 4, 722; VÖLCKEL, *A.* 86, 333). — D. Man destillirt 3 Thle. Holzgeist mit 14,5 Thln. entwässertem Bleizucker und 5 Thln. concentrirter Schwefelsäure (KOPP, *A.* 55, 181). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 57,5° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 4). Spec. Gew. = 0,9562 bei 0° (KOPP, *A.* 64, 217). Spec. Gew. = 0,95774 bei 0°/4°; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, *A.* 218, 312. Spec. Gew. = 0,9643 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,12785 \cdot t + 0,0,49742 \cdot t^2 - 0,0,74974 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, *A.* 234, 256). Siedep.: 55–55,1° bei 754,4 mm; spec. Gew. = 0,88255 bei 55°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 107). Kritische Temperatur = 235,8° (SCHMIDT, *A.* 266, 281). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 4,556$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 76). Molek.-Verbrennungswärme (als Dampf) bei 18° = 899,240 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 203). Verdampfungswärme = 94,0 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Löst sich bei 22° in 3 Thln. Wasser (J. TRAUBE, *B.* 17, 2304). Chlor wird von Methylacetat, in der Kälte, absorbt unter Bildung von  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2Cl$ , einer bei 115–116° (i. D.) siedenden Flüssigkeit, spec. Gew. = 1,1953 bei 14,2°, welche durch Wasser in  $HCl$  und Essigsäure zersetzt wird (HENRY, *B.* 6, 740). Mit alkoholischem Kaliumacetat erhält man daraus Methylendiacetat  $CH_2(C_2H_3O_2)_2$  und, beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, Ameisensäure. Bei längerer Einwirkung von Chlor auf Methylacetat entsteht  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CHCl_2$ : flüssig; Siedep.: 145–148°; spec. Gew. = 1,25; zerfällt mit Wasser in  $HCl$ , Essigsäure und Ameisensäure (MALAGUTI, *A.* 32, 47). Durch anhaltendes Chloriren im Sonnenlicht erhält man Perchlormethylacetat  $C_3Cl_6O_2$ , identisch mit Perchloräthylformiat. Brom wirkt in der Kälte nicht auf Methylacetat; beim Erhitzen auf 170° werden Methylbromid und Bromessigsäuren gebildet (GRIMAUUX, *B.* 7, 736, 738). Natrium zersetzt das Methylacetat in Holzgeist und Acetylessigsäuremethylester (BRANDES, *Z.* 1866, 454).

**Aethylester (Essigäther)**  $C_4H_8O_2 = C_2H_5O_2 \cdot C_2H_5$ . D. Man mengt 130,5 Thle. concentrirte Schwefelsäure mit 65,5 Thln. Weingeist (90%), giebt allmählich 100 Thle. entwässertes Natriumacetat hinzu und destillirt aus dem Wasserbade. — Man erwärmt concentrirte Schwefelsäure auf 130° und lässt allmählich ein Gemisch von 60 Thln. Eisessig und 46 Thln. Alkohol (93%) zufließen (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1177; PABST, *Bl.* 33, 350, empfiehlt, gleiche Volume Essigsäure von 93% und Alkohol von 96% anzuwenden). Der überdestillirte Ester wird mit Sodalanth geschüttelt und mit Chlorcalcium entwässert. Völlig rein wird der Aether nur durch Destillation über Natrium erhalten (GEUTHER, *J.* 1863, 323). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 77,0° (LINNEMANN, *A.* 160, 208); 77,1° bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41); 77,4° (kor.) bei 754,8 mm (THOMSEN, *Thermoch.*



Unt. 4, 309). Spec. Gew. = 0,92388 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSSÄSSER, A. 218, 316. Spec. Gew. = 0,8300 bei  $75,5^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, A. 220, 107). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, J. 1882, 64. Löslich in 17 Thln. Wasser bei  $17,5^{\circ}$ ; 28 Thle. Essigäther lösen 1 Thl. Wasser. Verdampfungswärme = 83,1 (R. SCHIFF, A. 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 4,268$  (R. SCHIFF, A. 223, 77). Durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt der Essigäther in Aethylen und Essigsäure (OPPENHEIM, PRECHT, B. 9, 325). Wird von Kalk (CaO) bei  $200^{\circ}$  völlig absorbiert, wahrscheinlich nach der Gleichung:  $2C_4H_8O_2 + 2CaO = Ca(C_2H_3O_2)_2 + Ca(C_2H_5O_2)_2$ . Beim Erhitzen mit CaO auf  $250-280^{\circ}$  entstehen Buttersäure und andere Produkte (LIUBAWIN, Z. 12, 134). Essigäther verbindet sich mit Brom zu  $2(CH_3.CO_2.C_2H_5)_3Br$  (Siedep.:  $40-45^{\circ}$  im Vakuum) und  $CH_3.CO_2.C_2H_5.Br_2$  (flüssig, zerfällt bei  $140-150^{\circ}$  in  $C_2H_5Br$ , HBr und  $CH_3.Br.CO_2.H$ . SCHÜTZENBERGER, B. 6, 71; CRAFTS, A. 129, 50). Erhitzt man Essigäther mit vier Atomen Brom auf  $160^{\circ}$ , so erhält man  $C_2H_5Br$ , wenig gebromtes Aethylbromid, eine sehr kleine Menge  $CHBr_2.CO_2.C_2H_5.Br_2$  und Dibromessigsäure (CARIUS, B. 3, 336; STEINER, B. 7, 506; URECH, B. 13, 1690). Chlor und Essigäther: SCHILLERUP, A. 111, 129. Bei der Einwirkung von Chlor auf siedenden Essigäther entsteht etwas Acetylchlorid (SEELIG, J. pr. [2] 39, 174). Natrium spaltet den Essigäther in Alkohol und Acetylessigsäureester. Ebenso wirkt Natriumäthylat bei  $130^{\circ}$  (GEUTHER, Z. 1868, 652). Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge aus Aethylacetat und Aethylformiat entsteht Trimesinsäureester  $C_9H_8O_6(C_2H_5)_3$ . Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von KHS (oder NaHS) entstehen Kaliumacetat,  $K_2S_2$ ,  $K_2S_2O_3$  (GÖTTIG, J. pr. [2] 33, 91).  $PCl_5$  erzeugt bei  $150^{\circ}$ :  $C_2H_5Cl$  und Acetylchlorid (MICHAEL, Am. 9, 213).

$2C_4H_8O_2 + MgCl_2$ . Krystalle (ALLAIN, J. 1866, 1301). —  $2C_4H_8O_2 + CaCl_2$ . Nadeln. Löslich in absol. Alkohol. Wird durch Wasser sofort in die Komponenten zerlegt (ALLAIN, J. 1885, 1159). — Essigäther vereinigt sich direkt mit  $\frac{1}{2}$ , 1 und 2 Mol. Titanchlorid zu krystallisierten Verbindungen (DEMARÇAY, J. 1873, 515).

**Chloräthylester**  $C_4H_7ClO_2$ . 1. **1-Chloräthylester**  $CH_3.CHCl.O.C_2H_5O$ . Siehe Acetaldehydacetylchlorid.

2. **2-Chloräthylester (Aethylenacetochlorhydrin)**  $C_4H_7ClO_2 = Cl.CH_2.CH_2.O.C_2H_5O$ . B. Man sättigt ein Gemisch äquivalenten Mengen Glykol und Essigsäure mit Salzsäuregas und erhitzt auf  $100^{\circ}$  (SIMPSON, A. 112, 147). Salzsäuregas wird bei  $100^{\circ}$  in Glykolmonoacetat geleitet (SIMPSON, A. 113, 116). Aus Glykol und Acetylchlorid in der Kälte und im offenen Rohr (LOURENÇO, A. ch. [3] 67, 260; A. 114, 126). Aus Aethylen und essigsäurem Chlor (SCHÜTZENBERGER, LIPPMANN, A. 138, 325). Aus Glykolchlorhydrin  $CH_2Cl.CH_2.OH$  und Essigsäureanhydrid bei  $110^{\circ}$  (LADENBURG, DEMOLE, B. 6, 1024) oder  $CH_2Cl.CH_2.OH$  und Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (HENRY, B. 7, 70). — Siedep.:  $145^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,1783 bei  $0^{\circ}$ . Unlöslich in Wasser. Giebt mit Kali Aethylenoxyd  $C_2H_4O$ .

**Dichloräthylester**  $C_4H_6Cl_2O_2$ . 1. **2,2-Derivat**  $C_2H_3O_2.CH_2.CHCl_2$ . B. Aus 2,2-Dichloräthylalkohol (DE LACRE, Bl. 47, 959). — Siedep.:  $166-168^{\circ}$ .

2. **1,2-Derivat**  $C_2H_3O_2.CHCl.CH_2Cl$ . Siehe Chloracetaldehyd.

**Trichloräthylester**  $C_4H_5Cl_3O_2$ . 1. **2,2,2-Ester**  $CCl_3.CH_2.O.C_2H_5O$ . B. Aus Trichloräthylalkohol und Acetylchlorid bei  $120^{\circ}$  (GARZAROLLI, A. 210, 68). — Gewürzhaft riechendes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei  $167^{\circ}$ , aber unzersetzt bei  $71^{\circ}$  bei 18,3 mm (G.); siedet nach DELACRE (Bl. 48, 710) unzersetzt bei  $170^{\circ}$  (kor.) bei 747 mm; spec. Gew. = 1,189 bei  $15^{\circ}$ ; = 1,3907 bei  $23,3^{\circ}$  (G.).

2. **1,2,2-Derivat**  $C_2H_3O_2.CHCl_2.CHCl_2$ . B. Aus Acetylchlorid und Dichloracetaldehyd (DELACRE, Bl. 48, 714). — Siedep.:  $185^{\circ}$ .

**Tetrachloräthylester**  $C_2H_2O_2.CHCl.CCl_3$ . Siehe Chloral.

**Bromäthylester**  $C_4H_7BrO_2$ . 1. **1-Bromäthylester**  $CH_3.CHBr.O.C_2H_5O$ . Siehe Aldehyd.

2. **2-Bromäthylester**  $Br.CH_2.CH_2.C_2H_5O_2$ . B. Aus Aethylenmonoacetat und HBr bei  $100^{\circ}$  (DEMOLE, A. 173, 121). — Siedep.:  $161-163^{\circ}$ .

**Dibromäthylester**  $C_4H_5Br_2O_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CHBr_2$ . B. Aus  $CHBr_2.CH_2.OH$  und  $C_2H_5O.Cl$ . — Siedep.:  $193-195^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,98 bei  $0^{\circ}$  (DEMOLE, B. 9, 51).

**2-Jodäthylester**  $C_4H_7JO_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CH_2J$ . B. Glykolmonoacetat oder ein Gemenge von Glykol und Essigsäure wird in der Kälte mit HJ-Gas gesättigt (SIMPSON, A. 113, 123). — Schweres Oel, krystallisiert in der Kälte in Tafeln.

**Propylester**  $C_6H_{10}O_2 = C_2H_3O_2.C_3H_7$ . 1. **Normalpropylester**. Siedep.:  $100,8^{\circ}$  bei 760 mm (SCHUMANN, P. [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,9093 bei  $0^{\circ}$  (GARTENMEISTER, A. 233, 258; vgl. PIERRE, PUCHOT, A. 153, 262; ROSSI, A. 159, 81), = 0,8992 bei  $15^{\circ}$  (LINNE-

MANN, A. 161, 30). Spec. Gew. = 0,909 092 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 320. Siedep.:  $101,8-102,2^{\circ}$  bei 758,9 mm; spec. Gew. = 0,7917 bei  $101,5^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, A. 220, 109). Siedepunkt bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 93. Verdampfungswärme: 77,3 (R. SCHIFF, A. 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 4,022$  (R. SCHIFF, A. 223, 77). 1 Vol. löst sich bei  $16^{\circ}$  in 60 Vol. Wasser (LINNEMANN).

**2, 3-Dibrompropylester**  $CH_2Br.CHBr.CH_2.O.C_2H_5O$ . B. Aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropylalkohol und Essigsäureanhydrid (ASCHAN, B. 23, 1827). — Flüssig. Siedep.:  $227-228^{\circ}$ ; Spec. Gew. = 1,8281 bei  $16^{\circ}$ .

**2. Isopropylester.** Siedep.:  $90-93^{\circ}$  (FRIEDEL, A. 124, 327). Siedep.:  $88-91^{\circ}$  bei 734,3 mm; spec. Gew. = 0,9166 bei  $0^{\circ}$ ; spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 686.

**Dichlorisopropylester, Acetodichlorhydrin**  $C_5H_8Cl_2O_2 = CH_2Cl.CH(C_2H_5O_2).CH_2Cl$ . B. Aus Glycerin und Acetylchlorid oder bei mehrtägigem Einleiten von Salzsäuregas in ein auf  $100^{\circ}$  erhitztes Gemisch gleicher Volume Glycerin und Eisessig (BERTHELOT, LUCA, A. ch. [3] 52, 459). Aus Epichlorhydrin (TRUCHOT, A. 138, 297) oder Dichlorhydrin (HENRY, B. 4, 704) und Acetylchlorid bei  $100^{\circ}$ . — Siedep.:  $205^{\circ}$  (B., L.),  $202$  bis  $203^{\circ}$  (bei 740 mm); spec. Gew. = 1,283 bei  $11^{\circ}$  (T.). Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium entsteht Allylacetat (BIGOT, A. ch. [6] 22, 493).

**Chlorbromisopropylester, Acetochlorbromhydrin**  $C_5H_8ClBrO_2 = CH_2Cl.CH(C_2H_5O_2).CH_2Br$  (?). B. Aus Glycerin und einem äquivalenten Gemisch von Acetylchlorid und Acetylbromid (BERTHELOT, LUCA, A. ch. [3] 52, 462). — Siedet unzersetzt bei  $228^{\circ}$ .

**Dibromisopropylester (Acetodibromhydrin)**  $C_5H_8Br_2O_2 = (CH_2Br)_2.CH.O.C_2H_5O$ . B. Aus s-Dibromisopropylalkohol und Essigsäureanhydrid (ASCHAN, B. 23, 1827). — Flüssig. Siedep.:  $227-228^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,8248 bei  $16^{\circ}$ .

**Butylester**  $C_6H_{12}O_2 = C_4H_9O_2.C_2H_5$ . 1. **Normalbutylester.** Siedep.:  $125,1^{\circ}$  bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9000 bei  $0^{\circ}$ ; = 0,8817 bei  $20^{\circ}$ ; = 0,8659 bei  $40^{\circ}$  (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 170). Siedep.:  $124,4^{\circ}$  (LINNEMANN, A. 161, 193); spec. Gew. = 0,8768 bei  $23^{\circ}$  Spec. Gew. = 0,9016 bei  $0^{\circ}$ ; Ausdehnung  $V = 1 + 0,0,110\,65.t + 0,0,2035\,t^2 + 0,0,211.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 259). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 693.

2. **Isobutylester.** Siedep.:  $116,3^{\circ}$  bei 760 mm (SCHUMANN, P. [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,89210 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 325. Spec. Gew. = 0,7589 bei  $112,7^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, A. 220, 109; vgl. PIERRE, PUCHOT, A. 163, 282). Siedepunkt bei verschiedenem Druck: KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 87. Kritische Temperatur:  $295,8^{\circ}$  (PAWLEWSKI, B. 15, 2463). Verdampfungswärme = 69,9 (R. SCHIFF, A. 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 3,923$  (R. SCHIFF, A. 223, 77).

3. **2-Butanolester**  $C_5H_{10}O_2.CH(CH_3).C_2H_5$ . Siedep.:  $111-113^{\circ}$  (LUNES, J. 1864, 501); spec. Gew. = 0,892 bei  $0^{\circ}$  (LIEBEN, A. 150, 112).

4. **Trimethylcarbinolester.** Siedep.:  $96^{\circ}$  (BUTLEROW, A. 144, 7).

**Trichlorbutylester**  $C_6H_9Cl_3O_2 = C_2H_3O_2.C_4H_6Cl_3$ . Flüssig. Siedep.:  $131-132^{\circ}$  bei 70 mm;  $217,5^{\circ}$  bei 730 mm; spec. Gew. = 1,3440 bei  $8,5^{\circ}$  (GARZAROLLI, A. 213, 373).

**Tetrachlorbutylester**  $C_6H_6Cl_4O_2 = C_2H_2O_2.C_4H_5Cl_4$ . Siehe Butyrchloral.

**Amylester**  $C_7H_{14}O_2 = C_5H_{11}O_2.C_2H_5$ . 1. **Normalamylester.** Siedep.:  $148,4^{\circ}$  bei 737 mm; spec. Gew. = 0,8963 bei  $0^{\circ}$ ; = 0,8792 bei  $20^{\circ}$ ; = 0,8645 bei  $40^{\circ}$  (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 74). Siedep.:  $147,6^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,8948 bei  $0^{\circ}$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,10378.t + 0,0,19036.t^2 + 0,0,14289.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 260).

2. **Isoamylester.** D. Man erwärmt ein Gemisch aus 1 Thl. Isoamylalkohol, 1 Thl. Eisessig und  $\frac{1}{2}$  Thl. Vitriolöl auf dem Wasserbade und fällt, nach dem Erkalten, mit Wasser. — Siedep.:  $138,6^{\circ}$  bei 744 mm (inaktiv, BALBIANO). Spec. Gew. = 0,8837 bei  $0^{\circ}$ , = 0,8762 bei  $15^{\circ}/4^{\circ}$  (MENDELEJEV, J. 1860, 7). Siedep.:  $138,5-139^{\circ}$  bei 756,6 mm; spec. Gew. = 0,74295 bei  $138,7^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, A. 220, 110). Siedep.:  $142^{\circ}$  bei 756,5 mm; Verdampfungswärme = 66,3 (R. SCHIFF, A. 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 3,720$  (R. SCHIFF, A. 223, 77). Giebt, beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf  $240^{\circ}$ , Essigsäureäthylester (FRIEDEL, CRAFTS, A. 133, 207).

**Chlorisoamyloxyester**  $C_7H_{13}ClO_2$ . Siehe Isovaleraldehyd.

3. **Trimethyläthylester**  $C_2H_5O_2.CH_2.C(CH_3)_3$ . Siedep.:  $125^{\circ}$  (TISSIER, B. 24 [2] 558).

4. **Trimethyläthylcarbinolester**  $C_5H_9O_2.CH_2.CH(C_2H_5).CH_3$ . Siedep.:  $141,6^{\circ}$  (kor.) bei  $741,5$  mm (von  $0^{\circ}$ ); spec. Gew. = 0,8963 bei  $0^{\circ}$  (LIEBEN, ZEISEL, M. 7, 61).

5. **Methylpropylcarbinolester.** Siedep.:  $133-135^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,9222 bei  $0^{\circ}$  (WÜRTZ, A. 148, 132). Siedep.:  $130-135^{\circ}$  (FRIEDEL, Z. 1869, 476),  $134-137^{\circ}$  (SCHORLEMMER, A. 161, 269).

6. **Methylisopropylcarbinolester.** Siedep.:  $125^{\circ}$  (WÜRTZ, A. 129, 367).



7. **Diäthylcarbinolester.** Siedep.:  $132^{\circ}$  bei 741,3 mm; spec. Gew. = 0,909 bei  $0^{\circ}$  (WAGNER, SAYTZEW, A. 175, 366).

8. **Dimethyläthylcarbinolester.** Siedep.:  $124-124,5^{\circ}$  bei 749 mm; spec. Gew. = 0,8909 bei  $0^{\circ}$  = 0,8738 bei  $19^{\circ}$  (FLAWITZKY, A. 179, 348). Beim Einleiten von Salzsäuregas in den Ester erfolgt, schon in der Kälte, Spaltung in Essigsäure und tertiäres Amylchlorid (KONOWALOW, *Ж.* 18, 350). Geschwindigkeitskonstanten bei der Zersetzung durch verschiedene Säuren: KONOWALOW, *Ph. Ch.* 2, 6.

**Methyltrichlorpropylcarbinolester**  $C_7H_{11}Cl_3O_2 = C_2H_3O_2 \cdot C_5H_8Cl_3$ . — Flüssig. Siedep.:  $227^{\circ}$  bei 726 mm; spec. Gew. = 1,3048 bei  $11,5^{\circ}$  (GARZAROLI, A. 223, 151).

**Dibrommethylisopropylcarbinolester**  $C_7H_{13}Br_2O_2 = C_3H_5O_2 \cdot C_5H_8Br_2$ . B. Aus Methylisopropenylcarbinolacetat und Brom (KONDAKOW, *Ж.* 17, 299). — Flüssig.

**Hexylester**  $C_8H_{16}O_2 = C_2H_3O_2 \cdot C_6H_{13}$ . 1. **Normalhexylester.** (ZINCKE, FRANCHIMONT, A. 163, 197). Siedep.:  $169,2^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,8902 bei  $0^{\circ}$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9864.t + 0,0,36332.t^2 + 0,0,2331.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 231, 261).

2. **Aus gechlortem Diisopropyl.** Siedep.:  $155-160^{\circ}$  (SILVA, B. 6, 147).

3. **Methylbutylcarbinolester** (aus Mannit). Siedep.:  $155-157^{\circ}$  (kor.); spec. Gew. = 0,8778 bei  $0^{\circ}$  (ERLENMEYER, WANKLYN, A. 135, 150; LIEBEN, A. 178, 20).

4. **Methylisobutylcarbinolester.** Siedep.:  $147^{\circ}$  bei 756,3 mm; spec. Gew. = 0,8805 bei  $0^{\circ}$  (KUWSCHINOW, *Ж.* 19, 206).

5. **Aethylpropylcarbinolester.** Siedep.:  $149-151^{\circ}$  (OECHSNER, B. 9, 193).

6. **Methyläthylcarbinolester.** Siedep.:  $148^{\circ}$  (kor.); spec. Gew. = 0,8834 bei  $20^{\circ}$ ; 0,8789 bei  $25^{\circ}$ ; 0,8767 bei  $30^{\circ}$ ; 0,8721 bei  $35^{\circ}$  (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 36, 343).

7. **Aethylisopropylcarbinolester.** Siedep.:  $148-148,5^{\circ}$  bei 747 mm; spec. Gew. = 0,8856 bei  $0^{\circ}$ ; 0,8688 bei  $20^{\circ}$  (GRIGOROWITSCH, PAWLOW, *Ж.* 23, 165).

**Chloräthylpropylcarbinolester**  $C_8H_{15}ClO_2 = CH_3 \cdot CHCl \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5O$ . — Flüssig. Siedep.:  $188-190^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,04 bei  $6^{\circ}$  (HENRY, *Bl.* 41, 363).

8. **Ester des Pinakolinalkohols** Siedep.:  $140-143^{\circ}$  (FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 339).

9. **Aus gechlortem (Petroleum-) Hexan** (Siedep.:  $68^{\circ}$ ). Siedep.:  $145^{\circ}$  PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 527).

10. **Methylpropylcarbincarbinolester**  $C_8H_{17}O_2 = C_2H_3O_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_3$ . Siedep.:  $162,2^{\circ}$  (kor.) bei 746,3 mm; spec. Gew. = 0,8717 bei  $25^{\circ}$  (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 33).

**Acetat des Dibromhexylalkohols**  $C_8H_{14}Br_2O_2 = C_2H_3O_2 \cdot C_6H_{11}Br_2$  (CHUPOTSKY, MARIUZA, *Ж.* 21, 433).

**Heptylester**  $C_9H_{18}O_2 = C_2H_3O_2 \cdot C_7H_{15}$ . 1. **Normalheptylester.** Siedep.:  $191,5^{\circ}$  bei 758,5 mm; spec. Gew. = 0,874 bei  $16^{\circ}$  (CROSS, A. 189, 4). Spec. Gew. = 0,8891 bei  $0^{\circ}$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9409.t + 0,0,15161.t^2 + 0,0,18732.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 262).

2. **Aus gechlortem Petroleumheptan** (Siedep.:  $98^{\circ}$ ). Siedep.:  $179-180^{\circ}$  (SCHORLEMMER, A. 127, 315).

3. **Methylpentylcarbinolester.** Siedep.:  $169-171^{\circ}$  (SCHORLEMMER, A. 188, 254).

4. **Methylisoamylcarbinolester.** Siedep.:  $166-168^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,8595 bei  $23^{\circ}/17,5^{\circ}$  (ROHN, A. 190, 312).

5. **Aethylisobutylcarbinolester.** Siedep.:  $162-164^{\circ}$  bei 750 mm (WAGNER, *Ж.* 16, 287).

6. **Triäthylcarbinolester.** Siedep.:  $160-163^{\circ}$  (BARATAJEW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 34, 465).

7. **Dipropylcarbinolester.** Siedep.:  $170-172^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,8742 bei  $0^{\circ}$ ; 0,8601 bei  $20^{\circ}$  (USTINOW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 34, 470).

8. **Methyläthylpropylcarbinolester.** Siedep.:  $158-159^{\circ}$  (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 432).

9. **Diisopropylcarbinolester**  $C_8H_{17}O_2 = CH_3 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH(C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$ . Siedep.:  $159,7^{\circ}$  bei 752 mm. Spec. Gew. = 0,8856 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; 0,8676 bei  $20,5^{\circ}/4^{\circ}$  (POLETAJEW, B. 24, 1311). Riecht nach Rum.

**Tetrabromheptylester**  $C_9H_{14}Br_4O_2 = C_2H_3O_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot Br)_2$ . Siehe Tetrabromheptylalkohol S. 248.

**Oktylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_2H_3O_2 \cdot C_8H_{17}$ . 1. **Normaloktylester.** V. Bildet den Hauptbestandtheil des Oeles der Früchte von *Heracleum spondylium* (ZINCKE, A. 152, 2). — Siedep.:  $210^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,8847 bei  $0^{\circ}$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9323.t + 0,0,12043.t^2 + 0,0,19892.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 262).

2. **Diäthylpropylcarbinolester.** Siedep.:  $176-178^{\circ}$  (SOKOLOW, *J. pr.* [2] 39, 441).

3. **Methylhexylcarbinolester (aus Ricinusöl).** Siedep.:  $193^{\circ}$  (BOUIS, *J.* 1855, 526).

4. **Aus Caprylenhydrat.** Siedep.:  $163-180^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,822 bei  $0^{\circ}$  (CLERMONT, *Z.* 1868, 492).

5. **Aus Petroleumoktan.** Siedep.:  $190-195^{\circ}$  (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).



6. **Methyldipropylcarbinolester**. Siedep.: 174—176°; spec. Gew. = 0,8738 bei 0°; 0,8588 bei 20° (GORTALOW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 33, 205).

**Chloroktylster**  $C_{10}H_9ClO_2 = C_2H_5O_2.C_8H_{16}Cl$ . *B.* Aus Oktylen und essigsäurem Chlor (CLERMONT, *A.* 152, 322). — Siedep.: 225°; spec. Gew. = 1,026 bei 0°; = 1,011 bei 18°. Giebt beim Erhitzen mit Kali auf 180° Oktylenoxyd  $C_8H_{16}O$ .

**Nonylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = C_2H_5O_2.C_9H_{19}$ . 1. Aus **Petroleumnonan**. Siedep.: 208 bis 212° (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529).

2. Aus **Isovaleriansäureisoamylester** (und Natrium). Siedet bei 207—213° (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

3. **Aethylhexylcarbinolester**. Siedep.: 210—211° bei 749 mm; spec. Gew. = 0,878 bei 0°; = 0,861 bei 20°/4° (WAGNER, *JK.* 16, 307).

4. **Aethyldipropylcarbinolester**. Siedep.: 188—192°; spec. Gew. = 0,8795 bei 0°; = 0,8697 bei 20° (TSCHEBOTAREW, SAYTZEW, *J. pr.* [2] 33, 199).

**Dekylester**  $C_{12}H_{24}O_2 = C_2H_5O_2.C_{10}H_{21}$ . 1. **Normaldekylester**. *D.* In eine Lösung von 1 Thl. Caprinaldehyd in 10 Thln. Eisessig trägt man allmählich 3—4 Thle. Zinkstaub ein, erhitzt das Gemisch eine Woche lang zum gelinden Sieden und fällt dann mit Wasser. Der gefällte Ester wird unter vermindertem Druck rektifiziert (KRAFFT, *B.* 16, 1717). — Siedep.: 125—126° bei 15 mm. Erstarrt bei starker Abkühlung krystallinisch.

2. **Isocaprinerster** (aus Isovaleraldehyd und Na. BORODIN, *J.* 1864, 338). — Siedep.: 219,5°; spec. Gew. = 0,883 bei 0°.

Das Acetat des Dekylalkohols, aus Isovaleriansäureisoamylester und Natrium, siedet bei 228—235° (LOURENÇO, AGUIAR, *Z.* 1870, 404).

**Bromdekylester**  $C_{12}H_{23}BrO_2 = C_2H_5O_2.C_{10}H_{20}Br$ . *B.* Aus Dekylenbromid und 1 Mol. Silberacetat (GROSJEAN, *B.* 25, 480). — Flüssig. Siedep.: 146—147° bei 15 mm.

**Normaldekylester**  $C_{14}H_{28}O_2 = C_2H_5O_2.C_{12}H_{25}$ . Flüssig. Siedep.: 150,5—151,5° bei 15 mm. Erstarrt beim Abkühlen (KRAFFT, *B.* 16, 1719).

**Ester**  $C_{16}H_{32}O_2 = C_2H_5O_2.C_{14}H_{29}$ . 1. **Normaltetradekylester**. Schmelzp.: 12—13°; Siedep.: 175,5—176,5° bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1720).

2. **Acetat des Amyltheptylätthylalkohols**. Bleibt bei −10° flüssig. Siedep.: 275 bis 280° (PERKIN, *jun.*, *B.* 15, 2811). Spec. Gew. = 0,8559 bei 15°; = 0,8476 bei 30° (PERKIN, *Soc.* 43, 77).

**Cetylester**  $C_{18}H_{36}O_2 = C_2H_5O_2.C_{16}H_{33}$  (aus Wallrath). Nadeln. Schmelzp.: 18,5° (BEGGER, *A.* 102, 220). Siedep.: 220—225° bei 205,5 mm; spec. Gew. = 0,858 bei 20° (DOLFFUS, *A.* 131, 284). Schmelzp.: 22—23°; Siedep.: 199,5—200,5° bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1721). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

**Oktadekylacetat**  $C_{30}H_{60}O_2 = C_2H_5O_2.C_{18}H_{37}$ . Schmelzp.: 31°. Siedep.: 222—223° bei 15 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1722).

**Dilaurylcarbinolester**  $C_{25}H_{50}O_2 = C_2H_5O_2.C_{23}H_{47}$ . Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 34—35° (KIPPING, *Soc.* 57, 985). Leicht löslich in Benzol.

**Ester**  $C_{29}H_{58}O_2 = C_2H_5O_2.C_{27}H_{55}$ . 1. **Cerylester**. Schmelzp.: 65° (BENEDIKT, ULZER, *M.* 9, 581).

2. **Isocerylester**. Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.: 57° (KESSEL, *B.* 11, 2114).

**Myricylester**  $C_{32}H_{64}O_2 = C_2H_5O_2.C_{30}H_{61}$ . Schmelzp.: 70° (BENEDIKT, ULZER, *M.* 9, 581).

**Dipalmitylcarbinolester**  $C_{38}H_{76}O_2 = C_2H_5O_2.C_{31}H_{63}$ . Pulver. Schmelzp.: 47—49° (KIPPING, *Soc.* 57, 987).

## 2. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ .

**Bromvinylester**  $C_4H_5BrO_2 = C_2H_3O_2.C_2H_5Br$ . *B.* Bei zweitägigem Erhitzen von 1 Mol. Acetylendibromid  $C_2H_2Br_2$  mit 2 Mol. Kaliumacetat auf 150—170° (SABANEJEV, *A.* 216, 272). Das Produkt wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand so lange mit absolutem Alkohol destilliert, bis das Destillat sich nicht mehr, auf Zusatz von Wasser, trübt. Der Rückstand scheidet, nach längerem Stehen über  $H_2SO_4$  und Kali, feste Nebenprodukte ab und besteht dann aus Bromvinylacetat. — Schwach nach Essigäther riechende Flüssigkeit. Erstarrt etwas über 0° krystallinisch. Wird von Brom heftig angegriffen; mäßigt man die Einwirkung durch Verdünnen mit Aether, so resultiert eine nicht destillierbare Flüssigkeit  $C_4H_4Br_2O_2$ , die bei etwa 0° erstarrt.

**Allylester**  $C_5H_8O_2 = C_2H_3O_2.C_3H_5$ . Siedep.: 98—100° (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 295); 105° (ZININ, *A.* 96, 361); 103—104° bei 733,9 mm (BRÜHL, *A.* 200, 179). Spec. Gew. = 0,9376 bei 0°; spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 661. Siedep.: 103—103,5° bei 753,3 mm; spec. Gew. = 0,8220 bei 103°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 109). Verbrennungswärme

= 655,828 Cal. (LUGNIN, *A. ch.* [6] 8, 132). Wahre spec. Wärme bei  $t^0 = 0,4305 + 0,0388.t$  (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 386).

**Chlorallylester**  $C_3H_5ClO_2$ . 1. **2-Chlorderivat**  $C_3H_5O_2.C_2H_5.CCl.CH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Epidichlorhydrin  $C_3H_4Cl_2$  und Kaliumacetat (HENRY, *B.* 5, 454). — Siedep.:  $145^0$  (HENRY, *Bl.* 39, 526).

2. **3-Chlorderivat**  $C_3H_5O_2.C_2H_5.CH:CHCl$ . *B.* Aus  $\beta$ -Epidichlorhydrin  $C_3H_4Cl_2$  und Kaliumacetat (MARTYNOW, *B.* 8, 1318). — Siedep.:  $156-159^0$ .

**3-Bromallylester**  $C_3H_5BrO_2 = C_3H_5O_2.C_2H_5.CH:CHBr$ . *B.* Aus  $\beta$ -Epidibromhydrin und alkoholischem Kaliumacetat (HENRY, *B.* 5, 453). — Siedep.:  $163-164^0$ ; spec. Gew. = 1,57 bei  $12^0$ .

**Isopropenylcarbinolester**  $C_6H_{10}O_2 = C_2H_5O_2.C_4H_7$ . Flüssig. Siedep.:  $120^0$  (SCHESCHUKOW, *Z.* 16, 502).

**Chlorcrotylester**  $C_6H_9ClO_2 = C_3H_5O_2.C_4H_6Cl$ . Obstartig riechendes Oel. Siedep.:  $168-169^0$  bei 741,1 mm. Wenig löslich in Wasser; mischbar mit Alkohol, Aether und  $CHCl_3$  (GARZAROLLI, *A.* 213, 379).

**Pentenylester**  $C_7H_{12}O_2 = C_2H_5O_2.C_5H_9$ . 1. **Vinyläthylcarbinolester**. Flüssig. Siedep.:  $132^0$  bei 748,3 mm; spec. Gew. = 0,913 bei  $0^0$ ; = 0,893 bei  $21,5^0/0^0$  (WAGNER, *Z.* 16, 321). Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

2. **Valerylenhydratacetat**. *B.* Entsteht, neben Valerylendiacetat  $C_5H_9(C_2H_5O_2)_2$ , bei der Einwirkung von Silberacetat auf Valerylendihydrochlorid  $C_5H_9.2HCl$  (REBOUL, *Z.* 1867, 174). — Siedep.:  $135^0$ .

3. **Methylisopropylcarbinolacetat**. Flüssig. Siedep.:  $130-131^0$  bei 746,2 mm (KONDAKOW, *Z.* 17, 299).

**Methylchlorallylcarbinolester**  $C_7H_{11}ClO_2 = C_2H_5O_2.C_5H_8Cl$ . *B.* Aus Methylchlorallylcarbinol und Essigsäureanhydrid bei  $130-140^0$  (GARZAROLLI, *A.* 223, 159). — Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $172-173^0$  bei 734,4 mm. Schwerer als Wasser.

**Hexenylester**  $C_8H_{14}O_2 = C_2H_5O_2.C_6H_{11}$ . *B.* 1. **Dimethylallylcarbinolester**  $C_3H_5O_2.C(CH_3)_2(C_3H_5)$ . Siedep.:  $137,5^0$  (kor.); spec. Gew. = 0,9007 bei  $0^0$ ; = 0,8832 bei  $18,5^0/0^0$  (M. und A. SAYTSEW, *A.* 185, 155).

2. **Acetat des Diallylhydrates**  $C_3H_5O_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH:CH_2$ . *B.* Entsteht, neben Diallyldihydratdiacetat  $C_6H_{10}(C_2H_5O_2)_2$ , aus Diallyldihydrojodid  $C_6H_{10}.2HJ$  und Silberacetat (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 171). — Siedep.:  $157-158^0$  (kor.) (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, *Z.* 13, 355). Spec. Gew. = 0,912 bei  $0^0$  (WÜRTZ).

3. **Methylcrotylcarbinolester**  $C_7H_{13}O_2.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH:CH_2$ . Siedep.: 147 bis  $148^0$  (CROW, *A.* 201, 44).

4. **Hexenylacetat**. Siehe Hexenylalkohol S. 253.

5. **Dimethylisopropenylcarbinolacetat**. Siedep.:  $140-145^0$  (CHUPOTSKY, MARIUZA, *Z.* 21, 433).

**Chlorhexenylester**  $C_8H_{13}ClO_2 = C_2H_5O_2.C_6H_{10}Cl$ . *B.* Aus Chlorhexenylalkohol und Essigsäureanhydrid (LOPATKIN, *J. pr.* [2] 30, 394). — Flüssig. Siedep.:  $203-207^0$ ; spec. Gew. = 1,0649 bei  $0^0$ ; = 1,481 bei  $20^0$ . Molekularbrechungsvermögen = 75,12°.

**Dichlorhexenylester**  $C_8H_{12}Cl_2O_2 = C_2H_5O_2.C_6H_9Cl_2$ . *B.* Aus dem Alkohol  $C_6H_{10}Cl_2O$  und Essigsäureanhydrid (NATTERER, *M.* 5, 574). — Flüssig. Siedep.:  $122-123^0$  bei 20 mm.

**Aethyltetramethylencarbinolacetat**  $C_9H_{16}O_2 = C_2H_5O_2.CH(C_2H_5).CH:C_3H_7$ . Flüssig. Siedep.:  $178-179^0$  (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 56).

**Acetate**  $C_{10}H_{18}O_2$ . 1. **Methylpentamethylenmethylcarbinolacetat**  $C_2H_5O_2.C_8H_{15}$ . Flüssig. Siedep.:  $145-150^0$  bei 130 mm (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 249).

2. **Oktonaphtenylacetat**. *B.* Aus gechlortem Oktonaphten  $C_8H_5Cl$  und Natriumacetat (SHUKOWSKY, *Z.* 24, 203). — Flüssig. Siedep.:  $195-200^0$ ; spec. Gew. = 0,9275 bei  $0^0$ .

**Nonenylester**  $C_{11}H_{20}O_2$ . 1. **Nononaphylester**. *B.* Aus Jodnononaphten und Silberacetat bei  $120^0$  (KONOWALOW, *Z.* 22, 124). — Flüssig. Siedep.:  $208,5^0$  (kor.); spec. Gew. = 0,9200 bei  $20^0$ .

2. **Methylhexamethylenmethylcarbinolacetat**. Flüssig. Siedep.:  $204-208^0$  (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 22).

**Allyldipropylcarbinolester**  $C_{12}H_{22}O_2 = C_2H_5O_2.C_{10}H_{19}$ . Siedep.:  $210^0$  (i. D.) bei  $751,2$  mm; spec. Gew. = 0,8903 bei  $0^0$ ; = 0,8733 bei  $21^0/0^0$  (P. u. A. SAYTSEW, *A.* 196, 110).

**Acetat**  $C_{16}H_{30}O_2 = C_2H_5O_2.C_{14}H_{27}$ . Siehe S. 255°

### 3. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-2}O$ .

**Propargylester**  $C_5H_8O_2 = C_2H_5O_2.C_3H_3$ . *B.* Aus Propargylalkohol und Acetylchlorid (HENRY, *B.* 6, 729). — Siedep.:  $124-125^0$ ; spec. Gew. = 1,0031 bei  $12^0$  (H.); = 1,0052 bei  $20^0/4^0$  (BRÜHL, *A.* 235, 78). Brechungskoeffizient: BRÜHL, *A.* 200, 218.

**Diallylcarbinolester**  $C_8H_{14}O_2 = C_3H_5O_2 \cdot C_7H_{11}$ . Siedep.: 169,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9167 bei 0°; = 0,8997 bei 17,5°/0° (M. SAYTZEV, A. 185, 136).

**Methyldiallylcarbinolester**  $C_{10}H_{18}O_2 = C_2H_3O_2 \cdot C_8H_{13}$ . Siedep.: 177,3° (kor.); spec. Gew. = 0,8997 bei 0°; = 0,8872 bei 15°/0° (SOROKIN, A. 185, 171).

#### 4. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-4}O$ .

**Anthemolester**  $C_{12}H_{18}O_2 = C_3H_5O_2 \cdot C_{10}H_{15}$ . B. Aus Anthemol  $C_{10}H_{15}OH$  und Essigsäureanhydrid (KÖBIG, A. 195, 105). — Dickflüssig. Siedep.: 234–236°.

#### 5. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_2$ .

**Aethylenglykolmonoacetat**  $C_4H_8O_3 = OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$ . B. 1 Thl.  $C_2H_4Br_2$ , 1 Thl.  $K_2C_2H_3O_2$  und 2 Thle. Alkohol (85°/o) werden am Kühler gekocht (AKTINSON, A. 109, 232). Bei 20stündigem Kochen von 195 g  $C_2H_4Br_2$ , 102 g wasserfreiem Kaliumacetat und 200 g Alkohol (spec. Gew. = 0,82) entsteht direkt Glykol, neben Essigäther (DEMOLE, A. 173, 117). — Siedep.: 182°. Mischt sich mit Wasser. Geht, beim Kochen mit  $C_2H_4Br_2$  und Alkohol (spec. Gew. = 0,82), in Glykol über (DEMOLE, A. 177, 45). Zerfällt, beim Erhitzen mit Acetylchlorid, in Acetochlorhydrin und Aethylendiaceetat (LOURENÇO, A. 114, 127).

**Aethylenglykoldiaceetat**  $C_6H_{10}O_4 = C_2H_3O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5O$ . B. Aus  $C_2H_4Br_2$  oder  $C_2H_4J_2$  und  $Ag_2C_2H_3O_2$  (WÜRTZ, A. ch. [3] 55, 433). Aus  $C_2H_4Br_2$  und wasserfreiem  $K_2C_2H_3O_2$  bei 150–200° (DEMOLE, A. 177, 49). — Siedep.: 186–187°; spec. Gew. = 1,128 bei 0°. Löslich in 7 Thln. Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,82), in Monoacetat, Essigsäure und Essigäther. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und absol. Alkohol auf 160° wird Glykol gebildet (SEELIG, J. pr. [2] 39, 166).

**Dichloräthylendiaceetat (Aethindichlordiaceetin)**  $C_6H_8Cl_2O_4 = C_2H_3Cl_2(C_2H_3O_2)_2$ . B. Aus Acetylen und essigsäurem Chlor  $C_2H_3O_2Cl$  (PRUDHOMME, Z. 1870, 397). — Flüssig. Siedep.: 120° bei 20 mm.

**Acetonitrat**  $C_4H_8NO_5 = NO_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O$ . B. Durch Lösen von Glykolmonoacetat in Salpeterschwefelsäure (HENRY, A. ch. [4] 27, 259). — Oel, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren. Spec. Gew. = 1,29 bei 18°.

**Diäthylenglykoldiaceetat**  $C_8H_{14}O_5 = C_2H_5O(C_2H_3O_2)_2$ . B. Aus Aethylenoxyd und Eisessig oder Essigsäureanhydrid bei 100°; auch aus Aethylenoxyd und Glykoldiaceetat (WÜRTZ, A. ch. [3] 69, 335). — Siedep.: 245–251°.

**Triäthylenglykoldiaceetat**  $C_{10}H_{18}O_6 = C_6H_{12}O_2(C_2H_3O_2)_2$ . B. Aus Aethylenoxyd und Essigsäure (WÜRTZ, A. ch. [3] 69, 336). — Siedep.: 300°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar.

**Tetraäthylenglykoldiaceetat**  $C_{12}H_{22}O_7 = C_8H_{16}O_3(C_2H_3O_2)_2$  (WÜRTZ, A. ch. [3] 69, 328). Siedep.: über 320° (LOURENÇO).

**Diacetate**  $C_6H_{12}O_4$ . 1. **Propylenglykoldiaceetat**  $CH_3 \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CH_2 \cdot C_2H_3O_2$  (WÜRTZ, A. ch. [3] 55, 451). Siedep.: 186°; spec. Gew. = 1,109 bei 0°. Löslich in 10 Vol. Wasser.

2. **Trimethylenglykoldiaceetat**  $C_9H_{14}O_5 = C_3H_7O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_3O_2$ . Siedep.: 209–210° (kor.); spec. Gew. = 1,070 bei 19°. Löslich in 8–10 Vol. Wasser (REBOUL, A. ch. [5] 14, 497).

**Chlorpropylenglykolmonoacetat**  $C_5H_8ClO_3$ . 1.  **$\beta$ -Chlornormalpropylenglykolacetat**  $OH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$  (?). B. Aus Allylacetat und  $HClO$  (HENRY). Entsteht, neben  $OH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5O) \cdot CH_2Cl$ , aus Glycid und Acetylchlorid (BIGOT, A. ch. [6] 22, 489). — Siedep.: 230°; spec. Gew. = 1,27 bei 9°. Beim Behandeln der ätherischen Lösung mit Natrium entsteht Glycidiacetat.

2.  **$\gamma$ -Chlorpropylenglykol- $\alpha$ -Acetat**  $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$ . B. Entsteht, neben dem isomeren Acetat (Siedep.: 218°) (s. u.), beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit viel Eisessig auf 180° (REBOUL, A. Spl. 1, 232; BIGOT, A. ch. [6] 22, 491). — Flüssig. Siedep.: 240°.

3.  **$\alpha$ -Chlorpropylenglykol- $\beta$ -Acetat**  $OH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5O) \cdot CH_2Cl$ . B. Entsteht, neben  $OH \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5O$ , aus Glycid und Acetylchlorid, und neben  $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_5O$ , aus Epichlorhydrin und Eisessig bei 180° (BIGOT, A. ch. [6] 22, 489). — Siedep.: 218°.

**Brompropylenglykolmonoacetat**  $C_5H_8BrO_3 = C_2H_3O_2 \cdot C_3H_5Br \cdot OH$ . B. Aus Glycerin und Acetyl bromid (HANRIOT, J. 1878, 523). — Siedep.: 175° bei 100 mm.

**Diacetate**  $C_8H_{14}O_5 = C_4H_8(C_2H_3O_2)_2$ . 1. **Ester des Butylenglykols aus Fuselölbutylen**. Siedep.: 200° (WÜRTZ, A. ch. [3] 55, 452).

2.  **$\beta$ -Butylenglykoldiaceetat**. Flüssig. Siedep.: 208,5°; spec. Gew. = 1,0555 (WÜRTZ, Bl. 31, 362).



**Trimethyläthylenglykoldiacetat**  $C_9H_{16}O_4 = C_5H_{10}(C_2H_3O_2)_2$ . Siedep.: 205—210° (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 462).

**Diacetate**  $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_{12}(C_2H_3O_2)_2$ . 1. **Normal-(?) -Hexylenglykoldiacetat**. Siedep.: 215—220°; spec. Gew. = 1,014 bei 0° (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 180).

2. **Diallyldihydratdiacetat**. *B.* Siehe das Monoacetat (s. u.) (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 164). — Siedep.: 225—230°; spec. Gew. = 1,009 bei 0°.

3. **Methylisopropyläthylenglykoldiacetat**. Flüssig. Siedep.: 220° (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 391).

**Diallyldihydratmonoacetat**  $C_8H_{16}O_3 = OH.C_6H_{12}.C_2H_3O_2$ . Entsteht, neben dem Diacetat, aus Diallyldihydrojodid und Silberacetat (WÜRTZ, *A. ch.* [4] 3, 162). — Siedep.: 210°.

**Chlorhexylenglykolacetat**  $C_8H_{15}ClO_3 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.CH_2.CH(C_2H_3O_2).CH_3$  oder  $OH.CH_2.CHCl.CH_2.CH_2.CH(C_2H_3O_2).CH_3$ . *B.* Aus Methylbutylcarbinol  $CH_3.CH(C_2H_5).CH_2.CH(OH).CH_3$  und  $HClO$  (KABLUKOW, *Ж.* 19, 507). — Dickflüssig. Siedep.: 172—176° bei 50 mm. Liefert, mit festem Kali, den Aether  $C_6H_{12}O_3$  (s. S. 315).

**Divinylglykoldiacetat** **tetrabromid**  $C_{10}H_4Br_4O_4 = CH_2Br.CHBr.CH(C_2H_3O_2).CH(C_2H_3O_2).CHBr.CH_2Br$ . *B.* Aus Divinylglykoldiacetat und Brom (GRINER, *thèse*, S. 73). — Schmelzp.: 195—205°.

**Diacetate**  $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{18}(C_2H_3O_2)_2$ . 1. **Oktylenglykoldiacetat**. *B.* Aus Oktylenbromid (mit Oktylen aus Fuselöl) und Silberacetat (WÜRTZ, *A.* 128, 231). — Siedep.: 240—245°.

2. **Diisopropylglykoldiacetat**. *B.* Beim Kochen von Diisopropylglykol mit Acetylchlorid (FOSSEK, *M.* 4, 667). — Flüssig. Siedep.: 235°.

3. **Oktylendiacetat**. *B.* Aus Oktylenbromid (aus Methylhexylcarbinol?) und Silberacetat (CLERMONT, *A. Spl.* 3, 254). — Siedep.: 245—250°.

**Isopropylisobutyläthylenglykoldiacetat**  $C_{13}H_{24}O_4 = C_9H_{18}(C_2H_3O_2)_2$ . — Flüssig. Siedep.: 240—242° (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 391).

**Diacetate**  $C_{14}H_{26}O_4 = C_{10}H_{20}(C_2H_3O_2)_2$ . 1. **Diamylendiacetat**. Siehe Diamylen-glykol  $C_{16}H_{32}O_2$  S. 236.

2. **Dekylenglykoldiacetat**. Flüssig. Siedep.: 152° bei 14 mm; siedet nicht unzer- setzt bei 264—272° (GROSJEAN, *B.* 25, 479).

**Cetendiacetat**  $C_{20}H_{38}O_4 = C_{16}H_{32}(C_2H_3O_2)_2$ . Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 55—56° (KRAFFT, GROSJEAN, *B.* 23, 2353; vgl. CHYDENIUS, *A.* 143, 270).

**Cocceryldiacetat**  $C_{34}H_{66}O_4 = C_{30}H_{60}(C_2H_3O_2)_2$ . Krystallflocken (aus Aether und Aceton). Schmelzp.: 48—50° (LIEBERMANN, BERGAMI, *B.* 20, 960). Sehr leicht löslich in Aether, sehr schwer in Aceton, leicht in warmem Alkohol oder Eisessig.

#### 6. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_2$ .

**Acetylcarbinolacetat**  $C_5H_8O_3 = CH_3.CO.CH_2.O.C_2H_5O$ . *D.* Man kocht 12 Stunden lang 185 g Chloracetat mit 200 g trockenem  $K.C_2H_3O_2$ , 400 g und absol. Alkohol und destil- liert das Produkt im Vakuum (HENRY, *B.* 5, 966; ZINCKE, BREUER, *B.* 13, 638; PERKIN, *Soc.* 59, 788). Beim Kochen von Chloracetylacetat  $CHCl(CO.CH_3)_2$  mit alkoholischem Kaliumacetat (COMBES, *B.* 23 [2] 687). — Siedep.: 174—175°; 137—138° bei 230 mm; spec. Gew. = 1,0912 bei 4°, 1,0803 bei 15°, = 1,0719 bei 25° (P.). Siedep.: 74,5° bei 21 mm (C.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, unlöslich in Potaschelösung. Beim Erwärmen mit Kupfervitriol und Natronlauge entsteht Milchsäure und wahrscheinlich auch etwas Brenztraubensäure (ZINCKE, BREUER).

**Methylacetylcarbinolacetat**  $C_6H_{10}O_3 = CH_3.CO.CH(CH_3).O.C_2H_5O$ . *B.* Aus  $CH_3.CO.CHCl.CH_3$  und Kaliumacetat (und Eisessig) (VLADESCO, *Bt.* [3] 6, 813). — Flüssig. Siedep.: 160°.

**Acetylpropylacetat**  $C_7H_{12}O_3 = C_3H_7O_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 213—214° (i. D.) bei 728 mm (LIPP, *B.* 22, 1205). Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit  $NaHSO_3$ .

**Butindiacetat**  $C_8H_{12}O_4 = C_4H_8(C_2H_3O_2)_2$ . *B.* Aus Butinglykol  $C_4H_8O_2$  (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 214). — Siedep.: 202—203°.

**Chinitdiacetat**  $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_{10}(C_2H_3O_2)_2$ . Schmelzp.: 105—106° (BAEYER, *B.* 25, 1038).

**Oxoktenolacetat**  $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{14}O_2.O.C_2H_5O$ . *D.* Aus Oxoktenol und Essigsäure- anhydrid bei 150° (BUTLEROW, *Ж.* 14, 204). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 200—202°. Riecht etwas terpeninartig.

**Heptindiacetat**  $C_{11}H_{18}O_4 = C_7H_{12}(C_2H_3O_2)_2$ . *D.* Durch Erwärmen von Heptinglykol mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid (MORRIS, *Soc.* 41, 178). — Tafeln. Schmelzp.:  $68,5^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

**Dioxydimethylheptamethylendiacetat**  $C_{13}H_{22}O_4 = C_9H_{16}(C_2H_3O_2)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $199-202^\circ$  bei 65 mm (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 59, 226). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

#### 7. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-2}O_2$ .

**Divinylglykoldiacetat**  $C_{10}H_{14}O_4 = [CH_2 \cdot CH \cdot CH(OC_2H_3O) - ]_2$ . Flüssig. Siedep.:  $128-129^\circ$  bei 40 mm; spec. Gew. = 1,051 bei  $0^\circ$  (GRINER, *thèse*, S. 67).

#### 8. Ester der Alkohole $C_nH_{2n-4}O_2$ .

**Isobenzoglykoldiacetat**  $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_6(C_2H_3O_2)_2$ . — Schmelzp.:  $121^\circ$ ; Siedep.: gegen  $300^\circ$  (RENARD, *J.* 1880, 441).

#### 9. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O_3$ .

**Aethenyltriacetat**  $C_8H_{12}O_6 = C_3H_5(C_2H_3O_2)_3$ . *B.* Entsteht, neben essigsaurem Glykolester, aus Aethylenjodid und Silberacetat (WÜRTZ, *A.* 100, 115). — Siedet über  $250^\circ$ .

**Monoacetin**  $C_5H_{10}O_4 = OH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O$ . *B.* Gleiche Volume Eisessig und Glycerin werden 114 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 97). — Spec. Gew. = 1,20.

**Diallylätheracetat**  $C_{11}H_{18}O_4 = C_3H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_3O) \cdot CH_2 \cdot OC_2H_3O$ . Flüssig. Siedep.:  $240-244^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9996 bei  $0^\circ$  (KISNER, *Z.* 24, 35).

**Diacetin**  $C_7H_{12}O_5 = CH_2(C_2H_3O_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(C_2H_3O_2)$  (?). *B.* Man kocht (400 g) Glycerin (von  $95\%$ ) 8 Stunden lang mit (1000 g) Eisessig, destillirt den Eisessig darauf ab und kocht den Rückstand 17 Stunden lang mit (1000 g) Eisessig (SEELIG, *B.* 24, 3466; vgl. BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 98). — Flüssig. Siedep.:  $259-261^\circ$ ;  $172-174^\circ$  bei 40 mm (SEELIG). Mischbar mit Wasser, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin. Koncentrirte Salpetersäure erzeugt Mesoxalsäure. Wird von Acetylchlorid bei  $250^\circ$  kaum angegriffen (HÜBNER, MÜLLER, *Z.* 1870, 344).

LAUFER (*J.* 1876, 343) erhielt aus Epichlorhydrin und Silberacetat bei  $160^\circ$  ein bei  $250-253^\circ$  siedendes Diacetin vom spec. Gew. = 1,148 bei  $23^\circ$ . Vielleicht die isomere Form  $CH_2(OH) \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CH_2(C_2H_3O_2)$ .

**Triacetin**  $C_9H_{14}O_6 = C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O$ . *V.* In kleiner Menge in einigen Fetten (CHEVREUL); im Oele der Samen des Spindelbaums (*Evonymus europaeus*) (SCHWEIZER, *J.* 1851, 444). — *B.* Aus Tribromhydrin und Silberacetat (WÜRTZ, *A.* 102, 339). Bei 16 stündigem Kochen von 200 g Diacetin mit (150 g) Essigsäureanhydrid und (60 g) entwässertem Natriumacetat (SEELIG, *B.* 24, 3467). Man erhitzt 20 cem eingedicktes Glycerin mit 10 cem Essigsäureanhydrid und 50 g feingepulvertem  $KHSO_4$ . Sobald heftige Reaktion erfolgt, gießt man 20 cem Essigsäureanhydrid hinzu, kocht noch einige Zeit, läßt erkalten und zieht mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand fraktionirt. Erst geht Triacetin, dann Diacetin über (BÜTTINGER, *A.* 263, 359). — Siedep.:  $258-259^\circ$ ;  $171^\circ$  bei 40 mm; spec. Gew. = 1,155 (SEELIG). Mischbar mit Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin.

**Chloracetyltriacetin**  $C_{11}H_{17}ClO_7 = C_3H_5(C_2H_3O_2)_3 + C_2H_3O \cdot Cl$ . *B.* Aus Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid bei  $200^\circ$ , neben Diacetochlorhydrin (TRUCHOT, *Z.* 1866, 513). — Siedep.:  $240^\circ$  bei 20 mm.

**Glycidacetat**  $C_5H_8O_3 = O \begin{matrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown CH \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O$ . *B.* Beim Erhitzen von Epichlorhydrin  $C_3H_5ClO$  mit trockenem Kaliumacetat (GEGGERFELT, *Bl.* 23, 160) auf 110 bis  $115^\circ$  und dann auf  $150^\circ$ . Daneben entsteht eine bei  $258-261^\circ$  siedende polymere Verbindung (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 190). — Siedep.:  $168-169^\circ$  (G.); spec. Gew. = 1,129 bei  $20^\circ$  (B.). Scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung metallisches Silber aus. Verbindet sich mit Salzsäure. Beim Behandeln seiner ätherischen Lösung mit gepulvertem Aetznatron entsteht Glycid (S. 313).

**Polymeres Glycidacetat**  $(C_3H_5O_2 \cdot C_2H_3O)_2$ . *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Glycidacetat aus Epichlorhydrin und Kaliumacetat; bildet sich auch bei längerem und hohem Erhitzen von Glycidacetat (BRESLAUER, *J. pr.* [2] 20, 191). — Flüssig. Siedep.:  $258-261^\circ$ ; spec. Gew. = 1,204 bei  $20^\circ$ . Giebt, beim Verseifen mit Natron, Diglycid  $(C_3H_5O \cdot HO)_2$ .

Ester der Polyglycerine s. S. 314.

**Butenylglycerintriacetat**  $C_{10}H_{16}O_6 = C_4H_7(C_2H_5O)_3$ . *B.* Aus Butenylglycerin und Essigsäureanhydrid bei 150° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 834). — Siedep.: 153—155° bei 27 mm; 261,8° (kor.) bei 740,2 mm.

**Triacetat**  $C_{11}H_{18}O_6$ . 1. **Pentenylglycerintriacetat**  $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5O) \cdot C(CH_3, O \cdot C_2H_5O) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$ . Dickflüssig. Siedet nicht unzersetzt an der Luft; Siedep.: 148,5 bis 149,5° (kor.) bei 18—19° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 68).

2.  **$\beta$ -Pentenylglycerinacetat**  $C_2H_5 \cdot CH(O \cdot C_2H_5O) \cdot CH(O \cdot C_2H_5O) \cdot CH_2(O \cdot C_2H_5O)$ . Siehe S. 278.

3.  **$\gamma$ -Pentenylglycerintriacetat**  $C_5H_9(O \cdot C_2H_5O)_3$ . Siehe S. 278.

**Hexylglycerintriacetat**  $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_{11}(C_2H_5O)_3$ . 1. **Hexan-1, 2, 5-Trioltriacetat**  $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5O) \cdot C_2H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5O$ . Flüssig. Siedep.: 192—196° bei 100 mm; spec. Gew. = 1,1087 bei 0°; = 1,0579 bei 55°/0° (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, *Ž.* 13, 355).

2. **3-Methylpentan-1, 2, 3-Trioltriacetat**  $C_2H_5 \cdot CH(C_2H_5O) \cdot C(CH_3)(C_2H_5O) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5O$ . Dickliche Flüssigkeit. Schmeckt aromatisch, bitter. Siedet nicht ganz unzersetzt gegen 270°. Siedet unzersetzt bei 153,8—155,8° bei 21 mm (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 42). Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 150° nicht vollständig verseift, wohl aber durch Kochen mit Barytwasser.

3. **Ester des 4-Methylpentan-1, 2, 4-Triols**  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 40, 401). — Flüssig.

**Triacetat**  $C_{14}H_{24}O_6$ . 1. **Ester des Oktylglycerins (aus Diäthylallylcarbinol)**  $C_8H_{15}(O \cdot C_2H_5O)_3$  (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 40, 410). — Dickes Oel.

2. **Ester des Oktylglycerins (aus Methylallylpropylcarbinol)** (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 40, 413). — Flüssig.

#### 10. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O_s$ .

**Triacetat**  $C_{13}H_{20}O_6 = C_7H_{11}(C_2H_5O)_3$ . Flüssig. Siedep.: 193° bei 45 mm; spec. Gew. = 1,0862 bei 19°/0° (DUBNIEWICZ, *Ž.* 21, 469). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Dialdandiacetat**  $C_{12}H_{20}O_5 = C_6H_{14}O_3(C_2H_5O)_2$  s. S. 279.

#### 11. Ester der vieratomigen Alkohole.

**Pentaerythrittriacetat**  $C_{13}H_{20}O_8 = C_5H_8(OC_2H_5O)_4$ . Glänzende Nadeln. Schmelzp.: 84° (TOLLENS, WIGAND, *A.* 265, 327).

**Diacetat des Oxydes**  $C_6H_{10}O_2$  (dargestellt aus Diallylcarbinol,  $HClO$  u. s. w.).  $C_{10}H_{16}O_5 = C_6H_{10}O(C_2H_5O)_2$  (REFORMATSKY, *Ž.* 21, 322). — Flüssig.

**Dichlorhexinalkoholtriacetat**  $C_{14}H_{20}Cl_2O_8 = C_6H_8Cl_2(C_2H_5O)_4$ .

a. **Derivat des Alkohols**  $C_6H_{12}Cl_2O_4$  (aus Divinylglykol und  $HClO$ ). Schmelzp.: 169—170° (GRINER, *thèse*, S. 75).

b. **Derivat des Alkohols**  $C_6H_{12}Cl_2O_4$  (aus Mannit und  $HCl$ ). Kleine Rauten. Schmelzp.: 128—130° (GRINER).

#### 12. Ester der fünfatomigen Alkohole.

**Quercitmonoacetat**  $C_8H_{14}O_6 = C_6H_{11}(C_2H_5O)_5$ . *B.* Bei 12 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Quercit mit 3 Thln. Eisessig auf 120°. Man neutralisirt das Produkt mit Kali und schüttelt mit Aether aus (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 40). — Fest, krystallisirt schwierig.

**Diacetat**  $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_5O)_5$ . *B.* Bei 10 stündigem Erhitzen von 1,6 Thln. Quercit mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 10—12 Thln. Eisessig auf 170° (HOMANN, *A.* 190, 288). — Harte, zerreibliche Masse, löslich in absol. Alkohol.

**Triacetat**  $C_{12}H_{18}O_8 = C_6H_9(C_2H_5O)_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Quercit mit 9—10 Thln. Eisessig und 1—2% Essigsäureanhydrid auf 130—140° (PRUNIER, *A. ch.* [5] 15, 43). — Amorph, von bitterem Geschmack. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

**Tetracetat**  $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_5O)_6$ . *B.* Aus 1 Thl. Quercit und 2—3 Thln. Essigsäureanhydrid bei 100° (HOMANN, *A.* 190, 287). — Spröder Firnis. Sehr hygroskopisch.

**Pentacetat**  $C_{16}H_{22}O_{10} = C_6H_7(C_2H_5O)_6$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Quercit mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid auf 120° (HOMANN, *A.* 190, 284; PRUNIER, *A. ch.* [5, 15, 44]). — Amorph, sehr bitter schmeckend. Wenig löslich in Wasser, mehr in Alkohol, leicht in Aether. Entwickelt beim Erhitzen im Vakuum auf 270—280° Essigsäure und hinter-



lässt einen Rückstand  $C_6H_9(C_2H_3O)_4$  (Quercitanmonoacetat?). — Erhitzt man Quercit mit überschüssigem Acetylchlorid auf  $100^\circ$ , so entsteht als Hauptprodukt Quercitpentacetat. Erwärmt man nur auf  $60-80^\circ$ , so scheint daneben das Chlorhydrintetracetat  $C_6H_7Cl(C_2H_3O_2)_4$  zu entstehen (P.).

**Triacetat des Alkohols**  $C_7H_{16}O_5$  s. S. 283.

**Pentacetat**  $C_{17}H_{26}O_{10} = C_7H_{11}(O.C_2H_3O)_5$  (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 41, 61; DUBI-NEWICZ, *K.* 21, 472). — Dickes, bräunliches Oel. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr schwer in Wasser.

**Triacetat**  $C_{14}H_{20}O_7 = C_7H_{11}O(C_2H_3O)_3$ . *B.* Beim Behandeln des Tetrabromids von Diallylcarbinolacetat  $(C_3H_5Br)_2.CH.C_2H_3O_2$  mit Silberacetat und Essigsäure (SAYTZEW, *A.* 185, 138; DIJEW, *K. J. pr.* [2] 35, 17). Aus dem Aether  $C_7H_{14}O_4$  des Alkohols  $C_7H_{16}O_5$  und Essigsäureanhydrid bei  $150^\circ$  (REFORMATSKY, *J. pr.* [2] 41, 59). — Flüssig. Erstarrt theilweise bei zweijährigem Stehen über  $H_2SO_4$ . Siedep.:  $250-270^\circ$  bei  $130-140$  mm; spec. Gew. = 1,1858 bei  $0^\circ$ ; 1,1675 bei  $20^\circ$  (R.). — Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol und HCl, in Essigsäure und den Aether  $C_7H_{14}O_4$ .

### 13. Ester der sechsatomigen Alkohole.

**Mannithexacetat**  $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$ . *B.* Aus Mannit und Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 94; BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 107). — *D.* Man erwärmt 1 Thl. Mannit mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid und einem kleinen Stück geschmolzenen Chlorzinks (FRANCHIMONT, *B.* 12, 2059). — Rhombische Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.:  $119^\circ$ . Rechtsdrehend. Lässt sich im Kohlensäurestrom sublimiren. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether. Etwas löslich in heißem Alkohol, leicht in Eisessig.

**Mannitantetracetat**  $C_{14}H_{20}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_4O_5$ . *B.* Entsteht, neben Mannithexacetat, beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid auf  $180^\circ$  (BOUCHARDAT, *A. ch.* [5] 6, 110). Das Produkt wird in Wasser gegossen und dadurch das Hexacetat ausgefällt. Die Mutterlaugen verdampft man bei  $100^\circ$  und zieht den Rückstand mit Aether aus. Den Aether schüttelt man mit Potaschelösung und verdunstet ihn dann. Das zurückbleibende Produkt wird durch wiederholtes Waschen mit 10 Vol. warmem Wasser gereinigt. — Halbfest, amorph, wird bei langem Stehen theilweise krystallinisch. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol, Aether, Eisessig. Rechtsdrehend. Zersetzt sich theilweise durch kochendes Wasser. Wird von wässrigen Alkalien bei  $100^\circ$  völlig gespalten in Essigsäure und Mannitan. Geht, bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, theilweise in Mannithexacetat über.

**Mannitandiacetat**  $C_{10}H_{16}O_6 = C_6H_8(C_2H_3O)_2O_4$ . *B.* Aus Mannit und Eisessig bei  $200-220^\circ$  (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 315). Entsteht auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Mannit (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 94). — Sehr bitterer Syrup. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Rechtsdrehend. Zerfällt, beim Verseifen mit Baryt, in Essigsäure und Mannitan.

**Mannitanhemiacetat**  $C_{14}H_{26}O_{11} = C_6H_{12}O_5.C_6H_{11}(C_2H_3O)O_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Mannit mit Essigsäureanhydrid im offenen Gefäß (SCHÜTZENBERGER). — Fest. Schwach rechtsdrehend. Leicht löslich in Wasser und Essigsäure, kaum löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Gibt beim Verseifen Mannitan.

**Isomannidmonoacetat**  $C_8H_{12}O_5 = C_6H_8O_3.O.C_2H_3O$ . *B.* Bei vierstündigem Kochen von 1 Thl. Isomannid mit 3 Thln. Acetylchlorid (FAUCONNIER, *Bl.* 41, 122). — Flüssig. Siedep.:  $185-187^\circ$  bei 25 mm. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

**Isomanniddiacetat**  $C_{10}H_{14}O_6 = C_6H_8O_3.(O.C_2H_3O)_2$ . *B.* Bei achtstündigem Kochen von 1 Thl. Isomannid mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid (F.). — Zähflüssigkeit. Siedep.:  $197-198^\circ$  bei 28 mm.

**Dulcitdiacetat**  $C_{10}H_{16}O_8 = C_6H_{10}O_4(C_2H_3O)_2$ . *B.* Beim Eintragen von 10 Thln. Dulcit in ein kochendes Gemisch von 12 Thln. Essigsäureanhydrid und 120 Thln. Eisessig (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 147). — Dünne Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $175^\circ$ . Schwach rechtsdrehend. Ziemlich löslich in heißem Wasser und in heißer Essigsäure, sehr wenig in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol. Unlöslich in Chloroform und Aether. Gibt beim Verseifen Dulcit und etwas Dulcitan.

**Dulcitandiacetat**  $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$ . *B.* Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Dulcitdiacetat erhalten, namentlich in höherer Temperatur ( $200^\circ$ ) (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 158). Die Mutterlaugen dieser Substanz werden verdunstet, der Rückstand auf  $150^\circ$  erhitzt und dann mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Potaschelösung und verdunstet sie hierauf. — Sehr zähflüssige Masse, die mit der Zeit krystallisirt. Schmeckt stark bitter. Schwach rechtsdrehend. Löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und in kaltem Aether. Verbindet sich rasch mit

Essigsäureanhydrid zu Dulcitantetracetat und Dulcithexacetat. Gibt beim Verseifen Dulcitan und sehr wenig Dulcit.

**Dulcitantetracetat**  $C_{14}H_{20}O_8 = C_6H_8(C_2H_3O_2)_4$ . *B.* Wird aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Dulcithexacetates ebenso isolirt, wie Dulcitantiacetat aus den Rückständen der Darstellung von Dulcitiacetat (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 160). — Weiches Harz, das mit der Zeit krystallisirt. Aeußerst bitter schmeckend. Rechtsdrehend. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Aether. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° entsteht nur eine kleine Menge Dulcithexacetat. Gibt, beim Verseifen durch Alkalien, Dulcitan, neben wenig Dulcit.

**Dulcitantacetat**  $C_{16}H_{24}O_{11} = C_6H_9O(C_2H_3O_2)_5$ . *B.* Bei einstündigem Kochen von Dulcitan mit Alkohol (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 156). — Nadeln. Schmelzp.: 163° (kor.). In kochendem Alkohol weniger löslich als das Hexacetat. Inaktiv. Verbindet sich bei 180° mit Essigsäureanhydrid zu Dulcithexacetat. Gibt beim Verseifen Dulcit und nur Spuren von Dulcitan.

**Dulcithexacetat**  $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$ . *B.* Durch sechsständiges Erhitzen von 1 Thl. Dulcit mit 4–5 Thln. Essigsäureanhydrid und Eisessig auf 185° (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 150). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 171° (kor.). Sublimirbar. Löslich in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem und in Aether, fast unlöslich in Wasser. Inaktiv. Wird von Wasser oder Alkalien verseift, wobei, neben Dulcit, wenig Dulcitan entsteht.

**Dulcitanacetochlorhydrin**  $C_{16}H_{23}ClO_{10} = C_6H_8Cl(C_2H_3O_2)_5$ . *B.* Bei sechsständigem Kochen von 1 Thl. Dulcit mit (6–8 Mol.) Acetylchlorid am Kühler (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 154). — Mikroskopische Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 160°. Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit diesen Flüssigkeiten, in HCl und Dulcitantacetat. Beim Erwärmen mit Essigsäure entsteht Dulcithexacetat.

**Isodulcitanacetat**  $C_8H_{14}O_6 = C_2H_3O_2 \cdot C_6H_{11}O_4$ . *B.* Aus 1 Thl. Isodulcit und 4 Thln. Essigsäureanhydrid bei 120° (RAYMAN, *Bl.* 47, 673). — Bernsteinähnliches Harz.

**Tetracetat**  $C_{14}H_{20}O_8 = C_6H_8O(C_2H_3O_2)_4$ . *B.* Aus (1 Thl.) Isodulcit, (10 Thln.) Essigsäureanhydrid und (1 Thl.) Natriumacetat bei 140° (RAYMAN). — Harzartig.

**Sorbithexacetat**  $C_{18}H_{26}O_{12} = C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$ . Syrup (VINCENT, DELACHANAL, *B.* 23 [2] 24).

**Perseitheptacetat**  $C_{21}H_{30}O_{14} = C_7H_9(C_2H_3O_2)_7$ . Krystallpulver. Schmelzp.: 119° (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 19, 12). Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

### 3. Propionsäure $C_3H_6O_2 = C_2H_5 \cdot CO_2H$ .

*V.* In den Früchten von *Ginkgo biloba* (BÉCHAMP, *A.* 130, 364). Im Schweißse. Im Holzessig (ANDERSON, *J.* 1866, 310; BARRÉ, *J.* 1869, 515). — *B.* Bei der Oxydation des Propionaldehydes mit Chromsäure (GOTTLIEB, *A.* 52, 121; E. FISCHER, LAYCOCK, *B.* 22, 105). Beim Erhitzen von Zucker, Stärke, Mannit, Gummi mit starker Kallilauge (GOTTLIEB). Bei der trocknen Destillation des Holzes (s. o.) und des Colophoniums (RENARD, *Bl.* 46, 339). Beim Zerlegen von Aethylcyanid durch Kali (FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 300). Beim Gähren des Glycerin mit Hefe (REDTENBACHER, *A.* 57, 174) und bei der Oxydation des Glycerins durch Ozon, in Gegenwart von Alkali (GORUP, *A.* 125, 211). Beim Schmelzen von Angelikasäure mit Aetzkali (CHIOZZA, *A.* 86, 262). Aus Akrylsäure und Natriumamalgam (LINNEMANN, *A.* 125, 317). Bei der Reduktion von Milchsäure (LAUTEMANN, *A.* 113, 217) oder von Brenztraubensäure (WISLICENUS, *A.* 126, 229) durch HJ. Bei der Oxydation von Isovaleriansäure mit  $KMnO_4$  (NEUBAUER, *A.* 106, 67). Bernsteinsäure zerfällt, in Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in  $CO_2$  und Propionsäure (SEEKAMP, *A.* 133, 253). Bei 2–3 stündigem Erhitzen auf 300° von bernsteinsäurem Baryum mit  $CH_3ONa$  (MAI, *B.* 22, 2136). Aus Natriumäthyl und Kohlensäure (WANKLYN, *A.* 107, 125). Aus Zinkäthyl und flüssiger  $CO_2$  bei 160° (SCHMITT, *J. pr.* [2] 42, 568). Beim Erhitzen von Aethyljodid, Zink und trockner Potasche auf 170° (KOLBE, *A.* 113, 298). Aus Kohlenoxyd und Natriumalkoholat entsteht bei 100° sehr wenig Propionsäure (HAGEMANN, *B.* 4, 877); lässt man die Einwirkung bei 160–190° vor sich gehen, so entstehen namhafte Mengen Propionsäure, neben Ameisensäure und Essigsäure (FRÜLICH, *A.* 202, 290). Beim Erhitzen von Natriumoxalat mit trockenem Natriumalkoholat (VAN'T HOFF, *B.* 6, 1107). Bei der, durch gewisse Spaltpilze bewirkten, Gährung von milchsäurem, oder äpfelsäurem Kalk (FITZ, *B.* 11, 1896; 12, 479; 17, 1190; vgl. STRECKER, *A.* 92, 80). Bei 8–10 tägigem Stehen (Gähren) des Waschwassers der Wolle entsteht, neben viel Essigsäure, eine ansehnliche Menge Propionsäure (BUISINE, *Bl.* 48, 641).

*D.* 1. Man mengt 400 g  $K_2Cr_2O_7$  mit 11 l Wasser und 50 g Schwefelsäure und fügt, unter fortwährendem Kühlen, ein erkaltetes Gemisch von 122 g Propylalkohol, 500 g



$H_2O$  und 500 g  $H_2SO_4$  in kleinen Antheilen hinzu. Die gebildete Propionsäure wird abdestillirt, an Natron gebunden und das trockne Natronsalz mit Schwefelsäure zerlegt, die mit  $\frac{1}{10}$  ihres Gewichts Wasser verdünnt ist (PIERRE, PUCHOT, *A. ch.* [4] 28, 75). — 2. Aethylecyanid wird mit Schwefelsäure, welche zuvor mit  $\frac{3}{4}$  ihres Gewichts Wasser vermischt ist, in kleinen Antheilen versetzt und, nach zwölfstündigem Stehen, sechs Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Man destillirt, neutralisirt das Destillat mit Natron und zerlegt das trockne Natriumpropionat durch gasförmige Salzsäure (LINNEMANN, *A.* 148, 251). BECKURTS, OTTO, *B.* 10, 262) wenden auf 1 Thl. Aethylecyanid 3 Thle. eines Gemenges von 3 Vol.  $H_2SO_4$  und 2 Vol.  $H_2O$  an. Die Säure wird abgehoben und direkt destillirt. — 3. 60 g Jod werden in 140 ccm Wasser vertheilt, durch Schwefelwasserstoff in  $HJ$  übergeführt, mit 60 g syrupdicker Milchsäure vermischt und 100 g Flüssigkeit abdestillirt. Den Rückstand kocht man vier Stunden lang am Rückflusskühler, giebt das 100 g betragende Destillat in die Retorte, leitet Schwefelwasserstoff ein, destillirt wieder 100 g Flüssigkeit ab u. s. w. Man wiederholt die ganze Operation 6—7 mal und destillirt dann die Propionsäure ab (FREUND, *J. pr.* [2] 5, 446). — Man kocht anhaltend ein Gemenge von wässriger Milchsäure mit Jod und (rothem) Phosphor (?).

Stechend riechende Flüssigkeit, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei  $-23^\circ$  bis  $-24^\circ$  (PETTERSSON, *J. pr.* [2] 24, 295). Bleibt bei  $-50^\circ$  flüssig (RENARD, *Bl.* 46, 339). Siedep.:  $140,7^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,9961 bei  $19^\circ$  (LINNEMANN, *A.* 160, 217). Siedep.:  $140,9^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0168 bei  $0^\circ$  (ZANDER, *A.* 224, 61). Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 174. Siedep. bei verschiedenem Druck: G. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 7, 466; KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 99. Dampfension bei  $13,9^\circ$  —  $140,3^\circ$ : RICHARDSON, *Soc.* 49, 766; 50 mm bei  $72^\circ$ ; 200 mm bei  $103,5^\circ$ ; 350 mm bei  $117,7^\circ$ ; 500 mm bei  $128,4^\circ$ ; 650 mm bei  $135,6^\circ$ ; 750 mm bei  $140^\circ$ . Kritische Temperatur:  $339,9^\circ$  (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2634). Hat dieselbe spec. Wärme wie Essigsäure (R. SCHIFF). Verbrennungswärme: (flüssig) = 366,877 Cal. (LUGNIN, *J.* 1885, 195; vgl. STOHMANN, *J. pr.* [2] 32, 418). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 680, und der wässrigen Propionsäure: TRAUBE, *B.* 19, 885. Spec. Gewicht, spec. Wärme und Hydrationswärme der wässrigen Propionsäure: LÜDECKING, *J.* 1886, 216. Lösungs- und Neutralisationswärme der Propionsäure: TANATAR, *Ж.* 24, 370. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 317. Elektrisches Leitungsvermögen der Säure: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 175, des Li-, Na- und K-Salzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 104, 99, 102. Elektrolyse des Natriumsalzes: JAHN, *P.* [2] 37, 430. Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes entsteht viel mehr  $C_2H_4$  als Butan (BUNGE, *Ж.* 21, 551).

Salze (Propionate): WRIGHTSON, *A.* 90, 45; STRECKER, *A.* 92, 80; SESTINI, *Z.* 1871, 34; FITZ, *B.* 13, 1312; 14, 1084; RENARD, *Bl.* 47, 956. — Die Salze sind sämmtlich in Wasser löslich, das Silbersalz am wenigsten. Charakteristisch für die Propionsäure sind die Krystallformen ihres Baryumsalzes und des Doppelsalzes von essigsaurem und propionsaurem Baryum.

$NH_4.C_3H_5O_2$  und  $NH_4.C_3H_5O_2.C_3H_5O_2$  (SESTINI). —  $Li.\bar{A} + H_2O$  (R.). —  $Na.\bar{A}$ . Löslich in 30—34 Thln. kochendem, absolutem Alkohol und in 42 Thln. bei  $20^\circ$ . Hält 1  $H_2O$  (STR.). —  $K.\bar{A}$  (STR.). Hält 1  $H_2O$  (R.). —  $Mg.\bar{A}_2 + H_2O$  (R.). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 532. —  $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ . Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^\circ$  S Thle. (an wasserfreiem Salz);  $S = 41,2986 + (t-0,2).0,11196 + (t-0,2)^2.0,85065 + (t-0,2)^3.0,3117907$  (KRASNICKI, *M.* 8, 605). Krystallisirt auch mit 3  $H_2O$  (GAZE, *Privatmath.*). —  $2Ca(C_3H_5O_2)_2 + C_3H_5O_2 + 5H_2O$ . Lange Nadeln (MIXTER, *Am.* 8, 345). —  $Sr(C_3H_5O_2)_2 + C_3H_5O_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Schmelzp.:  $67-75^\circ$  (MIXTER). —  $Ca.\bar{A}_2 + Sr.\bar{A}_2$ . Tetragonale Pyramiden (FITZ). —  $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ . Schuppen (LINNEMANN). Rhombische Krystalle (ZEPHAROWICH, *J.* 1878, 692). 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^\circ$  S Thle. wasserfr. Salz;  $S = 48,2071 + (t-0,6).0,371205 - (t-0,6)^2.0,0015587$  (KRASNICKI, *M.* 8, 605). —  $Ba(C_3H_5O_2)_2 + C_3H_5O_2 + 3H_2O$  (MIXTER). —  $4Mg.\bar{A}_2 + 5Ba.\bar{A}_2 + 12H_2O$ . Reguläre Krystalle (FITZ). —  $Ca.\bar{A}_2 + Ba.\bar{A}_2$ . Reguläre Oktaeder (F.). — Doppelsalz mit Baryumacetat.  $Ba(C_3H_5O_2)_2 + 5Ba(C_3H_5O_2)_2$  (FITZ, *B.* 11, 1897). Monokline Krystalle (FRIEDLÄNDER, *J.* 1879, 604). —  $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$ . Nadeln (R.). Krystallisirt auch in wasserfreien Tafeln (GAZE, *Privatmath.*). —  $Cd.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Blättchen (G.). —  $Hg_2.\bar{A}_2$ . Wenig löslich in Wasser (R.). —  $Hg.\bar{A}_2$ . Schmilzt bei  $110^\circ$  (R.). —  $Al_2(C_3H_5O_2)_4O$ . Niederschlag (R.). —  $Pb.\bar{A}_2$ . Leicht löslich in Wasser. — Verdunstet man wässrige Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd im Wasserbade, so kann durch kaltes Wasser, aus dem Rückstande, ein basisches Salz  $3Pb(C_3H_5O_2)_2.4PbO$  ausgezogen werden. Beim Kochen der Lösung fällt dasselbe krystallinisch nieder, löst sich aber wieder beim Erkalten. Es löst sich bei  $14^\circ$  in 8 bis 10 Thln. Wasser (Trennung der Propionsäure von Essigsäure, Ameisensäure, Butter- und Akrylsäure) (LINNEMANN). —  $4Mg.\bar{A}_2 + 5Pb.\bar{A}_2 + 12H_2O$ . Reguläre Krystalle (F.). —  $Ca.\bar{A}_2 + Pb.\bar{A}_2$ . Tetragonale Krystalle (F.). In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $4Ca.\bar{A}_2 + 5Pb.\bar{A}_2 + 12H_2O$ . Reguläre Krystalle, in heißem



Wasser löslicher als in kaltem (Fitz, *B.* 14, 1085). —  $\text{Di.}\bar{\text{A}}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Rothe, monokline (MORTON, *Bl.* 43, 365) Prismen; spec. Gew. = 1,741 und des wasserfreien Salzes = 1,861 (CLÈVE, *Bl.* 43, 365). —  $\text{Cr}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3\text{O}$ . Dunkelviolette, amorphe Masse (R.). —  $\text{Sm.}\bar{\text{A}}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Tafeln. Spec. Gew. = 1,786; spec. Gew. des wasserfreien Salzes = 1,894 (CLÈVE, *Bl.* 43, 171). —  $\text{Co.}\bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Löslich in Alkohol (R.). —  $\text{Ni.}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (R.). —  $\text{Cu.}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (STR.). Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH; SCHABUS, *J.* 1854, 441). — Ag.  $\bar{\text{A}}$ . Blätter oder Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^\circ = 0,5238 + 0,0171938$ . ( $t - 0,7$ ) —  $0,0,7646.(t - 0,7)^2 + 0,0,125\,01.(t - 0,7)^3$ , also bei  $10^\circ = 0,6781$  Thle.; bei  $20^\circ = 0,8361$  Thle.; bei  $80^\circ = 2,03$  Thle. (RAUPENSTRAUCH, *M.* 6, 587).

**Methylester**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\cdot\text{CH}_3$ . Siedep.:  $79,5^\circ$  (KAHLBAUM, *B.* 12, 344). Siedep.:  $79,9^\circ$  bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,93725 bei  $0/4^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, *A.* 218, 313. Spec. Gew. = 0,84225 bei  $78,5/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 210, 110). Spec. Gew. = 0,9403 bei  $0^\circ$  (GARTENMEISTER, *A.* 233, 263). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 684. Verbrennungswärme = 84,2 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 4,289$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 78).

**Aethylester**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *D.* Man destillirt ein Gemenge von 18 Thln. Propionsäure, 4 Thln. Schwefelsäure und 24 Thln. Alkohol (von  $95/10$ ) (SESTINI). — Siedep.:  $98,8^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,9139 bei  $0^\circ$  (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 291), = 0,8964 bei  $16^\circ$  (LINNEMANN). Siedep.:  $98,3^\circ$  bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,91238 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, *A.* 218, 317. Siedep.:  $98,8 - 99^\circ$  bei 756,9 mm; spec. Gew. = 0,7962 bei  $98,8/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 110). Spec. Gew. und Dampftension bei verschiedenen Temperaturen: NACCARI, PAGLIANI, *J.* 1882, 64. Verbrennungswärme = 77,1 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL. Kapillaritätskonstante beim Siedep.:  $a^2 = 3,980$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 78). Natrium erzeugt Propionylpropionsäure-ester, Aethylalkohol und den Ester  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

$\alpha$ -Chloräthylester  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$  s. Aldehyd  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ .

**Propylester**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ . 1. **Normalpropylester**. Siedep.:  $122,4^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,8885 bei  $13^\circ$  (LINNEMANN, *A.* 161, 31); = 0,9022 bei  $0^\circ$  (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 271). Siedep.:  $122,2^\circ$  bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,90192 bei  $0/4^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, *A.* 218, 321. Siedep.:  $121 - 122^\circ$  bei 760,2 mm; spec. Gew. = 0,76815 bei  $121,4/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 110). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 687. Verdampfungswärme = 71,5 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedep.:  $a^2 = 3,804$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 78).

2. **Isopropylester**. Siedep.:  $109 - 111^\circ$  bei 749,7 mm; spec. Gew. = 0,8931 bei  $0^\circ$ ; spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL.

**Butylester**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ . 1. **Normalbutylester**. Siedep.:  $146^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,8828 bei  $15^\circ$  (LINNEMANN, *A.* 161, 194). Siedep.:  $145,4^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8953 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,1038.t + 0,0,2587.t^2 + 0,0,3296.t^3$  (GARTENMEISTER, *A.* 233, 265).

2. **Isobutylester**. Siedep.:  $135,7^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8926 bei  $0^\circ$  (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 283). Siedep.:  $136,8^\circ$  bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,887595 bei  $0/4^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, *A.* 218, 326. Siedep.:  $137 - 137,3^\circ$  bei 763 mm; spec. Gew. = 0,7474 bei  $137/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 332). Kritische Temperatur:  $318,7^\circ$  (PAWLEWSKI, *B.* 15, 2463). Verdampfungswärme = 66 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 3,544$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 79).

**Isoamylester**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$ . Siedep.:  $160,2^\circ$  bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,887672 bei  $0/4^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, *A.* 218, 330. Siedep.:  $160 - 161^\circ$  bei 762,8 mm; spec. Gew. = 0,7295 bei  $160,4/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 111). Verdampfungswärme = 63,0 (R. SCHIFF, *A.* 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 3,459$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 79).

Chlorisoamylester  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ . Siehe Isovaleraldehyd.

**Normalheptylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$ . Siedep.:  $208^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8846 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9558.t + 0,0,8667.t^2 + 0,0,41331.t^3$  (GARTENMEISTER, *A.* 233, 266).

**Normaloktylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2\cdot\text{C}_8\text{H}_{17}$ . Siedep.:  $226,4^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8833 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9214.t + 0,0,1043.t^2 + 0,0,24376.t^3$  (GARTENMEISTER, *A.* 233, 266).

**Allylester**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_5$ . Siedep.:  $124 - 124,5^\circ$  bei 773,8 mm; wahre spec. Wärme bei  $t^\circ = 0,4330 + 0,0,88.t$  (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 385).

**Aethylenglykoldipropionat**  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $210,5$  bis  $212^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,05440 (bei  $15^\circ$ ); = 1,04566 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 45, 505).

#### 4. Buttersäuren $C_4H_8O_2$ .

1. *Normale, Butansäure*  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . V. An Glycerin gebunden in der Kubbutter (CHEVREUL, *Recherches sur les corps gras* [1823] 115). Die Butter enthält 2%, buttersaures Glycerin; beim Ranzigwerden der Butter wird die Buttersäure zum Theil frei. Im rohen Holzessig. Im Schweiß (SCHOTTIN, J. 1852, 704). In der Fleischflüssigkeit (SCHERER, A. 69, 196). Im Dickdarminhalte, in den festen Exkrementen. In der Flüssigkeit, welche die Laufkäfer von sich geben (PELOUZE, J. 1856, 716). Als Buttersäurehexylester im Oele der Früchte von *Heracleum giganteum*. Die Früchte von *Pastinaca sativa* enthalten Buttersäureoctylester. — B. Buttersäure tritt häufig bei Fäulniß und Gährungen in neutralen Flüssigkeiten auf und ist daher im (Limburger) Käse enthalten (ILJENKO, LASKOWSKY, A. 55, 85; ILJENKO, A. 63, 268). Feuchtes Fibrin liefert, bei der Fäulniß, essig- und buttersaures Ammoniak (WÜRTZ, A. 52, 291). Milchsaurer Kalk geht, bei Gegenwart von Käse oder Fleisch, in buttersauren Kalk über, wobei  $CO_2$  und H entweichen:  $2C_3H_5O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 4H$ . Daneben entstehen Essigsäure und Capronsäure (GRILLONE). Bei der Gährung des, mit Calciumcarbonat versetzten, Glycerins durch einen Schizomyceten entsteht Buttersäure, neben Normalbutylalkohol und wenig Weingeist (FRIZ, B. 9, 1348). Milchsäure Salze werden durch das *Bacterium lactis aërogenes* (Escherich) in Butyrate umgewandelt (BAGINSKY, H. 12, 462). Die Albuminate geben, bei der Oxydation mit Chromsäure (GUCKELBERGER, A. 64, 68), und die Fette, bei jener durch Salpetersäure, Buttersäure (REDTENBACHER, A. 59, 49). Beim Stehen einer mit Uranoxydnitrat versetzten wässerigen Lösung von Brenzweinsäure an der Sonne (SEEKAMP, A. 133, 253). Buttersäure wird bei der Oxydation von Coniin gebildet (BLYTH, A. 70, 89). Löst man Natrium in Essigester und behandelt das Produkt mit Aethyljodid, so entsteht Buttersäureester (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 218, indem zunächst Aethylacetessigester gebildet wird, welcher mit freiem Essigester und dem gleichzeitig vorhandenen Natriumalkoholat sich in Buttersäureester und Natriumacetat umsetzt.  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot ONa = 2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NaC_2H_3O_2$  (GEUTHER, J. 1868, 514). Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthyl- und Natriumacetat bei 205° (GEUTHER, FRÖHLICH, A. 202, 306).  $C_2H_5O \cdot Na + C_2H_3O_2 \cdot Na + CO = Na \cdot C_4H_7O_2 + Na \cdot CHO_2$ . Beim Erhitzen von Essigäther mit CaO auf 250–280° entsteht, neben anderen Produkten, Buttersäure (LIUBAWIN, Z. 12, 134). Bildung von Buttersäure aus  $\alpha$ -Crotonsäure: s. d. — D. Durch Gährung von milchsauerm Kalk. 5 kg Reis (oder Stärke) werden mit 60 l Wasser einige Stunden gekocht. Nach dem Erkalten giebt man 60 g Malz in 2 l Milch zerrührt, 1 kg fein zerschnittenes Fleisch und 2 kg Kreide hinzu. Das Gemenge bleibt einige Wochen bei 25–30° unter zeitweiligem Umrühren stehen (GRILLONE, A. 165, 127). Hat die Gasentwicklung aufgehört, so filtrirt man und kocht das Filtrat. Hierbei fällt Calciumbutyrat nieder, während Acetat und Capronat in Lösung bleiben. Das Kalksalz wird siedend heiß abfiltrirt und durch conc. HCl zerlegt. Oder man fällt die Lösung des Kalksalzes mit Soda, dampft das Filtrat ein, zerlegt das Natronsalz mit Schwefelsäure und fraktionirt die rohe Buttersäure. Zur Reinigung löst man die Buttersäure in Wasser, filtrirt von der öligen Capronsäure ab, neutralisirt mit Kalk und dampft die Lösung des Kalksalzes ein. Das sich dabei ausscheidende Kalksalz wird abgeschöpft und durch Salzsäure zerlegt (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 146).

100 g Kartoffelstärke werden mit 2 l Wasser von 40° übergossen, dazu 0,1 g phosphorsaures Kali, 0,02 g schwefelsaure Magnesia, 1 g Salmiak, 50 g kohlensaurer Kalk und eine Spur des *Bacillus subtilis* gefügt. Nach zehntägigem Stehen bei 40° werden 1 g Weingeist, 34,7 g Buttersäure, 5,1 g Essigsäure und 0,33 g Bernsteinsäure erhalten. Den *Bacillus subtilis* gewinnt man durch Bewegen einer Hand voll Heu in  $\frac{1}{4}$  l Wasser und fünf Minuten langes Kochen der abgeseihten Flüssigkeit (FRIZ, B. 11, 52). — Stärkekleister (aus 2 kg Stärke und 60 l Wasser bereitet) wird mit 600 g fein zerschnittener, frischer, blutfreier Kalbsleber vermennt und bei 35–40° sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden fügt man  $1\frac{1}{2}$  kg Kreide hinzu. Die Gährung ist in 14 Tagen vollendet (PBRAM, J. 1879, 614).

Der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Im verdünnten Zustande haben ihre Dämpfe einen unangenehmen Geruch. Erstarrt bei –19° blätterig und schmilzt bei –2 bis +2° (LINNEMANN); bei –4,5 bis –2° (ZANDER). Siedep.: 162,3° kor. (LINNEMANN, A. 160, 228); 163,2° bei 748,7 mm (LIEBEN, ROSSI). Siedep. bei verschiedenem Druck: G. SCHMIDT, Ph. Ch. 7, 466; KAHLBAUM, B. 16, 2480. Siedep.: 161,5–162,5° bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,9587 bei 20°/4° (BRÜHL, A. 203, 19). Siedep.: 162,3°; spec. Gew. = 0,9746 bei 0°; Volumen bei t (bei 0° = 1) =  $1 + 0,0010013 \cdot t + 0,000271 \cdot t^2 + 0,00035882 \cdot t^3$  (ZANDER, A. 224, 64). Spec. Gew. = 0,8141 bei 161,5°/4° (R. SCHIFF, A. 220, 15). Verbrennungswärme (flüssig) = 517,796 Cal. (LUGINIX, J. 1885, 192; vgl. STOHMANN, J. pr. [2] 32, 418. Spec. Gew., spec. Wärme und Hydratationswärme der wässerigen Buttersäure: LÜDECKING, J. 1886, 216. Spec. Zähigkeit der wässerigen Buttersäure: TRAUBE, B. 19, 885. Hat dieselbe



spec. Wärme wie Essigsäure (R. SCHIFF). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; wird aus der wässrigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes entsteht wesentlich Propylen (BUNGE, *Z.* 21, 554). Beim Stehen einer mit Uranoxydnitrat versetzten, wässrigen Buttersäurelösung, an der Sonne, entweichen  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  (WISBAR, *A.* 262, 235). Beim anhaltenden Kochen von Buttersäure mit starker Salpetersäure wird Bernsteinsäure gebildet. Durch concentrirtes Chromsäuregemisch wird Buttersäure zu  $\text{CO}_2$  und Essigsäure oxydirt (GRÜNZWEIG; HECHT, *B.* 11, 1053). Beim Kochen von Buttersäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure treten Propylbutyrat und wenig Aethylbutyrat auf (VEIEL, *A.* 148, 164). Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu  $\text{CO}_2$  verbrannt (R. MEYER, *A.* 219, 241). Beim Glühen mit Zinkstaub liefert Buttersäure: Wasserstoff,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und Ketone (darunter Butyron) (JAHN, *M.* 1, 703). Verhalten gegen  $\text{NaHSO}_3$ : LOIR, *B.* 32, 166.

Trennung von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Man bindet die Säuren an Baryt und behandelt die trockenen Barytsalze mit absolutem Alkohol. 1000 Thle. absoluter Alkohol lösen bei  $30^\circ$  0,055 Thle. Baryumformiat, 0,284 Thle. Acetat, 2,61 Thle. Propionat und 11,717 Thle. Butyrat (LUCK, *F.* 10, 185). Siehe auch propionsaures Blei S. 419.

Salze (Butyrate): CHEVREUL: PELOUZE, GÉLIS, *A.* 47, 248. — Elektrisches Leitungsvermögen des Li-, Na- und K-Salzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 104, 99, 102; 3, 175; des Mg-Salzes: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 532. Lösungswärme des Ca-Salzes: CHANCEL, PARMENTIER, *J.* 1887, 236. —  $\text{Na.C}_4\text{H}_7\text{O}_2$  (CH.). — K.A (CH.). Prismen (aus absol. Alkohol) (WAHLFORSS, *B.* 22 [2] 437). —  $\text{Mg.}\bar{\text{A}}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht lösliche Blättchen (P., G.). —  $\text{Ca.}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallisirt, bei freiwilliger Verdunstung, in rhombischen Blättchen, aus kochenden Lösungen in rhombischen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $22^\circ$  18,1 Thle. wasserfreies Salz (GRÜNZWEIG, *A.* 162, 203); 1 Thl. Salz löst sich bei  $14^\circ$  in 3,5 Thln. Wasser (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 161, 177). 100 Thle. Wasser lösen bei  $0^\circ$  19,4 Thle.; bei  $20^\circ$  — 17,56; bei  $40^\circ$  — 15,92; bei  $60^\circ$  — 15,05; bei  $65$ – $80^\circ$  — 15,0; bei  $85^\circ$  — 15,04; bei  $100^\circ$  — 15,81 Thle. wasserfreies Salz (HECHT, *A.* 213, 72). Bestimmungen der Löslichkeit: CHANCEL, PARMENTIER, *J.* 1887, 1647. Beim Kochen der kaltgesättigten wässrigen Lösung werden 23% der bei  $0^\circ$  gelösten Menge gefällt. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf. Die Ausscheidung beginnt bereits bei  $30^\circ$ . —  $\text{CaCl}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Einwirkung von wenig Wasser auf eine gesättigte Auflösung von  $\text{CaCl}_2$  in Buttersäure (LIEBEN, *M.* 1, 926). — Krystallinischer Niederschlag. Verliert, bei längerem Liegen über Schwefelsäure, alles Wasser und 1 Mol. Buttersäure. —  $\text{CaCl}_2 + 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2$ . B. Beim Verdunsten einer Lösung von  $\text{CaCl}_2$  in Buttersäure über Kalk (LIEBEN). — Nadeln oder Krusten. —  $\text{Sr.}\bar{\text{A}}_2$ . Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  39,2 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). —  $\text{Ba.}\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystallisirt wie das Calciumsalz. Löslich in 2,45 Thln. Wasser bei  $14^\circ$  (L., Z.). —  $\text{Ba.}\bar{\text{A}}_2 + \text{Ca.}\bar{\text{A}}_2$ . Reguläre Oktaëder (FITZ, *B.* 13, 1314). —  $\text{Zn.}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  10,7 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). Die wässrige Lösung scheidet, beim Erwärmen, ein basisches Salz ab. —  $\text{Pb.}\bar{\text{A}}_2$  (bei  $130^\circ$ ) (P., G.). Sehr langsam erstarrendes Oel (MARKOWNIKOW, *A.* 138, 361; BULK, *A.* 139, 66). —  $\text{Cu.}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (CH.; P., G.). Krystallisirt mit  $1\text{H}_2\text{O}$  triklin (ALTH, *A.* 91, 176). —  $\text{Cu.}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$  (WÖHLER, *A.* 94, 44). —  $\text{Ag.}\bar{\text{A}}_2$ . Krystallisirt, beim Erkalten der wässrigen Lösung, in Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten in monoklinen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^\circ$ :  $0,366 + 0,0515\,752 \cdot (t - 0,6) + 0,0498\,771 \cdot (t - 0,6)^2$ , also bei  $10^\circ$  — 0,419 Thle; bei  $20^\circ$  — 0,485; bei  $81^\circ$  — 1,1444 Thle. (RAUPENSTRAUCH, *M.* 6, 588). Zerfällt beim Glühen nach der Gleichung:  $8\text{Ag.C}_4\text{H}_7\text{O}_2 = 7\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (Buttersäure) +  $8\text{Ag} + 3\text{C} + \text{CO}_2$  (IWIG, HECHT, *B.* 19, 241).

### 1. Ester der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ .

**Methylester**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2.\text{CH}_3$ . Siedep.:  $102,3^\circ$  bei 760 mm (SCHUMANN, *P.* [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,91939 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, *A.* 218, 314. Siedep.:  $102$ – $102,5^\circ$  bei 761,3 mm; spec. Gew. = 0,8054 bei  $102^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 332). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 4,036$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 79). Verbrennungswärme = 851,250 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 130). Verdampfungswärme = 77,3 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343).

**Aethylester**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.:  $119,9^\circ$  bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,8978 bei  $18^\circ$  (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 161, 178). Spec. Gew. = 0,89957 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, *A.* 218, 318. Siedep.:  $119,5$ – $120^\circ$  bei 759,4 mm; spec. Gew. = 0,7704 bei  $119,5^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 111). Verdampfungswärme = 71,5 (R. SCHIFF, *A.* 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 3,776$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 80). Bei der Einwirkung von Natrium entstehen Ester der Säuren  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ ,



$C_6H_{12}O_2$ ,  $C_8H_{16}O_2$ ,  $C_{10}H_{20}O_2$ , im Salz  $Na.C_{10}H_{17}O_2$  und kleinen Mengen Ketone (Butyron,  $C_9H_{16}O$ ,  $C_{13}H_{22}O$ ,  $C_{17}H_{28}O$ ) (BRÜGGEMANN, A. 246, 144).

**Chloräthylester**  $C_6H_{11}ClO_2$ . 1.  **$\alpha$ -Chloräthylester**  $C_4H_7O_2.CHCl.CH_3$ . Siehe Acetaldehyd.

2.  **$\beta$ -Chloräthylester**  $C_4H_7O_2.CH_2.CH_2Cl$ . B. Aus Glykol, Buttersäure und HCl-Gas bei 100° (SIMPSON, A. 113, 119). — Siedep.: 190°; spec. Gew. = 1,0854 bei 0°.

**Propylester**  $C_7H_{11}O_2 = C_4H_7O_2.C_3H_7$ . 1. **Normalpropylester**. Siedep.: 142,7° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,8789 bei 15° (LINNEMANN, A. 161, 33); = 0,89299 bei 0°/4°; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 322. Siedep.: 143—144° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,7461 bei 143°/4° (R. SCHIFF, 220, 333). Verdampfungswärme = 66,2 (R. SCHIFF, A. 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 3,621$  (R. SCHIFF, A. 223, 80).

2. **Isopropylester**. Siedep.: 128°; spec. Gew. = 0,8787 bei 0° = 0,8652 bei 13° (SILVA, A. 153, 135). Spec. Zähigkeit: PÉRRAM, HANDL, M. 2, 690.

**Dichlorpropylester**  $C_7H_9Cl_2O_2 = C_4H_5Cl_2.C_3H_7O_2$ . B. Aus Epichlorhydrin und Butyrylchlorid bei 100° (TRUCHOT, A. 138, 298). — Siedep.: 226—227° bei 738 mm. Spec. Gew. = 1,194 bei 11°.

**Butylester**  $C_8H_{16}O_2 = C_4H_7O_2.C_4H_9$ . 1. **Normalbutylester**. Siedep.: 164,8° (kor.); spec. Gew. = 0,8760 bei 12° (LINNEMANN, A. 161, 195). Siedep.: 165,5° bei 735,7 mm; spec. Gew. = 0,8885 bei 0°; = 0,8717 bei 20°; = 0,8579 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 170). Siedep.: 165,7°; spec. Gew. = 0,8878 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,10402.t + 0,0,12306.t^2 + 0,0,35228.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 269).

2. **Isobutylester**. Siedep.: 156,9° bei 760 mm (SCHUMANN, P. [2] 12, 41). Spec. Gew. = 0,8798 bei 0°; 0,8664 bei 16° (GRÜNZWEIG, A. 162, 207). Spec. Gew. = 0,887 595 bei 0°/4°; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 326. Siedep.: 157—158° bei 763,2 mm; spec. Gew. = 0,7269 bei 157°/4° (R. SCHIFF, A. 220, 333). Verdampfungswärme = 61,9 (R. SCHIFF, A. 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 3,361$  (R. SCHIFF, A. 223, 81).

**Amylester**  $C_9H_{18}O_2 = C_4H_7O_2.C_5H_{11}$ . 1. **Normalamylester**. Siedep.: 184,8°; spec. Gew. = 0,8832 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,39791.t + 0,0,158.t^2 + 0,0,16568.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 269).

2. **Isoamylester**. Siedep.: 178,6° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,882 306 bei 0°/4°; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 331. Verdampfungswärme = 59,4 (R. SCHIFF, A. 234, 344).

**Hexylester** (aus Heracleumöl)  $C_{10}H_{20}O_2 = C_4H_7O_2.C_6H_{13}$  (FRANCHIMONT, ZINCKE, A. 163, 198). Siedep.: 205,1°; spec. Gew. = 0,8825 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9481.t + 0,0,12205.t^2 + 0,0,25055.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 270).

**Normalheptylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = C_4H_7O_2.C_7H_{15}$ . Siedep.: 225,2°; spec. Gew. = 0,8827 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9119.t + 0,0,13663.t^2 + 0,0,9092.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 271).

**Oktylester**  $C_{12}H_{24}O_2 = C_4H_7O_2.C_8H_{17}$ . V. Im Oele der Früchte von *Pastinaca sativa* (RENESE, A. 166, 80). — Siedep.: 244—245°; spec. Gew. = 0,8752 bei 0°; = 0,8692 bei 15° (R.). Siedep.: 242,2°; spec. Gew. = 0,8794 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9004.t + 0,0,10729.t^2 + 0,0,15116.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 272).

**Cetylester**  $C_{20}H_{40}O_2 = C_4H_7O_2.C_{16}H_{33}$ . Schmelzp.: 20°; Siedep.: 260—270° bei 202,5 mm; spec. Gew. = 0,856 bei 20° (DOLLFUS, A. 131, 285).

## 2. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ .

**Allylester**  $C_7H_{12}O_2 = C_4H_7O_2.C_3H_5$ . Flüssig (CAHOURS, HOFMANN, A. 102, 296; BERTHELOT, LUCA, A. 100, 360). Siedep.: 142,5—143° bei 772 mm; wahre spec. Wärme bei  $t^0 = 0,4330 + 0,0,88.t$  (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 385).

## 3. Ester der mehratomigen Alkohole.

**Aethylenglykolmonobutyryat**  $C_6H_{12}O_3 = OH.C_2H_4.C_4H_7O_2$ . B. Aus Glykol und 1 Mol. Buttersäure bei 200° (LOURENÇO, A. ch. [3] 67, 267). — Siedep.: 220°. Unlöslich in Wasser.

**Dibutyryat**  $C_{10}H_{18}O_4 = C_2H_4(C_4H_7O_2)_2$  (WÜRTZ, A. ch. [3] 55, 434). Siedep.: 240°; spec. Gew. = 1,024 bei 0°.

**Acetobutyryl**  $C_8H_{14}O_4 = (C_2H_3O_2).C_2H_4(C_4H_7O_2)$ . B. Aus  $CH_2Cl.CH_2.O.C_2H_3O$  und buttersaurem Silber (SIMPSON, A. 113, 117). Aus Aethylenglykolmonoacetat und Butyrylchlorid bei 100° (LOURENÇO). — Siedep.: 212°.

**Dipropylacetylenglykoldibutyryl (Dibutyryl)**  $C_{16}H_{28}O_4 = \begin{matrix} C_3H_7 \cdot C \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot O \\ C_3H_7 \cdot \ddot{C} \cdot O \cdot C_4H_7 \cdot O \end{matrix}$  B.

Aus Butyrylchlorid und Natriumamalgam (FREUND, A. 118, 35). — D. Man trägt Natrium in ein Gemisch aus (1 Mol.) Butyrylchlorid und (5 Vol.) absol. Aether ein, verdunstet die ätherische Lösung und fraktioniert den mit Natron gewaschenen Rückstand (MÜNCHMEYER, B. 19, 1846). — Gelbliches Oel. Siedep.: 245–260°. Siedep.: 155–165° bei 12 mm (KLINGER, SCHMITZ, B. 24, 1272). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Butyroin  $C_8H_7 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$  und Buttersäure.

**Glycerinmonobutyryl**  $C_9H_{18}O_4 = (OH) \cdot C_3H_5 \cdot (C_4H_7O_2)$ . B. Aus Buttersäure und überschüssigem Glycerin bei 200° (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 90). — Spec. Gew. = 1,088 bei 17°. 8 Vol. desselben mischen sich mit 3 Vol. Wasser. Auf Zusatz von fünf oder mehr Vol. Wasser entsteht eine Emulsion.

**Dibutyryl**  $C_{11}H_{20}O_5 = CH_2(C_4H_7O_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(C_4H_7O_2)$ . B. Aus Buttersäure und Glycerin bei 275° (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 92). — Spec. Gew. = 1,083 bei 17°.

**Tributyryl**  $C_{15}H_{26}O_6 = C_3H_5 \cdot (C_4H_7O_2)_3$ . F. Im Butterfett (CHEVREUL). — D. Man kocht 60 Stunden lang Glycerin mit (3 Mol.) Buttersäure (LEBEDEW, H. 6, 150). — Butterartige Masse. Nicht unersetzt flüchtig (BERTHELOT, s. dessen *chim. organ. synth.* 2, 94). Siedet unersetzt bei 285°; spec. Gew. = 1,052 (bei 22°) (LEBEDEW), = 1,056 (bei 8°) (B.).

**Quercitmonobutyryl**  $C_{16}H_{18}O_6 = C_6H_{11}(C_4H_7O_2)O_5$ . B. Aus Quercit und (2–3 Thln.) Buttersäure bei 100–115° (PRUNIER, A. ch. [5] 15, 48). — Halbfeste Masse. Löslich in Aether, weniger in Alkohol und noch weniger in Wasser.

**Tributyryl**  $C_{18}H_{30}O_6 = C_6H_9(C_4H_7O_2)_3$ . B. Aus Quercit und 10–15 Thln. Buttersäure bei 150–160° (PRUNIER, A. ch. [5] 15, 50). — Syrup; löslich in Alkohol und Aether.

**Pentabutyryl**  $C_{28}H_{42}O_{10} = C_6H_7(C_4H_7O_2)_5$ . B. Aus dem Tributryl und 20 Thln. Buttersäure bei 180° (PRUNIER, A. ch. [5] 15, 51). — Bitterer Syrup. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, sehr wenig in Wasser.

**Mannitandibutyryl**  $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_7O_2)O_5$ . B. Aus Mannit und Buttersäure bei 200° (BERTHELOT, A. ch. [3] 47, 319). — Halbflüssige Masse mit mikroskopischen Krystallen untermengt. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in Alkohol und Aether.

**Mannitantetabutyryl**  $C_{22}H_{36}O_9 = C_6H_8(C_4H_7O_2)_4$ . Aus Mannit und überschüssiger Buttersäure bei 200–250° (BERTHELOT, A. ch. [3] 47, 319). — Flüssig.

**Dulcitantibutyryl**  $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_7O_2)O_5$ . B. Aus Dulcit und Buttersäure bei 200° (BERTHELOT, *Chim. org. synth.* 2, 210). — Ölig; sehr leicht löslich in Aether und absolutem Alkohol. Gibt beim Verfeinen Dulcitan.

**Perseitheptabutyryl**  $C_{35}H_{58}O_{14} = C_7H_9(C_4H_7O_2)_7$ . Syrup löslich in Alkohol und Aether, (MAQUENNE, A. ch. [6] 19, 13).

**2. Isobuttersäure, Methylpropansäure**  $(CH_3)_2CH \cdot CO_2H$ . V. Frei, neben Ameisensäure, Essigsäure, wenig Capron- und Benzoësäure, im Johanniskraut (Früchte von *Silqua dulcis*) (GRÜNZWEIG, A. 162, 193; vgl. REDTENBACHER, A. 57, 177). In der Wurzel von *Arnica montana* (SIGEL, A. 170, 345). Im Römisch-Kamillenöl (KOPP, A. 195, 85), als Isobuttersäure-Isobutylester (?) (KÖBIG, A. 195, 96). In den menschlichen Exkrementen (BRIEGER, B. 10, 1029). — B. Aus Isopropylecyanid und Kali (ERLENMEYER, J. 1864, 489; MARKOWNIKOW, A. 138, 361). Bei der Einwirkung von zwei Atomen Natrium auf 1 Mol. Essigäther und Behandeln des Produktes mit Methyljodid entsteht Isobuttersäureäthylester (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 337). Bei der Oxydation von Isobutylalkohol (ERLENMEYER, A. Spl. 5, 338). Aus Methakrylsäure  $CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$  und Natriumamalgam (PAUL, A. 188, 52). Durch sehr häufiges Erhitzen einer wässrigen Lösung von normalbuttersaurem Kalk entsteht etwas isobuttersaures Salz (ERLENMEYER, A. 181, 126). — D. In ein Gemenge von 135 g  $K_2Cr_2O_7$ , 200 g  $H_2SO_4$  und 1 l  $H_2O$  werden, unter beständigem Kühlen, 40 g Isobutylalkohol eingetragen. — Man mischt 300 g Isobutylalkohol mit 540 g  $H_2SO_4$  und 1500 g  $H_2O$  und trägt, unter Kühlung, allmählich 400 g feingepulvertes  $K_2Cr_2O_7$  ein. Die gebildete Aetherschicht (Isobuttersäure-Isobutylester) wird abgehoben und tropfenweise auf Aetzkali (55 Thle. auf 100 Thle. des Esters) gegossen, das mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts Wasser versetzt ist. Das trockene Kalisalz übergießt man mit  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts Wasser und fügt allmählich konzentrierte Schwefelsäure hinzu (PIERRE, PUCHOT, A. ch. [4] 28, 366).

Der Buttersäure ähnlich, aber weniger unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 155,5°, spec. Gew. = 0,9697 bei 0° (PIERRE, PUCHOT) = 0,9503 bei 20° (LINNEMANN, A. 162, 9); = 0,9208 bei 50°; = 0,8965 bei 100° (MARKOWNIKOW). Siedep.: 153,5–153,8° bei 750,3 mm. (BRÜHL, A. 200, 180). Siedep. bei verschiedenem Druck: G. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 7, 466; KAHLBAUM, B. 16, 2480. Spec. Gew. = 0,8087 bei 153°/4° (R. SCHIFF, A. 220, 105).



Siedep.: 154—154,2°; spec. Gew. = 0,9651 bei 0°; Vol. bei t° (bei 0° = 1) =  $1 + 0,0,94796.t - 0,0,23708.t^2 - 0,0,31475.t^3$  (ZANDER, A. 224, 77). Dampftension bei 23,8°, bis 153,3°: RICHARDSON, Soc. 49, 766; 50 mm bei 84,8°; 200 mm bei 114,5°; 350 mm bei 130,4°; 500 mm bei 141°; 650 mm bei 148,7°; 750 mm bei 153°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 175; des Li-, Na- und K-Salzes: OSTWALD, Ph. Ch. 1, 99, 102, 104. Spec. Zähigkeit der wässrigen Isobuttersäure: TRAUBE, B. 19, 886. Mittlere spec. Wärme bei t bis t° =  $0,4352 + 0,0,709.(t_1 + t)$  (R. SCHIFF, A. 234, 323). Löst sich in 5 Thln. Wasser bei 20° (Unterschied von der Normalbuttersäure, welche sich auch mit wenig Wasser mischt (L.) — Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes entsteht wesentlich Propylen (BUNGE, Z. 21, 552). Beim Erhitzen von Isobuttersäure mit Chromsäurelösung auf 140° werden CO<sub>2</sub> und Aceton gebildet (POPOW, Z. 1871, 4) und daneben Essigsäure (GRÜNZWEIG, SCHMIDT, B. 7, 1363). Mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung entsteht  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure. Liefert, bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure, etwas Dinitroisopropan. Das Calciumsalz liefert bei der trockenen Destillation: Diisopropylketon, das Keton  $CH_3.CO.C(CH_3)_2$ , Isobutyraldehyd, Isobuttersäure und eine bei 150 bis 152° siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit  $C_7H_{12}O$  (BARBAGLIA, GUCCI, B. 13, 1572).

Die Salze sind in Wasser leichter löslich, als jene der normalen Säure. — Mg.Ä. (bei 100°) (MARKOWNIKOW). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 1, 532. — Ca.Ä. + 5H<sub>2</sub>O. Monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 36 Thle. wasserhaltiges Salz (GRÜNZWEIG). 100 Thle. Wasser lösen bei t° = 20,383 + 0,080 609.(t—1) + 0,0,65 217.(t—1)<sup>2</sup> Thle. wasserfreien Salzes (SEDLITZKY, M. 8, 569; vgl. CHANCEL, PARMENTIER, J. 1887, 1648). Lösungswärme: CHANCEL, PARMENTIER. — Sr.Ä. + 5H<sub>2</sub>O. 100 Thle. Wasser von 17° lösen 44,1 Thle. wasserhaltiges Salz (G.). — Ba.Ä. +  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O. Monokline Krystalle (FITZ, B. 13, 1316; J. 1881, 704). — Ba(C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (MIXTER, Am. 8, 345). — Doppelsalz mit Baryumacetat C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.Ba.C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> +  $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O (FITZ). — Zn.Ä. + H<sub>2</sub>O. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,5° 17,3 Thle. krystallisiertes Salz (G.). In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (R. MEYER, B. 11, 1790). — Pb.Ä. Rhombische Tafeln, löslich in 11 Thln. Wasser bei 16°. Schmilzt unter kochendem Wasser (M.) — Ag.Ä. Krystallisiert, aus heißem Wasser, in tafelförmigen Blättchen (charakteristisch). 100 Thle. Wasser lösen 0,928 Thle. bei 16° (G.). 100 Thle. Wasser lösen bei t° = 0,8008 + 0,0,757 805.(t—0,6) + 0,0,20 289.(t—0,6)<sup>2</sup> + 0,0,734 379.(t—0,6)<sup>3</sup>, also bei 10° 0,8744 Thle., bei 20° 0,9608; bei 80° 1,898 Thle. (RAUPENSTRAUCH, M. 6, 590).

**Methylester** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>. Siedep.: 92,3° bei 760 mm (SCHUMANN, P. [2] 12, 42). Spec. Gew. = 0,911 181 bei 0°/4°; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 332. Siedep.: 92,4° bei 760,7 mm; spec. Gew. = 0,8049 bei 92,4°/4° (R. SCHIFF, A. 220, 333). Verdampfungswärme = 75,5 (R. SCHIFF, A. 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a<sup>2</sup> = 3,965 (R. SCHIFF, A. 223, 81). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 682.

**Aethylester** C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Siedep.: 110,1° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,890 367 bei 0°/4°; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 333. Siedep.: 110,1° bei 757,3 mm; spec. Gew. = 0,7681 bei 110,1°/4° (R. SCHIFF, A. 220, 111). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL. Verdampfungswärme = 69,2 (R. SCHIFF, A. 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a<sup>2</sup> = 3,692 (R. SCHIFF, A. 223, 82). Verbrennungswärme = 845,720 Cal. (LUGNIN, A. ch. [6] 8, 131). Natrium erzeugt Aethoxylcaprylsäureester C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

**Propylester** C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. 1. **Normalpropylester**. Siedep.: 133,9° bei 760 mm (SCHUMANN, P. [2] 12, 42). Spec. Gew. = 0,884 317 bei 0°/4°; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 334. Siedep.: 134,8—135,4 bei 760,3 mm; spec. Gew. = 0,7446 bei 134,8°/4° (R. SCHIFF, A. 220, 333). Verdampfungswärme = 63,9 (R. SCHIFF, A. 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a<sup>2</sup> = 3,544 (R. SCHIFF, A. 223, 82). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 689.

2. **Isopropylester**. Siedep.: 118—121° bei 727 mm; spec. Gew. = 0,8787 bei 0°; spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 691.

**Isobutylester** C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. Siedep.: 146,6° bei 760 mm (SCHUMANN); 147,5° (SCHMIDT, B. 7, 1362); spec. Gew. = 0,8752 bei 0° (GRÜNZWEIG). Spec. Gew. = 0,874 957 bei 0°/4°; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 335. Siedep.: 148,5—149,5° bei 759,2 mm; spec. Gew. = 0,7249 bei 148,5°/4° (R. SCHIFF, A. 220, 334). Siedep.: 41° bei 9,3 mm; 51,3° bei 18,1 mm; 62,4° bei 32,5 mm; 70,5° bei 50 mm; 75,2° bei 67,26 mm; 147,5° bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, 89). Verdampfungswärme = 60 (R. SCHIFF, A. 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt: a<sup>2</sup> = 3,368 (R. SCHIFF, A. 223, 82). Verhalten gegen Brom: URECH, B. 13, 1693.

**Isocamylester** C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. Siedep.: 168,8° bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,875 965 bei 0°/4°; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 336. Verdampfungswärme = 57,6 (R. SCHIFF, A. 234, 344).



**Allylester**  $C_7H_{12}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.: 133,5—134° bei 766,4 mm; wahre spec. Wärme bei  $t^0 = 0,4305 + 0,0388 \cdot t$  (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 385).

## 5. Säuren $C_5H_{10}O_2$ .

1. **Normale Valeriansäure (Pentansäure)**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 58). V. Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, B. 11, 1358). — B. Aus normalem Butylcyanid und Aetzkali (LIEBEN, ROSSI). Durch Erhitzen von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Äthyljodid und Silber auf 150—180° (SCHNEIDER, Z. 1869, 342). Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Normaloxycapronsäure mit Chromsäure (ERLENMEYER, B. 9, 1840; vgl. LEY, B. 10, 231). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Acetylpropionsäure  $C_5H_8O_3$  mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und Phosphor auf 150—200° (KEHRER, TOLLENS, A. 206, 236) oder beim Behandeln dieser Säure mit Natriumamalgam (Darstellung von Valeriansäure) (WOLFF, A. 208, 110). Bei der Gährung von milchsäurem Calcium durch Spaltpilze (FITZ, B. 13, 1309; 14, 1084). Beim Erhitzen von Propylmalonsäure auf 180° (JUSLIN, B. 17, 2504). Beim Erhitzen des Anhydrids der  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und Phosphor auf 220—250° (FITTIG, RÜHLMANN, A. 226, 346). Findet sich unter den Oxydationsprodukten des Ricinusöles durch verd.  $HNO_3$  (WAHLFORSS, B. 22 [2] 438).

Der Buttersäure ähnlich riechende Flüssigkeit. Erstarrt in fester Kohlensäure und schmilzt bei  $-18$  bis  $-20^\circ$  (GARTENMEISTER, A. 233, 273). Siedep.:  $186-186,4^\circ$  (kor.) (FÜRTH, M. 9, 310). Siedep.:  $184-185^\circ$  bei 736 mm; spec. Gew. =  $0,9577$  bei  $0^\circ$ , =  $0,9415$  bei  $20^\circ$ , =  $0,9284$  bei  $40^\circ$ , =  $0,9034$  bei  $99,3^\circ$  (LIEBEN, ROSSI). Siedep.:  $185,4^\circ$ ; spec. Gew. bei  $0^\circ = 0,9562$ ; Volumen bei  $t^0$  (bei  $0^\circ = 1$ ) =  $1 + 0,0,94728 \cdot t + 0,0,59172 \cdot t^2 + 0,0,30209 \cdot t^3$  (ZANDER, A. 224, 65). Siedepunkt bei verschiedenem Druck: G. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 7, 466. 1 Vol. Säure löst sich bei  $16^\circ$  in 27 Vol. Wasser (L., R.).

Salze: FÜRTH, M. 9, 311. — K.Ä. Blättchen (aus absol. Alkohol) (WAHLFORSS). —  $Ca \cdot \bar{A}_2$  +  $H_2O$ . Blättchen; ist bei  $60-70^\circ$  am schwersten löslich in Wasser; 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $t^0$  an wasserfreiem Salz:  $10,238 - 0,07643 \cdot (t-0,3) + 0,0,6293 \cdot (t-0,3)^2$  (F.). Hält  $1\frac{1}{2}$   $H_2O$  (SCHORLEMMER, A. 161, 270). —  $Ba \cdot \bar{A}_2$ . Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^0$  an wasserfreiem Salz =  $21,658 - 0,12348 \cdot (t-0,3) + 0,001767 \cdot (t-0,3)^2$  (F.). Krystallisiert mit  $1\frac{1}{2}$   $H_2O$  (SCHORLEMMER). —  $Zn \cdot \bar{A}_2$ . Blättchen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $24-25^\circ$  2,54 Thle. Salz. —  $Mn \cdot \bar{A}_2$  +  $H_2O$ . In kaltem Wasser viel leichter löslich, als in heißem. —  $Cu \cdot \bar{A}_2$ . Kleine, dunkelgrüne Krystalle; in kaltem Wasser löslicher, als in heißem. —  $Ag \cdot \bar{A}$ . — Kleine Blättchen (MESSERSCHMIDT, A. 208, 96; KEHRER, TOLLENS). 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $t^0 = 0,2294 + 0,002668 \cdot (t-0,3) + 0,0,7543 \cdot (t-0,3)^2$  (F.).

**Methylester**  $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot CH_3$ . Siedep.:  $127,3^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,9097$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,10342 \cdot t + 0,0,27519 \cdot t^2 + 0,0,23923 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 273).

**Aethylester**  $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.:  $144,6^\circ$  bei 736,5 mm; spec. Gew. =  $0,894$  bei  $0^\circ$ , =  $0,8765$  bei  $20^\circ$ , =  $0,8616$  bei  $40^\circ$  (L., R., A. 165, 117). Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,11059 \cdot t + 0,0,6495 \cdot t^2 + 0,0,90414 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 274).

**Propylester**  $C_8H_{16}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_3H_7$ . Siedep.:  $167,5^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8888$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,10456 \cdot t + 0,0,11684 \cdot t^2 + 0,0,33404 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 274).

**Normalbutylester**  $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_4H_9$ . Siedep.:  $185,8^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8847$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,10048 \cdot t + 0,0,8342 \cdot t^2 + 0,0,48247 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 274).

**Normalamylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_5H_{11}$ . Siedep.:  $203,7^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8812$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9626 \cdot t + 0,0,10264 \cdot t^2 + 0,0,26427 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 275).

**Normalhexylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_6H_{13}$ . Siedep.:  $223,8^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8797$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9547 \cdot t + 0,0,6232 \cdot t^2 + 0,0,3963 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 276).

**Normalheptylester**  $C_{12}H_{24}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_7H_{15}$ . Siedep.:  $243,6^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8786$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,8886 \cdot t + 0,0,944 \cdot t^2 + 0,0,26166 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 277).

**Normaloktylester**  $C_{13}H_{26}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_8H_{17}$ . Siedep.:  $260,2^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,8784$  bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,8692 \cdot t + 0,0,8694 \cdot t^2 + 0,0,23965 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 277).

2. **Isovaleriansäure (Isopropyllessigsäure, 3-Methylbutansäure)**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (ERLENMEYER, HELL, A. 160, 257). V. Im Thrane von Delphinus globiceps und von Delphinus phocoena („Phocensäure“) (CHEVREUL, s. dessen *recherches sur les corps*

gras [1823] 99). In der Wurzel von *Valeriana officinalis* (Grote, *Berz. Jahresb.* 11, 225; Trommsdorff, *A.* 4, 229), von *Angelica Archangelica* (Meyer, Zenner, *A.* 55, 328), in den Beeren und der Rinde von *Viburnum opulus* (Chevreul; Moro, *A.* 55, 330). — B. Bei der Oxydation von Isoamylalkohol (Dumas, Stas, *A.* 33, 156; 35, 143). Beim Behandeln von Athamantin mit Kali oder Salzsäure (Schneidermann, Winckler, *A.* 51, 324). Beim Faulen von Albuminaten, daher im alten Käse (Iljenko, *A.* 63, 269). Bei der Oxydation von Leim (Schlieper, *A.* 59, 7) und Albuminaten (Guckelberger, *A.* 64, 71) mit Chromsäure. Aus Isobutylyanid und Kali (Erlenmeyer, *A. Spl.* 5, 337). Aus Essigäther, durch successives Behandeln mit Natrium und Isopropyljodid (Frankland, Duppa, *A.* 145, 84). — D. Die officinelle Valeriansäure wird theils aus der Baldrianwurzel, theils durch Oxydation des Fuselöls bereitet. Im ersten Falle (*Ac. valerianicum e radice*) wird die Wurzel mit Wasser, unter Zusatz von etwas Phosphorsäure (Hager), destillirt. Es geht eine wässrige Säure sammt einem darauf schwimmenden Oel (Baldrianöl) über. Durch Soda wird die Valeriansäure ausgezogen, die Lösung des Natronsalzes verdunstet und der Rückstand mit starker Schwefelsäure destillirt. — 51 Thle.  $K_2Cr_2O_7$  werden in einer Retorte mit 45 Thln. Wasser übergossen und dazu das kalte Gemisch von 10 Thln. Fuselöl und 39 Thln.  $H_2SO_4$  sehr langsam eingetragen (Lawrow, Jazukowitsch, *J.* 1864, 337). Man destillirt, neutralisirt das Destillat mit Natron und hebt die Oelschicht (Valeraldehyd, Isoamylisovalerianat) ab. — Bei Arbeiten in kleinem Mafsstabe bringt man eine fünfprocentige Chromsäurelösung (im Liter 78 g  $K_2Cr_2O_7$  und 105 g  $H_2SO_4$ ) in eine Retorte, gießt den Amylalkohol hinzu und kocht am Rückflusskühler (Erlenmeyer). — Man mischt 3,5 l Wasser mit 1 kg  $K_2Cr_2O_7$  und 1 l Fuselöl und giebt sehr langsam, unter beständigem Kühlen, ein kaltes Gemisch von 1400 g  $H_2SO_4$  und 800 g Wasser hinzu. Man lässt 12 bis 24 Stunden stehen, hebt die Oelschicht (wesentlich Isovaleriansäure-Isoamylester) ab und rektificirt dieselbe. Das bei 175–192° Uebergehende wird getrennt aufgefangen und durch Aetzkali, das in 2 Thln. Wasser gelöst ist, zersetzt (Pierre, Puchot, *A. ch.* [4] 29, 229).

Nach Baldrian und faulem Käse riechende Flüssigkeit. Siedep.: 176,3° (kor.) bei 760 mm (Kopp, *A.* 95, 310); 174,1° bei 724 mm (Baltiano, *J.* 1876, 348). Siedep.: 72,4° bei 10,48 mm; 78,4° bei 14,9 mm; 90,0° bei 27,28 mm; 99,2° bei 45,92 mm; 105,8° bei 71,94 mm; 173,7° bei 760 mm (Kahlbaum, *B.* 16, 2480). Dampftension bei 51,3°–176°: Richardson, *Soc.* 49, 767; 50 mm bei 104°; 200 mm bei 136,5°; 350 mm bei 151,5°; 500 mm bei 162,2°; 650 mm bei 170,4°; 750 mm bei 175,8°. Spec. Gew. = 0,9467 bei 0° (Erlenmeyer); 0,931 bei 20°. Verbrennungswärme: Stormann, *J. pr.* [2] 32, 418. Elektrisches Leitungsvermögen der Säure: Ostwald, *Ph. Ch.* 3, 175; des Li-, Na- und K-Salzes: Ostwald, *Ph. Ch.* 1, 100, 103, 104; des Mg-Salzes: Walden, *Ph. Ch.* 1, 533. Spec. Zähigkeit der wässrigen Isovaleriansäure: Traube, *B.* 19, 886. Hat dieselbe spec. Wärme wie Isobuttersäure (R. Schiff). Löst sich in 23,6 Thln. Wasser bei 20° und wird aus dieser Lösung durch leicht lösliche Salze ( $CaCl_2$ ) ausgeschieden. Wird von Chromsäuregemisch zu  $CO_2$  und Essigsäure oxydirt (Erlenmeyer). Liefert, bei vierzehntägigem Kochen mit verdünnter Salpetersäure,  $\alpha$ -Methyloxybernsteinsäure, neben wenig Nitrovaleriansäure (Desaignes, *A.* 79, 374; Bredt, *B.* 14, 1782). Wendet man Isovaleriansäure aus Valerianawurzel an, so entsteht daneben noch eine sehr kleine Menge Dinitroisopropan, während mit Säure aus Fuselöl etwas Dinitrobutan  $CH_3 \cdot C(NO_2)_2 \cdot C_2H_5$  gebildet wird. Bei der Elektrolyse einer concentrirten wässrigen Lösung des Kaliumsalzes treten  $CO_2$ , H, Diisobutyl, Isobutylen und etwas Isobutylisovalerianat (?) auf (Kolbe, *A.* 69, 259). Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat bei 160° entstehen die Säuren:  $C_7H_{14}O_2$ ,  $C_{11}H_{18}O_2$  (?),  $C_{13}H_{20}O_2$  (?),  $C_{23}H_{30}O_2$  (?), Mesitylsäure  $C_9H_{10}O_2$  und die Ketone:  $C_7H_{14}O$ ,  $C_{15}H_{30}O$ ,  $C_{23}H_{42}O$  (Siedep.: 200–210°),  $C_{27}H_{46}O$  (?) (Siedep.: 240–260°),  $C_{45}H_{66}O$  (?) (Siedep.: oberhalb 360°) (Loos, *A.* 202, 321). Verhalten gegen  $NaHSO_3$ : Loir, *Bl.* 32, 166.

Ein übersaures Ammoniaksalz  $NH_4 \cdot C_5H_9O_2 + 2C_5H_{10}O_2$  wird in der Medicin benutzt. — Die entsprechenden Kalium- und Natriumsalze krystallisiren leicht (Lescœur, *Bl.* 27, 104). —  $Ca \cdot \bar{A}_2 + 3H_2O$ . Nadeln (Barone, *A.* 165, 120). 100 Thle. Wasser lösen bei t° = 18,429 + 0,105 138.(t–0,2) – 0,001 030 7.(t–0,2)<sup>2</sup> Thle. wasserfreien Salzes (Sedlitzky, *M.* 8, 567). —  $Sr \cdot \bar{A}_2$ . Blätter (Stalman, *A.* 147, 131). —  $Ba \cdot \bar{A}_2$ . Triklone Blättchen. 100 Thle. einer wässrigen Lösung halten 48,4 Thle. Salz bei 18°; 100 Thle. der Lösung in absolutem Alkohol halten bei 19,5° 3,2 Thle. Salz (Erlenmeyer). —  $Zn \cdot \bar{A}_2$ . Schuppen, löslich in 90–100° Thln. kaltem Wasser. Officinell. —  $Zn \cdot \bar{A}_2 \cdot 2NH_3$  (Lutschak, *B.* 5, 30). —  $Bi(C_5H_9O_2)_3(OH)O_3^* + H_2O$  (?) (Wittstein, *J.* 1847/48, 558). —  $Bi(C_5H_9O_2)_4(OH)_2O_3$  (Schacht, *J.* 1873, 572). —  $Fe(C_5H_9O_2)_3$ . —  $Fe(C_5H_9O_2)_2(OH)$ . —  $Fe_2(C_5H_9O_2)_3(OH)_2$  (?) (Ludwig, *J.* 1861, 433). —  $Fe_3(C_5H_9O_2)_4(OH)_2$  (Wittstein, Rieckher, *J.* 1847/48, 557). —  $Cu \cdot \bar{A}_2 + H_2O$ . Monokline Krystalle (Alth, *A.* 91, 176; Schabus, *J.* 1854, 442). —  $Ag \cdot \bar{A}_2$ . Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,5° 0,185 Thle. (Erlenmeyer).



100 Thle. Wasser lösen bei  $t^0 = 0,1774 + 0,003\,349(t-0,2) + 0,06528(t-0,2)^2$  (SEDLITZKY, M. 8, 565).

### 1. Ester der Alkohole $C_nH_{2n+2}O$ .

**Methylester**  $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot CH_3$ . Siedep.:  $116,7^0$  bei 760 mm (SCHUMANN, P. [2] 12, 42). Spec. Gew. = 0,900 650 bei  $0^0/4^0$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 214. Siedep.:  $115,5-116^0$  bei 755,1 mm; spec. Gew. = 0,7803 bei  $115,5^0/4^0$  (R. SCHIFF, A. 220, 334). Verdampfungswärme = 69,9 (R. SCHIFF, A. 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 3,858$  (R. SCHIFF, A. 223, 83).

**Aethylester**  $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.:  $134,3^0$  bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,8882 bei  $0^0$ ; = 0,8717 bei  $18^0$  (FRANKLAND, DUFFA, A. 145, 85). Spec. Gew. = 0,88514 bei  $0^0/4^0$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 318. Siedep.:  $133$  bis  $134^0$  bei 758,4 mm; spec. Gew. = 0,7498 bei  $133^0/4^0$  (R. SCHIFF, A. 220, 334). Verdampfungswärme = 64,6 (R. SCHIFF, A. 234, 343). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 3,600$  (R. SCHIFF, A. 223, 83). Bei der Einwirkung von Natrium entstehen eine Oxycaprinsäure  $C_{10}H_{20}O_3$ , deren Aethersäureester  $C_5H_9O_2 \cdot C_{10}H_{19}O_2$  (HANTZSCH, A. 249, 64), Divalerylen-Divaleriansäure  $C_{20}H_{34}O_4$  (?), bei  $65^0$  schmelzende Krystalle  $C_{22}H_{48}O_5$  (?) und ölige Produkte:  $(C_{10}H_{17})_2O$  (Siedep.:  $180-190^0$ ); Aethylisoamylvaleral  $C_{13}H_{26}O_2$  (Siedep.:  $200-210^0$ ) u. a., wahrscheinlich dieselben Öle, welche aus Isovaleraldehyd und Natrium entstehen (GREINER, Z. 1866, 461).

$\alpha$ -Chloräthylester  $C_5H_9O_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$ . Siehe Acetaldehyd  $C_2H_4O$ .

**Propylester**  $C_8H_{16}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_3H_7$ . 1. **Normalpropylester**. Siedep.:  $155,9^0$  bei 760 mm (SCHUMANN). Spec. Gew. = 0,880 915 bei  $0^0/4^0$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 328. Siedep.:  $155,5-156^0$  bei 760,5 mm; spec. Gew. = 0,7300 bei  $155,5^0/4^0$  (R. SCHIFF, A. 220, 334). Verdampfungswärme = 61,2 (R. SCHIFF, A. 234, 344). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 3,459$  (R. SCHIFF, A. 223, 84).

2. **Isopropylester**. Siedep.:  $142^0$  bei 756 mm; spec. Gew. = 0,8702 bei  $0^0$ ; = 0,8538 bei  $17^0$  (SILVA, A. 153, 136).

**Dichlorpropylester**  $C_8H_{14}Cl_2O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_3H_5Cl_2$ . B. Aus Epichlorhydrin und Isovalerylchlorid (TRUCHOT, A. 138, 298). — Siedep.:  $245^0$  (bei 737 mm); spec. Gew. = 1,149 bei  $11^0$ .

**Isobutylester**  $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_4H_9$ . Siedep.:  $168,7^0$  bei 760 mm (SCHUMANN, P. [2] 12, 42). Spec. Gew. = 0,873 599 bei  $0^0/4^0$ ; Ausdehnungskoeffizient: ELSÄSSER, A. 218, 328. Verdampfungswärme = 57,9 (R. SCHIFF, A. 234, 344).

**Isoamylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_5H_{11}$ . Siedep.:  $190,3^0$  bei 748 mm; spec. Gew. 0,8700 bei  $0^0$  (BALBIANO, J. 1876, 348); = 0,832 bei  $50,7^0$ ; = 0,787 bei  $100^0$  (PIERRE, PUCHOT). Siedep.:  $72,8^0$  bei 10,96 mm;  $82,5^0$  bei 16,70 mm;  $84,0^0$  bei 17,36 mm;  $100,7^0$  bei 40 mm;  $105^0$  bei 50,58 mm;  $112,2^0$  bei 80 mm;  $194^0$  bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck 85). Siedep.:  $187,5^0$  bei 763,3 mm; Verdampfungswärme = 56,2 (R. SCHIFF, A. 234, 344). Bei der Einwirkung von Natrium entstehen die Alkohole  $C_5H_{10}O$  (Siedep.:  $205-212^0$ ),  $C_{10}H_{22}O$  (Siedep.:  $225-235^0$ ),  $C_{11}H_{24}O$  (Siedep.:  $245-255^0$ ),  $C_{12}H_{26}O$  (Siedep.:  $265-275^0$ ) (LOURENÇO, AGUIAR, Z. 1870, 404).

**Oktylester**  $C_{13}H_{26}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_8H_{17}$ . Siedep.:  $249-251^0$ ; spec. Gew. = 0,8624 bei  $16^0$  (ZINCKE, A. 152, 6).

**Cetylester**  $C_{21}H_{42}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_{16}H_{33}$ . Fettartige Masse. Schmelzp.:  $25^0$ . Siedep.:  $280-290^0$  bei 202 mm; spec. Gew. = 0,852 bei  $20^0$  (DOLLFUS, A. 131, 286).

### 2. Ester der Alkohole $C_nH_{2n}O$ .

**Allylester**  $C_8H_{14}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_3H_5$ . Flüssig (CAHOURS, HOFMANN, A. 102, 296). Siedep.:  $154-155^0$  bei 767,4 mm; wahre spec. Wärme bei  $t^0 = 0,4330 + 0,0388 \cdot t$  (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 385).

### 3. Ester der mehratomigen Alkohole.

**Aethylenglykolmonoisovalerat**  $C_7H_{14}O_3 = OH \cdot C_2H_4 \cdot C_5H_9O_2$  (LOURENÇO, A. ch. [3] 67, 268). Siedep.:  $240^0$ .

**Diisovalerat**  $C_{12}H_{22}O_4 = C_2H_4(C_5H_9O_2)_2$  (LOURENÇO). Siedep.:  $255^0$ .

**Acetoisovalerat** (LOURENÇO, A. ch. [8] 67, 272). Siedep.:  $230^0$ .

**Trimethylenglykoldiisovalerianat**  $C_{15}H_{28}O_4 = CH_2(CH_2 \cdot O \cdot C_5H_9O_2)_2$ . Siedep.: 269 bis  $270^0$  (kor.); spec. Gew. = 0,980 bei  $12^0$  (REBOUL, A. ch. [5] 14, 498).



**Diisobutylacetylenglykol-Diisovalerat (Diisovaleryl)**  $C_{29}H_{36}O_4 = C_4H_9.C.O.C_5H_9.O$   
 $= C_4H_9.C.O.C_5H_9.O$

B. Beim Eintragen von Natrium in Isovalerylchlorid  $C_5H_9O.Cl$ , das vorher mit (5 Vol.) Aether verdünnt ist (BRÜHL, B. 12, 318). — Gelbliches Öl. Siedet, unter teilweiser Zersetzung, bei 270—280°. Destilliert unzersetzt bei 210—220° bei 80—100 mm (Br.), und bei 155—165° bei 12 mm (KLINGER, SCHMITZ, B. 24, 1275). Alkoholisches Kali spaltet in Isovaleriansäure und Isovaleroïn  $C_5H_9.CO.CH(OH).C_4H_9$ . Lässt man Natriumamalgam auf eine mit Essigsäure angesäuerte, alkoholische Lösung von Diisobutylacetylenglykol-Diisovalerat einwirken, so erhält man eine bei 220° siedende Flüssigkeit  $C_{10}H_{20}O$  (Br.).

**Glycerinisovalerin**  $C_8H_{16}O_4 = (OH)_2C_3H_5.C_5H_9O_2$ . Spec. Gew. = 1,100 bei 16° (BERTHELOT, s. dessen *Chim. org. synth.* 2, 84).

**Diisovalerin**  $C_{13}H_{24}O_6 = (OH)C_3H_5(C_5H_9O_2)_2$ . B. Gleiche Volume Glycerin und Isovaleriansäure werden auf 275° erhitzt (BERTHELOT, s. dessen *Chim. organ. synth.* 2, 85). — Spec. Gew. = 1,059 bei 16°.

**Trisovalerin**  $C_{18}H_{32}O_6 = C_3H_5(C_5H_9O_2)_3$ . V. Im Delphinöl (von Delphinus globiceps) (CHEVREUL). — B. Aus Diisovalerin und Isovaleriansäure bei 220° (BERTHELOT, s. dessen *Chim. organ. synth.* 2, 87).

Die im Nachstehenden beschriebenen Säuren sollten theoretisch mit Isovaleriansäure identisch sein. Da sie aber (in den Salzen) einzelne Abweichungen von dieser Säure zeigen, so sind sie, je nach ihrer Abstammung, gesondert abgehandelt.

a. **Isobutylameisensäure**. D. 300 g Isobutyljodid werden in 150 g Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und dann mit 150 g K(CN) in verschlossenen Flaschen zwei Tage lang im Wasserbade erhitzt. Man filtrirt vom KJ ab, destillirt und zerlegt das Destillat mit alkoholischem Kali (ERLENMEYER, HELL, A. 166, 266; SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 92).

Siedep.: 171—172° bei 722,5 mm (E.; H.); 175° bei 754,8 mm (S.; S.). Spec. Gew. = 0,9471 bei 0°; = 0,9307 bei 19,7° (E.; H.); = 0,93087 bei 17,4° (S.; S.). Optisch inaktiv. Wird von verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung zu  $\beta$ -Oxyisobutylameisensäure  $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO_2H$  oxydirt. Die Salze reagieren, in wässriger Lösung, meist schwach sauer. Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser sehr leicht löslich, die übrigen schwieriger, und zwar im Allgemeinen in der Kälte löslicher als in der Wärme. Durch längeres Erhitzen ihrer Lösungen auf 100° werden sie in freie Säure und basisches Salz gespalten (S., S.).

$Ca(C_5H_9O_2)_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Ziemlich beständig. —  $Ba(C_5H_9O_2)_2$ . Triklone Krystalle (Prismen oder Blätter). 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 96,1 Thle. Salz (E., H.). —  $Zn(C_5H_9O_2)_2 + 2H_2O$ . Blätter. —  $Mn(C_5H_9O_2)_2 + 2H_2O$ . Blätter. —  $Cu(C_5H_9O_2)_2$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $Ag.C_5H_9O_2$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 0,185 Thle. Salz (E.; H.).

**Methylester**  $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2.CH_3$ . Siedep.: 116—117° bei 763,8 mm; spec. Gew. = 0,885 465 bei 17° (SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 101).

**Aethylester**  $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2.C_2H_5$ . Siedep.: 134—135° (SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 102).

b. **Isopropyleisigsäure**. B. Beim Erhitzen von Isopropylmalonsäure auf 180° (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 151).  $(CH_3)_2CH.CH.CO_2H = CO_2 + (CH_3)_2CH.CH_2.CO_2H$ . — Flüssig. Siedep.: 174°. Inaktiv. — Das Baryumsalz ist fast unlöslich in Alkohol von 99%. — Vom Silbersalz lösen 100 Thle. Wasser bei 20° 0,192 Thle.

c. **Säure im Harzöl**. Bei der Destillation des Fichtenharzes geht mit den Kohlenwasserstoffen ein Gemenge von Buttersäure und Valeriansäure über (RENARD, A. ch. [6] 1, 253). Man schüttelt das Destillat mit Natron, fällt die Natronlösung mit HCl und destillirt die freien Säuren. Das Destillat neutralisirt man mit  $CaCO_3$  und erhält dann zunächst eine Krystallisation des Buttersäuresalzes.

Die Valeriansäure im Harzöl gleicht sehr der Isovaleriansäure, unterscheidet sich von dieser aber durch das Zinksalz. Siedep.: 173—175°. Spec. Gew. = 0,941 bei 16°.

$Ca.A_2 + 5H_2O$ . Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba.A_2 + H_2O$ . Glänzende Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Zn.A_2 + 3H_2O$ . In kaltem Wasser löslicher als in heißem. Fällt, beim Erwärmen der Lösung, in Flocken aus.

**Methylester**. Siedep.: 114—116° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,8908 bei 0° (RENARD).

**Aethylester**. Siedep.: 131—133° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,8743 bei 0° (RENARD).

**Isomylester**. Siedep.: 182—184° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,8633 bei 0° (RENARD).

3. **Methyläthyleisigsäure (2-Methylbutansäure)**  $CH_3.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . V. Frei (?) im ätherischen Oele der Früchte von Angelica Archangelica L. (R. MÜLLER,

B. 14, 2476). — B. Aus Tiglinsäure und HJ bei 160° (BERENDES, A. 191, 117). Beim Behandeln von Brommethyläthyllessigsäure mit Natriumamalgam, in saurer Lösung (PAGENSTECHER, A. 195, 118). Aus Jodmethyläthyllessigsäure  $C_5H_9JO_2$  mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (SCHMIDT, A. 208, 256). Methyläthylmalonsäure  $CH_3 \cdot C(C_2H_5) \cdot (CO_2H)_2$  zerfällt, beim Erhitzen, in  $CO_2$  und Methyläthyllessigsäure (BISCHOFF, CONRAD, A. 204, 151). Bei der Destillation gleicher Moleküle Methyläthylacetessigäther  $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3, C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$  und Natriumalkoholat entsteht Methyläthyllessigsäureäthylester (SAUR, A. 188, 257). Beim Erwärmen von Propionylpropionsäureester mit Natriumäthylat und Äthyljodid (ISRAEL, A. 231, 219).  $C_3H_7O \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NaO \cdot C_2H_5 + C_2H_5J = C_3H_7O \cdot C_2H_4 \cdot (C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5OH + NaJ = C_5H_9O_2 \cdot C_2H_5 + C_3H_7O_2 \cdot C_2H_5 + NaJ$ . Beim Behandeln des entsprechenden Aldehyds  $C_5H_{10}O$  mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, M. 7, 56).

Die aus optisch-aktivem Isoamylalkohol gewonnene optisch-aktive Valeriansäure ist ein Gemenge von Isopropyllessigsäure und Methyläthyllessigsäure (ERLENMEYER, HELL, A. 160, 301; CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 157). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Silbersalze. Das Salz der Isopropyllessigsäure ist sechsmal weniger löslich als das der Methyläthyllessigsäure.

Wird bei  $-19^\circ$  nicht fest. Siedep.:  $177^\circ$  (i. D.). Spec. Gew. = 0,938 bei  $24^\circ/17,5^\circ$  (SAUR), = 0,941 bei  $21^\circ$ . Inaktiv. Riecht schwach nach Isovaleriansäure (PAGENSTECHER). Geht, bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung, in  $\alpha$ -Oxymethyläthyllessigsäure  $(C_2H_5)C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$  über.

$Ca.A_2 + 5H_2O$ . Lange Nadeln. In heissem Wasser löslicher als in kaltem (P.). 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^\circ$  28,9822 + 0,33186.(t-0,6) - 0,004 417.(t-0,6)<sup>2</sup> Thle. wasserfreien Salzes (SEDLITZKY, M. 8, 573). —  $Ba.A_2$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Amorph, gummiartig (SCHMIDT). —  $Zn.A_2$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Feine Nadeln, in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem (SCHMIDT). —  $Cu.A_2$ . Blaugrüner, krystallinischer Niederschlag; in kaltem Wasser schwer löslich, aber doch leichter als in heissem (SCHM.). —  $Ag.A$ . Voluminöser Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem. Krystallisiert aus Wasser (P.). 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^\circ$  1,1116 - 0,03 2978. (t-1) + 0,03 210 5.(t-1)<sup>2</sup> Thle. Salz (SEDLITZKY; vgl. ELTEKOW, Z. 9, 176; CONRAD, BISCHOFF).

**Äthylester**  $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $133,5^\circ$  (i. D.) (PAGENSTECHER, A. 195, 120). Spec. Gew. = 0,8695 bei  $22^\circ/17,5^\circ$  (SAUR, A. 188, 262).

4. **Trimethyllessigsäure (Dimethylpropansäure)**  $(CH_3)_3C \cdot CO_2H$ . B. Aus Trimethylcarbinolcyanid und rauchender Salzsäure bei  $100^\circ$  (BUTLEROW, A. 165, 322; 170, 151; 173, 355). Bei der Oxydation von Pinakolin mit Chromsäure (FRIEDEL, SILVA, B. 6, 146, 826). Bei der Oxydation von Trimethylbrenztraubensäure  $(CH_3)_3C \cdot CO_2H$  durch  $Ag_2O$  oder durch  $CrO_3$  (GLÜCKSMANN, M. 10, 777). — Reguläre Krystalle; Schmelzp.:  $35,3 - 35,5^\circ$ ; Siedep.:  $163,7 - 163,8^\circ$  (i. D.). Spec. Gew. = 0,905 bei  $50^\circ$ ; löslich in 45 Thln. Wasser bei  $20^\circ$ . Liefert kein Bromderivat (REFORMATSKY, B. 23, 1596).

Salze: BUTLEROW, A. 173, 359. — Die Salze sind fast alle in Wasser löslich; es entstehen leicht saure Salze, die zwar wenig beständig, aber charakteristisch sind. —  $Na.C_5H_9O_2 + 2H_2O$ . Lange Prismen. — Das saure Kaliumsalz  $KC_5H_9O_2 + 2C_5H_{10}O_2$  wird durch Versetzen der freien Säure mit konzentrierter Potaschelösung bereitet. Es ist in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz und krystallisiert in Nadeln. —  $Mg.A_2 + 8H_2O$ . Rhombische Tafeln. —  $Ca.A_2 + 5H_2O$ . Prismen, in kaltem Wasser ziemlich löslich (B.). Hält  $4H_2O$  (F., S.). —  $Sr.A_2 + 5H_2O$ . —  $Ba.A_2 + 5H_2O$ . Flache Prismen. —  $Zn.A_2 + H_2O$ . Kann durch Fällung bereitet werden. Aus verdünnten Lösungen scheidet es sich in Schuppen ab. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $20^\circ$  1,7 Thl. wasserfreies Salz. Die kalt gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim Erkalten lost sich der Niederschlag wieder auf (charakteristisches Salz). —  $Pb.A_2$ . Fällt aus mäßig starker Lösung als krystallinischer Niederschlag aus. Wird durch Wasser zersetzt. Bildet mit freier Säure ein charakteristisches, saures Salz  $Pb(C_5H_9O_2)_2 + C_5H_{10}O_2$ , das in Nadeln krystallisiert. —  $Cu.A_2 + H_2O$ . Grünblauer Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. Aus dieser Lösung krystallisieren grüne, alkoholhaltige Nadeln (F., S.). —  $Ag.A$ . Krystallisiert aus kochendem Wasser in kleinen, länglichen, dünnen Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^\circ$  1,1038 + 0,005 131.(t-1) + 0,04642.(t-1)<sup>2</sup> Thle. Salz (STIASNY, M. 12, 601).

**Methylester**  $C_6H_{12}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot CH_3$ . Siedep.:  $100 - 102^\circ$  (BUTLEROW, A. 173, 372).

**Äthylester**  $C_7H_{14}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.:  $118,5^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,875 bei  $0^\circ$  (BUTLEROW, A. 173, 372).



**Trimethylcarbinolester**  $C_9H_{18}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot C_4H_9$ . Siedep.: 134–135° (i. D.) (BUTLEROW, A. 173, 372).

**Trimethyläthylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_5H_9O_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_3$ . Siedep.: 164–166° (TISSIER, B. 24 [2] 558).

## 6. Säuren $C_6H_{12}O_2$ . Acht isomere Formen möglich.

1. **Normale Capronsäure (Hexansäure)**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus normalem Amylcyanid (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 75; 165, 118). Durch Oxydation von normalem Hexylalkohol (ZINCKE, FRANCHIMONT, A. 163, 199). Bei der Gährung von Zucker mit faulem Käse (STICHT, J. 1868, 522; LINNEMANN, A. 160, 225; GRILLONE, A. 165, 127; LIEBEN, A. 170, 89); sie ist daher ein Nebenprodukt der Buttersäuredarstellung. Bei der Gährung von Weingeist oder Glycerin mit Fleisch und Kreide von SENS (BÉCHAMP, J. 1868, 430; 1869, 308). Bei der Gährung von Weizenkleie (FREUND, J. 1871, 595). — D. Man fraktionniert rohe Buttersäure und schüttelt das über 180° Siedende mit dem sechsfachen Volumen Wasser, um beigemengte Buttersäure zu entfernen (LIEBEN).

Oelige Flüssigkeit von schwachem, unangenehmem Geruch. Siedep.: 205°, erstarrt bei –18° und schmilzt bei –1,5° (FITTIG, A. 200, 49). Für die Gährungscapronsäure wurde gefunden (LIEBEN, A. 170, 92; 187, 127): Siedep.: 205° bei 746 mm; spec. Gew. = 0,945 bei 0°, = 0,9289 bei 20°, = 0,917 bei 40°. Schmelzp.: –1,5°; Siedep.: 204,5 bis 205°; spec. Gew. = 0,9446 bei 0°, Volumen bei t° (bei 0° = 1) =  $1 + 0,0,91584 \cdot t + 0,0,65767 \cdot t^2 + 0,0,2640 \cdot t^3$  (ZANDER, A. 224, 67). Für die Capronsäure aus Normalamylcyanid wurde gefunden (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 75): Siedep.: 204,5–205° bei 738,5 mm; spec. Gew. = 0,9449 bei 0°, = 0,9294 bei 20°, = 0,9172 bei 40°, = 0,8947 bei 99,1°. Verbrennungswärme für 1 Mol. = 830,209 Cal. (LUGNIN, A. ch. [5] 25, 140); 831,246 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 32, 418). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 176. Mischt sich nicht mit Wasser. Beim Kochen mit starker Salpetersäure werden Essig- und Bernsteinsäure gebildet (ERLENMEYER, A. 180, 215). Bei der Elektrolyse mit Wechselströmen (70 maliger Polwechsel in der Sekunde) einer (mit Magnesiumdicarbonat versetzten) wässrigen Lösung von Magnesiumcapronat entstehen: Buttersäure, Valeriansäure, eine Oxycapronsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure (DRECHSEL, J. pr. [2] 34, 135). Capronsäures Silber und (1 At.) Jod setzen sich schon bei 100° um in AgJ, CO<sub>2</sub> und Amylcapronat  $C_6H_{11}O_2 \cdot C_5H_{11}$  (SIMONH, M. 14, 323).

**Salze der Säure aus Normalamylcyanid:** LIEBEN, ROSSI, A. 165, 118. —  $Ca.A_2 + H_2O$ . Blättchen. 100 Thle. der bei 18,5° gesättigten, wässrigen Lösung halten 2,707 Thle. wasserfreies Salz. —  $Ba.A_2$ . Kugeln. 100 Thle. der bei 18,5° gesättigten, wässrigen Lösung halten 8,4967 Thle. wasserfreies Salz. In heissem Wasser bedeutend löslicher als in kaltem.

**Salze der Gährungscapronsäure:** GRILLONE, A. 165, 132; KOTTAL, A. 170, 95; LIEBEN, JANECEK, A. 187, 128. —  $K.A.$  Blätter (aus absol. Alkohol) (WAHLFORSK, B. 22 [2] 438). —  $Ca.A_2 + H_2O$ . Blättchen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 11 bis 12° 2,36 Thle. (L., J.); bei 19,5° 2,75 Thle. (KOTTAL); bei 21–22° 4,428 Thle. (G.). wasserfreies Salz. 100 Thle. Wasser lösen bei t°  $2,727 - 0,01475 \cdot (t - 0,7) + 0,0,2203 \cdot (t - 0,7)^2$  Thle. wasserfreies Salz (KEPPICH, M. 9, 593). —  $Sr.A_2 + 3H_2O$ . 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 24° 8,89 Thle. wasserfreies Salz (KOTTAL). —  $Ba.A_2$ . 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 11,5° 12 Thle. (L., J.) und bei 21–22° 8,3 Thle. (G.) Salz. 100 Thle. Wasser lösen bei t°  $9,47 - 0,08975 \cdot (t - 0,5) + 0,0014983 \cdot (t - 0,5)^2$  Thle. wasserfreies Salz (KEPPICH). — Krystallisiert mit  $2H_2O$  (L., J.). 100 Thle. der mit diesem Salze bereiteten wässrigen Lösung halten bei 10,5° 11,14 Thle. wasserfreies Salz. — Krystallisiert mit  $3H_2O$  in sehr kleinen Nadeln (KOTTAL). 100 Thle. der mit diesem Salz bereiteten wässrigen Lösung halten bei 23° 11,53 Thle. wasserfreies Salz. —  $Zn.A_2 + H_2O$ . Wird durch Eingießen von Capronsäure in eine Lösung von Zinkacetat krystallinisch gefällt (Unterschied von Butter- und Valeriansäure) (FREUND). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 24,5° 1,03 Thle. wasserfreies Salz (KOTTAL). —  $Cd.A_2 + 2H_2O$ . Krystalle. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 23,5° 0,96 Thle. wasserfreies Salz (KOTTAL). —  $Cu.A_2$ . Dunkelgrüne, kleine Rhomboëder (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. —  $Ag.A$ . Voluminöse Flocken. 100 Thle. Wasser lösen bei t°  $0,07768 + 0,0,8268 \cdot t + 0,0,31213 \cdot t^2$  wasserfreies Salz (KEPPICH).

**Salze der Säure aus Normalhexylalkohol:** FRANCHIMONT, ZINCKE, A. 163, 200. —  $Ba.A_2 + H_2O$ . Glänzende Blättchen oder Tafeln. —  $Ag.A$ . Niederschlag. Schwer löslich in heissem Wasser und daraus sich in Flocken ausscheidend.

**Methylester**  $C_7H_{14}O_2 = C_6H_{11}O_2 \cdot CH_3$ . Siedep.: 149,6°; spec. Gew. = 0,9039 bei 0°. Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,10376 \cdot t + 0,0,12634 \cdot t^2 + 0,0,47593 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 278).



**Aethylester**  $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$ . 1. *Ester der Gährungscapronsäure*. Siedep.: 166,9–167,3° bei 738 mm; spec. Gew. = 0,8898 bei 0°; = 0,8728 bei 20°; = 0,8596 bei 40° (LIEBEN, A. 170, 93).

2. *Ester der Capronsäure aus Normalamlycyanid*. Siedep.: 165,5–166° bei 735,8 mm; spec. Gew. = 0,8890 bei 0°; = 0,8732 bei 20°; = 0,8594 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 122). Siedep.: 166,6°; spec. Gew. = 0,8888 bei 0°; Ausdehnung.  $V = 1 + 0,0_310093.t + 0,0_316863.t^2 + 0,0_316835.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 279).

**Propylester**  $C_9H_{18}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_3H_7$ . Siedep.: 185,5°; spec. Gew. = 0,8844 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0_39985.t + 0,0_311243.t^2 + 0,0_33411.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 279).

**Normalbutylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_4H_9$ . Siedep.: 204,3°; spec. Gew. = 0,8824 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0_39779.t + 0,0_38375.t^2 + 0,0_336202.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 280).

**Normalamylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_5H_{11}$ . Flüssig. Siedep.: 222–227° (SIMONI, M. 14, 323).

**Normalhexylester**  $C_{12}H_{24}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_6H_{13}$ . Siedep.: 245,6° (kor.); spec. Gew. = 0,865 bei 17,5° (FRANCHIMONT, ZINCKE, A. 163, 197).

**Normalheptylester**  $C_{13}H_{26}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_7H_{15}$ . Siedep.: 259,4°; spec. Gew. = 0,8769 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0_38755.t + 0,0_38849.t^2 + 0,0_324752.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 281).

**Normaloktylester**  $C_{14}H_{28}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_8H_{17}$ . V. Im Heracleumöl (ZINCKE, A. 152, 18). — Siedep.: 275,2°; spec. Gew. = 0,8748 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0_3871.t + 0,0_37217.t^2 + 0,0_323836.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 281).

2. *Isobutylelessigsäure (A-Methylpentansäure)*  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CO_2H$ . V. An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL, s. dessen *recherches corps gras* [1823] 134) und in der Cocosbutter (FEHLING, A. 53, 406; OUDEMANS, J. 1860, 322). Frei in den Blüten von *Satyrion hircinum* (CHAUTARD, J. 1864, 340), und im Fruchtfleische von *Ginkgo biloba* (BÉCHAMP, A. 130, 364). Im Fuselöl aus Runkelrübenmelasse (MÜLLER, J. 1852, 499); vielleicht ist dies aber normale Capronsäure. Ebenso unsicher ist die Natur der bei der Oxydation von Fetten (REDTENBACHER, A. 59, 41; SCHNEIDER, A. 70, 112; ARZRAECHER, A. 73, 203), Oelen oder Albuminaten (GUCKELBERGER, A. 64, 70) gebildeten Capronsäure. — B. Beim Zerlegen von Isoamlycyanid mit Alkalien (FRANKLAND, KOLBE, A. 65, 303). Aus Natriumisoamyl und  $CO_2$  (WANKLYN, SCHENK, A. Spl. 6, 120). Aus Leucin (HÜFNER, Z. 1868, 391) oder  $\gamma$ -Oxyisocapronsäure (MIELCK, A. 180, 57; vgl. FITTIG, RÜHLMANN, A. 226, 347) und Jodwasserstoffsäure. Bei der Einwirkung eines Gemenges von Zink und Isoamyljodid auf Oxalsäureäthylester und Destillation des Produktes mit Wasser entstehen Diisoamylloxalsäureisoamylester  $C_{15}H_{23}O_2.C_6H_{11}$  und Isocapronsäure-Isoamylester (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 17). Beim Zerlegen von Isobutylacetessigäther mit Baryt (ROHN, A. 190, 316). — D. Man kocht Isoamlycyanid mit alkoholischem Kali, destillirt den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand durch Salzsäure (ROSSI, A. 133, 176; vgl. BRAZIER, GOSSLETH, A. 75, 256).

Schweifsähnlich riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei  $-18^\circ$ . Siedep.: 199,7° bei 732 mm (LIEBEN, ROSSI, A. 159, 76). Spec. Gew. = 0,925 bei 20°. Elektrisches Leitungsvermögen (der Säure aus  $C_5H_{11}.CN$ ): OSTWALD, J. pr. [2] 32, 320. Liefert, bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ , das Anhydrid der Säure  $C_6H_{12}O_5$ , und bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure das Anhydrid der  $\alpha$ -Methyloxyglutarsäure  $C_6H_{10}O_5$ .

Die Salze der Isobutylelessigsäure gleichen im Aussehen ganz denen der normalen Capronsäure. Das Kalksalz krystallisirt leichter als das Barytsalz. Nach ROHN krystallisiren das Ca- und Ba-Salz in wasserfreien Nadeln. —  $Ca.A. + 3H_2O$ . Prismen. 100 Thle. einer wässrigen Lösung halten bei 21° 5,48 Thle. wasserfreies Salz (MIELCK), 11,3 Thle. bei 18,5° (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 124), 8,98 Thle. bei 19° (ROHN). —  $Ba.A. + H_2O$ . Schuppen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 22° 18,4 Thle. wasserfreies Salz (MIELCK). Es krystallisirt mit  $2H_2O$ ; 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 18,5° 34,65 Thle. Salz (LIEBEN, ROSSI); bei 14° 19,95 Thle. und bei 19° 20,31 Thle. wasserfreies Salz (ROHN).

**Methylester**  $C_7H_{14}O_2 = C_6H_{11}O_2.CH_3$ . Siedep.: 150°; spec. Gew. = 0,8977 bei 18° (FEHLING, A. 53, 410). (Die benutzte Säure war aus Cocotalg dargestellt und der Ester daher möglicherweise Normalcapronsäuremethylester.)

**Aethylester**  $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$ . Siedep.: 160,4° bei 737 mm; spec. Gew. = 0,887 bei 0°; = 0,8705 bei 20°; = 0,8566 bei 40° (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 125).

**Isoamylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_5H_{11}$ . Siedep.: 215–220° (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 18).

3. **Dimethyläthyllessigsäure (2-Methylbutan-2-Carbonsäure)**  $(CH_3)_2C(C_2H_5).CO_2H$ . B. Aus dem Cyanid des Dimethyläthylcarbinols und Salzsäure (WYSCHNEGRADSKY, A. 174, 56). Bei der Oxydation des Pinakolins  $C_8H_{16}O$  (durch Reduktion von Methyläthylketon erhalten) mit Chromsäure (LAWRINOWITSCH, A. 185, 126). — Flüssig; schmilzt bei  $-14^\circ$ ; siedet bei  $187^\circ$ . Unlöslich in Wasser.

Das saure Natriumsalz krystallisiert in Nadeln und ist in Wasser schwerer löslich als das amorphe, neutrale Salz. —  $Ba.A_2 + 5H_2O$ . Tafeln, in Wasser leicht löslich. — Das Zinksalz wird aus erwärmten Lösungen als voluminöser Niederschlag gefällt. Es löst sich in viel kaltem Wasser und krystallisiert daraus in wasserfreien Prismen. Beim Kochen der wässrigen Lösung wird ein basisches Salz gefällt. — Ag.Ä. Voluminöser Niederschlag; krystallisiert aus heißem Wasser in feinen, seidglänzenden Nadeln (W.).

4. **Diäthyllessigsäure (Pentan-3-Carbonsäure)**  $(C_2H_5)_2CH.CO_2H$ . B. Aus Essigäther, Natrium und Äthyljodid (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 218). Chlordiäthyllessigsäureäthylester (aus Diäthylloxalsäureäthylester und  $PCl_5$  erhalten) giebt mit Natriumamalgam Diäthyllessigsäureäthylester (MARKOWNIKOW, B. 6, 1175). Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei  $205^\circ$  (GEUTHER, FRÖLICH, A. 202, 308).  $2C_2H_5O.Na + Na.C_2H_3O_2 = Na.C_6H_{11}O_2 + 2NaOH$ .  $\alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure  $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$  zerfällt beim Erhitzen in Aldehyd  $C_4H_8O$  und Diäthyllessigsäure (SCHNAPP, A. 201, 70). Diäthyllessigsäurechlorid entsteht bei der Einwirkung von  $PCl_5$  auf  $\alpha$ -diäthyl- $\beta$ -oxybuttersaures Natrium (BURTON, Am. 3, 393). Diäthyllessigsäure wird auch bei der Einwirkung von HBr oder HJ auf  $\alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure gebildet (BURTON). Aus Diäthylcarbinoljodid und K(CN) (SAYTZEW, A. 193, 349). Beim Behandeln von Bromhydroäthylcrotonensäure  $C_6H_{11}BrO_2$  mit Natriumamalgam (FITTIG, A. 200, 24). Durch Erhitzen von Diäthylmalonsäure  $(C_2H_5)_2C(CO_2H)_2$  auf  $170-180^\circ$  (CONRAD, A. 204, 141). — Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig (FITTIG). Siedep.:  $190^\circ$  (i. D.) bei 756,5 mm; spec. Gew. = 0,9355 bei  $0^\circ$ ; = 0,9196 bei  $18^\circ/0^\circ$  (SAYTZEW). Siedep.:  $195-197^\circ$ ; spec. Gew. = 0,945 bei  $19^\circ/17,5^\circ$  (SCHNAPP).

Salze: SAYTZEW. —  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$ . Gummi, leicht löslich in Alkohol und Wasser (S.). Prismatische Zwillingkrystalle (aus Alkohol). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $23^\circ$  20,7 Thle. Salz (CONRAD). Krystallisiert mit  $1H_2O$  in Blättchen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $26,5^\circ$  16 Thle. wasserfreies Salz; in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (FITTIG). 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^\circ$   $30,119 - 0,2617.(t-0,7) + 0,001498.(t-0,7)^2$  Thle. wasserfreies Salz (KEPPICH, M. 9, 600). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $18,5^\circ$  24,65 Thle. wasserfreies Salz (SAYTZEW, J. pr. [2] 23, 292). —  $Ba.A_2 + 2H_2O$ . Lange sechsseitige Tafeln (CONRAD). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). —  $Zn.A_2$ . Prismen, leichter löslich in kaltem als in heißem Wasser. —  $Pb.A_2$  (bei  $160^\circ$ ). In Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen. — Ag.Ä. Nadeln, löslich in 209,4 Thln. Wasser von  $20^\circ$ , und in 131 Thln. Wasser von  $100^\circ$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^\circ$   $0,402 + 0,0_8 847.(t-0,7) + 0,0_4 38.(t-0,7)^2$  Thle. wasserfreies Salz (KEPPICH).

**Äthylester**  $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11}O_2.C_2H_5$ . Wird, neben Buttersäureester, erhalten beim Behandeln von Essigäther mit zwei Atomen Natrium und dann mit 2 Mol. Äthyljodid (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 221). — Siedep.:  $151^\circ$  bei 751,4 mm (i. D.); spec. Gew. = 0,8826 bei  $0^\circ$ ; = 0,8686 bei  $18^\circ/0^\circ$  (SAYTZEW, A. 193, 352).

5. **Methylpropyllessigsäure (Pentan-2-Carbonsäure)**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Aus Methylpropylcarbinoljodid und Cyankalium bei  $110-120^\circ$  (SAYTZEW, A. 193, 349). Bei der Oxydation von Methylpropylcarbincarbinol  $C_3H_7.CH(CH_3).CH_2.OH$  mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 37). Bei der Reduktion von Methyläthylakrylsäure  $C_5H_8.CH:C(CH_3).CO_2H$  mit HJ oder mit Zn + HBr (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 63). Beim Erhitzen des Anhydrides der  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$  mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) und rothem Phosphor auf  $200^\circ$  (LIEBERMANN, SCHEIBLER, B. 16, 1823). Ebenso aus Isosaccharin (KILIANI, B. 18, 632). Beim Behandeln von  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxyvaleriansäure  $C_5H_8.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$  mit  $P_2$  und Wasser (HANTZSCH, WOHLBRÜCK, B. 20, 1321). Bei vierstündigem Erhitzen von 10 Thln. Methylpropylacetessigester mit 20 Thln. KOH, 3 Thln.  $H_2O$  und 3 Thln. Alkohol (LIEBERMANN, KLEEMANN, B. 17, 919). Bei der trockenen Destillation von  $\alpha$ -Methylpropyl- $\beta$ -Oxybuttersäure (JONES, A. 226, 291).  $CH_3.CH(OH).C(CH_3, C_2H_5).CO_2H = CH_3.CHO + C_6H_{12}O_2$ . Bei der Destillation von Methylpropylmalonsäure (STASSNY, M. 12, 594). Bei der trockenen Destillation des Fichtenharzes, daher in der „Harzessenz“ (KELBE, WARTH, B. 15, 308).

Siedep.:  $193^\circ$  bei 748 mm (i. D.); spec. Gew. = 0,9414 bei  $0^\circ$ ; = 0,9279 bei  $18^\circ/0^\circ$ . Wasser löst 0,57% Säure bei  $17^\circ$  (K., W.). Inaktiv. —  $Ca(C_6H_{11}O_2)_2$ . Krystallisiert aus wässrigen Lösungen, beim Verdunsten an der Luft, mit  $2\frac{1}{2}H_2O$  in langen, strahlen-



förmig vereinigten, seidglänzenden Nadeln. Aus einer auf 50° gehaltenen Lösung krystallisiert das Salz mit 1 H<sub>2</sub>O in kleinen, warzenförmig angeordneten Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und daraus in wasserfreien Warzen krystallisierend (KELBE, WARTH). Die kaltgesättigte, wässrige Lösung des Salzes scheidet, beim Kochen, einen dicken Syrup ab, der beim Erkalten fest und allmählich krystallinisch wird (K., W.). Krystallisiert mit 3 H<sub>2</sub>O, 4 H<sub>2</sub>O und mit 5 H<sub>2</sub>O; aus Alkohol mit 1 H<sub>2</sub> (LIEBER, ZEISEL). Verdunstet man die Lösung, bis feste Ausscheidungen erfolgen, und löst diese dann durch Zutropfen von Wasser, so scheidet sich rasch das Salz mit 8 H<sub>2</sub>O (KILIANI) in langen, seidglänzenden Nadeln ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 11,81 Thle., bei 50° — 7,5 Thle. und bei 100° — 7,56 Thle. Salz (K., W.). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 18,5° 23,89 Thle. wasserfreies Salz (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 23, 293). 100 Thle. Wasser lösen bei t° 16,4994—0,083 75.(t—1) + 0,0,642 4.(t—1)<sup>2</sup> Thle. wasserfreies Salz (St.). — Ba.Ä<sub>2</sub>. Syrup, trocknet im Exsiccator gummiartig ein. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Zn.Ä<sub>2</sub>. Bildet Warzen; in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem. Schmilzt bei 72° (K., W.). — Cd.Ä<sub>2</sub> (K., W.). — Pb.Ä<sub>2</sub> + 5 H<sub>2</sub>O (?). Lange Nadeln. Schmelzp.: 43° (L., Sch.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Aether. Scheidet sich aus wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung meist ölig ab (L. KL.). — Cu.Ä<sub>2</sub>. Dunkelgrüner Niederschlag. Das trockene Salz verpufft beim Erhitzen (K., W.). — Cu.Ä<sub>2</sub> + 2 CuO. Hellgrüner Niederschlag, erhalten durch Fällen des Calciumsalzes mit CuCl<sub>2</sub>, in der Hitze. — Ag.Ä. Nadeln, löslich in 215,6 Thln. Wasser von 20° und in 111,8 Thln. Wasser von 100°. 100 Thle. Wasser lösen bei t° 0,511 66 + 0,001 72.(t—1) + 0,0,15 12.(t—1)<sup>2</sup> Thle. wasserfreies Salz (Sr.). — Das Eisenoxysalz ist ein fleischrother Niederschlag, löslich in überschüssigem Eisenchlorid mit rother Farbe.

**Aethylester** C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Siedep.: 153° (i. D.) bei 751,5 mm; spec. Gew. = 0,8816 bei 0°; = 0,8670 bei 18°/0° (SAYTZEW, A. 193, 352).

**Hexylester** C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. B. Bei der Oxydation von Methylpropylcarbinol C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>.OH mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 35). — Schwach riechendes Oel. Siedep.: 223,5° (kor.) bei 744,5 mm. Wird durch Kalkmilch nur schwer verseift.

**6. 3-Methylbutan-2-Carbonsäure (Methylisopropylessigsäure, Isocaproensäure)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH(CH<sub>3</sub>).CO<sub>2</sub>H. B. Aus dem Cyanid des Methylisopropylcarbinols (MARKOWNIKOW, Z. 1866, 502). Durch Kochen von Methylisopropylacetessigsäureäthylester mit starker Kalilauge (ROMBURGH, R. 5, 231); beim Destillieren von Methylisopropylmalonsäure (ROMBURGH, R. 5, 236). — Flüssig. Siedep.: 189—191°; spec. Gew. = 0,928 bei 15° (R.). — Ca.Ä<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Feine Nadeln (aus starkem Alkohol). Scheidet sich aus wässriger Lösung amorph aus. In heißem Wasser viel weniger löslich als in kaltem (R.). — Ag.Ä. Nadeln.

**7. Aktive Capronsäure, 3-Methylpentansäure (β-Methyläthylpropionsäure)** CH<sub>3</sub>.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Bei der Oxydation von aktivem Hexylalkohol (aus Römisch-Kamillenöl) (ROMBURGH, R. 5, 221; vgl. KÖBIG, A. 195, 102). — Flüssig. Siedep.: 196 bis 198° (i. D.) bei 770 mm. Spec. Gew. = 0,930 bei 15°. Rechtsdrehend; [α]<sub>D</sub> = +8,92°. — Ca.Ä<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Nadeln. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator. — Ag.Ä. Kleine Nadeln (aus heißem Wasser).

**Hexylester** C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. B. Bei der Oxydation von aktivem Hexylalkohol durch Chromsäuregemisch (ROMBURGH). — Flüssig. Siedet fast unzersetzt bei 233—234° (i. D.) bei 768 mm; spec. Gew. = 0,867 bei 15°; [α]<sub>D</sub> = +12,86°.

**8. Inaktive β-Methyläthylpropionsäure.** B. Beim Erhitzen von sekund. Butylmalonsäure CH<sub>3</sub>.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (ROMBURGH, R. 6, 153). — Besitzt alle Eigenschaften der aktiven β-Methyläthylpropionsäure und ist nur optisch-inaktiv.

## 7. Säuren C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Siebzehn Formen möglich.

**1. Normale Heptylsäure (Oenanthsäure, Heptansäure)** CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Durch Oxydation von Ricinusöl (TILLEY, A. 39, 160; WAHLFORS, B. 21 [2] 711; vgl. ARZBÄCHER, A. 73, 199), Oenanthol (BUSSEY, A. 60, 248; TILLEY, A. 67, 107) oder Oelsäure (REDTENBACHER, A. 59, 50) mit Salpetersäure. Aus Normalhexylcyanid (FRANCHIMONT, A. 165, 237; LIEBEN, JANECEK, A. 187, 139). Durch Oxydation von normalem Heptylalkohol (SCHORLEMMER, A. 161, 279; 170, 141). Beim Kochen von Dextrosecarbonsäure C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> mit Jodwasserstoffsäure (KILIANI, B. 19, 1130). Bei der Reduktion von Isodulcitolcarbonsäure durch HJ (E. FISCHER, TAFEL, B. 21, 2175). Entsteht in kleiner Menge bei der Destillation von Colophonium (Lwow, B. 20, 1021). — D. In ein warmes Gemisch von 300 g K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 450 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 900 g H<sub>2</sub>O werden 300 g Oenanthol (Siedep.: 150—160°)



eingetragen, einige Stunden gekocht und die gebildete Oenanthsäure abgehoben. Durch Destillation der sauren Flüssigkeit wird noch etwas Oenanthsäure gewonnen. Man löst sie in Natron, zersetzt das trockene Natriumsalz durch Schwefelsäure und fraktioniert die freie Säure, nach dem Entwässern über  $P_2O_5$  (SCHORLEMMER, GRIMSHAW, A. 170, 141). — Man erwärmt 1 Thl. Oenanthol mit 2 Thln. verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,4 und 2 Vol. Wasser) und mälsigt die heftige Reaktion durch zeitweiliges Abkühlen (der Retorte), destilliert die erhaltene Säure unter vermindertem Druck und stellt aus der destillierten Säure das Baryumsalz dar (KRAFFT, B. 15, 1717).

Schwach talgartig riechende Flüssigkeit. Erstarrt und schmilzt bei  $-10,5^\circ$  (Gr., Sch.). Siedep.:  $222,4^\circ$  bei 743,4 mm; spec. Gew. = 0,9350 bei  $0^\circ$ ; = 0,9183 bei  $20^\circ$ ; = 0,9016 bei  $40^\circ$  (LIEBEN, JANECEK). Siedep.:  $223-223,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9313 bei  $0^\circ$ ; Vol. bei  $t^\circ$  (bei  $0^\circ = 1$ ) =  $1 + 0,0,82420 \cdot t + 0,0,13202 \cdot t^2 - 0,0,29665 \cdot t_3$  (ZANDER, A. 224, 69). Wird durch Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure und Propionsäure oxydiert (ERLENMEYER).

**Salze:** FRANCHIMONT; SCHORLEMMER, GRIMSHAW; MEHLIS, A. 185, 362. —  $K.C.H_{13}O_2$  (bei  $100^\circ$ ) (M.). —  $Ca.A_2 + H_2O$ . Nadeln. 100 ccm der bei  $8,5^\circ$  gesättigten Lösung halten 0,9046 g wasserfreies Salz (G., S.). —  $Ba.A$ . Blätter. Schmelzp.:  $238-239^\circ$ . Ziemlich löslich in kochendem Alkohol. 100 ccm der wässrigen Lösung halten bei  $12^\circ$  1,734 g Salz (G., S.); 1 Thl. löst sich bei  $22^\circ$  in 64 Thln. Wasser (M.). 100 Thle. Lösung halten bei  $8-10^\circ$  1,6743 Thle. Salz (L., J.). Die kalt gesättigte, wässrige Lösung scheidet, beim Erhitzen, eine zähe Masse aus (Lwow, B. 20, 1022). —  $Zn.A_2$ . In Wasser sehr schwer löslich, leicht in heißem absoluten Alkohol, daraus in Prismen krystallisierend. Schmilzt, nach dem Trocknen, bei  $131-132^\circ$ . Hält  $\frac{1}{2}H_2O$  (F.). —  $Cd.A_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Blättchen. Schmelzp.:  $95-96^\circ$  (F.). —  $Pb.A_2$ . Niederschlag; krystallisiert aus heißem Wasser in Blättchen. —  $Cu.A_2$ . Grüne Prismen (aus absolutem Alkohol). Unlöslich in Wasser. Ziemlich leicht löslich in Alkohol (Lwow). —  $Ag.A$ . Niederschlag; krystallisiert aus heißem Wasser in kleinen Nadeln.

**Methylester**  $C_8H_{16}O_2 = C_7H_{13}O_2.CH_3$  (NEUHOF, J. 1866, 323). Siedep.:  $172,5-173,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,889 bei  $18^\circ$  (CAHOUS, DEMARÇAY, Bl. 34, 481). Spec. Gew. = 0,887 bei  $0^\circ$ . Siedep.:  $172,1^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8981 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,102 \cdot t + 0,0,6927 \cdot t^2 + 0,0,57461 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 281).

**Aethylester**  $C_9H_{18}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $187-188^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8879 bei  $0^\circ$ ; = 0,8716 bei  $20^\circ$ ; = 0,8589 bei  $40^\circ$  (LIEBEN, JANECEK, A. 187, 143). Siedep.:  $187,1^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8861 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9977 \cdot t + 0,0,1143 \cdot t^2 + 0,0,31195 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 282).

**Propylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_3H_7$ . Siedep.:  $206,4^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8824 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9558 \cdot t + 0,0,11288 \cdot t^2 + 0,0,24548 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 283).

**Normalbutylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_4H_9$ . Siedep.:  $225,1^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8807 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9111 \cdot t + 0,0,12843 \cdot t^2 + 0,0,15475 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 284).

**Normalheptylester**  $C_{14}H_{28}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_7H_{15}$ . Siedep.:  $270-272^\circ$  bei 760 mm; spec. Gew. = 0,870 bei  $16^\circ$  (CROSS, B. 10, 1602). Siedep.:  $274,6^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8761 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,8548 \cdot t + 0,0,8843 \cdot t^2 + 0,0,229 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 284).

**Normaloktylester**  $C_{15}H_{30}O_2 = C_7H_{13}O_2.C_8H_{17}$ . Siedep.:  $290,4^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8757 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,8517 \cdot t + 0,0,7153 \cdot t^2 + 0,0,23464 \cdot t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 285).

**2. Methylbutylelessigsäure, Hexan-2-Carbonsäure**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Bei der Reduktion von Lävulosecarbonsäure  $(CH_2.OH)_4.C(OH.CH_2.OH).CO_2H$  mit HJ (KILLANI, B. 18, 3071). Durch Verseifen von Methylbutylacetessigsäureäthylester (KILLANI, B. 19, 225). — Flüssig. Siedep.:  $210^\circ$ .

$Ca.A_2 + 6H_2O$ . Nadeln, die an der Luft rasch verwittern. 100 Thle. Wasser von  $16,5^\circ$  lösen,  $8,5$  Thle. wasserfreies Salz. Die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen. —  $Sr.A_2 + 4H_2O$ . Lange, rasch verwitternde Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei  $17^\circ$   $11,3$  Thle. wasserfreies Salz.

**3. Isoheptylsäure (Methylbutylelessigsäure?)**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Das Nitril dieser Säure entsteht aus dem Jodid des Methylbutylcarbinols und KCN (HECHT, A. 209, 313). Man zerlegt das Nitril durch sehr langes Kochen mit alkoholischem Kali. — Erstarrt nicht bei  $-25^\circ$ . Siedep.:  $211,5^\circ$  bei  $745,8$  mm. Spec. Gew. = 0,9305 bei  $0^\circ$ ; = 0,9138 bei  $21^\circ$ ; = 0,8496 bei  $100^\circ/0^\circ$ . 1 Thl. Säure löst sich bei  $4^\circ$  in 278 Thln. Wasser. Mischbar mit Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Benzol, Terpentinöl. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch,  $CO_2$ , Essigsäure und Buttersäure.

Schwache Säure; zersetzt nur äußerst langsam Carbonate. Die Salze verlieren bei 100° etwas Säure.

**Li.Ä.** Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — **Na.Ä** (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Gleicht dem Kaliumsalz. — **K.Ä** (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Sehr zerfließliche, undeutlich krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — **Ca.Ä<sub>2</sub>** +  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Scheidet sich, beim Verdampfen in der Kälte, in kleinen, glänzenden Krystallen ab. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem; scheidet sich beim Erwärmen der Lösung auf 60–70° in wasserfreien, krystallinischen Häuten ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 1° 11,88 Thle., bei 6,7° 13,86 Thle., bei 16,8° 12,14 Thle., bei 28° 11,33 Thle., bei 40° 10,32 Thle., bei 50° 8,81 Thle., bei 63,5° 7,70 Thle., bei 84° 6,59 Thle., bei 97,5° 6,16 Thle. — **Sr.Ä<sub>2</sub>** +  $2\text{H}_2\text{O}$ . Sehr lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 2–3° 19,18 Thle. trockenes Salz. — **Ba.Ä<sub>2</sub>** +  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Krystalle. Verliert im Vakuum, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , alles Krystallwasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 1° 30,02 Thle. trockenes Salz. — **Ag.Ä**. Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 4° 0,2304 Thle. Salz.

**Methylester**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Erstarrt nicht bei –20°. Siedep.: 156–157° (i. D.) bei 752,5 mm; spec. Gew. = 0,8790 bei 15° (HECHT, A. 209, 324).

**Aethylester**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.: 172–173° (i. D.) bei 749,5 mm; spec. Gew. = 0,8685 bei 15°; = 0,8570 bei 27°/15° (HECHT, A. 209, 324).

**Propylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ . 1. **Normalpropylester**. Siedep.: 191 bis 192° (i. D.) bei 754,5 mm; spec. Gew. = 0,8635 bei 19°/15° (HECHT, A. 209, 324).

2. **Isopropylester**. Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,859 bei 19°/15° (HECHT, A. 209, 325).

4. **Isoönanthensäure**. **B.** Gechlortes Aethylisoamyl wird in den Alkohol  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$  übergeführt und dieser mit Chromsäure oxydirt (GRIMSHAW, A. 166, 168). — Die freie Säure ist ein Oel, das bei 210–213° siedet. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Nadeln. — **Ag.Ä**. Körniger oder flockiger Niederschlag.

Identisch mit Isoheptylsäure(?).

Dieselbe (?) **Isoönanthensäure** entsteht, neben anderen Produkten, bei mehrtägigem Ueberleiten von CO über ein auf 180° erhitztes, inniges Gemisch aus (42 g) Natriumacetat und trockenem Natriumisoamylat (mit 12 g Na bereitet) (POETSCH, A. 218, 66).  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2 + \text{C}_5\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{Na} + \text{CO} = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{Na} + \text{CHO}_2 \cdot \text{Na}$ . — Flüssig. Siedep.: 212–213°; 216,5 bis 218° (kor.). Spec. Gew. = 0,9260 bei 15°. — **Na.Ä** +  $\text{H}_2\text{O}$ . Feinkörnige Krystalle. — **Ca.Ä<sub>2</sub>** +  $2\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende Nadeln. Verliert das meiste Krystallwasser über Schwefelsäure, den Rest erst bei 160°.

**Methylester**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Flüssig. Siedep.: 166–167,5° (kor.). Spec. Gew. = 0,8840 bei 15° (POETSCH).

**Aethylester**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Flüssig. Siedep.: 181,5–182,5° (kor.). Spec. Gew. = 0,8720 bei 15° (POETSCH).

5. **Isoamylessigsäure (2-Methylhexansäure)**  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **B.** Der Aethylester dieser Säure entsteht, wenn man auf Essigäther nacheinander Natrium und Isoamyljodid einwirken lässt (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 338). Bei der Destillation von Isoamylmalonsäure (PAAL, HOFFMANN, B. 23, 1498). — Oel. Siedep.: 208 bis 210°; spec. Gew. = 0,912243 bei 19° (P., H.). —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2$ . Krystallkruste. Schwer löslich in heißem Wasser.

**Aethylester**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Oel. Siedep.: 177° (PAAL, HOFFMANN, B. 23, 1499).

6. **Methyldiäthylessigsäure (3-Methylbutan-3-Carbonsäure)**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **B.** Aus dem Cyanid des Methyldiäthylcarbinols mit rauchender Salzsäure (SCHDANOW, A. 185, 120). — In Wasser fast unlösliches Oel. Erstarrt nicht bei –20°. Siedep.: 207–208° bei 753 mm. —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . In Wasser leicht lösliche Nadeln.

7. **Aethylpropylessigsäure (Hexan-3-Carbonsäure)**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **B.** Durch Verseifen von Aethylpropylacetessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali (KILIANI, B. 19, 227). — Flüssig. Siedep.: 209,2° (kor.).

**Ca.Ä<sub>2</sub>** +  $2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 19,5° 11,4 Thle. wasserfreies Salz. Die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen. — **Sr.Ä<sub>2</sub>** +  $2\text{H}_2\text{O}$ . Kleine, stark glänzende Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 27,9 Thle. wasserfreies Salz. — **Pb.Ä<sub>2</sub>** +  $3\text{H}_2\text{O}$ (?). Lange Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — **Cu.Ä<sub>2</sub>**. Dunkelgrüne Warzen (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser. — **Ag.Ä**. Sehr feine, verfilzte Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,312 Thle. Salz.



8. **Methylisopropylpropionsäure**  $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$  (?). *B.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei  $160^\circ$  über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat (Loos, A. 202, 321). — Flüssig. Siedep.:  $220^\circ$ .

9. **Amethensäure**. *B.* Bei der Oxydation von Diamylen von Chromsäurelösung (SCHNEIDER, A. 157, 209). — Erstarrt nicht bei  $-20^\circ$ . Siedep.:  $185-230^\circ$ . Schwache Säure; wird aus ihren Salzen durch Kohlensäure verdrängt.

*Salze*: WYSCHNEGRADSKY, PAWLOW, *Ж.* 7, 170. —  $Sr(C_4H_9O_2)_2 + 8H_2O$ . Kleine Nadeln. —  $Zn\bar{A}_2$ . Kleine Warzen, schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung scheidet, beim Erwärmen, einen gelatinösen Niederschlag ab. —  $Ag\bar{A}$ . Pulveriger Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

## 8. Säuren $C_8H_{16}O_2$ .

1. **Normale Caprylsäure (Oktansäure)**  $CH_3(CH_2)_6.CO_2H$ . *V.* An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (LERCH, A. 49, 214) und besonders im Cocotalg (FEHLING, A. 53, 399). Im Limburger Käse (ILJENKO, LASKOWSKY, A. 55, 85). An Aethyl- und Isoamylalkohol gebunden, im schottischen Fuselöl (ROWNEY, J. 1852, 499). Im Weinfuselöl (FISCHER, A. 118, 315). Im Fuselöl aus Korn, Mais (WETHERILL, J. 1853, 441), Rübenmelasse (FEHLING, J. 1853, 441; PERROT, A. 105, 64). — *B.* Durch trockene Destillation der Oelsäure (GOTTLIEB, A. 57, 63). Durch Oxydation des normalen Oktylalkohols (ZINCKE, A. 152, 9). — *D.* Cocotalg wird durch Kochen mit Natronlauge (spec. Gew. = 1,12) verseift und die klare Seifenlösung mit Schwefelsäure destillirt. Die zuerst übergehenden flüssigen Säuren werden entwässert und fraktionirt. Den bei  $220-240^\circ$  siedenden Antheil bindet man an Baryt und reinigt das Barytsalz durch Umkrystallisiren. (Gelöst bleibt caprinsaures Baryum.)

Krystallisirt, in der Kälte, in Blättern, die bei  $+16,5^\circ$  schmelzen und bei  $236-237^\circ$  (i. D.) bei 761,7 mm sieden (RENESE, A. 171, 380). Spec. Gew. = 0,9139 bei  $20^\circ$  (ZINCKE). Siedep.:  $236-237^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9270 bei  $0^\circ$ ; Vol. bei  $1^\circ$  (bei  $0^\circ = 1$ ) =  $1 + 0,0,8934.t + 0,0,12263.t^2 + 0,0,37329.t^3$  (ZANDER, A. 224, 71). Verbrennungswärme: 1139,965 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 32, 418); 1138,694 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 11, 221). Löst sich in 400 Thln. Wasser bei  $100^\circ$  und scheidet sich, beim Erkalten, fast völlig wieder ab.

*Salze*: ZINCKE; RENESSE. —  $Na.C_8H_{15}O_2$  (SPIRIDONOW, *Ж.* 19, 652). —  $Ca(C_8H_{15}O_2)_2 + H_2O$ . Nadeln, schwerer löslich als das Baryumsalz. —  $Ba\bar{A}_2$ . Blättchen, 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  im 0,6192 Thle. Salz (R.). —  $Zn\bar{A}_2$ . Schuppen; schmilzt bei  $136^\circ$ . —  $Pb\bar{A}_2$ . Amorpher Niederschlag; krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.:  $83,5-84,5^\circ$  (Z.). —  $Cu\bar{A}_2$ . Grüne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $264-266^\circ$  (Z.). —  $Ag\bar{A}$ . Käsiges Niederschlag (Z.).

**Methylester**  $C_9H_{18}O_2 = C_8H_{15}O_2.CH_3$ . Erstarrt bei  $-40$  bis  $-41^\circ$  blättrig (CAHOUS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 481). Siedep.:  $192-194^\circ$ ; spec. Gew. = 0,887 bei  $18^\circ$ . Siedep.:  $192,9^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8942 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9301.t + 0,0,13406.t^2 + 0,0,25375.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 286).

**Aethylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_2H_5$ . Erstarrt bei  $-47$  bis  $-48^\circ$  blättrig (CAHOUS, DEMARÇAY). Siedep.:  $207-208^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8871 bei  $0^\circ$ ; = 0,8730 bei  $16^\circ$  (RENESE, A. 171, 382). Siedep.:  $205,8^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8842 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9743.t + 0,0,8908.t^2 + 0,0,32736.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 286).

**Propylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_3H_7$ . Siedep.:  $224,7^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8805 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9106.t + 0,0,9541.t^2 + 0,0,25974.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 287).

**Normalbutylester**  $C_{12}H_{24}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_4H_9$ . Siedep.:  $240,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8797 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9323.t + 0,0,6777.t^2 + 0,0,25184.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 288).

**Normalheptylester**  $C_{15}H_{30}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_7H_{15}$ . Schmelzp.:  $-6^\circ$ . Siedep.:  $289,8^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8754 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,857.t + 0,0,5453.t^2 + 0,0,29835.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 288).

**Normaloktylester**  $C_{16}H_{32}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_8H_{17}$  (ZINCKE, A. 152, 6). Schmelzp.:  $-9$  bis  $-12^\circ$ ; Siedep.:  $305,9^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8755 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,8362.t + 0,0,6485.t^2 + 0,0,24248.t^3$  (GARTENMEISTER, A. 233, 289).

2. **Aethylbutylessigsäure (Heptan-3-Carbonsäure)**  $C_7H_9.CH(C_2H_5).CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation des entsprechenden Alkohols (RAUPENSTRAUCH, M. 8, 115). — Das Baryumsalz ist amorph; in heißem Wasser weniger löslich als in kaltem. —  $Ag\bar{A}$ . Amorph. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.



3. **Dipropyllessigsäure (Heptan-4-Carbonsäure)**  $(C_3H_7)_2CH.CO_2H$ . B. Beim Kochen von 20 g Dipropylacetessigsäureäthylester mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge (von 15%) (BURTON, *Am.* 3, 389). Beim Erhitzen von Dipropylmalonsäure auf 180–200° (FÜRTH, *M.* 9, 319). — Flüssig. Siedep.: 219,5°; spec. Gew. = 0,9215 bei 0°/4°. Schwer löslich in Wasser. —  $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Glänzende Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei t° an wasserfreiem Salze: 9,53–0,12516.  $(t-0,3) + 0,0,3358.(t-0,3)^2$  (F.). —  $Ag.\bar{A}$ . Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 11,7° 0,1231 Thle. und bei 72° 0,1904 Thle. (F.).

**Aethylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 183° (BURTON).

4. **Isodibutolsäure (2, 2-Dimethylpentan-4-Carbonsäure)**  $(CH_3)_3.C.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Isodibutol  $C_8H_{18}O$  (BUTLEROW, *A.* 189, 70). — Flüssig; siedet nicht ganz unzersetzt gegen 212°.

5. **Pentamethylpropionsäure (?)**  $C(CH_3)_4.C(CH_3)_2.CO_2H$ . B. Entsteht, neben Propionsäure, beim Ueberleiten von CO bei 200° über ein Gemenge von Natriummethylat und Natriumacetat (GEUTHER, FRÖLICH, *A.* 202, 313). — Flüssig. Siedep.: 210–230°.

6. **Isooktylsäure**. B. Bei der Oxydation von primärem Diisobutylhydrat  $C_8H_{17}(OH)$  (WILLIAMS, *Soc.* 35, 128). Bleibt bei –17° flüssig. Siedep.: 218–220. Spec. Gew. = 0,926 bei 0°; = 0,911 bei 20°; = 0,903 bei 30°; = 0,846 bei 100°/4°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,15 Thle. Säure. —  $Mg(C_8H_{15}O_2)_2 + 2H_2O$ . Amorph, zerfließlich. —  $Ag.\bar{A}$ . Niederschlag, krystallisirt aus heissem Wasser.

**Aethylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_2H_5$ . Siedep.: 175° (WILLIAMS).

**Diisobutylester**  $C_{16}H_{32}O_2 = C_8H_{15}O_2.C_3H_7$ . Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von Diisobutylhydrat mit Chromsäuregemisch (WILLIAMS). — Siedep.: 278–281°.

## 9. Säuren $C_9H_{18}O_2$ .

1. **Pelargonsäure (Nonylsäure, Nonansäure)**  $CH_3(CH_2)_7.CO_2H$ . V. Im flüchtigen Oel von Pelargonium roseum (PLESS, *A.* 59, 54). Im Runkelrübenfuselöl (PERROT, *A.* 105, 64). — B. Bei der Oxydation von Oelsäure (REDTENBACHER, *A.* 59, 52), Rautenöl (GERHARDT, *A.* 67, 245) oder Stearolsäure  $C_{18}H_{36}O_2$  (LIMPACH, *A.* 190, 297) durch Salpetersäure. Aus dem Cyanid des normalen Oktylalkohols (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 333). Beim Schmelzen von Undekylensäure  $C_{11}H_{20}O_2$  mit Kali (KRAFFT, *B.* 10, 2034; 11, 1413). Beim Erhitzen von Heptylacetessigsäure mit festem Kali und wenig Wasser (JOURDAN, *A.* 200, 107). Bei 2–3-stündigem Erhitzen auf 300° von sebacinsäurem Baryum mit  $CH_3O.Na$  (MAI, *B.* 22, 2136). — D. Man schmilzt ein Gemenge von 1 Thl. Undekylensäure, 3–4 Thln. KOH und wenig Wasser, einige Stunden lang im eisernen Kessel, solange noch Wasserstoff entweicht. Dann wird mit HCl übersättigt und die freie Säure im luftverdünnten Raume destillirt (KRAFFT, *B.* 15, 1691).

Oelige Flüssigkeit; erstarrt beim Abkühlen blättrig-krystallinisch und schmilzt bei 12,5°. Siedep.: 253–254° (i. D.); spec. Gew. = 0,9065 bei 17,5 (Z., F.). Siedep.: 185° bei 100 mm; spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,9109 bei 12,5°; = 0,9068 bei 17,5°; = 0,8433 bei 99,3° (KRAFFT). Verbrennungswärme = 1287,352 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 11, 222).

$Ca(C_9H_{17}O_2)_2$ . Blättchen (aus Alkohol). —  $Ba.\bar{A}_2$ . Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem. Löslich in heissem Alkohol. —  $Zn.\bar{A}_2$ . Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit  $ZnSO_4$  und Uinkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol in kleinen Krystallen erhalten. Schmelzpt.: 131–132°. —  $Cu.\bar{A}_2$ . Blaugrüner Niederschlag. Löslich in heissem Alkohol. Schmelzpt.: 260° (F., Z.); 256° (JOURDAN). —  $Ag.\bar{A}$ . Flockiger Niederschlag, sehr schwer löslich in heissem Wasser.

**Methylester**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_9H_{17}O_2.CH_3$ . Siedep.: 213–214° (i. D.), bei 756,8 mm; spec. Gew. = 0,8765 bei 17,5° (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 338). Spec. Gew. = 0,8918 bei 0°; Ausdehnung:  $V = 1 + 0,0,9037.t + 0,0,11894.t^2 + 0,0,2303.t^3$  (GARTENMEISTER, *A.* 233, 290).

**Aethylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = C_9H_{17}O_2.C_2H_5$ . Siedep.: 227–228° (i. D.); spec. Gew. = 0,8655 bei 17,5° (ZINCKE, FRANCHIMONT, *A.* 164, 339). Siedep.: 216–219° (SCHALFEJEW, *Ж.* 6, 119).

**Stickoxydpelargonsäure**  $C_9H_{18}O_2.2NO$  (CHIOZZA, *A.* 85, 225). B. Man kocht gleiche Volume Rautenöl und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (ALEXEJEW, *Z.* 1865, 736), hebt das Oel ab und behandelt es mit concentrirter Kalilösung. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Kalisalz der Stickoxydpelargonsäure krystallinisch gefällt. — Die freie Säure ist ein schweres Oel; ihre Salze sind meist schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Na.C_9H_{17}(NO)_2O_2$ . Grün gelbe Tafeln (aus Alkohol) (LIMPACH, *A.* 190, 298). —  $K.\bar{A}$ . Krystallisirt aus Alkohol in gelben, quadratischen Tafeln.

2. **Isononylsäure (Oktan-2-Carbonsäure)**  $CH_3(CH_2)_5CH(CH_3)CO_2H$ . C. Aus dem Cyanid des Methylhexylcarbinols (aus Ricinulöl) (KULLHEM, A. 173, 319). — Bei 244 bis 246° (kor.) siedendes Oel, erstarrt nicht bei  $-11^\circ$ ; spec. Gew. = 0,90325 bei  $18^\circ$ ; in Wasser so gut wie unlöslich. —  $Na.\bar{A} + H_2O$ . Feine Nadeln. —  $K.\bar{A}$  (bei  $140^\circ$ ). Amorph. —  $Ca.\bar{A}_2 + H_2O$ . Durch Fällung erhalten; krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. —  $Cu.\bar{A}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Grüne Warzen (aus Alkohol). —  $Ag.\bar{A}$ . Käsiges Niederschlag.

**Aethylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = C_9H_{17}O_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $213-215^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,86406 bei  $17^\circ$  (KULLHEM, A. 173, 328).

3. **Heptylessigsäure (3-Methyloktansäure)**  $CH_3(CH_2)_4CH(CH_3)CH_2CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Heptylmalonsäure  $C_7H_{15}.CH(CO_2H)_2$  auf  $160^\circ$  (VENABLE, B. 13, 1652). — Flüssig. Siedep.:  $232^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. — Das Baryumsalz ist amorph. — Das Silbersalz ist krystallinisch und löst sich etwas in Wasser und Alkohol.

**10. Caprinsäure (Dekansäure)**  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3(CH_2)_8CO_2H$  (?). V. An Glycerin gebunden in der Kuhbutter (CHEVREUL, s. dessen *recherches corps gras* [1823] 143; LERCH, A. 49, 223). Im Limburger Käse (ILJENKO, LASKOWSKY, A. 55, 85). Im Cocosöl (GÖRGEY, A. 66, 295). An Isoamylalkohol gebunden im Weinfuselöl (FISCHER, A. 118, 307; GRIMM, A. 157, 264) und im schottischen Fuselöl (ROWNEY, A. 79, 236). — B. Bei der Destillation der Oelsäure (REDTENBACHER, A. 59, 54). Beim Kochen von Oxyacetessigestern mit alkoholischem Kali (GUTHZEIT, A. 204, 5). Beim Gähren (8tägigem Stehen) von Wollwaschwasser (Darstellung von Caprinsäure) (A. u. P. BUISINE, J. 1887, 1837).

Feine Nadeln. Schmelzp.:  $30^\circ$ ; Siedep.:  $268-270^\circ$  (GRIMM, A. 157, 267). Schmelzp.:  $31,3-31,4^\circ$  (KRAFFT, B. 15, 1696); Siedep.:  $199,5-200^\circ$  bei 100 mm (KRAFFT, B. 15, 1708). Spec. Gew. = 0,930 bei  $37^\circ$  (FISCHER, A. 118, 312). Verbrennungswärme für 1 Mol. = 1449,462 Cal. (St., J. pr. [2] 32, 418). In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in kochendem. Riecht in der Kälte schwach schweißähnlich, stärker beim Schmelzen. Nur die caprinsäuren Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich.

**Salze:** ROWNEY, A. 79, 240. —  $Na.C_{10}H_{19}O_2$ . —  $Mg.\bar{A}_2$ . —  $Ca.\bar{A}_2$ . Aehnelt dem Baryumsalz, ist nur etwas leichter löslich (FISCHER). —  $Ba.\bar{A}_2$ . Wird durch Fällung erhalten. In kaltem Wasser fast unlöslich, sehr schwer löslich in kochendem und daraus in Blättchen krystallisierend. Löslich in kochendem Alkohol (R., F.). —  $Cu.\bar{A}_2$ . —  $Ag.\bar{A}$ . Wenig löslich in kochendem Wasser und daraus in Nadeln krystallisierend.

**Methylester**  $C_{11}H_{22}O_2 = C_{10}H_{19}O_2.CH_3$ . Siedep.:  $223-224^\circ$  (GRIMM, A. 157, 269).

**Aethylester**  $C_{12}H_{24}O_2 = C_{10}H_{19}O_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $243-245^\circ$ ; spec. Gew. = 0,862 (FISCHER, A. 118, 314).

**Isoamylester**  $C_{15}H_{30}O_2 = C_{10}H_{19}O_2.C_5H_{11}$ . Ist der Hauptbestandtheil des Weinfuselöles. Siedet nicht unzersetzt bei  $275-290^\circ$  (GRIMM).

## II. Säuren $C_{11}H_{22}O_2$ .

1. **Undekylsäure, Undekansäure.** B. Durch Erhitzen von Undekylensäure  $C_{11}H_{20}O_2$  mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.:  $127^\circ$ ) und rothem Phosphor auf  $200-220^\circ$  (KRAFFT, B. 11, 2219). Bei der Oxydation von Methylundekylketon  $C_{11}H_{23}.CO.CH_3$  mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, B. 12, 1667). — Schuppige Krystallmasse. Riecht schwach nach Capronsäure. Schmelzp.:  $28,5^\circ$ . Siedep.:  $228^\circ$  bei 160 mm;  $212,5^\circ$  bei 100 mm. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. —  $Ba.\bar{A}_2$ . Sehr schwer löslich. —  $Ag.\bar{A}$ . Unlöslich.

2. **Methylbutyllessigsäure (2, 2, 3, 4, 4-Pentamethylpentan-3-Carbonsäure)**  $CH_3.C[CH(CH_3)_3]_2CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Isotributylen mit Chromsäuregemisch (BUTLEROW, Z. 11, 203). — D. Ein Gemisch von 1 Thl.  $C_{17}H_{34}$ , 5 Thln.  $K_2Cr_2O_7$ , 10 Thln.  $H_2O$  und 15 Thln.  $H_2SO_4$  bleibt einige Tage lang in der Kälte stehen. Dann verdünnt man mit Wasser, destillirt, solange noch ölige Tropfen übergehen, und zieht den Rückstand mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand in Soda gelöst und die filtrirte Lösung, nach dem Ansäuern, abermals mit Aether ausgezogen. — Krystallinische Masse. Die frisch erstarrte Säure schmilzt bei  $66-70^\circ$ . Siedet unzersetzt bei  $260^\circ$  (kor.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Schwache Säure.

$Na.C_{11}H_{21}O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystallinisch. Das trockene Salz absorbirt an der Luft  $CO_2$  und scheidet freie Säure ab. — Das Magnesiumsalz fällt aus konz. Lösung in öligen Tropfen aus, die nach einigen Stunden erstarren. Aus verdünnter Lösung fällt es sofort

fest aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser (Unterschied und Trennung von Trimethyllessigsäure  $C_3H_7O_2$ ).

**Methylester**  $C_{12}H_{24}O_2 = C_{11}H_{21}O_2 \cdot CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 217–220° (BUTLEROW, *Ж.* 11, 210).

**Aethylester**  $C_{13}H_{26}O_2 = C_{11}H_{21}O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 227–230° (BUTLEROW, *Ж.* 11, 214).

3. **Umbellulsäure**. V. Die Glycerinverbindung dieser Säure bildet den Hauptbestandtheil des Fettes in den Fruchtkernen des kalifornischen Lorbeerbaums (*Umbellularia californica*) (STILLMANN, O'NEILL, *Am.* 4, 206). — Krystallinisch. Schmelzp.: 21–23°. Siedet unzersetzt bei 275–280° (kor.). — Ag.Ä.

**Methylester**  $C_{12}H_{24}O_2 = C_{11}H_{21}O_2 \cdot CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 244–246° (STILLMANN, O'NEILL, *Am.* 4, 206).

**Aethylester**  $C_{13}H_{26}O_2 = C_{11}H_{21}O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 253–255° (ST., O'N.).

**Isoamylester**  $C_{16}H_{32}O_2 = C_{11}H_{21}O_2 \cdot C_5H_{11}$ . Flüssig. Siedep.: 295° (ST., O'N.).

## 12. Säuren $C_{12}H_{24}O_2$ .

1. **Laurinsäure**  $C_{12}H_{24}O_2$ . V. An Glycerin gebunden im Lorbeerfett (aus den Früchten von *Laurus nobilis* (MARSSON, *A.* 41, 330), im Cocostalg (GÖRGEY, *A.* 66, 295), in den Pichurimbohnen (STAHER, *A.* 53, 393), im Wallrath (HEINTZ, *A.* 92, 394). Fangkallak-Fett, aus den Früchten von *Cylicodaphne sebifera* (auf Java zur Kerzenfabrikation benutzt), hält bis zu 85% Laurin und 15% Elaïn (OUDEMANS, *Z.* 1867, 256). — D. Man verseift Lorbeeröl mit starker Kalilauge und destillirt die freien Fettsäuren so lange, unter vermindertem Druck, als das Destillat noch rasch erstarrt. Die übergegangene Säure wird durch Rektificiren im Vakuum gereinigt (KRAFFT, *B.* 12, 1665). — Man verseift Cocostalg (oder andere Fette), entfernt die flüchtigen Säuren durch Destillation und bindet die nicht flüchtigen Säuren an Bleioxyd. Dem trocknen Bleisalz wird durch Aether das Oleat entzogen und der Rückstand durch conc. Salzsäure zerlegt. Die freien Säuren werden in Alkohol gelöst und durch Barymacetat fraktionnirt gefällt. Die ersten Niederschläge enthalten alle fremden Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte.

Die Laurinsäure ist die erste nicht unzersetzt an der Luft destillirende Fettsäure der Reihe  $C_nH_{2n}O_2$ . Sie krystallisirt aus Weingeist in Nadeln, schmilzt bei 43,6° (HEINTZ). Siedep.: 225° bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 13, 1415). Spec. Gew. = 0,883 bei 20°. Spec. Gew. beim Schmelzpunkt = 0,8750 (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). Spec. Wärme: STOHMANN, WILSING, *J. pr.* [2] 31, 89. Verbrennungswärme für 1 Mol. = 1768,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 374); 1759,720 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 11, 222).

Salze: OUDEMANS, *J.* 1863, 331. —  $NH_4 \cdot C_{12}H_{23}O_2 + C_{12}H_{24}O_2$ . 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 6 Thle. — Na.Ä. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 2,5 Thle. und bei Siedehitze 14,5 Thle. — Na.Ä.  $C_{12}H_{23}O_2 + C_{12}H_{24}O_2$ . 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 2 Thle. — K.Ä. Amorph. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 4,5 Thle. und bei Siedehitze 38 Thle. — K.Ä. +  $C_{12}H_{23}O_2$ . Krystallinisch. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 15° 1,5 Thl., bei Siedehitze 400 Thle. — Ba.Ä. Perlmutterglänzende mikroskopische Blättchen (HEINTZ). — Pb.Ä. Unkrystallinisch. Schmelzp.: 110–120° (H.). — Ag.Ä. Pulver, aus mikroskopischen Krystallen bestehend.

### Löslichkeit der laurinsäuren Salze (OUDEMANS).

Es lösen 1000 Thle.	Wasser		Absol. Alkohol	
	beim Siedep.	bei 15°	beim Siedep.	bei 15°
Mg.Ä. + 3H <sub>2</sub> O . . . . .	0,411	0,230	126	15,25
Ca.Ä. + H <sub>2</sub> O . . . . .	0,547	0,039	22,02	0,719
Sr.Ä. + H <sub>2</sub> O . . . . .	0,360	0,272	3,59	9,598
Ba.Ä. . . . .	0,698	0,054	1,009	0,187
Zn.Ä. + H <sub>2</sub> O (?) . . . . .	0,189	0,103	8,78	0,134
Pb.Ä. . . . .	0,011	—	2,35	0,047
Mn.Ä. + xH <sub>2</sub> O . . . . .	0,401	0,011	3,82	0,481
Co.Ä. + H <sub>2</sub> O . . . . .	0,376	0,072	18,01	0,174
Ni.Ä. + H <sub>2</sub> O (oder 3H <sub>2</sub> O) . . . . .	0,390	0,197	6,68	0,640
Cu.Ä. . . . .	0,029	0,023	6,53	0,775
Ag.Ä. . . . .	0,405	0,001	0,824	0,323



**Aethylester**  $C_{14}H_{28}O_2 = C_{12}H_{24}O_2 \cdot C_2H_5$ . Oel, erstarrt bei  $-10^\circ$  (GÖRGEY). Siedep.:  $269^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8671 bei  $19^\circ$  (DELFFS, A. 92, 278).

**Trilaurin (Laurostearin)**  $C_{39}H_{74}O_6 = C_3H_5(C_{12}H_{23}O_2)_3$ . V. In den Lorbeeren (MARSSON, A. 41, 330); in den Pichurimbohnen (STAHER, A. 53, 390); im Cocosnussöl (GÖRGEY, A. 66, 290). — D. Man kocht Lorbeeren oder Pichurimbohnen mit Alkohol aus. — Nadeln. Schmelzp.:  $45^\circ$ . Schwer löslich in kaltem, absol. Alkohol, leicht in Aether. Verbrennungswärme = 5707,420 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 11, 226); = 5697,4 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 42, 375).

Das Nitril derselben (?) Laurinsäure entsteht beim Behandeln von Duodekylamin  $C_{12}H_{25}NH_2$  mit Brom und Natronlauge (LUTZ, B. 19, 1441). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $35^\circ$ . Leicht löslich in Aether.

2. **Hordeinsäure**. B. Bei der Destillation von 4 Thln. Gerste mit 6 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser (BECKMANN, J. 1855, 513). — Krystallinische Blättchen. Schmelzpunkt:  $60^\circ$ . Unlöslich in Wasser. — Ag.Ä.

3. **Säure aus Cacaobutter**. Schmelzp.:  $57,5^\circ$  (KINGZETT, B. 10, 2243).

### 13. Tridekylsäure $C_{13}H_{26}O_2$ .

B. Entsteht, neben Essigsäure, bei der Oxydation von Methyltridekylketon  $C_{13}H_{27}CO \cdot CH_3$  mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, B. 12, 1669). Beim Kochen von Duodekyl-Tridekylharnstoff  $NH(C_{12}H_{25})CO \cdot NH \cdot C_{13}H_{25}O$  mit Kali (LUTZ, B. 19, 1440). — Krystalle. Schmelzp.:  $40,5^\circ$ . Siedep.:  $236^\circ$  bei 100 mm. — Ca.Ä<sub>2</sub>. (L.). — Ag.Ä (K.).

### 14. Säuren $C_{14}H_{28}O_2$ .

1. **Myristinsäure**. V. An Glycerin gebunden in der Muskatbutter (von Myristica moschata) (PLAYFAIR, A. 37, 155); im Otobafett (von Myristica Otoba) (URICOECHEA, A. 91, 369), in sehr kleiner Menge in Cocostalg (GÖRGEY, A. 66, 314); sehr viel im Dikabrot (OUDEMANS, J. 1860, 322); an Aethyl gebunden im Wallrath (HEINTZ, A. 92, 291). In sehr kleiner Menge in der Rindergalle (LASSAR-COHN, B. 25, 1829). — B. Beim Schmelzen von Stearolsäure mit Aetzkali (MARASSE, B. 2, 361). — D. Man verseift Muskatbutter und destillirt die freie Säure im luftverdünnten Raume (KRAFFT, B. 12, 1669). — Krystallblättchen. Schmelzp.:  $53,8^\circ$  (KRAFFT). Siedep.:  $196,5^\circ$  bei 15 mm;  $250,5^\circ$  (i. D.) bei 100 mm (KRAFFT, B. 16, 1719). Spec. Gew. = 0,8622 bei  $53,8^\circ$  (flüssig) (KRAFFT, B. 15, 1724). Verbrennungswärme für 1 g = 9,004 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 31, 298; 32, 94); für 1 Mol. = 2064,598 Cal. (St., J. pr. [2] 32, 418); = 2061,713 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 11, 222). Spec. Wärme: STOHMANN, WILSING, J. pr. 32, 85. Bei längerem Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) entstehen aus Myristinsäure wesentlich Bernsteinsäure und Adipinsäure, weniger Glutarsäure und wenig Oxalsäure, Korksäure und Pimelinsäure (NÜRDLINGER, B. 19, 1899).

Salze: PLAYFAIR; HEINTZ. —  $K_2C_{14}H_{27}O_2$ . Krystallinische Seife (P.). —  $Mg_2A_2 + 3H_2O$ . Mikroskopische Nadeln (H.). —  $Ba_2A_2$ . Krystallpulver, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. —  $Pb_2A_2$ . Amorphes Pulver (H.). —  $Cu_2A_2$  (H.). —  $Ag_2A_2$ . Amorphes Pulver.

**Aethylester**  $C_{16}H_{32}O_2 = C_{14}H_{27}O_2 \cdot C_2H_5$ . Schmelzp.:  $10,5-11,5^\circ$  (NÜRDLINGER, B. 18, 2623). Siedep.:  $295^\circ$  (REIMER, WILL). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Ligroin (LUTZ, B. 19, 1434).

**Trimyristin**  $C_{45}H_{86}O_6 = C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$ . V. In der Muskatbutter (PLAYFAIR, A. 37, 153). — D. Gepulverte Muskatnüsse werden mit Benzol (oder besser mit Aether) ausgezogen. Die bei freiwilligem Verdunsten des Auszuges gewonnenen Krystalle presst man ab, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus einem Gemenge von 1 Thl. Alkohol (von 90%) und 3 Thln. Benzol, unter Zusatz von Thierkohle, um (COMAR, J. 1859, 366). — Blätter (aus Aether). Schmelzp.:  $55^\circ$  (MASINO, A. 202, 173). Erhitzt man geschmolzenes Trimyristin auf  $57-58^\circ$ , so erstarrt es porzellanartig und schmilzt dann wieder bei  $49^\circ$ . Erhitzt man es jetzt  $\frac{1}{2}$  Min. lang auf  $50^\circ$ , so wird es wieder fest und zeigt den ursprünglichen Schmelzpunkt  $55^\circ$  (REIMER, WILL, B. 18, 2013). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und  $CHCl_3$  (LUTZ, B. 19, 1433). Verbrennungswärme für 1 g = 9,085 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 31, 306); = 9,1439 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 11, 227).

2. **Tridekan-6-Carbonsäure, Diönanthsäure (Amylheptylessigsäure)**  $(C_6H_{11})CH(C_6H_{13})CO_2H$ . B. Entsteht, neben Capron- und Oenanthsäure, beim Behandeln von Diönanthaldehyd  $C_{14}H_{28}O$  mit Wasser und Silberoxyd (W. PERKIN, Soc. 43, 74). Wird von den mit entstandenen Säuren durch Fraktionniren getrennt. — Wird bei  $-10^\circ$  nicht fest. Siedep.:  $300-310^\circ$ .

### 15. Säuren $C_{15}H_{30}O_2$ .

1. **Isocetinsäure.** V. An Glycerin gebunden im Oele der Samen von *Jatropha Curcas* (BOUIS, J. 1854, 462). — Blättchen. Schmelzp.:  $55^{\circ}$ .

Aethylester  $C_{17}H_{34}O_2 = C_{15}H_{29}O_2 \cdot C_2H_5$ . Schmelzp.:  $21^{\circ}$  (BOUIS).

2. **Pentadekansäure, Quindekylsäure (Pentadekylsäure)**  $C_{15}H_{30}O_2$ . B. Entsteht, neben Essigsäure, bei der Oxydation von Methylpentadekylketon  $C_{15}H_{31} \cdot CO \cdot CH_3$  mit Chromsäuregemisch (KRAFFT, B. 12, 1671). — Erstarrt, nach dem Schmelzen, zu perlmutterglänzenden Schuppen. Schmelzp.:  $51^{\circ}$ . Siedep.:  $257^{\circ}$  bei 100 mm. —  $Ba(C_{15}H_{29}O_2)_2$ . — Ag. A.

Identisch mit Isocetinsäure?

3. **Pentadekylsäure.** B. Bei 2—3stündigem Kochen einer Lösung von 5 g Coccerylalkohol  $C_{30}H_{62}O_2$  in 75 g Eisessig mit der Lösung von 5 g  $CrO_3$  in 10 g Eisessig (LIEBERMANN, BERGAMI, B. 20, 962). Bei der Oxydation von Coccerinsäure  $C_{30}H_{62}O_3$  mit  $CrO_3$  und Eisessig (LIEBERMANN, BERGAMI). Man fällt die Lösung mit dem 10fachen Vol. Wasser, kocht den gewaschenen Niederschlag mit Kalilauge und fällt die erhaltene, filtrirte Lösung durch KCl. Der Niederschlag wird in verd.  $NH_3$  gelöst, mit  $CaCl_2$  gefällt, das Calciumsalz mit Ligroin gewaschen und durch HCl zerlegt. Die freie Säure krystallisirt man aus Eisessig um und entfernt die ersten Anschüsse. — Schmelzp.:  $59-60^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwerer in Ligroin. —  $Ca.A_2$  (bei  $115^{\circ}$ ). Schleimiger Niederschlag, der beim Aufkochen körnig wird. —  $Ba.A_2$  (bei  $115^{\circ}$ ). Wie das  $Ca$ -Salz.

Methylester  $C_{16}H_{32}O_2 = C_{15}H_{29}O_2 \cdot CH_3$ . Schmelzp.:  $66-68^{\circ}$  (LIEBERMANN, BERGAMI).

4. **Lactarsäure.** V. Im Schwamme *Agaricus integer*, neben viel Mannit (THÖRNER, B. 12, 1636). Im Schwamme *Lactarius piperatus* (CHUIT, Bl. [3] 2, 153). — D. Man kocht den getrockneten Schwamm wiederholt mit Alkohol aus. — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt:  $69,5-70^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in Aether, Benzol,  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ , kochendem Alkohol und Eisessig sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Salze: CHUIT, Bl. [3] 2, 155. — Die Salze bilden meist in Wasser unlösliche, flockige Niederschläge. —  $Na.C_{15}H_{29}O_2$ . Scheidet sich aus verdünnten, alkoholischen Lösungen in Blättchen aus, die sich gegen  $250^{\circ}$  zersetzen. — K.Ä. Blättchen. Zersetzt sich gegen  $245^{\circ}$ , ohne zu schmelzen. —  $KC_{15}H_{29}O_2 + C_{15}H_{30}O_2$ . Seideglänzende Blättchen. Schmilzt gegen  $110^{\circ}$ . —  $Ba.A_2$ -Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das (saure) Bleisalz krystallisirt aus Alkohol in dünnen Blättchen, die bei  $114^{\circ}$  schmelzen.

Methylester  $C_{16}H_{32}O_2 = C_{15}H_{29}O_2 \cdot CH_3$ . Grofse Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.:  $38^{\circ}$  (CHUIT, Bl. [3] 2, 157).

Aethylester  $C_{17}H_{34}O_2 = C_{15}H_{29}O_2 \cdot C_2H_5$ . Blättchen. Schmelzp.:  $35,5^{\circ}$  (CHUIT).

### 16. Säuren $C_{16}H_{32}O_2$ .

1. **Palmitinsäure.** V. In den Fetten des Pflanzen- und Thierreiches allgemein verbreitet, meist neben Stearin- und Oelsäure. An Glycerin gebunden im Palmöl (FRÉMY, A. 36, 44), im chinesischen Talg (von *Stillingia sebifera*) (BORCK, J. 1850, 404; MASKELYNE, J. 1855, 519), im japanischen Wachs (STRAMER, A. 43, 339). An Aethyl gebunden im Wallrath (HEINTZ, A. 92, 291), an Myricylalkohol gebunden im Bienenwachs (BRODIE, A. 71, 150), im Menschenfett (HEINTZ, A. 80, 299) . . . — B. Beim Erhitzen von Aethyl mit Natronkalk auf  $270^{\circ}$  (DUMAS, STAS, A. 35, 139). Beim Schmelzen von Oelsäure oder Elaidinsäure mit Aetzkali, neben Essigsäure (VARRENTAPP, A. 35, 210). — D. Man kocht eine Lösung von 10 Thln. gereinigtem Wallrath in 30 Thln. Weingeist mit einer alkoholischen Lösung von 4,5 Thln. Aetzkali längere Zeit, fällt mit  $BaCl_2$ , colirt heiß und presst den Niederschlag warm aus. Er wird mit Alkohol gewaschen und durch Kochen mit verdünnter HCl zerlegt. Aus dem Filtrat der Baryumsalze entfernt man den Alkohol durch Destillation und entzieht dem Rückstande, durch Aether, den Cetylalkohol (HEINTZ). — Ist der Palmitinsäure nur wenig Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt (Stearinsäure u. a.) beigemengt, so genügt es, dieselbe aus Alkohol umzukrystallisiren. Im anderen Falle bereitet man eine kaltgesättigte, alkoholische Lösung der Palmitinsäure und fällt 2—3 mal mit einer etwa  $\frac{1}{30}$  der Palmitinsäure betragenden Menge von in Wasser gelöstem Magnesiumacetat. Das Filtrat giebt beim Verdünnen Palmitinsäure, die noch aus Weingeist umkrystallisirt wird (HEINTZ). — Zur Darstellung von Palmitinsäure eignet sich am besten das Myrtenwachs (von *Myrica cerifera*), das, außer Palmitinsäure, nur wenig Laurinsäure enthält (CHITTENDEN, SMITH, Am. 6, 218). — Man verseift 3 Thle. japanisches Wachs durch 1 Thl. KOH und 1 Thl.  $H_2O$ , fällt mit HCl, destillirt die gefällte Säure im Vacuum und



krystallisirt das Destillat aus dem dreifachen Gewichte Weingeist (von 70—75%) um (KRAFFT, B. 21, 2265).

Krystallschuppen; Schmelzp.:  $62^\circ$ . Lässt sich zum größten Theile unzersetzt überdestilliren. Siedep.:  $339\text{--}356^\circ$  (CARNELLEY, WILLIAMS, B. 12, 1360);  $268,5^\circ$  bei 100 mm (KRAFFT, B. 12, 1670);  $215^\circ$  (i. D.) bei 15 mm;  $271,5^\circ$  (i. D.) bei 100 mm (KRAFFT, B. 16, 1721). Spec. Gew. = 0,8527 bei  $62^\circ/4^\circ$  (flüssig) (KRAFFT, B. 15, 1724). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei  $19,5^\circ$  9,32 Thle. Säure (CHITTENDEN, SMITH). Verbrennungswärme = 2361,856 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 31, 299); 2371,789 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 11, 223). Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entstehen: Essigsäure, Buttersäure, Capronsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Säuren  $C_5H_8O_2$  und  $C_{16}H_{32}O_4$ , und zwar resultiren, bei Anwendung von concentrirter Chamäleonlösung, Säuren von niedrigerem und mit verdünnter Chamäleonlösung Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte (GRÖGER, M. 8, 497).

*Quantitative Bestimmung der Palmitinsäure.* Die Säure wird aus ihren Salzen durch HCl gefällt, mit Wasser gewaschen, in wenig kochendem absol. Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet und der über  $H_2SO_4$  getrocknete Rückstand gewogen (CHITTENDEN, SMITH, Am. 6, 223).

Salze: HEINTZ, A. 88, 298. — Die palmitinsäuren Alkalien (Seifen) lösen sich in Alkohol unzersetzt. Durch viel Wasser werden sie in freies Alkali und niederfallendes saures Salz zerlegt. Die übrigen Salze sind meist unlöslich in Wasser, lösen sich aber zum Theil in Alkohol. —  $NH_4.C_{16}H_{31}O_2 + C_{16}H_{32}O_2$ . Unlöslich in kaltem Wasser (FREMY). — Na.Ä. Gallertartig; wird auf Zusatz von Alkohol blätterig (HEINTZ). — Na.Ä +  $C_{16}H_{32}O_2$ . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol (CHEVREUL). — K.Ä (DUMAS, STAS). K.Ä +  $C_{16}H_{32}O_2$  (CHEVREUL; SCHWARZ, A. 60, 72). — Mg.Ä<sub>2</sub>. Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.:  $120^\circ$  (H.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei  $20^\circ$  0,4869 Thle. Salz (CHITTENDEN, SMITH, Am. 6, 221). — Ca.Ä<sub>2</sub>. 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei  $20^\circ$  0,0103 Thle. Salz (CH., SM.). — Ba.Ä<sub>2</sub>. Glänzendes Krystallpulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen (H.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei  $20^\circ$  0,0035 Thle. Salz und bei Siedehitze 0,0128 Thle. 100 g absol. Alkohol, enthaltend 10 Tropfen Essigsäure (spec. Gew. = 1,051) lösen bei  $20^\circ$  0,0334 Thle. und bei Siedehitze 0,1486 Thle. Salz (CH., SM.). — Pb.Ä<sub>2</sub>. Pulver (H., MASKELYNE; FREMY). Schmelzp.:  $112^\circ$  (BORCK). Von dem amorphen Salz lösen 100 Thle. absol. Alkohol bei  $19^\circ$  0,0027 Thle. und vom frisch gefällten krystallinischen Salze bei  $21^\circ$  0,0157 Thle. 100 g absol. Alkohol, mit 10 Tropfen Essigsäure (spec. Gew. = 1,051) versetzt, lösen bei  $21^\circ$  0,0391 Thle. des krystallisirten Salzes (CH., SM.). — Cu.Ä<sub>2</sub>. Hellgrünlichblaue, mikroskopische Blättchen (H. MASKELYNE). — Ag.Ä. Amorpher Niederschlag. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Palmitinsäure mit  $NH_3$  und dann mit alkoholischer Silberlösung, so fällt das palmitinsäure Silber allmählich in kleinen, glänzenden Blättchen aus (KRAFFT).

Methylester  $C_{17}H_{34}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.CH_3$ . Krystalle; Schmelzp.:  $28^\circ$  (BERTHELOT, J. 1853, 502).

Aethylester  $C_{18}H_{36}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_2H_5$ . Lange, flache Nadeln. Schmelzp.:  $24,2^\circ$  (HEINTZ, J. 1853, 447).

Isoamylester  $C_{21}H_{42}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_5H_{11}$ . Wachsartig. Schmelzp.:  $9^\circ$  (BERTHELOT, J. 1853, 503).

Oktylester (aus Ricinusölalkohol)  $C_{24}H_{48}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_8H_{17}$ . Schmelzp.:  $8,5^\circ$  (HART, J. 1858, 301).

Dodekylester  $C_{28}H_{56}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{12}H_{25}$ . D. Aus Palmitylchlorid und Dodekylalkohol (bei  $160\text{--}180^\circ$ ) (KRAFFT, B. 16, 3019). — Große Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.:  $41^\circ$ . Destillirt im Vakuum unzersetzt; zerfällt bei der Destillation an der Luft (oder unter einem Druck von 600 mm) in Palmitinsäure und Dodekylen.

Tetradekylester  $C_{30}H_{60}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{14}H_{29}$ . Schmelzp.:  $48^\circ$  (KRAFFT, B. 16, 3021).

Cetylester  $C_{32}H_{64}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{33}$ . V. Hauptbestandtheil des Wallrathes (HEINTZ, A. 80, 297). Lässt sich daraus durch wiederholtes Umkrystallisiren isoliren. — B. Aus Palmitylchlorid und Cetylalkohol bei  $180^\circ$  (KRAFFT, B. 16, 3023). — Schmelzp.:  $53,5^\circ$ . Verbrennungswärme für 1 g = 10,153 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 31, 305).

Oktadekylester  $C_{34}H_{68}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{18}H_{37}$ . Krystalle. Schmelzp.:  $59^\circ$  (KRAFFT, B. 16, 3023).

Cerylester  $C_{48}H_{86}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{27}H_{55}$ . Hauptbestandtheil des Mohnwachses. Krystallpulver. Schmelzp.:  $79^\circ$  (HESSE, B. 3, 639).

Myricylester  $C_{46}H_{92}O_2 = C_{16}H_{31}O_2.C_{30}H_{61}$ . Der in Alkohol unlösliche Theil des Bienenwachses. Federförmige Krystalle. Schmelzp.:  $72^\circ$  (BRODIE, A. 71, 159).



**Monopalmitin**  $C_{19}H_{38}O_4 = (OH)_2C_8H_5 \cdot C_{16}H_{31}O_2$ . *B.* Aus Glycerin und Palmitinsäure bei 200° (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 75). — *D.* Man erhitzt Palmitinsäure mit entwässertem Glycerin 18 Stunden lang auf 180–200° in einer Retorte, wäscht das Produkt mit Wasser und behandelt es dann mit Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand fraktioniert aus Alkohol krystallisiert. Hierbei krystallisiert zuerst Tripalmitin und zuletzt Monopalmitin (CHITTENDEN, H. SMITH, *Am.* 6, 225). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 63° (CH., SM.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 22,5° 5,306 Thle. (CH., SM.).

**Dipalmitin**  $C_{35}H_{68}O_5 = OH \cdot C_8H_5 \cdot (C_{16}H_{31}O_2)_2$ . *B.* Palmitinsäure und Glycerin werden 114 Stunden lang auf 100° erhitzt (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 76). — *D.* Siehe Monopalmitin (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 226). — Lange Nadeln (aus Alkohol), Schmelzp.: 61° (CH., SM.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 20° 0,2097 Thle. und bei 27° 0,5040 Thle. (CH., SM.).

**Dipalmitochlorhydrin**  $C_{35}H_{67}ClO_4 = C_8H_5 \cdot (C_{16}H_{31}O_2)_2 \cdot Cl$ . *B.* Aus Glycerin und 2 Mol. Palmitylechlorid  $C_{16}H_{31}OCl$  (VILLIER, *B.* 9, 1933). — Schmelzp.: 44°.

**Tripalmitin**  $C_{51}H_{98}O_6 = C_8H_5 \cdot (C_{16}H_{31}O_2)_3$ . *V.* In allen Fetten, die beim Verseifen Palmitinsäure liefern. — *B.* Dipalmitin wird acht Stunden lang mit 8–10 Thln. Palmitinsäure auf 250° erhitzt (BERTHELOT, siehe dessen *chim. org. synth.* 2, 76). — *D.* Palmöl wird durch Pressen vom Flüssigen befreit und der Rückstand 6–7mal mit Alkohol ausgekocht, wodurch freie Palmitinsäure und Oelsäure in Lösung gehen. Das Ungelöste krystallisiert man wiederholt aus Aether um (STENHOUSE, *A.* 36, 54). — Je höher man das Gemisch von Palmitinsäure und Glycerin erhitzt, um so mehr bildet sich Tripalmitin; doch entsteht dieses sogar bei 100° (CHITTENDEN, SMITH, *Am.* 6, 230). — Undeutliche Krystalle. Schmelzp.: 62° (CH., SM.). 100 Thle. absol. Alkohol lösen bei 21° 0,0043 Thle. (CH., SM.). Sehr leicht löslich in Aether. Tripalmitin, aus dem Talg der Früchte von *Stillingia sebifera* dargestellt, schmolz bei 66,5° (MASELYNE, *J.* 1855, 519).

**Mannitandipalmitat**  $C_{38}H_{72}O_7 = C_6H_{10} \cdot (C_{16}H_{31}O_2)_2 \cdot O_5$ . *B.* Aus Mannit und Palmitinsäure bei 120° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 323). — Fest, löslich in Aether.

2. **Di(normal)heptylessigsäure (Pentadekan-8-Carbonsäure)**  $CH(C_7H_{15}) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Diheptylacetessigester mit dem 3–4fachen Volumen Kalilauge (von 80–83%) (JOURDAN, *A.* 200, 116). — Krystallinisch. Schmelzp.: 26–27°; Siedep.: 240–250° bei 80–90 mm. Fast unlöslich in Wasser. Aeulserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol; scheidet sich aus den Lösungsmitteln stets ölig aus. Röthet deutlich Lackmus.

Die Salze der Alkalien verhalten sich wie Seifen; sie lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Die Salze der Erden haben grobe Neigung, in basische Salze überzugehen. —  $Ba.A_2$ . Haarfeine Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. —  $Cu.A_2$ . Blaugrüner, amorpher Niederschlag, der aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, sich körnig-krystallinisch ausscheidet. Schmelzp.: 227°.

**Aethylester**  $C_{18}H_{36}O_2 = C_6H_{13}O_2 \cdot C_7H_5$ . Entsteht direkt beim Kochen von Natriumalkoholat mit Heptylacetessigester und Heptyljodid (JOURDAN, *A.* 200, 114). — Flüssig. Siedep.: 308,5–311°.

## 17. Säuren $C_{17}H_{34}O_2$ .

1. **Margarinsäure**. *V.* Im Leichenwachs (EBERT, *B.* 8, 775). — *B.* Durch Kochen von Cetylcyamid mit alkoholischem Kali (BECKER, *A.* 102, 209; HEINTZ, *J.* 1857, 355). — Krystalle; bei 59,9° schmelzend (H.). —  $Ba.A_2$  (B.).

Wahrscheinlich ist mit dieser Säure die Margarinsäure identisch, welche, neben Essigsäure, bei der Oxydation des Ketons  $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot CH_3$  mit Chromsäuregemisch entsteht (KRAFFT, *B.* 12, 1672). — Diese Säure schmilzt bei 59,8° und siedet bei 227° bei 100 mm. —  $Ba.A_2$ . —  $Ag.A$ .

**Daturinsäure**. *V.* An Glycerin gebunden im Oele aus den Samen von *Datura Stramonium* (GÉRARD, *Bl.* [3] 5, 96). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 55°. Ziemlich löslich in Alkohol. —  $Ba.A_2$ . Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser.

**Aethylester**  $C_{19}H_{38}O_2 = C_{17}H_{38}O_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln. Schmelzp.: 27° (GÉRARD).

## 18. Säuren $C_{18}H_{38}O_2$ .

1. **Stearinsäure**. *V.* An Glycerin gebunden in den meisten, besonders festen Fetten (Talg). Je höher der Schmelzpunkt eines Fettes liegt, um so reicher ist es gewöhnlich an Stearinsäure. — *B.* Beim Erhitzen von Cetylacetessigsäurester mit sehr konzentriertem alkoholischen Kali (GUTHZEIT, *A.* 206, 354). Cetylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen glatt

in  $CO_2$  und Cetylessigsäure (GUTHZEIT; KRAFFT, *B.* 17, 1630). — *D.* Man verseift Hammeltalg mit  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  Thl. Aetzkali, zerlegt die Seife mit HCl und krystallisiert die freien Säuren wiederholt aus Alkohol um (vgl. PEBAL, *A.* 91, 138). — Noch geeigneter ist die Sheabutter zur Gewinnung von Stearinsäure, da dieselbe, neben Tristearin, nur Triolein enthält. — Das Stearin der Stearinkerzen besteht wesentlich aus Stearinsäure, gemengt mit Palmitinsäure (und zugesetztem Paraffin).

Blättchen. Schmilzt bei  $69,2^\circ$  (HEINTZ, *A.* 92, 295) und erstarrt beim Erkalten großblättrig-krystallinisch. Schmelzp.:  $71$ — $71,5^\circ$  (SAYTZEW, *Ж.* 17, 425). Siedep.:  $359$ — $383^\circ$  (CARNELLY, WILLIAMS, *B.* 12, 1360). Siedep.:  $232^\circ$  bei 15 mm;  $291^\circ$  (i. D.) bei 100 mm (KRAFFT, *B.* 16, 1722; vgl. *B.* 13, 1417). Spec. Gew. =  $0,8454$  bei  $69,2^\circ$  (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724); bei  $t^\circ$  (flüssig) =  $0,8521 - 0,0082 \cdot (t - 69,5) + 0,0159 \cdot (t - 69,5)^2$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 264). Verbrennungswärme für 1 g =  $9,429$  Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 299). Löst sich in 40 Thln. kaltem und bei  $50^\circ$  in 1 Thl. Weingeist (spec. Gew. =  $0,794$ ) (CHEVREUL). Bei  $23^\circ$  löst 1 Thl. Benzol 0,22 Thl. und 1 Thl.  $CS_2$  0,3 Thl. Stearinsäure (VOGEL, *J.* 1866, 892). — Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom geht die Stearinsäure größtentheils unzersetzt über; daneben entstehen Stearon  $C_{25}H_{50}O$ , Kohlenwasserstoffe  $C_{18}H_{38}$ , Essigsäure,  $CO_2$  etc. (HEINTZ, *J.* 1855, 514). Liefert, beim Behandeln mit Salpetersäure, Glutarsäure  $C_5H_8O_4$ . Die stearinsäuren Salze gleichen denen der Palmitinsäure.

Salze: CHEVREUL (siehe dessen *recherches des corps gras*, 32); HEINTZ, *A.* 84, 299; REDTENBACHER, *A.* 35, 49. — Die Salze der Alkalien sind harte Seifen, welche durch viel Wasser in saures Salz und freies Alkali zerlegt werden. Sie lösen sich unzersetzt in heißem Weingeist (CHEVREUL). —  $Na.C_{18}H_{35}O_2$ . —  $Na.A + C_{18}H_{36}O_2$ . Unlöslich in Wasser (CH.). —  $K.A$ . Nadeln. —  $K.A + C_{18}H_{36}O_2$ . Blättchen (CH.). —  $Mg.A_2$ . Mikroskopische Blättchen (aus Alkohol) (H.). —  $Ca.A_2$ . Pulver (CH.). —  $Sr.A_2$  (CH.). —  $Ba.A_2$ . Krystallinischer, in kochendem Alkohol unlöslicher Niederschlag (H.). —  $Pb.A_2$ . Amorpher Niederschlag. Schmelzp.:  $125^\circ$  (H.). —  $Cu.A_2$ . Hellblaues, amorphes Pulver (H.). —  $Ag.A$ . Voluminöser, amorpher Niederschlag.

Methylester  $C_{19}H_{38}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.CH_3$ . Schmelzp.:  $38^\circ$  (HANHART, *J.* 1858, 301).

Aethylester  $C_{20}H_{40}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_2H_5$ . Krystallinisch, Schmelzp.:  $33,7^\circ$  (HEINTZ),  $32,9^\circ$  (PEBAL); siedet nicht unzersetzt bei  $224^\circ$  (DUFFY, *A.* 88, 292).

Isoamylester  $C_{23}H_{46}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_5H_{11}$ . Klebrige Masse; Schmelzp.:  $25,5^\circ$  (DUFFY),  $2,5^\circ$  (HANHART).

Oktylester (aus Ricinusöl-Oktylalkohol)  $C_{26}H_{52}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_8H_{17}$ . Schmelzp.:  $-4,5^\circ$  (HANHART).

Cetylester  $C_{34}H_{68}O_2 = C_{18}H_{35}O_2.C_{16}H_{33}$ . Grofse, wallrathähnliche Blätter. Schmelzp.:  $55$ — $60^\circ$  (BERTHELOT, *A.* 112, 360).

Aethylenglykoldistearat  $C_{38}H_{74}O_4 = C_2H_4(C_{18}H_{35}O_2)_2$ . Blättchen. Schmelzp.:  $76^\circ$  (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 55, 436).

Glycerinmonostearin  $C_{21}H_{42}O_4 = (OH)_2.C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)$ . *B.* Aus Glycerin und Stearinsäure bei  $200^\circ$  (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 65). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Stearinsäure mit 2— $2\frac{1}{2}$  Thln. wasserfreiem Glycerin 40—50 Stunden lang auf  $200$ — $220^\circ$ , wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisiert es wiederholt aus Alkohol und Aether um (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 225). — Sehr kleine Nadeln. Schmelzp.:  $61^\circ$ . Siedet unzersetzt im Vakuum. Sehr wenig löslich in kaltem Aether (B.), sehr leicht in heißem Alkohol und Aether (H.).

Stearochlorhydrin  $C_{21}H_{41}ClO_4 = OH.C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)Cl$ . *B.* Ein Gemenge von Stearinsäure und Glycerin wird bei  $100^\circ$  mit Salzsäuregas gesättigt (BERTHELOT). — Krystalle. Schmelzp.:  $28^\circ$ .

Distearin  $C_{39}H_{76}O_5 = OH.C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_2$ . *B.* Aus Stearinsäure und Monostearin u. s. w. (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 67). — *D.* Man erhitzt äquivalente Mengen (rohen) Monostearins und Stearinsäure so lange, in einer Retorte, auf  $150$ — $180^\circ$  und zuletzt auf  $180$ — $200^\circ$ , bis 1 Mol.  $H_2O$  übergegangen ist. Dann wird das Produkt mit der 50—60fachen Menge absol. Alkohols erhitzt und die Lösung erkalten gelassen. Man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol, presst ihn ab, löst ihn in warmem Ligroin und entfernt, durch Schütteln der Lösung mit Kali, freie Stearinsäure. Das Ausgeschiedene wird wiederholt aus Ligroin umkrystallisiert (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 227). — Nadelbüschel (aus Alkohol). Schmelzp.:  $76,5^\circ$ . Löslich in 150 Thln. heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem; leicht löslich in warmem Aether, Ligroin,  $CHCl_3$  und Benzol.

$NH_4.C_{39}H_{75}O_5$ . Fällt, bei sehr anhaltendem Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine nicht zu concentrirte Lösung des Distearins in Aether, als ein aus feinen prismatischen Kryställchen bestehender Niederschlag aus.



**Distearylglycerinphosphorsäure**  $C_{39}H_{77}PO_3 = (C_{18}H_{35}O_2)_2 \cdot C_3H_5O \cdot PO(OH)_2$ . *D.* Man erhitzt gleiche Theile Distearin und  $P_2O_5$  einige Stunden lang auf  $100-110^\circ$ , zerreibt das Produkt mit Alkohol von  $80-85\%$  und wäscht es mit Alkohol aus. Dann zieht man dasselbe wiederholt mit heissem Alkohol aus, sättigt die Auszüge mit trockner Soda und filtrirt heiss. Die ausgeschiedenen Salze kocht man mit Benzol oder Ligroin aus und krystallisirt das in Lösung gegangene Salz wiederholt aus Benzol oder Ligroin um. Zur Darstellung der Säure löst man das Natriumsalz in wenig warmem Eisessig, lässt erkalten, giebt verd.  $H_2SO_4$  hinzu und schüttelt um. Der erhaltene Niederschlag wird durch Dekantation mit Wasser gewaschen und aus Aether umkrystallisirt. Oder man erhitzt das Ammoniaksalz auf  $130-140^\circ$  (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 233). — Sehr feine Nadeln (aus warmem Alkohol). Wird bei  $55-56^\circ$  butterartig weich und schmilzt bei  $62,5^\circ$ . Etwas löslich in warmem Wasser und verd. Essigsäure, sehr leicht in warmem Eisessig, Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren, ätzenden oder kohlensauen Alkalien, leicht in Stearinsäure und Glycerinphosphorsäure.

$(NH_4)_2C_{39}H_{77}PO_8$ . *D.* Man leitet in eine erwärmte Lösung der (rohen) Distearyl-glycerinphosphorsäure in Benzol oder Ligroin Ammoniakgas, wäscht das ausgeschiedene Salz mit heissem Alkohol und krystallisirt es aus Benzol oder Aether um. — Nadeln oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Aether, schwerer in Alkohol. Schmilzt bei  $130-150^\circ$  und verliert dann allmählich alles  $NH_3$ . —  $Na_2C_{39}H_{77}PO_8$ . Flocken aus mikroskopischen Prismen bestehend. Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser, Aether, Ligroin oder Benzol; sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei  $180-200^\circ$ . — Die Salze der Erden und schweren Metalle sind in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliche Niederschläge. — Das saure Neurinsalz (isomer mit Lecithin) ist amorph, leicht löslich in warmem Alkohol. Mit  $PtCl_4$  liefert es einen Niederschlag von salzsaurem Neurin-Platinchlorid.

**Chlorid**  $C_{39}H_{77}PO_2Cl_2 = (C_{18}H_{35}O_2)_2 \cdot C_3H_5O \cdot POCl_2$ . *D.* Man erhitzt 4 Thle. Distearin  $C_{39}H_{76}O_6$  einige Stunden lang mit 1 Thl.  $POCl_3$ , entfernt dann durch Einleiten von Luft bei  $24-30^\circ$  die gelöste Salzsäure, löst den Rückstand in wenig warmem Aether und fällt die Lösung durch das doppelte Volumen absol. Alkohols. Die alkoholisch-ätherische Lösung wird im Vakuum über  $H_2SO_4$  und KOH verdunstet und der Rückstand aus wenig Aether umkrystallisirt (HUNDESHAGEN). — Keilförmige, dreieckige Blättchen (aus Aether). Schmelztp.:  $24^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Aeusserst leicht zersetzbar; mit Wasser und Alkohol erfolgt Spaltung in HCl, Glycerinphosphorsäure und Stearinsäure.

Andere Stearyl-glycerinphosphorsäuren: HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 248.

**Acetodistearin**  $C_{41}H_{78}O_6 = C_3H_5(C_2H_3O_2)(C_{18}H_{35}O_2)_2$ . *D.* Aus Distearin und Essigsäureanhydrid bei  $120^\circ$  (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 230). — Undeutliche Nadeln. Schmelztp.:  $28-30^\circ$ . Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Aether.

**Tristearin**  $C_{67}H_{110}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$ . *V.* In vielen Fetten, namentlich den festen Fetten des Thierreichs. — *B.* Monostearin wird 3 Stunden lang mit  $15-20$  Thln. Stearinsäure auf  $275^\circ$  erhitzt (BERTHELOT). — *D.* Es gelingt nicht, durch (selbst 32maliges) Umkrystallisiren von Hammelfett aus Aether (DUFFY, *J.* 1852, 507) völlig reines Tristearin darzustellen (HEINTZ, *J.* 1854, 447). Doch erhielten BOUIS und PIMENTEL aus dem Fett der Samen von *Brindonia indica* reines Tristearin. — Krystallisirt. Schmilzt vorübergehend bei  $55^\circ$  und dauernd bei  $71,5^\circ$  (HEINTZ). Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) =  $0,9245$  bei  $65,5^\circ$  (DUFFY). Destillirt unzersetzt im Vakuum. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem.

**Diglycerinstearat**  $C_{42}H_{80}O_6 = (OH)_2C_3H_5O \cdot C_3H_5(OH) \cdot C_{18}H_{35}O_2$ . *B.* Aus Stearinsäure und stark erhitztem Glycerin bei  $230-250^\circ$  (HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 252). — Mikroskopische Blättchen. Schmelztp.:  $30^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Erythritmonostearat**  $C_{22}H_{44}O_6 = C_4H_8O_3(C_{18}H_{35}O_2)$ . Wachsartig. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether (BERTHELOT, siehe dessen *Chim. org. synth.* 2, 224).

**Quercitdistearat**  $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O_2)_2O_5$ . *B.* Aus Quercit und Stearinsäure bei  $200^\circ$  (BERTHELOT, *Chim. organ. synth.* 2, 219). — Wachsartig, unlöslich in Wasser, löslich in Aether.

**Pinitdistearat**  $C_{49}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O_2)_2O_5$ . *B.* Aus Pinit und Stearinsäure bei  $220-250^\circ$  (BERTHELOT, *Chim. organ. synth.* 2, 216). — Fest.

**Pinittetraestearat**  $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O_2)_4O_5$  (?). *B.* Aus dem Distearat und Stearinsäure bei  $220^\circ$  (BERTHELOT). — Fest, wachsartig.

**Mannitantetrestearat**  $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O_2)_4O_5$  (BERTHELOT giebt die Formel  $C_{78}H_{152}O_{11}$ ). *D.* Aus Mannit oder Mannitan und Stearinsäure bei  $200-250^\circ$  (BERTHELOT, siehe dessen *Chim. organ. synth.* 2, 191). — Wachsartige Masse, aus mikroskopischen



Krystallen bestehend. Wenig löslich in Aether, löslich in  $CS_2$ . Zerfällt, beim Verseifen mit Baryt oder Bleioxyd, in Mannit und Stearinsäure.

**Mannitanhexastearat** (?)  $C_{111}H_{216}O_{11}$ . B. Aus Mannit und viel überschüssiger Stearinsäure bei 220–250° (BERTHELOT). — Fest.

**Dulcitantdistearat**  $C_{42}H_{80}O_7 = C_6H_{10}(C_{18}H_{35}O)_2O_5$ . B. Aus Dulcit und Stearinsäure bei 200° (BERTHELOT, siehe dessen *Chim. organ. synth.* 2, 210). — Krystallinisch.

**Dulcitanttetrastearat**  $C_{78}H_{148}O_9 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O)_4O_5$ . B. Aus Dulcit und stark überschüssiger Stearinsäure bei 220° (BERTHELOT).

2. **Neurostearinsäure**. B. Beim Erhitzen von Phrenosin (s. Glykoside) mit dreiprocentiger Schwefelsäure auf 130° (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 25). — Krystalle. Schmelzp.: 84°.

**Aethylester**  $C_{20}H_{40}O_2 = C_{18}H_{35}O_2 \cdot C_2H_5$ . Krystallisirt. Lässt sich im Vakuum destilliren.

3. **Dioktylessigsäure (Heptadekan-9-Carbonsäure)**  $CH(C_8H_{17})_2 \cdot CO_2H$ . B. Dioktylmalonsäure  $C(C_8H_{17})_2(CO_2H)_2$  zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und Dioktylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 165). Beim Kochen von Dioktylacetessigester mit 3 Thln. Kali und  $\frac{3}{4}$  Thln. Wasser (GUTHZEIT, A. 204, 11). — Warzen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 38,5°; Siedep.: 270–275° bei 100 mm (G.); siedet unzersetzt oberhalb 300 (B., C.). Ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol. —  $Ba(C_{18}H_{35}O_2)_2$ . Nadeln (aus absolutem Alkohol). Wird aus wässrigen Lösungen als flockiger Niederschlag erhalten, der bei längerem Stehen etwas krystallinisch wird (G.). — Ag.Ä. Dicker Niederschlag; etwas löslich in Alkohol und noch mehr in Aether (G.).

**Aethylester**  $C_{20}H_{40}O_2 = C_{18}H_{35}O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 275–280° bei 100 mm (GUTHZEIT, A. 204, 13).

19. **Nondekylsäure**  $C_{19}H_{39}O_2$ . B. Durch Kochen von Oktodekylecyanid  $C_{18}H_{37} \cdot CN$  mit alkoholischem Kali (SCHWEIZER, J. 1884, 1193). — Kleine, silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 66,5°; Siedep.: 297–299° bei 100 mm. —  $Ca \cdot \bar{A}_2$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $Ba \cdot \bar{A}_2$ . —  $Cu \cdot \bar{A}_2$ . Blaugrüner, amorpher Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. — Ag.Ä. Amorpher Niederschlag, der aus Alkohol in kleinen, glänzenden Krystallen anschießt.

## 20. Arachinsäure $C_{20}H_{40}O_2$ .

V. In der Butter (HEINTZ, P. 90, 146). Im Erdnussöl (aus den Früchten von *Arachis hypogaea*; GÜSSMANN, A. 89, 1). Das Fett aus den Fruchtkernen von *Nephelium lappaceum* (Ostindien) besteht aus Arachinsäureglycerid, gemengt mit sehr wenig Oelsäureglycerid (OUDEMANS, Z. 1867, 256). — B. Beim Schmelzen von Brassidinsäure  $C_{22}H_{42}O_2$  mit Aetzkali (GOLDSCHMIDT, J. 1877, 728). Beim Kochen von Oktodekylacetessigester mit alkoholischem Kali (SCHWEIZER, J. 1884, 1193). — D. Wie bei Stearin- oder Palmitinsäure. — Kleine glänzende Blätter. Schmelzp.: 75°. Die Salze gleichen denen der Stearinsäure.

**Salze**: SCHEVEN, GÜSSMANN, A. 97, 257. —  $K \cdot C_{20}H_{39}O_2$ . Scheidet sich aus der heißen alkoholischen Lösung als Gallerte ab, die durch viel Alkohol krystallinisch wird. —  $Mg \cdot \bar{A}_2$ . Krystallpulver (aus Alkohol). —  $Sr \cdot \bar{A}_2$ . —  $Ba \cdot \bar{A}_2$ . Krystallpulver, schwer löslich in kochendem Alkohol. —  $Cu \cdot \bar{A}_2$ . Blaugrüner Niederschlag. Scheidet sich aus alkoholischer Lösung nadelförmig ab. — Ag.Ä. Amorpher Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in Prismen.

**Ester**: CALDWELL, A. 101, 97. — **Methylester**  $C_{21}H_{42}O_2 = C_{20}H_{39}O_2 \cdot CH_3$ . Schuppen. Schmelzp.: 54–54,5°.

**Aethylester**  $C_{22}H_{44}O_2 = C_{20}H_{39}O_2 \cdot C_2H_5$ . Zähle Krystallmasse. Schmelzp.: 50° (C.). Siedep.: 284–286° bei 100 mm (SCHWEIZER, J. 1884, 1193).

**Isoamylester**  $C_{25}H_{50}O_2 = C_{20}H_{39}O_2 \cdot C_5H_{11}$ . Schuppen. Schmelzp.: 44,8–45° (C.). Siedep.: 295–298° bei 100 mm (SCHWEIZER).

**Monoarachin**  $C_{23}H_{46}O_4 = (OH)_2C_2H_5(C_{20}H_{39}O_2)_2$ . Körner. Fast unlöslich in kaltem Aether (BERTHELOT, A. ch. [3] 47, 355).

**Diarachin**  $C_{43}H_{84}O_5 = (OH)(C_3H_5)(C_{20}H_{39}O_2)_2$ . Feine Körner. Schmelzp.: 75°. Fast unlöslich in kaltem Aether, löslich in  $CS_2$  (BERTHELOT).

**Triarachin**  $C_{63}H_{122}O_6 = C_3H_5(C_{20}H_{39}O_2)_3$ . Sehr wenig löslich in Aether (BERTHELOT).

## 21. Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ .

V. Im Behenöl (aus dem Samen von *Moringa oleifera*) (VÖLCKFR, A. 64, 342). — Nadeln. Schmelzp.: 73° (V.); 77–78°; molekulare Verbrennungswärme = 3332,5 Cal. (STOH-

MANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 379). —  $\text{Na.C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$ . Gallerte; wird durch viel Alkohol krystallinisch. —  $\text{Ba.}\bar{\text{A}}_2$ . —  $\text{Pb.}\bar{\text{A}}_2$ .

**Aethylester**  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2 = \text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Krystallinisch. Schmelzp.:  $48-49^\circ$  (VÖLCKER, A. 64, 344).

## 22. Säuren $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ .

1. **Gingkosäure**. V. Im Fruchtfleisch von *Salisburia adiantifolia* (Gingko biloba). — Schmelzp.:  $35^\circ$  (SCHWARZENBACH, J. 1857, 529).

2. **Paraffinsäure**. B. Beim Behandeln von Paraffin mit rauchender Salpetersäure (POUCHET, Bl. 23, 111). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.:  $45-47^\circ$ . — Die Alkalisalze sind amorph und zerfließlich.

3. **Lignocerin säure**. V. Im Buchenholztheerparaffin (HELL, HERMANN, B. 13, 1713). Im Erdnussöl (KREILING, B. 21, 880). — D. Man kocht Rohparaffin einige Stunden lang mit Alkohol (von  $90\%$ ). Beim Erkalten scheidet sich aus dem Alkohol Lignocerin säure ab. Der Alkohol wird vom erstarrten Paraffinkuchen abgegossen und dieser noch einige Male mit Alkohol ausgekocht. Die ausgeschiedene Säure krystallisirt man erst aus Alkohol und dann aus Lignoïn um (behufs Entfernung eines beigemengten höheren Alkohols) und führt sie hierauf — durch Behandeln mit Holzgeist und  $\text{HCl}$  — in den Methyl ester um und reinigt diesen durch Destillation. — Oder: Man löst die Säure in Soda, verdunstet die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Lignoïn und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $80,5^\circ$ . Erstarrt nach dem Schmelzen blättrig-krystallinisch.

**Salze**: HELL, HERMANN. —  $\text{Na.C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Pulver. —  $\text{K.}\bar{\text{A}}$  (bei  $100^\circ$ ). Pulver, löst sich in Wasser zur Seifengallerte. —  $\text{Pb.}\bar{\text{A}}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Wird (aus alkoholischen Lösungen) als voluminöser Niederschlag erhalten. Pulver. Schmelzp.:  $117^\circ$ . Wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, leicht löslich in siedendem Benzol. —  $\text{Cu.}\bar{\text{A}}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Blaugrüner Niederschlag. Kaum löslich in absolutem Alkohol oder Aether; löslich in heissem Benzol. —  $\text{Ag.}\bar{\text{A}}$ . Niederschlag.

**Methylester**  $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_2 = \text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Fettglänzende, spießige Blättchen. Schmelzp.:  $56,5-57^\circ$  (HELL, HERMANN, B. 13, 1717). Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ , etwas weniger in Aether, Benzol, Lignoïn, ziemlich schwer in Alkohol.

**Aethylester**  $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{O}_2 = \text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Gleicht dem Methylester. Schmelzp.:  $55^\circ$ . Siedet unzersetzt bei  $305-310^\circ$  bei  $15-20$  mm (HELL, HERMANN, B. 13, 1715). Zerfällt bei der Destillation, unter gewöhnlichem Druck, größtentheils in Aethylen und Lignocerin säure und daneben in  $\text{CO}_2$ , ein Keton  $\text{C}_{47}\text{H}_{94}\text{O}$  (?) und Paraffin.

4. **Carnaubasäure**. V. An Alkohole gebunden im Carnaubawachs (STÜRCKE, A. 223, 306). — Schmelzp.:  $72,5^\circ$ . Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether, Benzol und Lignoïn. —  $\text{Pb.}\bar{\text{A}}_2$  (bei  $103^\circ$ ). Niederschlag. Schmelzp.:  $110-111^\circ$ . Unlöslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer löslich in siedendem Benzol, leicht in siedendem Eisessig.

## 23. Hyaaenasäure $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$ .

V. An Glycerin gebunden im Fett der Analdrüsentaschen von *Hyaena striata*, neben Palmitin- und Oelsäureglycerid (CARIUS, A. 129, 168). — Krystallkörner; Schmelzp.:  $77$  bis  $78^\circ$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_{25}\text{H}_{49}\text{O}_2)_{1/2}$ . Krystallpulver; Schmelzp.:  $85-90^\circ$ . —  $\text{Pb.}\bar{\text{A}}_2$ . Niederschlag. Sehr wenig löslich in kochendem absoluten Alkohol und daraus in mikroskopischen Nadeln sich abscheidend.

**Säure**  $\text{C}_{25}\text{H}_{50}\text{O}_2$  oder  $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ , gebildet durch Erhitzen des Alkohols  $\text{C}_{25}\text{H}_{52}\text{O}$  (aus Bienenwachs) mit Natronkalk auf  $250^\circ$  (SCHWALB, A. 235, 145). — Feine Nadelchen (aus Lignoïn). Schmelzp.:  $75,5-75,7^\circ$ . —  $\text{Pb.}\bar{\text{A}}_2$ .

## 24. Cerotinsäure $\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$ (oder $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ ?).

V. Frei im Bienenwachs (BRODIE, A. 67, 180) und im Carnaubawachs (BÉRARD, Z. 1868, 415). Als Cerotinsäurecerylester im chinesischen Wachs (BRODIE). An Alkohole gebunden im Wollschweise der Schafe (BUISINE, Bl. 42, 201). — B. Bei der Oxydation von Paraffin mit Chromsäure oder verdünnter Salpetersäure (GILL, MEUSEL, Z. 1869, 65). Mit rauchender Salpetersäure entsteht keine Cerotinsäure (POUCHET, B. 7, 1453). — D. Bienenwachs wird 4–5 mal mit Alkohol ausgekocht und die beim Erkalten entstehenden Niederschläge so lange aus Alkohol krystallisirt, bis sie bei  $70^\circ$  schmelzen. Dann löst man sie in kochendem Alkohol, fällt mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung und kocht das gefällte Bleisalz wiederholt mit Alkohol und dann mit Aether aus. Man



zerlegt das Bleisalz durch Essigsäure und krystallisirt die Säure aus absolutem Alkohol um. Sie kann dann noch in kochender Kalilauge gelöst und durch  $BaCl_2$  gefällt werden. Der Niederschlag wird mit Aether gewaschen und durch eine Säure zerlegt (BRODIE). — Körnige Krystalle; Schmelzp.: 78°.

**Salze.** NAFZGER, A. 224, 237. —  $Na.\bar{A}$  (bei 110°). Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als Gallerte ab, die aus mikroskopischen Krystallen besteht. Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Ligroin und Benzol. —  $K.\bar{A}$ . Scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als Gallerte ab, die aus mikroskopischen Blättchen besteht. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200°. Löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol. —  $Mg.\bar{A}_2$ . Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 140—145°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; wenig löslich in Benzol. —  $Pb.\bar{A}_2$ . Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 112,5—113,5°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in heissem Benzol und krystallisirt daraus in Nadeln. —  $Cu.\bar{A}_2$ . Ist, nach dem Trocknen, ein feines, grünblaues Pulver. Unlöslich in Alkohol, Aether und Ligroin, löslich in kochendem Benzol. —  $Ag.\bar{A}$ . Niederschlag. Zersetzt sich beim Schmelzen.

**Methylester**  $C_{28}H_{56}O_2 = C_{27}H_{55}O_2.CH_3$ . Perlmutterglänzende Blättchen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 60°. Destillirt im Vakuum unzersetzt (NAFZGER, A. 224, 233).

**Aethylester**  $C_{29}H_{58}O_2 = C_{27}H_{55}O_2.C_2H_5$ . Feine, fettglänzende Blättchen (aus Alkohol) (NAFZGER, A. 224, 234). Schmelzp.: 59—60° (BRODIE, A. 67, 189). Destillirt im Vakuum unzersetzt; zerfällt bei der Destillation an der Luft in Cerotinsäure, Aethylen,  $CO_2$ , den Kohlenwasserstoff  $C_{26}H_{54}$  und das Keton  $C_{58}H_{106}O$ .

**Cerylester**  $C_{54}H_{108}O_2 = C_{27}H_{55}O_2.C_{27}H_{55}$ . Bildet fast den einzigen Bestandtheil des chinesischen Waxes und kann daraus durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol rein erhalten werden. Im Opiumwachs (HESSE, B. 3, 638). — Schmelzp.: 82° (BRODIE, A. 67, 213).

**Säure**  $C_{27}H_{54}O_2$  oder  $C_{26}H_{52}O_2$ , gebildet durch Erhitzen des Alkohols  $C_{27}H_{56}O$  (aus Bienenwachs) mit Natronkalk auf 250° (SCHWALB, A. 235, 143). — Schmelzp.: 78,5°. Feine krystallinische Nadeln (aus Ligroin). —  $Pb.\bar{A}_2$ . Amorphes Pulver. Schmelzp.: 115°.

## 25. Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ .

**B.** Beim Erhitzen von Myricylalkohol mit der dreifachen Menge Kalikalk auf 220° (BRODIE, A. 71, 149; PIEVERLING, A. 183, 353; STÜRCKE, A. 223, 295). Zu den Versuchen von PIEVERLING und STÜRCKE diente der Myricylalkohol aus Carnaubawachs. — Seideglänzende Schuppen. Schmelzp.: 90° (STÜRCKE). Leicht löslich, in der Wärme, in Alkohol,  $CS_2$ ,  $CHCl_3$  und Ligroin, schwer in Aether.

Lässt sich durch wiederholtes Krystallisiren aus Aether in eine bei 91° schmelzende und eine andere unter 88° schmelzende Säure trennen (?) (SCHALFEJEW, *Ж.* 11, 113).

$Pb(C_{30}H_{59}O_2)_2$ . Amorpher Niederschlag; unlöslich in Alkohol und Aether. Löslich in kochendem Chloroform. Krystallisirt aus Toluol, bei gewöhnlicher Temperatur, in Nadeln (P.). Schmilzt bei 118—119° (STÜRCKE). —  $Ag.\bar{A}$ . Amorpher Niederschlag; schmilzt unter Zersetzung bei 94—95°. Löslich in  $CHCl_3$  und Toluol (P.).

**Aethylester**  $C_{32}H_{64}O_2 = C_{30}H_{59}O_2.C_2H_5$ . Schüppchen; Schmelzp.: 73° (PIEVERLING, A. 183, 355).

**Isoamylester**  $C_{35}H_{70}O_2 = C_{30}H_{59}O_2.C_5H_{11}$ . Nadeln; Schmelzp.: 69° (PIEVERLING, A. 183, 356).

SCHWALB (A. 235, 135) ertheilt der Melissinsäure (aus dem Myricylalkohol des Bienenwachses) die Formel  $C_{31}H_{62}O_2$ . Sie krystallisirt aus Ligroin in kleinen, feinen Nadeln. Schmelzp.: 88,5—89°. Schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

$Mg.\bar{A}_2$ . Unlöslich in Alkohol und Ligroin. Löst sich ziemlich leicht in heissem Benzol und scheidet sich daraus gelatinös aus. —  $Pb.\bar{A}_2$ . Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.: 115—116°. Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in  $CHCl_3$ , leicht in siedendem Toluol. —  $Cu.\bar{A}_2$  (bei 100°). Dunkelgrünes Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in siedendem Toluol. —  $Ag.\bar{A}$ .

**Methylester**  $C_{32}H_{64}O_2 = C_{31}H_{61}O_2.CH_3$ . Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 71—71,5° (SCHWALB, A. 235, 138). Destillirt größtentheils unzersetzt. Etwas löslich in kaltem Alkohol, Aether oder Ligroin.

**Aethylester**  $C_{33}H_{66}O_2 = C_{31}H_{61}O_2.C_2H_5$ . Verfilzte, glänzende Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 69,5—70° (SCHWALB). Zerfällt, bei der Destillation, in  $C_2H_4$  und Melissinsäure.

Eine bei 89—90° schmelzende Säure  $C_{30}H_{60}O_2$  (?) ist, in kleiner Menge, im Bienenwachs enthalten (NAFZGER, A. 224, 249; vgl. SCHALFEJEW, B. 9, 278; *Ж.* 9, 96 u. 325; ZATZEK, M. 3, 678).



**26. Dicetylessigsäure**  $C_{34}H_{68}O_2 = CH(C_{16}H_{33})_2.CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Dicetylmalonsäure (GUTHZEIT, A. 206, 365). — Krystallinisch. Schmelzp.: 69—70°. Sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. —  $Ag.C_{34}H_{67}O_2$ . Amorpher Niederschlag.

### Fruchtäther.

Die Ester der höheren Fettsäuren besitzen einen Geruch, der auffallend an den vieler Früchte erinnert. Sie dienen daher zur Fabrikation künstlicher Fruchtessenzen. Ob das Aroma der Früchte mit diesen Estern übereinstimmt, konnte, wegen der ausnehmend geringen Menge von Riechstoffen in den Früchten, bisher nicht festgestellt werden.

**Apfeläther:** 1 Thl. Isovaleriansäureisoamylester und 6—8 Thle. Weingeist.

**Ananasäther:** Buttersäureäthylester in 8—10 Thln. Weingeist gelöst.

**Aprikosenäther:** Buttersäureamylester und Isoamylalkohol.

**Birnenäther:** 15 Thle. Essigsäureisoamylester, 1,5 Thl. Essigäther und 100—120 Thle. Weingeist.

**Erdbeeräther:** Essig- und Buttersäureäthylester, Essigsäureisoamylester.

**Kirschenäther:** Essig- und Benzoësäureäthylester.

**Quittenäther:** Pelargonsäureäthylester (KLETZINSKY, *Jahresber. d. chem. Technol.* 1866, 305).

**Cognacessenz:** Essigäther und Salpetrigäther, meist gemischt mit Weinfuselöl.

**Rumessenz:** Ameisensäureäthylester gemengt mit anderen Estern und gefärbt mit gebranntem Zucker.

### Fette und fette Oele.

Die in Pflanzen und Thieren vorkommenden Fette bestehen fast ganz aus Glycerinestern der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  und  $C_nH_{2n-2}O_2$ . Die Fette des Pflanzen- und Thierreiches sind Neutralfette und enthalten nur wenig freier, flüchtiger und nicht flüchtiger Fettsäuren, welche die Uebergangs-, resp. Zersetzungsstufen der Neutralfette repräsentiren (RECHENBERG, *J. pr.* [2] 24, 512; vgl. KÖNIG, *Fr.* 19, 291). Gehalt verschiedener Oele an freien Säuren: NÖRDLINGER, *Fr.* 28, 183; 29, 9. Speiseöle enthalten 1—2% freier Säure. Die Fette sind nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und leichter als dieses, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen (Benzol, Lignoïn). Man bezeichnet die flüssigen Fette als fette Oele, um sie von den für sich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen, ätherischen Oelen zu unterscheiden. Die Fette verursachen auf Papier einen dauernden, durchsichtigen Fleck. Bei starkem Erhitzen zersetzen sie sich, meist unter Entwicklung von Akroleïn, dem Spaltungsprodukte des Glycerins. Im reinen Zustande sind die Fette farb- und geruchlos. Beim Stehen an der Luft werden Fette leicht ranzig und dann übelriechend. Es beruht diese Erscheinung auf einer partiellen Zersetzung der Fette durch die Feuchtigkeit der Luft, wodurch Zerlegung in Glycerin und freie Fettsäuren eintritt. Durch überhitzten Wasserdampf geschieht diese Spaltung schneller. Ebenso durch Kochen mit Alkalien (Verseifung) oder mit Bleioxyd. Alkoholisches Ammoniak zerlegt die Fette, bei längerem Stehen in der Kälte, in Glycerin und Säureamide (ROWNEY, *J.* 1855, 531). — Salpetersäure wirkt heftig oxydirend auf Fette und liefert vorzugsweise Säuren der Reihe  $C_nH_{2n-2}O_4$  (Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure etc.). — Kleine Mengen salpetriger Säure bewirken das Erstarren von ölsäurehaltigen Fetten, indem das flüssige Oelsäureglycerid in das isomere, feste Elaidinsäureglycerid übergeht. — Am meisten verbreitet in den Fetten sind: Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure. Je mehr Oelsäure in einem Fette enthalten ist, um so dünnflüssiger ist es; je mehr Stearinsäure darin enthalten ist, um so höher liegt der Schmelzpunkt des Fettes.

Die trocknenden Oele absorbiren an der Luft Sauerstoff und werden fest (verharzen). Durch Kochen wird die Fähigkeit des Eintrocknens bedeutend beschleunigt (Firnisdarstellung). Die trocknenden Oele halten wasserstoffärmere Säuren (das Leinöl — die Leinölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$ ) an Glycerin gebunden.

Pflanzenfette enthalten Linolsäure, thierische Fette meistens aber nicht. Man kann daher Pflanzenfette (in thierischen Fetten) dadurch nachweisen, dass man die Fette mit  $KMnO_4$  oxydirt, wobei — in Gegenwart von Pflanzenfetten — Sativinsäure gebildet wird (BENEDIKT, HAZURA, *M.* 10, 354).

*Quantitative Bestimmung der Fette.* Die zu untersuchenden Substanzen werden mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug verdunstet. Einen hierzu geeigneten, einfachen Apparat hat TOLLENS (*Fr.* 17, 320; vgl. *Fr.* 14, 82) zusammengestellt. — Apparat von TSCHAPLOWITZ, *Fr.* 18, 441. Den Gehalt der Fette und Oele an freien Fettsäuren ermittelt man durch Titiren einer, mit Rosolsäure versetzten, alkoholischen (10 g Oel, 100 cem Alkohol von 90%) oder ätherisch-alkoholischen Lösung der Fette mit Barytwasser (7 g Barythydrat im Liter) (STOHMANN, *J. pr.* [2] 24, 510). — Bestimmung von Neutralfett in Fettsäuregemengen: HAUSMANN, *Fr.* 21, 447; GRÖGER, *Fr.* 22, 289; vgl. ZULKOWSKY, *B.* 16, 1140, 1315. Totalanalyse der Fette: YSSEL, GEITEL, *Fr.* 22, 456. Bestimmung der freien Fettsäuren: HOFMANN, *J. Th.* 1875, 36; KRECHEL, *Fr.* 23, 261. Gehalt der Fette und Oele an (in Wasser unlöslichen) Säuren: BENSEMANN, *Fr.* 24, 629. Gehalt verschiedener Samen und Früchte an Oel: CLOËZ, *J.* 1865, 630.

Eigenschaften der Fette und der aus ihnen darstellbaren Fettsäuren: DUBOIS, PADÉ, *Bl.* 43, 207. — Löslichkeit der Fette in Alkohol, Fuselöl, Aceton und Essigäther: DUBOIS, PADÉ, *Bl.* 44, 603. — Specifisches Gewicht der fetten Oele und Verhalten gegen Vitriolöl: DOBB, *J.* 1885, 1967. Specifisches Gewicht und Brechungsvermögen fetter Oele: LONG, *Am.* 10, 392.

Verhalten der Oele im polarisirten Lichte: PETER, *Bl.* 48, 483.

Verbrennungswärme der Fette: STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 362; vgl. 31, 275.

Die Fette und Oele lassen sich erkennen durch ihr Verhalten gegen Jod; Fette, welche ungesättigte Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  u. s. w. enthalten, nehmen direkt Jod auf (HÜBL, *Fr.* 25, 432; vgl. MOORE, *Am.* 6, 416). Man löst zu diesem Zweck 0,3 g des Oeles in 10 cem (oder nöthigenfalls mehr)  $CHCl_3$  und gießt 20 cem Jodlösung hinzu (25 g Jod und 30 g  $HgCl_2$  gelöst in 1 l Alkohol von 95%). Entfärbt sich die Flüssigkeit, nach dem Schütteln und einigem Stehen, so sind noch 5–10 cem Jodlösung zuzusetzen. Bleibt die Flüssigkeit nach  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden braun gefärbt, so giebt man 10–15 cem Jodkaliumlösung (1:10) hinzu, schwenkt um, verdünnt mit 150 cem Wasser und lässt Natriumhyposulfitlösung (24 g Salz in 1 l  $H_2O$ ) zutropfen, bis die Chloroformschicht nur noch schwach gefärbt ist. Dann giebt man Stärkekleister hinzu und titirt mit  $Na_2S_2O_3$ , unter Umschütteln, bis zur Farblosigkeit. Der Titer der Jodlösung und des  $Na_2S_2O_3$  wird, nach jedem Versuche, durch Titiren mit einer Lösung von sublimirtem Jod in HJ ermittelt. Bei den Bestimmungen ist stets ein Ueberschuss (etwa 30%) der Jodlösung anzuwenden (BENEDIKT, *Fr.* 27, 531). 100 Thle. Rübel nehmen 100 Thle. Jod auf; 100 Thle. Mandelöl 98,4 Thle.; Ricinusöl 84,4 Thle.; Olivenöl 82,8 Thle. Jod; 100 Thle. Schweineschmalz 59 Thle.; 100 Thle. Talg 40 Thle.; 100 Thle. Palmfett 51,5 Thle.; Cacaofett oder Butter 31 Thle.; 100 Thle. Cocosnussöl 8,9 Thle. Jod. BENEDIKT (*Fr.* 27, 531) fand für 100 Thle. Leinöl 170–181 Thle. Jod; Hanföl 157,5; Nussöl 145,7; Mohnöl 141,4 Thle.

Zur Untersuchung der Fette ist es geeigneter, die Jodzahlen nicht der Fette selbst, sondern der daraus abgeschiedenen, freien Säuren zu ermitteln (VALENTA, *Fr.* 25, 437; RÖSE, *Fr.* 27, 532). — Jodzahlen der Oele und Fette: MOORE, *J.* 1885, 1967. — Ermittlung der Bromzahl: LEVALLOIS, *Fr.* 27, 536.

Sehr charakteristisch ist ferner das Verhalten der Fette und Oele gegen eine gleiche Gewichtsmenge Eisessig: VALENTA, *Fr.* 24, 295; *D.* 253, 418. Außerdem bestimmt man, wie viel Kali zur Verseifung der Fette nöthig ist, und ermittelt den Schmelzpunkt der freien Säuren der Fette (VALENTA, *D.* 249, 270).

Nachweis von Oxyssäuren in Fetten durch Behandeln der aus den Fetten abgeschiedenen freien Säuren mit Essigsäureanhydrid und Bestimmung des Acetyls im Einwirkungsprodukt: BENEDIKT, ULZER, *M.* 8, 46; *Fr.* 27, 524. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Prüfung von Ricinusöl.

# 1. Pflanzenfette (WIESNER, Rohstoffe des Pflanzenreiches S. 191).

a. Nicht trocknende Oele. Zusammensetzung einiger ostindischer Fette: OUDEMANS, *J.* 1866, 696.

In Fette aus den Samen einer *Anacardiacee* fand REINITZER (*M.* 3, 266) 57,9% Tristearin und 42,1% Triolein.

**Bassiafett.** Wird aus den Samen mehrerer Bassiaarten in Indien und an der Westküste Afrikas gewonnen und dient als Genussfett. Wird in Europa zur Seifen- und Kerzenfabrikation benutzt. Das Fett aus *Bassia latifolia* hält Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure (HARDWICK, *J.* 1849, 342; HEINTZ, *J.* 1852, 521).

Die Fettsäuren der Sheabutter (von *Bassia Parkii*) bestehen aus 29,7% Oelsäure und 70,3% Stearinsäure (OUDEMANS, *J.* 1863, 333).

Das Illipeöl (Indien) stammt wahrscheinlich von *Bassia latifolia*. — Außerdem werden aus *B. butyacea* und *B. longifolia* Fette gewonnen.



Das Oel der **Baumwollensamen** (Cottonöl) enthält überwiegend Oelsäure und daneben Palmitinsäure (SLESSOR, *J.* 1859, 366). Spec. Gew. = 0,8672 bei 100°; Brechungsvermögen = 1,4902 bei 10°; 1,4859 bei 23°; zur Verseifung von 1 g Oel sind 0,2105 g KOH erforderlich; 95,84% der Säuren des Oeles sind fest, sie schmelzen bei 36–40° und erstarren bei 34–30° (LEONE, LONGI, *G.* 16, 395). Die flüssigen Säuren des Baumwollensamenöles bestehen bloß aus Linolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  und Oelsäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 205).

Das Oel der **Para-Nüsse** (*Bertholletia excelsior*) besteht aus den Glyceriden der Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure (CALDWELL, *A.* 98, 120).

**Borneo-Talg** (Minjak Tengkawang), aus den Samenlappen von *Shorea stenoptera* (auf Borneo gewonnen), besteht zu  $\frac{1}{3}$  aus Oelsäureglycerid und zu  $\frac{2}{3}$  aus Stearinsäureglycerid (GEITEL, *J. pr.* [2] 36, 515).

Das Oel von *Brindonia indica* hält Stearinsäure und Oelsäure (?) (BOUIS, D'OLIVEIRA, *J.* 1857, 356).

Die **Cacaobutter** besteht vorwiegend aus Stearinsäureglycerid und hält daneben Palmitin-, Oelsäureglycerid (GÖSSMANN, SPECHT, *A.* 90, 126), sowie Laurin- und Arachinsäureglycerid (TRAUB, *J.* 1883, 1422). Die Cacaobohnen (Samen von *Theobroma cacao* — Centralamerika) haben 50% Fett (HERBST, *Fr.* 22, 278), das schwer ranzig wird. Die Cacaobutter schmilzt (durchschnittlich) bei 32°; spec. Gew. = 0,980 bei 18°; sie liefert, beim Verseifen, 95,3% (im Mittel) Fettsäuren (DUBOIS, PADÉ, *Bl.* 45, 162).

Das Oel der Früchte von *Cyperus esculentus* („Erdmandeln“) hält wesentlich Oelsäureglycerid, neben wenig Myristinsäureglycerid (HELL, TWERDOMEDOW, *B.* 22, 1743).

Das **Cocosnussfett** wird durch Pressen der Fruchtkerne der Cocospalme (*Cocos nucifera* — Indien) gewonnen. Es hält an flüchtigen Säuren: Capronsäure, Caprylsäure (FELLING, *A.* 53, 390), Caprinsäure (GOERGEY, *A.* 66, 290), und zwar  $\frac{1}{5}$  von der ersten Säure,  $\frac{2}{5}$  von der zweiten und  $\frac{3}{5}$  von der letzteren (OUDEMANS, *J.* 1863, 311); — an nicht flüchtigen Säuren: wesentlich Laurinsäure (OUDEMANS, *J.* 1860, 322), neben wenig Myristin- und Palmitinsäure (GOERGEY, BIZIO, *J.* 1864, 340). — Die Cocosnüsse halten 67,9% Fett (NALLINO, *B.* 5, 731).

Das Fett der Früchte von *Cylicodaphne sebifera* (Java) hält 14% Elain und 85,2% Laurostearin.

Das **Craböl** aus den Samen von *Hylocarpus carapa* gewonnen, hält Palmitinsäureglycerid (WONFOR, *J.* 1870, 862).

Das **Crotonöl**, aus den Samen von *Croton Tiglium* gewonnen, hält die Glyceride der flüchtigen Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Tiglinsäure und einer Säure  $C_8H_{16}O_2$  (?) (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1870, 26 u. 549; SCHMIDT, BERENDES, *A.* 191, 94), — und der nicht flüchtigen Säuren: Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure und Oelsäure (SCHLIPPE, *A.* 105, 9). — Das Crotonöl, innerlich eingenommen, wirkt heftig purgirend.

Das Fett des **Dikabrotres** (Früchte von *Mangifera Gabonensis* Aubry — Gabon) besteht zur Hälfte aus Myristinglycerid und hält daneben Laurinsäure (OUDEMANS, *J.* 1860, 322). — Gewöhnlich wird als Dikafett das Fett der Samen von *Irvingia Barteri* Hook (Gabon) bezeichnet. Die Samen selbst dienen, wie Cacaobohnen, zur Darstellung einer chokoladenartigen Masse.

**Erdnussöl** aus den Samen von *Arachis Hypogaea* (in den Tropenländern). Die Samen enthalten 43–50% eines Oeles, das aus den Glycerinverbindungen der Arachinsäure (GÖSSMANN, *A.* 89, 1), Hypogäsäure (GÖSSMANN, SCHVEEN, *A.* 94, 230) und Palmitinsäure (CALDWELL, *A.* 101, 97) besteht. Der Gehalt an Hypogäsäure ist schwankend, daneben enthält das Erdnussöl Oelsäure (SCHÖN, *A.* 244, 253) und Leinölsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 10, 247).

**Kartoffelfett**. Weiße Kartoffeln haben 0,065–0,082% Fett (EICHORN, *J.* 1852, 521), Palmitinsäure und Myristinsäure enthaltend.

**Kokkelskörnerfett** (aus dem Samen von *Menispermum Cocculus*) hält Oelsäure und Stearinsäure, auch Palmitinsäure (?) (FRANCIS, *A.* 42, 254; CROWDER, *J.* 1852, 520).

**Lorbeerfett** wird durch Auspressen und Auskochen der Früchte von *Laurus nobilis* gewonnen. Hält Laurinsäure (MARSSON, *A.* 41, 329; GROSOURD, *J.* 1851, 562).

**Madiaöl**, aus den Samen von *Madia sativa* gewonnen, hält Palmitin- und Stearinsäure (LUCK, *A.* 54, 124).

**Mafurratalg**, von einer in Mozambique wachsenden Pflanze, hält Olein und Palmitin (PIMENTEL, BOUIS, *J.* 1855, 520).

Das Oel der **Maissamen** löst sich vollkommen in Alkalicarbonaten, dabei eine Seife bildend. Zusammensetzung: C = 79,72; H = 11,5% (FRESENIUS, *A.* 45, 127). Spec. Gew. des Oeles = 0,9086 bei 12°. Es enthält 76,5–79,9% Oelsäure und 12,4–13,9% Palmitinsäure und Stearinsäure (LEBEDEW, *H.* 6, 143).



**Mandelöl** wird durch Pressen von süßen oder bitteren Mandeln gewonnen. Ersterer geben eine größere Ausbeute an Oel (über 50%), welches aus Triolein und Leinölsäureglycerid (HAZURA, GRÜSSNER, M. 10, 248) besteht.

**Moringaöle.** Die Samen von *M. oleifera* Sam. sind sehr ölfreich. Das Oel — Behenöl — wird auf Martinique und Guadeloupe gewonnen. Es enthält Glyceride der Behensäure, Oelsäure und Palmitinsäure (?) (VÖLCKER, A. 64, 342). — Im Oele von *Moringa aptera* fand WALTER (A. 60, 271) Behensäure, Stearinsäure und Palmitinsäure.

**Fette von Myristica-Arten.** Muskatbutter wird durch Pressen der Muskatnüsse (Samen von *M. moschata*) gewonnen (Banda-Inseln). Sie enthält flüchtige Bestandtheile und nicht flüchtige Fette, die nur zum Theil verseifbar sind. Das verseifbare Fett besteht wesentlich aus Myristin (PLAYFAIR, A. 37, 152).

**Otobafett** von *M. Otoba* (Neu-Granada) hält Myristin, Olein und indifferentes Otobit (URICOCHEA, A. 91, 369).

**Bicuhybafett** von *M. officinalis* (= *M. bicuhyba*) (Brasilien) enthält die Glyceride der Myristinsäure und Oelsäure und daneben kleine Mengen Harz und freier Fettsäure (NÖRDLINGER, B. 18, 2617).

Das Oel der Früchte von *M. surinamensis* Rol. („Oelnüsse“) besteht wesentlich aus Trimyristin, neben etwas freier Myristinsäure und Harzen (REIMER, WILL, B. 18, 2011).

**Olivenöl** (Baumöl) wird aus den Früchten von *Olea europaea* gewonnen. Das durch kalte Pressung zuerst erhaltene, reinere Produkt heisst Provenceröl (Jungferöl); das zweite Produkt, durch heiße Pressung und durch Auskochen der Oliven bereitet, heisst Baumöl; es ist chlorophyllhaltig und daher grün gefärbt. Olivenöl besteht aus den Glyceriden der Oelsäure, Palmitinsäure und vielleicht Arachinsäure (HEINTZ, J. 1857, 353). Enthält eine kleine Menge Linölsäureglycerid (HAZURA, GRÜSSNER, M. 9, 946). Spec. Gew. = 0,8618 bei 100°; Brechungsvermögen = 1,4880 bei 10°; = 1,4827 bei 23°; zur Verseifung von 1 g Olivenöl sind 0,1938 g KOH erforderlich; 96,22% der Säuren des Olivenöles sind fest, sie schmelzen bei 24–27° und erstarren bei 17,5° (LEONE, LONGI, G. 16, 394). Spec. Gew. = 0,9167–0,9177 bei 15°; Prüfung: LEVALLOIS, Fr. 27, 236. Verhalten zu  $H_2SO_4$ : s. Oelsäureglycerid.

**Palmöl** wird aus den Früchten von *Elaeis guineensis* (Westküste von Afrika) bereitet. Es enthält Oelsäure, Palmitinsäure, theils frei, theils an Glycerin gebunden (PELOUZE, BOUDET, A. 29, 42). — Aus den Samen der Früchte von *Elaeis guineensis* wird das **Palmkernöl** bereitet. Dasselbe enthält 26,6% Triolein, — 33% Tristearin, Tripalmitin, Trimyristin, — 40,4% Trilaurin, Tricaprin, Tricaprylin, Tricaproin (OUDEMANS, J. 1870, 862).

**Pichurimalg** aus den Fäben *pichurim majores* (Samen von *Nectandra pichury major* NEES — Brasilien) hält Laurinsäureglycerid (STHAMER, A. 53, 390).

**Pineytag**, aus den Samen des ostindischen Copalbaumes (*Vateria indica*) bereitet, hält freie Fettsäuren: 75 The. Palmitinsäure auf 25 The. Oelsäure (DAL SIE, J. 1877, 954).

**Rapsöl** (Raps, Winterraps) wird aus den Samen von *Brassica Napus* bereitet; — *Br. campestris* D.C. liefert den Sommerraps und daraus das Colzaöl; — *Br. Rapa L.* liefert das Rübenöl. Das Rübel enthält die Glyceride der Erucasäure, Rapinsäure und wenig Behensäure (REIMER, WILL, B. 20, 2387). *Br. campestris* ist am ölfreichsten (die Samen liefern bis zu 40% Oel). — Die Zusammensetzung der Oele aus *Brassica*-Arten stimmt überein mit jener der fetten Oele der Senfsamen.

**Ricinusöl** (Castoröl). Die Samen von *Ricinus communis* halten 40–45% Oel, das aus den Glyceriden der Stearinsäure und Ricinolsäure  $C_{18}H_{34}O_8$  besteht (SAALMÜLLER, A. 64, 108; SVANBERG, KOLMODIN, J. 1847/48, 564). Ricinusöl enthält eine sehr kleine Menge Stearinsäure, aber keine Palmitinsäure (KRAFFT, B. 21, 2733). Bei der trockenen Destillation von Ricinusöl entweicht Akrolein, es destillirt Oenanthal über, und im Rückstande bleibt Polyundekylensäure ( $C_{11}H_{20}O_2$ ). Bei der Destillation unter schwachem Druck erhält man Oenanthal und Undekylensäure (KRAFFT, B. 10, 2035).  $C_{18}H_{34}O_8 = C_{11}H_{20}O + C_{11}H_{20}O_2$ . Verdünnte Salpetersäure oxydirt das Ricinusöl zu Oenanthsäure, Buttersäure, Normalvaleriansäure, Capronsäure (WAHLFORSS, B. 22 [2], 437); daneben entstehen die Nitrile der Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthsäure (WAHLFORSS, B. 23 [2], 404) und Caprylsäure (HELL, KITROSKY, B. 24, 979); mit concentrirter Salpetersäure entstehen Oxalsäure, Azelainsäure und Korksäure (ARPPE, A. 120, 288) und  $\beta$ -Pimelinsäure. Bei der Destillation von Ricinusöl mit Aetznatron werden Methylcapryl  $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_{13}$ , sekundärer Oktylalkohol und Sebacinsäure erhalten. Liefert mit Vitriolöl zunächst die Verbindung  $OH \cdot C_{17}H_{32} \cdot CO_2 \cdot C_3H_5 \cdot \begin{matrix} O \cdot SO_3 \\ CO_2 \end{matrix} \cdot C_{17}H_{32}$ , dann Polyricinölsäure und deren Schwefelsäurederivate (JUILLARD, Bl. [3] 6, 640). Nachweis von Ricinusöl durch Bestimmung der sog. „Acetylzahl“: BENEDIKT, ULZER, Fr. 27, 528.

Dem Ricinusöle nahe verwandt ist das Oel aus den Samen von *Curcas purgans* (Cap Verdische Inseln). Es wirkt heftig purgirend und liefert bei der Destillation mit

Aetznatron ebenfalls sekundären Oktylalkohol (SILVA, Z. 1869, 185). — Das Oel der Samen von *Jatropha Curcas* besteht aus den Glyceriden der Isocetinsäure  $C_{15}H_{30}O_2$  und einer Säure  $C_{15}H_{31}O_2$  (BOUIS, J. 1854, 462), offenbar Ricinolsäure, insofern das Oel bei der Destillation mit Kali sekundären Oktylalkohol liefert (UBALDINI, ARNAUDON, J. 1858, 536).

Fett der schwarzen Senfsamen (*Sinapis nigra* L. = *Brassica nigra* Koch). Es enthält die Glyceride von Erucasäure, Behensäure und einer flüssigen Säure, aber keine Stearinsäure (GOLDSCHMIEDT, J. 1874, 920; vgl. DARBY, J. 1849, 348). In dem fetten Oele aus weißem Senfsamen (*Sinapis alba*) fand DARBY Erucasäure und Oelsäure(?).

Bestandtheile des Fettes der *Sabadill*-Samen: OPITZ, B. 24 [2] 647.

Sesamöl wird aus den Samen von *Sesamum orientale* L. gewonnen. Es findet eine ähnliche Verwendung wie Olivenöl, zu dessen Verfälschung es benutzt wird. Reactionen des Sesamöles: POHL, J. pr. 63, 400. Spec. Gew. = 0,8672 bei 100°; Brechungsvermögen = 1,4902 bei 10°; = 1,4854 bei 23°; zur Verseifung von 1 g Oel sind 0,1946 g KOH erforderlich; 96,39% der Säuren des Oeles sind fest, schmelzen bei 36,5–40° und erstarren bei 34–30° (LEONE, LONGI, G. 16, 395). Enthält die Glyceride der Oelsäure und Leinölsäure (HAZURA, GRÜSSNER, M. 10, 247).

Oel der Samen von *Soja hispida*. Spec. Gew. = 0,890 bei 15°. Hält Tripalmitin und Tristearin (MEISEL, BÜCKER, M. 4, 365).

Das als Speiseöl vielfach benutzte Oel der *Sonnenblumensamen* (*Helianthus annuus* L.) besteht wesentlich aus dem Glycerid der Linölsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  und wenig Oelsäureglycerid (HAZURA, M. 10, 195).

Im Oele der Samen des *Spindelbaumes* (*Evonymus europaeus*) hat SCHWEIZER (J. 1851, 444) die Glyceride von Oelsäure, Palmitinsäure und daneben von Essigsäure und Benzoësäure nachgewiesen.

Der *chinesische Pflanzentalg*, aus den Früchten von *Stillingia sebifera* gewonnen, hält nur Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid (MASKELYNE, J. 1855, 519).

Das Oel aus den Samen von *Thevetia nereifolia* besteht aus 63% Triolein und 37% Tripalmitin und Tristearin (DE VRY, J. 1881, 1024).

Die *Traubenkerne* enthalten 15–18% fettes Oel, das aus den Glyceriden der Erucasäure (bildet etwa die Hälfte des Säuregemenges), Palmitinsäure, Stearinsäure (beide in sehr geringer Menge) und einer Säure besteht, deren Blei- und Baryumsalz schmierige Massen sind (FITZ, B. 4, 910).

b. *Trocknende Oele*. Die trocknenden Oele enthalten keine Oelsäure; sie erhärten daher nicht beim Behandeln mit salpetriger Säure. Beim Eintrocknen an der Luft absorbiren sie Sauerstoff und geben dabei einen Theil des Kohlenstoffes als  $CO_2$  und einen Theil des Wasserstoffes als  $H_2O$  ab. Nach 18 Monaten wogen z. B. 10 g Leinöl 10,703 g und zeigten folgende Zusammensetzung (CLOËZ, Bl. 3, 41):

	Leinöl		Mohlnöl	
	Frisch	nach 10 Monaten	Frisch	nach 10 Monaten
C	77,57	67,55	77,50	66,68
H	11,33	9,88	11,40	9,94

Oxydation der trocknenden Oele an der Luft: BAUER, HAZURA, M. 9, 459. — Untersuchung von Fetten und Oelen, die ungesättigte Säuren enthalten: HAZURA, Fr. 31, 103.

Leinöl wird durch Pressen der Leinsamen (von *Linum usitatissimum*) bereitet. Die Leinsaat hält etwa 33% Oel, von welchem durch kaltes Pressen 21–22%, durch heißes Pressen bis zu 28% gewonnen werden. Der Rückstand bildet die als Viehfutter geschätzten Oelkuchen. Das durch kaltes Pressen erhaltene Oel ist gelb, das durch heißes Pressen erhaltene dunkelgelb. Spec. Gew. = 0,93515 bei 15° (CLOËZ). Besteht aus den Glyceriden der Leinölsäure (SCHÜLER, A. 101, 252), Palmitinsäure und Myristinsäure (MULDER, J. 1865, 323). Die flüssigen Säuren des Leinöls bestehen aus Linölsäure  $C_{18}H_{30}O_2$ , Isolinölsäure, Linölsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  und wenig Oelsäure (HAZURA, M. 9, 194). Bei der trockenen Destillation des Leinöls bilden sich Akrolein, Palmitin-, Myristin-, Sebacinsäure und ein kautschukartiger Rückstand  $C_{32}H_{54}O_8$  (?) (MULDER). — Die ausgedehnteste Verwendung findet das Leinöl in der Malerei und zur Darstellung von Firnissen. Durch Erhitzen mit Bleiglätte, Braunstein oder borsäurem Manganoxydul gewinnt das Leinöl die Eigenschaft, viel rascher an der Luft einzutrocknen, als im ungekochten Zustande. Das gekochte Leinöl führt den Namen Leinölfirnis. Er wird für sich angewendet und bildet den Hauptbestandtheil der fetten Firnisse, welche durch Auflösen von Copal, Bernstein u. s. w. in Leinölfirnis dargestellt werden.

Der mit Kienrufs und etwas Seife versetzte Leinölfirnis bildet die Drucker-schwärze. — Der Glaserkitt besteht aus gekochtem Leinöl und Kreide.



Das Oel des **chinesischen Oelbaumes** (aus den Samen von *Elaeococcus vernicia*) ist das am schnellsten trocknende Oel. Die Samen halten 41% Oel vom spec. Gew. = 0,9362 (CLOËZ, *Bl.* 26, 286). 72% des Oeles bestehen aus dem Glycerid der Elaeomargarinsäure  $C_{17}H_{30}O_2$ ; der Rest besteht aus dem Glycerid der Oelsäure. Wird das Oel dem Lichte ausgesetzt, so wird es fest, weil es, ohne Gewichtsänderung, in das Glycerid der isomeren Elaeostearinsäure übergeht. Erhitzt man das Oel längere Zeit bei Luftabschluss auf 180°, so verliert es die Fähigkeit, am Lichte fest zu werden. Es ist dann in das isomere Elaeolinsäureglycerid umgewandelt (CLOËZ, *J.* 1876, 905).

**Hanföhl**, aus den Samen von *Cannabis sativa* bereitet, enthält wesentlich Linolsäure ( $C_{18}H_{32}O_2$ ) und wenig Linolensäure  $C_{18}H_{30}O_2$ , Isolinolensäure und Oelsäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 204).

Das **Mohnöl** wird aus den Mohnsamen (*Papaver somniferum*) dargestellt. Gewöhnlich verwendet man die Samen von *P. nigrum* D. C., doch giebt *P. album* D. C. ein feineres Oel. Oelgehalt etwa 50%. Spec. Gew. = 0,9270 bei 15° (CLOËZ). Hält Palmitinsäure und Stearinsäure, aber weder Myristin-, noch Laurinsäure (OUDEMANS, *J.* 1858, 304; 1863, 333; vgl. dagegen MULDER, *J.* 1865, 323). Die flüssigen Säuren des Mohnöls bestehen wesentlich aus Linolsäure, Oelsäure und sehr wenig Linolensäure und Isolinolensäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 205).

**Wallnussöl** wird durch Pressen der von ihrer äußeren Schale befreiten Nüsse (*Juglans regia*) bereitet. Es enthält Myristin- und Laurinsäure (MULDER, *J.* 1865, 323). Die flüssigen Säuren des Nussöls bestehen wesentlich aus Linolsäure und sehr wenig Linolensäure, Isolinolensäure und Oelsäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 205).

Folgende Oele trocknen ebenfalls ziemlich rasch ein: Sesamöl, Oel aus den Samen von *Hesperis matronalis*, Sonnenblumenöl, Oel aus *Pinus sylvestris*, vgl. CLOËZ, *Bl.* 3, 46.

2. **Thierische Fette.** Bestandtheile: HEINTZ, *J. pr.* 66, 17. Elementarzusammensetzung der Fette: SCHULZE, REINECKE, *A.* 142, 191.

	Hammel	Ochse	Schwein	Hund	Katze	Pferd	Mensch	Butter
C	76,6	76,5	76,5	76,6	76,6	77,1	76,6	75,6
H	12,0	11,9	11,9	12,0	11,9	11,7	11,9	11,9.

**Age, Axin** ist das Fett einer mexikanischen *Coccus*-Art (*Coccus axin*) und besteht aus den Glyceriden der Laurinsäure und Axinsäure  $C_{18}H_{38}O_2$  (HOPPE, *J.* 1860, 324).

**Butter** besteht aus den Glyceriden der nicht flüchtigen Säuren: Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und wenig Arachinsäure (HEINTZ) und der flüchtigen Säuren: Buttersäure, Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure (LERCH, *A.* 49, 212). Butter enthält etwa 88% in Wasser unlösliche Fettsäuren (HEHNER, *Fr.* 16, 145; FLEISCHMANN, VIETH, *Fr.* 17, 287) und 14% mit Wasserdämpfen flüchtige Fettsäuren (REICHERT, *Fr.* 18, 70). (Nachweis fremder Fette in der Butter). Der Gehalt an flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren ist ein wechselnder. Im Oktober, November, December und Januar hält die Butter am wenigsten flüchtige Säuren, vom Mai bis August am meisten (MUNIER, *Fr.* 21, 397; vgl. dagegen REICHARDT, *Fr.* 23, 566). Die Butter hält 2,08—2,26% Capronsäure und 3,46—3,65% Buttersäure (DUCLAUX, *J. Th.* 1886, 155). Butter enthält 5,08% Buttersäureglycerid, 1,02% Capronsäure-, 0,307% Capryl- und Caprinsäureglycerid und 93,593% Glyceride fester Säuren (SPALLANZANI, *J. Th.* 1890, 156). Spec. Gewicht des geschmolzenen und filtrirten Butterfettes = 0,9275 bei 15° (BLUTH, *Fr.* 21, 437). Analyse von Kuh-, Ziegen- und Schafbutter: SCHMIDT, *J.* 1885, 2136).

**Cantharidenfett.** D. Durch Ausziehen der Canthariden mit Aether. — Hält Stearinsäure, Palmitinsäure und Oelsäure an Glycerin gebunden (GÖSSMANN, *A.* 86, 317; 89, 123).

**Cochenillefett**, durch Ausziehen der Cochenille mit Aether bereitet, hält wesentlich myristinsäures Glycerin, daneben die Säuren  $C_{12}H_{22}O_2$  und  $C_{14}H_{26}O_2$  und die alkoholartigen Körper  $C_{36}H_{72}O$  und  $C_{15}H_{26}O$  (RAIMANN, *M.* 6, 897).

**Eieröl** hält Palmitinsäure- und Oelsäureglycerid und etwas Cholesterin (GOBLEY, *A.* 60, 277). Der Farbstoff scheint mit dem Farbstoff des Blutes verwandt zu sein.

**Elephantenfett** besteht aus 21% Palmitin und 79% Olein (FILHOL, JOLY, *J.* 1852, 519).

**Gänsefett** hält Glyceride der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und derselben flüchtigen Säuren wie in der Kuhbutter (GOTTLIEB, *A.* 57, 34).

Im Gänsefett fand LEBEDEV (*H.* 6, 143): Peritonealfett (aus Umhüllung der Leber) spec. Gew. = 0,9227, 64,3—66,2% Oelsäure, 24,6—27,3% Stearin- und Palmitinsäure (Schmelzpunkt des Gemenges 28°); Darmfett 63,7—66,4% Oelsäure, 29,9—31,3% Stearin- und Palmitinsäure (Schmelz.: 39,5°); Fett aus dem Mesenterium (Schmalz) 68,7% Oelsäure, 21,2% Stearin- und Palmitinsäure (Schmelz.: 37,5°).



**Hammelfett** besteht wesentlich aus Tristearin und, zum kleinern Theile, aus Tripalmitin und Triolein (HEINTZ).

**Leichenwachs** (Adipocire). Bildet sich beim Verwesen von Thierkörpern in feuchtem Boden. Entsteht aus Muskeln (Eiweißsubstanzen), aber weder aus fettfreien Muskeln, noch aus reinem Fibrin (KRATTER, *J. Th.* 1881, 45). Besteht aus freien Fettsäuren: Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure (GREGORY, *A.* 61, 361; WETHERILL, *J.* 1855, 517). Nach EBERT (*B.* 8, 775) besteht Leichenwachs wesentlich aus Palmitinsäure und hält daneben Margarinsäure  $C_{17}H_{34}O_2$  und Oxymargarinsäure  $C_{17}H_{34}O_3$ .

**Menschenfett** hält vorwiegend Palmitin, daneben Stearin und Olein (weniger als in Hammelfett) (HEINTZ). Das Fett von Neugeborenen hält dreimal so viel feste Fettsäuren, als das Fett von Erwachsenen (LANGER, *M.* 2, 390). An flüchtigen Fettsäuren sind in Menschenfett nur etwas Buttersäure und Capronsäure. 100 Thle. der festen Fettsäuren bestehen (nach LANGER) aus:

	Kind	Erwachsener
Oelsäure	67,75	89,80
Palmitinsäure	28,97	8,16
Stearinsäure	3,28	42,0.

Das Fett des Unterhautzellengewebes hält 79,80% Oelsäure und 15–17% Stearin- und Palmitinsäure; Darmfett hält 74,4–76,6% Oelsäure und 20,9–22,0% Stearin- und Palmitinsäure; Fett eines Lipoms: 67,0% Oleinsäure, 28–29% Stearin- und Palmitinsäure; Fett aus einer Lungenembolie: 73,2–76,1% Oelsäure, 14% Stearin- und Palmitinsäure; Fett aus einer Fettleber: 65% Oelsäure, 29% Palmitinsäure und Stearinsäure (LEBEDEW, *H.* 6, 144). — Menschenfett hält 0,02–0,2% flüchtiger, flüssiger Fettsäuren (LEBEDEW).

**Rindstalg** hält ebenso viel Olein wie Hammelfett. Der Gehalt an Palmitin und Stearin steht in der Mitte zwischen jenem im Menschen- und Hammelfett (HEINTZ). Spec. Gew. = 0,860–0,861. Schmelzp.: 46–47° (Hammeltalg), 45–46° (Rindstalg) (WOLCKENHAAR, *Fr.* 23, 258).

**Schweineschmalz** hält Palmitin, Stearin und Olein. Nachweis und Prüfung von Schweineschmalz: *Fr.* 31, 107.

Das Fett der **Seeschildkröte** hält Palmitin und Olein, aber kein Stearin (LINCK, *J.* 1850, 403).

**Thran. Leberthran.** Wird aus den Lebern von Gadusarten (Dorsch = *G. Cellarius*, Kabeljau = *G. Morrhua* u. a.) durch Ausschmelzen mit Dampf bereitet, am meisten in Bergen (Norwegen), ferner in New-Foundland (Nordamerika) und auch in New-haven (Schottland). Der aus frischen Lebern und in niedriger Hitze (bei etwa 50°) gewonnene Thran ist wenig gefärbt und am reinsten. Durch stärkeres Erwärmen und Pressen gewinnt man die zweite Sorte (braungelber) Thran und durch Auskochen der Rückstände mit Wasser die dritte Sorte, den braunen Thran.

Der Leberthran besteht zum größten Theil aus Oelsäureglycerid und daneben aus Palmitinsäureglycerid. Er enthält außerdem kleine Mengen von Essigsäure, Buttersäure, Cholesterin (SALKOWSKI, *Fr.* 26, 567) und Spuren von Jod und meist auch von Brom (JONGH, *A.* 48, 362). Das Jod kann dem Leberthran weder durch Wasser, noch durch Alkohol oder Aether entzogen werden. Erst nach dem Verseifen kann das Jod in gewöhnlicher Weise nachgewiesen werden. Der Leberthran enthält: kleine Mengen (0,3%) freier Fettsäuren (FR. HOFMANN, *J. Th.* 1875, 41) und Basen (s. Alkaloide des Leberthrans). Nachweis und Prüfung von Leberthran: E. SALKOWSKI, *Fr.* 26, 557.

**Wallfischthran**, durch Auslassen des Wallfischspecks (von *Balaena mysticetus*) bereitet, hält die Glyceride der Oelsäure und Palmitinsäure.

**Delphinthran** von *Delphinus globiceps*, hält Wallrathfett und die Glyceride der Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure (CHEVREUL). — Der Thran von *Delphinus phocaena* (Meerschwein) hält ebenfalls Oelsäure, Palmitinsäure und Valeriansäure (CHEVREUL). Der Thran aus der Leber des Haifisches (*Squalus maximus*) scheint keine Oelsäure zu enthalten, wohl aber ziemlich viel Jod (RONALDS, *J.* 1852, 520).

**Wallrathöl** findet sich, mit dem Wallrath, in einer Höhlung des Kopfes vom Potfisch (*Physeter macrocephalus*). Das direkt ausgelassene Öl scheidet an der Luft den gelösten Wallrath ab. Wallrathöl liefert, beim Verseifen, nur sehr wenig Glycerin. Es enthält wesentlich Phytetölsäure  $C_{16}H_{30}O_2$ , Valeriansäure und eine kleine Menge einer festen, fetten Säure (HOFSTÄDTER, *A.* 91, 185).

## Wachsarten.

**Bienenwachs.** Besteht wesentlich aus wechselnden Mengen (5,2%, SCHWALB, *A.* 235, 109) von Cerotinsäure (in Alkohol löslich) und Palmitinsäuremyricylester

(in Alkohol unlöslich) (BRODIE, A. 67, 180; 71, 144), neben kleinen Mengen einer bei 75 bis 76° und einer bei 89—90° (Melissinsäure) schmelzenden Säure, sowie des Esters einer flüssigen Säure  $C_nH_{2n-2}O_2$  (?), von welchem der Geruch des Waxes herrührt (NAFZGER, A. 224, 258). Außerdem enthält Bienenwachs Ester des Cerylalkohols  $C_{27}H_{56}O$  (oder  $C_{26}H_{54}O$ ) und des Alkohols  $C_{35}H_{72}O$  (oder  $C_{24}H_{50}O$ ) und die Kohlenwasserstoffe  $C_{27}H_{56}$  und  $C_{31}H_{64}$  (SCHWABE). Zum Brennen eignet sich nur ein wenig gefärbtes Wachs. Das rohe Wachs wird deshalb gebleicht. Eine Bleichung durch Chlor ist nicht ausführbar, weil Chlor auf das Wachs zersetzend (substituierend) einwirkt. Sie gelingt aber durch Thierkohle. — Spec. Gew. des Waxes = 0,965—0,969. Schmelzp.: 63—64°. Eine gewöhnliche Verfälschung des Bienenwaxes ist mit Paraffin oder Ceresin (gebleichter Ozokerit). Die Gegenwart von Paraffin kann leicht durch rauchende Schwefelsäure nachgewiesen werden, welche in der Wärme das Wachs verkohlt, auf Paraffin aber nicht einwirkt (LANDOLT, J. 1861, 876). Fälschungen werden am besten durch ihren Einfluss auf die Krystallform des Waxes unter dem Mikroskop erkannt (LONG, J. 1885, 1971). Analyse und Prüfung von Wachsorten: A. u. P. BUISINE, Bl. [3] 5, 655; ANTUSCHEWITSCH, Z. 23, 232.

**Pflanzenwachs.** Das vegetabilische Wachs findet sich meist in Form eines Ueberzuges an der Oberhaut der Stengel, Blätter oder Früchte. Das eigentliche Pflanzenwachs besteht, wie das Bienenwachs, aus zusammengesetzten Estern einwerthiger Alkohole. Da aber häufig feste Pflanzenfette ebenfalls als „Wachs“ bezeichnet werden (z. B. Myricawachs), so ist leicht zu begreifen, dass es auch Wachsorten giebt, die aus Fettsäureglyceriden bestehen.

**Carnaubawachs.** Findet sich auf der Oberfläche der Blätter der Carnaubapalme, *Copernicia cerifera* Mart. (Brasilien) und wird durch einfaches Schütteln derselben gewonnen (STORY-MASKELYNE, J. 1869, 784; PIEVERLING, A. 183, 344). Besteht wesentlich aus freiem Myricylalkohol  $C_{30}H_{62}O$  und Myricylcerylal  $C_{27}H_{53}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$  und hält daneben eine Säure  $C_{24}H_{48}O_2$ , das Anhydrid  $C_{24}H_{40}O_2$  einer Oxysäure, Cerylalkohol, einen Alkohol  $C_{25}H_{50}(OH)_2$  und kleine Mengen eines Kohlenwasserstoffes (STRÜCKE, A. 223, 283).

Das **chinesische Insektenwachs** stammt von einem anderen Insekt als die Biene. Es besteht aus fast reinem Cerotinsäurecerylester  $C_{27}H_{55} \cdot C_{27}H_{53}O_2$  (BRODIE, A. 67, 199).

Das Wachs von *Ficus gummiflua* (Java) besteht wesentlich aus einem in kaltem Aether leicht löslichen Bestandtheil  $C_{15}H_{30}O$  und (5%) des darin schwer löslichen Isocerylalkohols  $C_{27}H_{56}O$ . Beide Körper verhalten sich alkoholartig, entwickeln mit  $PCl_5$  Salzsäure und geben mit Acetylchlorid Acetate. Bei der trocknen Destillation des Waxes gehen flüssige Verbindungen und eine krystallisirte, alkoholartige Substanz  $C_6H_{12}O$  über (KESSEL, B. 11, 2112).

**Japanisches Wachs** wird durch Pressen der Samen von *Rhus succedanea* bereitet. Hält Palmitinsäure und Glycerin (STHAMER, A. 43, 343).

**Myricawachs** (Myrthenwachs) wird durch Auskochen der Beeren von *Myrica cerifera* (Nordamerika) mit Wasser bereitet. Auch andere Myricaarten (*M. caracasana* — Neugranada; *M. quercifolia* ... — am Cap) dienen zur Darstellung von Myrthenwachs. Schmelzp.: 47—49%.  $\frac{4}{5}$  des Waxes lösen sich in siedendem Alkohol und bestehen aus Palmitinsäure und wenig Laurinsäure. Das in Alkohol unlösliche Fünftel besteht aus palmitinsäurem Glycerin (MOORE, J. 1862, 506).

**Opiumwachs.** Bildet sich auf der Samenkapsel des Mohns, nachdem die Blumenblätter abgefallen sind. Die Lösung des Opiumwaxes in Chloroform scheidet bei +10° Cerotinsäurecerylester ab, und das Filtrat davon giebt, beim Abkühlen auf -10°, Krystalle von Palmitinsäurecerylester  $C_{27}H_{55} \cdot C_{16}H_{31}O_2$  (HESSE, B. 3, 637).

**Tabackswachs.** Kentucky-Taback enthält 0,14% eines durch Aether ausziehbaren Waxes, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol als atlasglänzende, bei 63° schmelzende Masse erhalten wird. Formel:  $C_{70}H_{140}O_2$ . Ganz unlöslich in kaltem Alkohol. Daneben ist eine kleine Menge eines Körpers  $C_{60}H_{120}O_2$  enthalten, welcher bei 64,5° schmilzt und in kaltem Aether schwer löslich ist (KISSLING, B. 16, 2433).

## Derivate der Fettsäuren.

### 1. Säurefluorid $C_nH_{2n-1}O.Fl.$

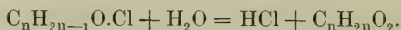
**Acetylfluorid**  $C_2H_3FIO = CH_3.CO.Fl.$  B. Aus Acetylchlorid und  $AgFl$  (oder  $AlFl_3$ ) bei 300° (MESLANS, B. 25 [2] 503). — Gas; raucht an der Luft. Wird bei +10,5° (und 750 mm Druck) flüchtig. Brennt mit blauer Flamme. Riecht wie  $COCl_2$ . Löslich in 20 Vol. Wasser. Wirkt auf Wasser, Alkohole u. s. w. wie Acetylchlorid, nur langsamer.



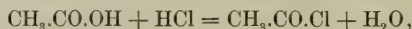
## 2. Säurechloride $C_nH_{2n-1}O.Cl$ .

(GERHARDT, A. 87, 63.)

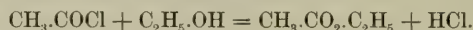
Ersetzt man in den Säuren das Hydroxyl der Carboxylgruppe durch Chlor, so entstehen Säurechloride. Sie entsprechen den analogen Verbindungen  $NO_2Cl$ ,  $SO_2Cl_2$ ,  $POCl_3$  der unorganischen Chemie. Man kann sie als gemischte Anhydride betrachten, entstanden durch Vereinigung der Säuren mit Chlorwasserstoff, unter Abscheidung von Wasser. Durch Wasser, und noch leichter durch Alkalien, werden die Säurechloride in  $HCl$  und die organische Säure zerlegt:



Daher können Säurechloride nicht durch bloßes Behandeln der Säuren mit Salzsäure dargestellt werden. Das frei werdende Wasser würde das gebildete Chlorid sofort wieder zersetzen. Hemmt man aber die Wirkung des Wassers, etwa durch hinzugefügtes Phosphorsäureanhydrid (FRIEDEL, Z. 1869, 489; vgl. BEKETOW, A. 109, 256), so lassen sich aus Säure und  $HCl$  (selbst bei 0° DEMOLE, B. 10, 1790) Säurechloride darstellen. Auf diese Weise erklärt sich auch die Bildung zusammengesetzter Aether beim Sättigen der Lösung einer Säure in einem Alkohol mit Salzsäuregas (S. 318). Es entsteht zunächst ein Säurechlorid:



das vom Alkohol eher zersetzt wird als durch Wasser:

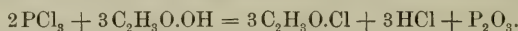


Die Säurechloride sind nämlich in Wasser schwer oder unlöslich. Das Wasser wirkt daher nur langsam ein. In Alkoholen lösen sich aber die Chloride sehr leicht, und deshalb wirken Alkohole auf sie viel rascher ein als Wasser. SAPPER (A. 211, 210) hat übrigens durch einen direkten Versuch nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Acetyl bromid auf ein äquivalentes Gemisch von Aethylalkohol und Wasser nicht bloß  $HBr$  und Essigsäure, sondern auch Essigester und  $HBr$  entstehen.

Die Darstellung der Säurechloride erfolgt allgemein durch Behandeln der Säuren oder ihrer trocknen Salze mit  $PCl_5$ .



Besitzt das entstandene Chlorid einen ähnlichen Siedepunkt wie das gleichzeitig gebildete Phosphoroxychlorid, so wendet man zweckmäßiger  $PCl_3$  an (BÉCHAMP, J. 1855, 504):



Bei der Einwirkung von  $POCl_3$  auf Salze entstehen ebenfalls Chloride (S. 88). Man braucht zu diesem Zweck nicht erst Phosphoroxychlorid darzustellen. Man mischt gleiche Moleküle Säure und  $PCl_5$ , entfernt durch Erwärmen die gebildete Salzsäure und giebt noch 2 Mol. des trocknen (Natrium-)Salzes hinzu. — Phosphoroxychlorid wirkt auch auf die freien Säuren ein, unter Bildung von Chlorid (KANONNIKOW, B. 7, 1650).

Die Säurechloride sind meist flüchtige, schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von niederem Siedepunkte als die zugehörigen Säuren. Sie sind sehr reaktionsfähig. Bei der Einwirkung von Alkoholen (s. oben) entstehen zusammengesetzte Aether. Ammoniak wirkt lebhaft ein unter Bildung von Säureamiden. Mit Alkalisalzen organischer Säuren geben sie Säureanhydride. Zinkalkyle liefern, je nach der Art der Einwirkung, sekundäre, tertiäre Alkohole oder Ketone. Chlor wirkt, bei Gegenwart von Jod, viel leichter substituierend ein, als auf Säuren (JAZUKOWITSCH, Z. 1868, 234). Behandelt man das Gemenge einer Säure und ihres Chlorides mit Natriumamalgam, so wird das Chlorid zu Alkohol reducirt. Auf diese Weise (LINNEMANN, A. 161, 184) können Säuren leicht wieder in den ihnen entsprechenden Alkohol übergeführt werden (BAEYER, B. 2, 98). Säurechloride wirken lebhaft ein auf Nitrate der schweren Metalle und erzeugen Säureanhydride. Am geeignetsten hierzu ist Bleinitrat, doch gelingt die Reaktion auch mit  $AgNO_3$ ,  $Hg(NO_3)_2$ ,  $Hg_2(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  und  $Cu(NO_3)_2$ . Sie gelingt aber nicht mit Nitraten der Erden (LACHOWICZ, B. 18, 2993). In gleicher Weise wirken Säurechloride auf Carbonate ( $PbCO_3$ ,  $CuCO_3$ ,  $K_2CO_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $ZnCO_3$ ) ein, nur erhält man sofort Salze der Säuren, weil die gebildeten Anhydride sich alsbald mit den Carbonaten weiter umsetzen.  $2C_2H_5O.Cl + K_2CO_3 = (C_2H_5O)_2O + 2KCl + CO_2$  und  $(C_2H_5O)_2O + K_2CO_3 = 2C_2H_5O_2.K + CO_2$ . Aus demselben Grunde entstehen bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Oxyde ( $CuO$ ,  $ZnO$ ,  $PbO$ ,  $HgO$ — $BaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  wirken nicht ein) ebenfalls sofort Salze der organischen Säuren (LACHOWICZ). Auch aus  $NaNO_2$  und Säurechloriden entstehen Säureanhydride.



Beim Erwärmen mit Eisenchlorid entwickeln die Säurechloride Salzsäure und hinterlassen Produkte, aus welchen Wasser Ketone  $C_nH_{2n}O$  abscheidet. Alkohole zerlegen jene Produkte unter Bildung von Keton säureestern und Acetonen. Beim Behandeln von Säurechloriden, gelöst in absolutem Aether, mit Natriumamalgam entstehen Ester.  $4C_3H_7.COCl + 4Na = \begin{matrix} C_3H_7.C.O.C_4H_7O \\ C_3H_7.C.O.C_4H_7O \end{matrix} + 4NaCl$ .

Im Nachfolgenden sind nur die Chloride der Carbonsäuren  $C_nH_{2n}O_2$  behandelt. In den sauren Estern mehrbasischer (unorganischer) Säuren kann das Hydroxyl in gleicher Weise durch Chlor ersetzt werden. Es resultiren dann Esterchloride, z. B.  $Cl.SO_2.OC_2H_5$ ,  $Cl_2.PO.OC_2H_5$ ,  $Cl_2.P.OC_2H_5$ ,  $Cl_2.Si(OCH_3)_2$ . Diese Verbindungen sind bei den betreffenden Estern abgehandelt.

Die Chloride der Sulfonsäuren, z. B.  $CH_3Cl.SO_2Cl$ ,  $CCl_3.SO_2Cl$ ,  $C_2H_5.SO_2Cl$  werden ebenso dargestellt und verhalten sich, im Allgemeinen, wie die Säurechloride  $C_nH_{2n-1}O.Cl$  u. s. w. Auch diese Chloride sind bei den betreffenden Säuren beschrieben.

Wärmetönung bei der Zersetzung der Säurechloride durch Wasser: BERTHELOT, LUGININ, A. ch. [5] 6, 289; LUGININ, A. ch. [5] 6, 311.

Verhalten der Säurechloride gegen  $AlCl_3$ : s. Acetylchlorid.

**1. Essigsäurechlorid (Acetylchlorid)**  $C_2H_3O.Cl = CH_3.COCl$ . D. Man gießt allmählich 6 Thle.  $PCl_3$  zu 9 Thln. Eisessig, erwärmt gelinde, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist, und destillirt aus dem Wasserbade.

Erstickend riechende Flüssigkeit; raucht an der Luft. Siedep.:  $50,9^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,13773 bei  $0^\circ/4^\circ$  (THORPE, Soc. 37, 188). Siedep.:  $51-52^\circ$  bei 720 mm; spec. Gew. = 1,1051 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, A. 203, 14).  $PCl_5$  wirkt bei  $190^\circ$  leicht ein unter Bildung von  $CH_3Cl.COCl$  (SAMOSADSKY, Z. 1870, 105),  $CCl_3.COCl$ ,  $C_2H_5Cl_3$  und  $C_2Cl_6$  (HÜBNER, A. 120, 330; vgl. FREDERICI, B. 11, 1971; MICHAEL, J. pr. [2] 35, 95). Zink wirkt reducierend, indem sich Acetylid  $C_6H_5O_4$  bildet, das aus Chloroform in rothen Blättchen krystallisirt (TOMMASI, QUESNEVILLE, J. 1873, 534). Wird von Pyridin oder Pikolin in  $HCl$  und Dehydracetsäure  $C_8H_8O_4$  zerlegt. Liefert mit Chloraluminium eine Verbindung  $C_6H_7O_3AlCl_4$  (s. u.).

Verbindungen des Acetylchlorids. —  $TiCl_4.C_2H_3OCl$ . Gelbe Oktaëder. Schmelzpunkt:  $25-30^\circ$  (BERTRAND, Bl. 33, 403). Raucht an der Luft; wird durch Wasser zersetzt. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandtheile. Löslich in  $CS_2$ .

Verbindung  $C_6H_7O_3AlCl_4 = (CH_3.CO)_2.CH.CCl_2.OAlCl_2$ . B. Scheidet sich aus, beim allmählichen Eintröpfeln von 91 g  $AlCl_3$  in ein (auf dem Wasserbade) erwärmtes Gemisch aus 158 g Acetylchlorid und 522 g  $CHCl_3$  (COMBES, A. ch. [6] 12, 204).  $3C_2H_3OCl + AlCl_3 = C_6H_7O_3AlCl_4 + 2HCl$ . — Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb  $100^\circ$ . Höchst unbeständig. Wird von Wasser heftig zerlegt in  $CO_2$ , Acetylaceton  $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ ,  $HCl$  und Thonerde. Alkohol wirkt lebhaft ein und erzeugt Essigäther  $C_4H_8O_2$ ,  $C_2H_5$ , Acetessigester  $C_4H_5O_3.C_2H_5$ , Diacetyllessigester  $C_6H_7O_4.C_2H_5$  und ein Aluminiumsalz des letzteren.

**2. Propionsäurechlorid (Propionylchlorid)**  $C_3H_5O.Cl = C_2H_5.CO.Cl$ . Siedep.:  $80^\circ$  (SESTINI, Bl. 11, 470);  $77,8-78,3^\circ$  (bei  $723,7$  mm); spec. Gew. = 1,0646 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, A. 203, 14).

**3. Buttersäurechloride**  $C_4H_7OCl$ . 1. **Normalbutyrylchlorid**  $CH_3(CH_2)_2.COCl$ . D. Man tröpfelt auf 96 Thle. Buttersäure 100 Thle. reines  $PCl_3$  und destillirt dann (BURCKER, A. ch. [5] 26, 468). — Siedep.:  $100-101,5^\circ$  (LINNEMANN, A. 161, 179). Spec. Gew. = 1,0277 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, A. 203, 19). Mit Natriumamalgam erhält man daraus Dibutyryl.

2. **Isobutyrylchlorid**  $(CH_3)_2.CH.COCl$ . Siedep.:  $92^\circ$  (MARKOWNIKOW, Z. 1866, 501). Spec. Gew. = 1,0174 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, B. 203, 20).

**4. Valeriansäurechloride**  $C_5H_9OCl$ . 1. **Isovalerylchlorid**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.COCl$ . Siedep.:  $113,5-114,5^\circ$  bei  $725,7$  mm. Spec. Gew. = 0,9887 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, A. 203, 24). Spec. Gew. = 1,005 bei  $6^\circ$  (BÉCHAMP, J. 1856, 429).

2. **Trimethyllessigsäurechlorid**  $(CH_3)_3.C.COCl$ . Siedep.:  $105-106^\circ$  (BUTLEROW).

**5. Capronsäurechloride**  $C_6H_{11}OCl$ . 1. **Normalcapronylchlorid**  $CH_3(CH_2)_4.COCl$ . Siedep.:  $136-140^\circ$  (BÉCHAMP, A. 130, 364).

2. **Dimethyläthyllessigsäurechlorid**  $(C_2H_5)_2C(CH_3)_2.COCl$ . Siedep.:  $132^\circ$  (WYSCHNEGRADSKY, A. 178, 105).

3. **Diäthylacetylchlorid**  $(C_2H_5)_2CH.COCl$ . Flüssig. Siedep.: 134—137° (FREUND, HERRMANN, *B.* 23, 189).

6. **Oenanthylchlorid**  $C_7H_{13}O.Cl$ . Siedep.: 145°; 77° bei 23 mm (KRAFFT, *B.* 19, 2987). Siedep.: 170° (BÉHAL, *Bl.* [3] 6, 133).

7. **Caprylsäurechlorid**  $C_8H_{15}O.Cl$ . Flüssig. Siedep.: 83° bei 15 mm (KRAFFT, KÖNIG, *B.* 23, 2384).

8. **Pelargonsäurechlorid**  $C_9H_{17}O.Cl$ . Siedep.: 220° (CAHOURS, *J.* 1850, 402); 98° bei 15 mm (KRAFFT, KÖNIG, *B.* 23, 2384).

9. **Caprinsäurechlorid**  $C_{10}H_{19}O.Cl$ . Siedep.: 200—220° (GRIMM, *A.* 157, 272); 114° bei 15 mm (KRAFFT, KÖNIG, *B.* 23, 2385).

10. **Laurylchlorid**  $C_{12}H_{23}O.Cl$ . Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt bei —17°. Siedep.: 142,5° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1378).

11. **Myristylchlorid**  $C_{14}H_{27}O.Cl$ . Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —1°. Siedep.: 168° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1379).

12. **Palmitinsäurechlorid**  $C_{16}H_{31}O.Cl$ . Schmelzp.: 12°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 192,5° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1319; vgl. VILLIERS, *B.* 9, 1932).

13. **Stearylchlorid**  $C_{18}H_{35}O.Cl$ . Krystallmasse. Schmelzp.: 23°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 215° bei 15 mm (KRAFFT, BÜRGER, *B.* 17, 1380).

14. **Arachinsäurechlorid**  $C_{20}H_{39}O.Cl$ . Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 66—67°. Sehr unbeständig (TASSINARI, *B.* 11, 2031).

15. **Lignocerinsäurechlorid**  $C_{24}H_{47}O.Cl$ . Gelbliche Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 48—50° (HELL, HERMANN, *B.* 13, 1720). Sehr leicht löslich in Aether und Ligroin.

### 3. Säurebromide $C_nH_{2n-1}O.Br$ .

Darstellung und Verhalten genau wie bei den Säurechloriden.

Die Wärmetönung bei der Zersetzung der Säurebromide durch Wasser ist annähernd gleich jener der Säurechloride durch Wasser (BERTHELOT, LUGININ; LUGININ).

1. **Essigsäurebromid** (Acetyl bromid)  $C_2H_3O.Br$ . *D.* 33 Thle. rother Phosphor werden mit 90 Thln. Eisessig übergossen und 240 Thle. Brom zugetropft (GAL, *A.* 129, 53). Nach HANRIOT (*A. ch.* [5] 17, 83) nimmt man 1 Thl. Phosphor, 15 Thle. Essigsäure und 40 Thle. Brom. — Siedep.: 81° (RITTER, *A.* 95, 208). Beim Erhitzen mit Brom auf 100° entstehen die Bromide der gebromten Essigsäuren (GAL). Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 23, 1688.

2. **Propionsäurebromid**  $C_3H_5O.Br$ . Siedep.: 96—98°; spec. Gew. = 1,465 bei 14° (SESTINI, *Bl.* 11, 468). Siedep.: 104—106° (KASCHIRSKY, *Z.* 13, 81). Siedep.: 103,5—104° (i. *D.*); spec. Gew. = 1,52 bei 9,5° (LOBRY, *R.* 3, 389).

3. **Butyrylbromide**  $C_4H_7O.Br$ . 1. **Normalbutyrylbromid**. Siedep.: 128° (BERTHELOT, *J.* 1857, 344).

2. **Isobutyrylbromid**. Siedep.: 116—118° (KASCHIRSKY).

4. **Isovaleryl bromid**  $C_5H_9Br.O = (CH_3)_2CH.CH_2.COBr$ . Siedep.: 143° (SESTINI, *Bl.* 11, 470).

### 4. Säurejodide $C_nH_{2n-1}O.J$ .

*B.* Durch Destillation der wasserfreien Alkalisalze mit Jodphosphor (CAHOURS, *A.* 104, 111). Aus den Säurechloriden mit krystallisiertem Jodcalcium (SPINDLER, *A.* 231, 272). Verhalten wie bei den Säurechloriden.

**1. Essigsäurejodid (Acetyljodid)**  $C_2H_3O_2J$ . B. 1 Thl. Phosphor wird mit  $3\frac{3}{4}$  Thln. Essigsäureanhydrid übergossen, und dann werden allmählich 5 Thle. Jod zugefügt. Aus Acetylchlorid und krystallisirtem Jodcalcium (SPINDLER, A. 231, 272). — Braune Flüssigkeit von erstickendem Geruch; raucht stark an der Luft. Siedep.:  $108^\circ$ : spec. Gew. = 1,98 bei  $17^\circ$  (GUTHRIE, A. 103, 335).

**2. Propionsäurejodid**  $C_3H_5O_2J$ . Siedep.:  $127-128^\circ$  (SESTINI, Bl. 11, 469).

**3. Normalbutyryljodid**  $C_4H_7O_2J$ . Siedep.:  $146-148^\circ$  (CAHOURS, A. 104, 111).

**4. Isovaleryljodid**  $(CH_3)_2CH.CH_2.COJ$ . Siedep.:  $168^\circ$  (CAHOURS).

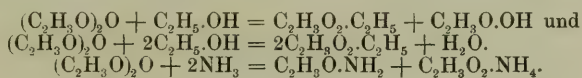
## 5. Säureanhydride $(C_nH_{2n-1}O)_2O$ .

Die Anhydride unterscheiden sich von den Säuren durch die Elemente des Wassers, doch können aus Säuren, durch wasserentziehende Mittel ( $P_2O_5$ ), nur geringe Mengen Anhydrid gebildet werden. Die Anhydride entstehen aber sehr leicht bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Alkalisalze der Säuren (GERHARDT, A. 87, 149).  $C_nH_{2n-1}O.Cl + C_nH_{2n-1}O.ONa = (C_nH_{2n-1}O)_2O + NaCl$ . Die Darstellung fällt daher zuweilen mit jener der Säurechloride zusammen. Gewinnt man nämlich Letztere unter Anwendung von Alkalisalzen, so braucht nur, für den vorliegenden Zweck, die doppelte Menge an Salz genommen zu werden.  $POCl_3 + 4C_nH_{2n-1}O_2Na = 2(C_nH_{2n-1}O)_2O + NaPO_3 + 3NaCl$ .

Durch Erwärmen der Säurechloride mit Säuren lassen sich ebenfalls sehr zweckmäßig Säureanhydride darstellen (LINNEMANN, A. 161, 169).

Säureanhydride entstehen ferner: 1. beim Zusammenbringen von Säurechloriden mit Bleinitrat (LACHOWICZ, B. 17, 1281; 18, 2890).  $2C_2H_3O_2.Cl + Pb(NO_3)_2 = (C_2H_3O_2)_2O + PbCl_2 + N_2O_4 + O$ . Ebenso wirkt Natriumnitrit (MINUNNI, CARBETTI, G. 20, 655).  $2C_2H_3O_2.Cl + 2NaNO_2 = (C_2H_3O_2)_2O + 2NaCl + N_2O_3$ . 2. Beim Ueberleiten von  $COCl_2$  über erhitze Salze der Säuren (HENTSCHEL, B. 17, 1285).  $2C_2H_3O_2.Na + CO.Cl_2 = 2NaCl + (C_2H_3O_2)_2O + CO_2$ .

Die Anhydride sind flüchtige Flüssigkeiten, schwerer als Wasser und von höherem Siedepunkte als die zugehörigen Säuren. Ihr Verhalten entspricht ganz dem der Säurechloride. Durch Wasser gehen sie langsam, rascher durch Alkalien, in Säuren über. Mit Alkohol bilden sie zusammengesetzte Aether, mit Ammoniak Säureamide.



Durch Natriumamalgam werden die Anhydride zu Alkoholen reducirt (LINNEMANN, A. 148, 249). Die Anhydride verbinden sich mit wasserfreien Oxyden ( $CaO$ ,  $BaO$ ,  $PbO$ ,  $HgO$ ), beim Erhitzen über  $100^\circ$ , zu Salzen. Buttersäureanhydrid liefert bei mehrtägigem Erhitzen mit Aether  $(C_2H_5)_2O$  auf  $100^\circ$  etwas Buttersäureester (J. BÉCHAMP, A. ch. [5] 12, 507). Beim Erwärmen mit Vitriolöl resultiren Sulfonsäuren:  $(C_2H_3O_2)_2O + H_2SO_4 = SO_3H.CH_2.CO_2H + C_2H_4O_2$ .

Wirken Säurechloride auf die Salze einer anderen Säure ein, so entstehen gemischte Anhydride. Besonders leicht gelingt dies mit dem Chlorid der Benzoësäure  $C_7H_5O.Cl$  (Benzoylchlorid). Die gemischten Anhydride dieser Säure zerfallen sämtlich bei der Destillation:  $2C_2H_3O_2.O.C_7H_5O = (C_2H_3O_2)_2O + (C_7H_5O)_2O$ . Da nun das Anhydrid der Benzoësäure nicht flüchtig ist, so ergibt sich aus dieser Reaktion folgendes Verfahren zur Darstellung einfacher Säureanhydride: man destillirt ein Alkalisalz der Säure mit Benzoylchlorid (GERHARDT).  $2C_2H_3O_2.Na + 2C_7H_5O.Cl = (C_2H_3O_2)_2O + (C_7H_5O)_2O + 2NaCl$ . Gemischte Essigsäureanhydride erhält man auch durch  $\frac{1}{4}-\frac{1}{2}$  stündiges Kochen von organischen Säuren mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (AUTEHRIETH, B. 20, 3188). Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird durch Sodalösung entfernt. Ammoniak und Phenylhydrazin liefern mit den gemischten Anhydriden wesentliche Derivate des kohlenstoffreicheren Säureradikals.  $C_2H_3O_2.O.C_7H_5O + NH_3 = NH_2.C_7H_5O + C_2H_3O.OH$ . —  $C_6H_5.N_2H_3 + C_2H_3O.O.C_3H_7O = C_6H_5.N_2H_2.C_3H_7O + C_2H_4O_2$ .

**I. Ameisensäureanhydrid**  $(CHO)_2O$  existirt nicht. Benzoylchlorid wirkt auf Natriumformiat nach der Gleichung:  $CHO_2.Na + C_7H_5OCl = CO + C_7H_5O.OH + NaCl$  (GERHARDT).  $COCl_2$  wirkt auf Natriumformiat bei  $140^\circ$  nach der Gleichung:  $2Na.CHO_2 + COCl_2 = CH_2O_2 + CO + CO_2 + 2NaCl$  (OTTO, B. 21, 1267).



**2. Essigsäureanhydrid (Acetanhydrid)**  $C_4H_6O_3 = (CH_3CO)_2O$ . *B.* Siehe oben. Entsteht in sehr geringer Menge bei der Einwirkung von  $P_2O_5$  auf Essigsäure (GAL, ETARD, *B.* 9, 444). Aus Acetylchlorid und BaO bei  $100^\circ$  (GAL). Beim Erhitzen von Bleiacetat mit Schwefelkohlenstoff auf  $165^\circ$  (BROUGHTON, *Z.* 1865, 306).  $2Pb(C_2H_3O_2)_2 + CS_2 = 2(C_2H_3O)_2O + 2PbS + CO_2$ . — *D.* Man tropft 1 Mol.  $POCl_3$  auf 4 Mol. Natriumacetat und destilliert (GERHARDT). — Man destilliert 1 Mol.  $C_2H_3O_2Na$  mit 1 Mol. Acetylchlorid. — Man digeriert gleiche Moleküle Eisessig und Acetylchlorid (KANONNIKOW, SAYTZEW, *A.* 185, 192).

Stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $137,9^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,0969 bei  $0^\circ$ ; = 1,0799 bei  $15,2^\circ$  (KOPP, *A.* 94, 293). Siedep.:  $44,6^\circ$  bei  $15,02$  mm;  $53,4^\circ$  bei  $25,86$  mm;  $59,0^\circ$  bei  $33,7$  mm;  $62,6^\circ$  bei  $41,24$  mm;  $68,2^\circ$  bei  $53,04$  mm;  $81,2^\circ$  bei  $105,46$  mm;  $136,4^\circ$  bei  $760$  mm (KAHLEAUM, *B.* 16, 2481). Molekularwärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 12, 534; Wärmetönung bei der Zersetzung durch Wasser: BERTHELOT, LUGININ, *A. ch.* [5] 6, 294. Salzsäuregas wirkt bei  $100^\circ$  lebhaft ein, indem Essigsäure und Acetylchlorid entstehen (GAL, *A. ch.* [3] 66, 187).  $(C_2H_3O)_2O + HCl = C_2H_3O.Cl + C_2H_3O.OH$ . Chlor und Brom wirken bei  $100^\circ$  ebenfalls leicht ein nach der Gleichung:  $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = CH_2Cl.CO_2H + C_2H_3O.Cl$  (GAL). Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 1687. Giebt beim Glühen mit Zinkstaub Aceton (JAHN, *M.* 1, 696).  $PCl_5$  erzeugt Acetylchlorid (RITTER, *A.* 95, 208). Gepulvertes Chlorzink wirkt bei  $100^\circ$  ein unter Bildung von Essigsäure und einem braunen Huminkörper  $(C_4H_5O)_x$  (BAUER, *J.* 1861, 438). Zerfällt beim Erhitzen mit (festem) Chloraluminium, unter Abscheidung von Acetylchlorid.  $3(C_2H_3O)_2O + AlCl_3 = 3C_2H_3OCl + Al(C_2H_3O)_3$  (ADRIANOWSKY, *Z.* 11, 116).

*Bestimmung von Essigsäureanhydrid, neben freier Essigsäure.* Beim Versetzen eines Gemisches aus Essigsäureanhydrid und Essigsäure, von nicht mehr als 40 Thln. Säure auf 60 Thle. Anhydrid, mit Anilin, vereinigt sich genau die Hälfte des Anhydrids mit Anilin zu Acetanilid  $(C_2H_3O)_2O + 2C_6H_5.NH_2 = C_2H_3O.NH.C_6H_5 + C_2H_4O_2.C_6H_5(NH_2)$ . Die Säure des Anilinetats lässt sich durch Titrieren mit Barytwasser bestimmen (MENSCHUTKIN, WASILJEW, *Z.* 21, 190).

*Geschwindigkeit der Säurebildung* aus Essigsäureanhydrid und Wasser: MENSCHUTKIN, WASILJEW, *Z.* 21, 192. Die Geschwindigkeit der Reaktion steigt mit zunehmender Menge des angewandten Wassers und mit steigender Temperatur. Bei Anwendung gleicher Thle. Wasser und Essigsäureanhydrid und bei  $19^\circ$  sind in ca. 6 Stunden 50% des Anhydrids in Säure übergegangen; beendet ist die Reaktion erst nach 11 Tagen.

*Verbindungen.*  $(C_2H_3O)_2O + 2C_2H_5O_2K$ . Entsteht beim Auflösen von trockenem Kaliumacetat in Essigsäureanhydrid bei  $100^\circ$ . — Nadeln. Zerfällt beim Erhitzen in Anhydrid und Kaliumacetat (GERHARDT). —  $SnO_2.2(C_2H_3O)_2O$ . Entsteht beim Erhitzen von getrockneter Metazinnsäure mit Essigsäureanhydrid auf  $165^\circ$  (LAURENCE, *J.* 1872, 492). — Lange Nadeln. — Beim Waschen mit Aether hinterbleibt die Verbindung  $SnO_2.(C_2H_3O)_2O$ .

**Gemischte Anhydride.** Unterchlorig-Essigsäureanhydrid (essigsäures Chlor)  $C_2H_3ClO_2 = CH_3.CO.OCl$  (SCHÜTZENBERGER, *A.* 120, 113; *J.* 1862, 240). *B.* Essigsäureanhydrid und Unterchlorigsäureanhydrid verbinden sich bei  $0^\circ$  zu einer, nur in der Kälte und im Dunkeln beständigen, Flüssigkeit.  $(C_2H_3O)_2O + Cl_2O = 2C_2H_3O.OCl$ . Wasser spaltet die Verbindung sofort in Essigsäure und  $HClO$ . Bei gewöhnlicher Temperatur und im Lichte zersetzt sie sich allmählich und bei  $100^\circ$  explosionsartig in Essigsäureanhydrid, Chlor und Sauerstoff. Metalle (Hg, Zn) wirken ein unter Bildung von Acetaten. Verbindet sich direkt mit Aethylen zu Chloräthylacetat  $C_2H_3O_2.C_2H_4.Cl$ . Durch Brom oder Jod wird Chlor ausgeschieden, indem Unterbromig-Essigsäureanhydrid u. s. w. entstehen.

ARONHEIM (*B.* 12, 26) vermochte diese Verbindung und ebenso das „essigsäure Jod“, nicht zu erhalten.

Unterjodig-Essigsäureanhydrid (essigsäures Jod)  $C_2H_3O_2J$  bildet sich bei der Einwirkung von Chlorjod auf trocknes Natriumacetat, lässt sich aber nicht isolieren. Leitet man  $Cl_2O$  in ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod, so scheiden sich zunächst gelbe Nadeln  $J(C_2H_3O)_2Cl$  aus. Diese sind eine Verbindung von essigsäurem Chlor und Jod  $(C_2H_3O_2.Cl + C_2H_3O_2.J)$ , welche durch Wasser sofort in Essigsäure, Chlorjod,  $HCl$  und  $HJO_3$  gespalten wird. Beim Erhitzen dieser Verbindung mit Essigsäureanhydrid auf  $100^\circ$  tritt Zersetzung in Jodessigsäure, Acetylchlorid, Methylacetat und  $CO_2$  ein (SCHÜTZENBERGER, *Z.* 1868, 482, 590).

Aus  $(C_2H_3O)_2O$ , Jod und mehr  $Cl_2O$  erhält man farblose Prismen von  $(C_2H_3O)_2O_2J = (C_2H_3O)_2O.C_2H_3O_2J$ . Dieser Körper zerfällt rasch an der Luft unter Jodabscheidung. Bei  $100$ – $140^\circ$  explodiert er. Kupfer spaltet ihn in Acetat und Jodkupfer. — Als Endprodukt der Einwirkung von  $Cl_2O$  auf das Gemisch von Essigsäureanhydrid und Jod entsteht die Säure  $C_6H_9ClO_6$ .

Schweflig-Essigsäureanhydrid  $C_4H_6SO_5 = (C_2H_3O)_2SO_3$ . *B.* Aus Acetylchlorid und Bleisulfit (TOMMASI, *B.* 7, 826). — Stark riechende Flüssigkeit; wird durch Wasser in Essigsäure und  $SO_2$  gespalten.

Acetylphosphorige Säure  $C_2H_3PO_4 = C_2H_3O_2.P(OH)_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Stehen von  $P(OH)_3$  mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (WEDENSKY, *Z.* 20, 31). — Kleine Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Sehr zerfiesslich.

Acetylpyrophosphorige Säure  $C_2H_3P_2O_6 + 2H_2O = P_2H_2(C_2H_3O)_5 + 2H_2O$ . *B.* Gleiche Moleküle Acetylchlorid und phosphorige Säure werden 50 Stunden lang auf  $120^\circ$  erhitzt (MENSCHUTKIN, *A.* 133, 317). — Krystallinische Masse, die bei  $100^\circ$  das Krystallwasser verliert und sich in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, zersetzt. —  $K_2P_2H(C_2H_3O)_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . In Wasser sehr lösliche, schief-rhombische Krystalle. —  $Ba.P_2H(C_2H_3O)_5$ . Niederschlag. —  $Pb.P_2H(C_2H_3O)_5$ . Niederschlag.

Acetylpyrophosphorsaures Baryum  $C_2H_3P_2O_6.Ba + 2H_2O = Ba.P_2H(C_2H_3O)_5 + 2H_2O$  erhält man als krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in verdünnten Säuren schwer löslichen Niederschlag, durch Vermischen einer Lösung von acetylpyrophosphorigsaurem Baryum mit einer Lösung von  $BaO_2$  in verdünnter  $HCl$  (MENSCHUTKIN, *A.* 136, 254). Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren wird die Acetylpyrophosphorsäure nur sehr schwer in Phosphorsäure übergeführt, sehr leicht aber beim Schmelzen mit  $KHO$  oder  $Na_2CO_3$ .

Diacetylphosphorsäure  $C_4H_3PO_7 = PH_3(C_2H_3O)_5$ . *B.* Aus Acetylchlorid und Silberphosphat (CARIUS, KÄMMERER, *A.* 131, 170). — Zähflüssigkeit; zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Essigsäure und  $H_3PO_4$ . —  $Ca.PH(C_2H_3O)_5 + 2H_2O$ . Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz wird durch Fällung erhalten.

Kiesel-Essigsäureanhydrid mit Chlorsilicium (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 174). — Krystallinische Masse, zieht rasch Wasser an und zersetzt sich mit Wasser heftig in Essigsäure und gelatinöse Kieselerde. Schmelz.:  $110^\circ$ ; Siedep.:  $148^\circ$  bei 5–6 mm. Unter gewöhnlichem Druck zerfällt der Körper bei  $160$ – $170^\circ$  in  $(C_2H_3O)_2O$  und  $SiO_2$ . Alkohol zerlegt ihn in Essigäther und Kieselerde; Ammoniakgas in Acetamid und Kieselerde.

Kieselsäureacetyl-Triäthylester  $C_6H_{13}SiO_5 = Si(OC_2H_5)_3(C_2H_3O_2)$ . *B.* Aus Kieselsäuretetraäthylester und Essigsäureanhydrid bei  $180^\circ$  (FRIEDEL, CRAFTS, *J.* 1866, 491). — Flüssig; Siedep.: 192–197°.

Verhalten des Essigsäureanhydrids gegen  $As_2O_3$ ,  $B_2O_3$ : SCHÜTZENBERGER, *J.* 1861, 438; gegen  $TiCl_4$ : FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 145, 178; gegen  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_5$ : BERTRAND, *Bl.* 33, 253; gegen  $NaHSO_3$ : LOIR, *Bl.* 32, 177.

**3. Propionsäureanhydrid**  $C_6H_{10}O_3 = (C_2H_5.CO)_2O$ . Siedep.:  $165^\circ$  (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 94, 322),  $168$ – $169^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0169 bei  $15^\circ$  (PERKIN, *J.* 1875, 520). Siedep.:  $67,5^\circ$  bei 17,94 mm;  $72,0^\circ$  bei 21,44 mm;  $77,2^\circ$  bei 28,06 mm;  $80^\circ$  bei 33,42 mm;  $85^\circ$  bei 44,02 mm;  $167^\circ$  bei 760 mm (KAHLBAUM, *B.* 16, 2481). Verbrennungswärme (flüssig) = 747,084 Cal. (LUGININ, *J.* 1885, 192).

**4. Buttersäureanhydride**  $C_8H_{14}O_3 = (C_4H_7O)_2O$ . 1. *Normalbuttersäureanhydrid*. Siedep.: 191–193° (LINNEMANN, *A.* 161, 179). Spec. Gew. = 0,978 bei  $15,5^\circ$  (GERHARDT, *A.* 87, 156).

Unterchlorig-Buttersäureanhydrid  $C_3H_7.CO_2Cl$ . *B.* Aus  $Cl_2O$  und Buttersäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1862, 248). — Gelbes Oel. Zerfällt mit Jod in  $Cl$  und buttersaures Jod  $(C_4H_7O)_3O_3J$ , das auch aus  $ClJ$  und Natriumbutyrat entsteht und in Nadeln krystallisiert.

2. *Isobuttersäureanhydrid*  $[(CH_3)_2.CH_2.CO]_2O$ . *D.* Man stellt aus 600 g Isobuttersäure und 350 g  $PCl_3$  Isobutyrylchlorid dar, kocht das rektifizierte Chlorid 12 Stunden lang mit 400 g Isobuttersäure und fraktioniert das gebildete Anhydrid (TOENNIES, STAUB, *B.* 17, 850). — Flüssig. Siedep.:  $181,5^\circ$  bei 734 mm; spec. Gew. = 0,9574 bei  $16,5^\circ$ .

**5. Valeriansäureanhydride**  $C_{10}H_{18}O_3 = (C_5H_9O)_2O$ . 1. *Säure aus Fuselöl*. Siedep.:  $215^\circ$  (CHIOZZA, *A.* 84, 107).

Acetylisovaleriansäureanhydrid  $C_7H_{12}O_3 = C_2H_3O.O.C_5H_9O$ . Flüssig. Siedep.: 147– $160^\circ$  (AUTENRIETH, *B.* 20, 3189).

2. *Aus Trimethyltestigsäure*. Siedep.:  $190^\circ$  (BUTLEROW, *A.* 173, 374).

**6. Anhydride**  $C_{12}H_{22}O_3$ . 1. *Capronsäureanhydrid*  $(C_6H_{11}O)_2O$ . Flüssig (CHIOZZA, *A.* 96, 259).

Acetylcapronsäureanhydrid  $C_8H_{14}O_3 = C_2H_3O.O.C_6H_{11}O$ . Flüssig. Siedep.:  $165$  bis  $175^\circ$  (AUTENRIETH, *B.* 20, 3188).



2. **Diäthylsessigsäureanhydrid**  $[(C_2H_5)_2CH.CO]_2O$ . Flüssig. Siedep.:  $230^\circ$  (FREUND, HERRMANN, B. 23, 190).

7. **Oenanthsäureanhydrid**  $C_{14}H_{26}O_8 = (C_7H_{13}O_2)_2O$ . Siedep.:  $268-271^\circ$ ; spec. Gew. = 0,932 bei  $21^\circ$  (MEHLIS, A. 185, 371; vgl. MALERBA, A. 91, 102).

8. **Caprylsäureanhydrid**  $C_{16}H_{30}O_8 = (C_8H_{15}O_2)_2O$ . Siedep.:  $280-290^\circ$  (CHIOZZA, A. 85, 229).

9. **Pelargonsäureanhydrid**  $C_{18}H_{34}O_8 = (C_9H_{17}O_2)_2O$ . Oel, leichter als Wasser, erstarrt in der Kälte und schmilzt bei  $+5^\circ$  (CHIOZZA, A. 85, 231).

10. **Palmitinsäureanhydrid**  $C_{32}H_{62}O_8 = (C_{16}H_{31}O_2)_2O$ . Schmelzp.:  $64^\circ$  (VILLIER, B. 9, 1932).

II. **Gemischte Arachinsäureanhydride**. 1. **Acetyl-Arachinsäureanhydrid**  $C_{22}H_{42}O_3 = C_2H_3O.O.C_{20}H_{39}O$ . Schuppen (aus Aether). Schmelzp.:  $60^\circ$  (TASSINARI, B. 11, 2031).

2. **Isovaleryl-Arachinsäureanhydrid**  $C_{26}H_{48}O_3 = C_5H_9O.O.C_{20}H_{39}O$ . Schmelzp.:  $68^\circ$  (TASSINARI).

## 6. Superoxyde der Säuren $(C_nH_{2n-1}O)_2O_2$ .

Beim Behandeln von Baryumsuperoxyd mit Säureanhydriden entstehen wenig beständige Superoxyde organischer Säuren:  $2(C_2H_3O)_2O + BaO_2 = (C_2H_3O)_2O_2 + Ba(C_2H_3O)_2$ . Wie ihre Bildung, so entspricht auch ihr Verhalten dem des Wasserstoffsuperoxydes. Es sind ölige Körper, die sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzen (BRODIE, J. 1863, 317).

1. **Acetylsuperoxyd**  $C_4H_6O_4 = (C_2H_3O)_2O_2$ . D.  $BaO_2$  wird in eine Lösung von  $(C_2H_3O)_2O$  in Aether eingetragen. — Klebrige Flüssigkeit, zersetzt sich rasch an der Luft. Bleicht Indigolösung, scheidet aus HJ Jod ab, oxydirt Manganoxydulhydrat, reducirt aber nicht  $CrO_3$  oder  $HmNO_4$ .

2. **Butyrylsuperoxyd**  $C_8H_{14}O_4 = (C_4H_7O)_2O_2$  und **Isovalerylsuperoxyd**  $C_{10}H_{18}O_4 = (C_5H_9O)_2O_2$  sind in Wasser wenig lösliche Öle (BRODIE).

## 7. Substitutionsprodukte der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ .

### a. Chlorderivate.

Chlor wirkt auf die Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  substituierend ein, und zwar um so leichter, je höher das Molekulargewicht der Säure ist. Bei der Essigsäure muss die Einwirkung durch zugesetztes Jod oder anfängliches Arbeiten im Sonnenlicht eingeleitet, resp. beschleunigt werden. Das Chlor geht vorzugsweise an die  $\alpha$ -Stelle (an das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom), wenn die Temperatur bei der Einwirkung  $100^\circ$  nicht übersteigt. Bei höheren Temperaturen tritt das Chlor, in stärkerem Mafse, an die  $\beta$ -Stelle (ERLENMEYER, B. 14, 1318). Führt man in eine Säure  $C_nH_{2n}O_2$  zwei Atome Chlor ein, so werden, wie es scheint, wesentlich  $\alpha$ -Säuren gebildet.  $CH_3CH_2CO_2H + Cl_4 = CH_3CCl_2CO_2H + 2HCl$ . Leichter als auf Säuren wirkt das Chlor auf manche Säurederivate, wie Chloride, Nitrile, ein. Durch Zerlegen dieser Körper mit Wasser werden dann ebenfalls substituierte Fettsäuren erhalten. Substituierte Säuren entstehen auch durch Erwärmen der (Ester der) Diazosäuren mit Haloïdsäuren oder Haloïden: I.  $CHN_2.CO_2.C_2H_5 + HCl = N_2 + CH_2Cl.CO_2 + C_2H_5$ . — II.  $CHN_2.CO_2.C_2H_5 + J_2 = N_2 + CHJ_2.CO_2.C_2H_5$ . — Eine andere Methode der Darstellung von substituierten Fettsäuren beruht in der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Salze der Oxyssäuren.  $[CH_3CH(OH).CO_2]_2Ca + 4PCl_5 = 2CH_3CHCl.COCl + CaCl_2 + 4POCl_3 + 2HCl$ . Das entstandene Säurechlorid wird mit Alkohol (oder Wasser) zerlegt. Man erhält den Ester oder die freie gechlorte Säure. Die substituierten Fettsäuren entstehen ferner durch Anlagerung von Chlor oder Chlorwasserstoff an ungesättigte Säuren. Hierbei tritt das Chlor der Salzsäure vorzugsweise an die  $\beta$ -Stelle und nur in einigen Fällen, in kleinerer Menge, auch an die  $\alpha$ -Stelle (ERLENMEYER).  $CH_2=CH.CO_2H + HCl = CH_2ClCH_2.CO_2H$ .

Die gechlorten Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  sind starke Säuren, deren Salze aber wenig beständig sind. Die Lösungen derselben müssen im Vakuum verdunstet werden, da beim Kochen



gewöhnlich Zersetzung unter Bildung von Chlormetall eintritt. Das Chlor wird dabei gegen Hydroxyl ausgetauscht und Oxyssäuren  $C_nH_{2n}O_3$  gebildet.  $C_nH_{2n-1}ClO_2 + KHO = C_nH_{2n-1}(OH)O_2 + KCl$ . Schon durch anhaltendes Kochen mit viel (25 Thln.) Wasser werden die einfach gechlorten Fettsäuren völlig zerlegt in  $HCl$  und Oxyssäuren  $C_nH_{2n}O_3$  (THOMSON, A. 200, 75). Diese Spaltung erfolgt aber glatt nur bei  $\alpha$ -monohalogenisirten Säuren. Mit alkoholischer Basenlösung wird das Chlor gegen Alkoxy ausgetauscht.  $CH_3CHCl.CO_2H + 2KHO + C_2H_5O = CH_3CH(OC_2H_5).CO_2K + KCl + 2H_2O$ . —  $\beta$ -Halogensäuren verlieren, beim Kochen mit Wasser,  $HCl$  u. s. w. und bilden ungesättigte Säuren; daneben tritt Zerlegung in  $CO_2$ ,  $HCl$  und einen Kohlenwasserstoff  $C_nH_{2n}$  ein.  $\gamma$ -Halogensäuren zerfallen, beim Kochen mit Wasser, oder beim Stehen mit Sodalösung, in der Kälte, glatt in Haloïdwasserstoffsäure und ein Lakton, d. h. das Anhydrid

einer  $\gamma$ -Oxysäure (FITTIG, A. 208, 116).  $(CH_3)_2.CBr.CH_2.CH_2.CO_2H = (CH_3)_2.C.C_2H_4.CO + HBr$ . Durch Behandeln mit  $KCN$ ,  $KSH$ ,  $K_2SO_3$  u. a. wird in den einfachgechlorten Säuren das Chlor gegen  $CN$ ,  $SH$ ,  $SO_3H$  u. s. w. ausgetauscht.

$\alpha\alpha$ -Dihalogensäuren (z. B.  $CH_3CH_2.CCl_2.CO_2H$ ) werden durch kochendes Wasser wenig angegriffen; auch alkalisches Kali wirkt nicht sehr leicht ein und erzeugt zunächst Säuren  $C_nH_{n-3}ClO_2$  und dann Säuren  $C_nH_{n-4}O_2$ . Aus Dichloressigsäure  $CHCl_2.CO_2H$  entsteht übrigens, durch Basen, sehr leicht Glyoxylsäure  $(OH)_2CH.CO_2H$ . Eine analoge Reaktion ist bei der Trichloressigsäure  $CCl_3.CO_2H$  nicht ausführbar: dieselbe wird durch Alkalien in  $CO_2$  und Chloroform zerlegt. —  $\alpha\beta$ -Dihalogensäuren werden von Wasser viel leichter angegriffen als die  $\alpha\alpha$ -Dihalogensäuren, es wird hierbei ein Atom Haloïd gegen  $OH$  ausgewechselt; gleichzeitig tritt Spaltung in  $CO_2$  und halogenisirten Kohlenwasserstoff ein. Durch alkalisches Kali können aus einer  $\alpha\beta$ -Dihalogensäure eine oder zwei isomere Monohalogensäuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  entstehen. Im ersteren Falle ist das Produkt eine  $\alpha$ -Halogensäure  $C_nH_{2n-2}O_2$ , im anderen entstehen zwei  $\alpha$ -Derivate von alloisomeren Säuren (MICHAEL, BROWNE, Am. 9, 289).

**I. Chlorameisensäure (Chlorkohlensäure)**  $CClHO_2 = Cl.CO_2H$ . Nur die Ester dieser Säure sind existenzfähig. Man erhält sie beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Alkohole (DUMAS, A. 10, 277).  $COCl_2 + CH_3O = CClO_2.CH_3 + HCl$ . Zu ihrer Darstellung muss das Produkt der Einwirkung von  $COCl_2$  auf überschüssigen Alkohol sofort durch Waschen mit Wasser gereinigt werden. Bleibt das Gemenge einige Tage stehen, so gehen die Chlorameisenester in Kohlensäureester über.  $Cl.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = CO_2(C_2H_5)_2 + HCl$ . KLEPL (*J. pr.* [2] 26, 448) empfiehlt, zur Darstellung der Ester, (durch  $Sb$  gereinigtes) Chlorkohlenoxyd in eine kleine Menge des fertigen Esters bei  $0^\circ$  einzuleiten und dann  $\frac{1}{3}$  der Menge an Alkohol zuzusetzen. Der Zusatz einer neuen Portion darf erst dann erfolgen, wenn  $COCl_2$  nicht merklich mehr absorbt wird. Man verarbeitet nicht mehr als 150 g Alkohol auf einmal. Bequemer ist es, auf, im Kältegemisch befindliches, Phosphat so lange Alkohol einzutropfeln, als noch Einwirkung erfolgt, und dann das Produkt in Wasser zu gießen (HENTSCHEL, B. 18, 1177). Auch bei der Einwirkung von Alkoholen auf Perchlorameisensäureester entstehen Chlorameisenester (CLOËZ, A. 70, 260).  $Cl.CO_2.C_2Cl_3 + 2C_2H_5.OH = Cl.CO_2.C_2H_5 + CCl_3.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$ . Ebenso aus Perchloroxalsäureester (CAHOURS, A. 64, 314).  $C_2O_4(CCl_3)_2 + 4C_2H_5.OH = 2Cl.CO_2.C_2H_5 + C_2O_4(C_2H_5)_2 + 4HCl$ .

Verhalten der Chlorameisenester s. den Aethylester.

**Methylester**  $C_2H_5ClO_2 = CClO_2.CH_3$ . B. Aus  $COCl_2$  und Holzgeist (DUMAS, PELIGOT, A. 15, 39). Beim Einleiten von Chlor in überschüssiges, dampfförmiges Methylformiat (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 213). — Siedep.:  $71,4^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,236 bei  $15^\circ$  (ROESE, A. 205, 228). Sehr leicht durch Wasser zersetzbar.

**Perchlormethylester**  $C_2Cl_3O_2 = CClO_2.CCl_3$ . B. Beim Chloriren von Chlorameisensäuremethylester an der Sonne (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 100, 214, 305; vgl. CAHOURS, A. 64, 315). — Erstickend riechendes Oel. Siedep.:  $127,5$ — $128^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,6525 bei  $14^\circ$ . Zersetzt sich beim Kochen theilweise zu  $COCl_2$ . Wirkt lebhaft auf wasserfreies Natriumacetat ein, unter Bildung von Essigsäureanhydrid,  $NaCl$  und  $CO_2$ . Mit Holzgeist entsteht ein Körper  $CCl_3O.CO_2.CH_3$  (?), der bei längerem Kochen Chlorformiat  $CClO_2.CH_3$  hinterlässt. Alkohol erzeugt eine Flüssigkeit  $C_2H_5Cl_3O_3$ , die bei  $91^\circ$  (bei 42 mm) siedet. Mit Phenol entsteht Diphenylcarbonat und mit einer wässrigen Lösung von Phenolnatrium: Chlorameisensäurephenylester. Beim Kochen des Perchlormethylesters mit Potaschelösung entstehen  $CO_2$  und  $KCl$ . Wird von einer kleinen Menge Chloraluminium glatt in  $CCl_4$  und  $CO_2$  zerlegt. Ammoniak wirkt heftig ein und erzeugt  $NH_4Cl$  und Harnstoff. Mit Anilin entsteht Carbanilid, das aber theilweise gleich weiter, unter Bildung von Phenylcarbimid, zerfällt. Benzol wirkt nur in Gegenwart von  $AlCl_3$  ein und liefert das Chlorid  $(C_6H_5)_3.CCl$ , aus welchem, durch Wasser, Triphenylcarbinol hervorgeht.

**Trichlormethyldichloroformiat**  $C_4H_3Cl_5O_4 = CH_2Cl.OCCl\left<\begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix}\right>CClO.CHCl_2(?)$ . B.

Bei nicht völligem Chloriren von Methylchlorformiat  $CClO_2.CH_3$  an der Sonne (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 104, 470). — Heftig riechendes Oel. Siedep.: 108–109° (kor.); spec. Gew. = 1,4786 bei 14°; 1,4741 bei 27°. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Wasser, unter Bildung von  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$  und Formaldehyd. Beim Durchleiten durch schwach rothglühendes Rohr werden  $COCl_2$  und  $C_2Cl_6$  gebildet. Mit Alkohol entsteht ein Körper  $C_4H_3Cl_5O_4.(OC_2H_5)_2(?)$ . Mit Natriumäthylat entsteht schliesslich  $CO_2.(C_2H_5)_2$ . Trocknes Natriumacetat wirkt lebhaft ein nach der Gleichung:  $C_4H_3Cl_5O_4 + 5C_2H_3O_2.Na = (C_2H_3O)_2O + CH_2(C_2H_3O)_2 + C_2H_3O.OH + 5NaCl + CO + 2CO_2$ . Wendet man weniger Natriumacetat als 5 Mol. an, so entstehen Acetylchlorid und Methylendiacetat. Aluminiumchlorid bewirkt langsam Spaltung in  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  und  $CO_2$ . Beim Eintragen von 1 Thl.  $AlCl_3$  in die Lösung von 1 Thl. Trichlormethyldichloroformiat in 4 Thln. Benzol entstehen Diphenylmethan und Triphenylmethan. Anilin wirkt lebhaft ein und erzeugt Carbanilid und einen Körper  $C_{16}H_{15}Cl_3N_2O_4$  (s. u.).

**Verbindung**  $C_{16}H_{15}Cl_3N_2O_4 = C_4H_3Cl_5O_4.(NH.C_6H_5)_2$ . B. Beim Schütteln von 1 Mol. Trichlormethyldichloroformiat mit 4 Mol. Anilin, beide vertheilt in Wasser (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 477). — Vierseitige Plättchen (aus Aether). Schmelzp.: 95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Entwickelt, bei der trocknen Destillation, Phenylcarbimid. Beim Kochen mit Wasser entsteht Carbanilid. Vitriolöl erzeugt  $HCl$  und Sulfanilsäure.

**Verbindung**  $C_4H_3Cl_5O_6$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Methylchlorformiat  $CClO_2.CH_3$ , an der Sonne, wobei von Zeit zu Zeit die oberhalb 150° siedenden Theile besonders aufgefangen und beseitigt werden (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 110). Entsteht beim Behandeln von Dimethylcarbonat mit Chlor (HENTSCHEL, *J. pr.* [2] 36, 479). — Flüssig. Siedep.: 179,5–180,5° (kor.); spec. Gew. = 1,5191. Zersetzt sich langsam, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$  und Formaldehyd.

**Äthylester**  $C_3H_5ClO_2 = CClO_2.C_2H_5$ . D. Auf den Boden eines 10 l fassenden Ballons von weißem Glase wird einerseits (im Sonnenlichte) trockenes  $CO$ , andererseits trockenes Chlor in gleich raschem Strome geleitet. Das Gasgemisch wird auf den Boden eines gleich grossen Ballons und von da in gut gekühlten absoluten Alkohol geleitet (WILM, WISCHIN, A. 147, 150). — Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 93,1°; spec. Gew. = 1,14396 bei 15°; Ausdehnungskoeffizient, spec. Brechungsvermögen: PAWLEWSKI, B. 25, 1450. Zerfällt bei vielen Reaktionen (WILM, WISCHIN) in  $C_2H_5Cl$  und  $CO_2$ . Wird von festem Chloraluminium heftig zerlegt in  $CO_2$  und  $C_2H_5Cl$ ; in Gegenwart von Benzol entsteht hierbei Äthylbenzol (RENNIE, *Soc.* 41, 33). Chlorzink bewirkt Spaltung in  $CO_2$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $C_2H_4$  und  $HCl$  (ULSCH, A. 226, 281). Natrium wirkt nach der Gleichung:  $2CClO_2.C_2H_5 + Na_2 = 2NaCl + CO + (C_2H_5)_2CO_3$ . Zinkmethyl entwickelt Äthylen u. s. w. (BUTLEROW, J. 1863, 474).  $2CClO_2.C_2H_5 + Zn(CH_3)_2 = ZnCl_2 + 2CH_4 + 2CO_2$ . Beim Chloriren entstehen die Derivate  $CClO_2.CHCl.CH_3$ ,  $CClO_2.CHCl.CH_2Cl$ ,  $CH_2Cl$ ,  $CClO_2.CCl_2.CH_2Cl$ ,  $CClO_2.CCl_2.CHCl_2 + CClO_2.C_2Cl_5$ . Diese Körper werden durch  $AlCl_3$  in  $CO_2$  und  $C_2H_5Cl$  u. s. w. zerlegt. Wird von Natriumamalgam in Ameisensäure übergeführt (GEUTHER, A. 205, 225). Mit Alkohol setzt sich Chlorameisensäureester, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in  $HCl$  und Kohlensäureester um. Ammoniak (und überhaupt Ammoniakderivate) wirkt lebhaft ein und bildet Carbaminsäureester; mit Harnstoff erhält man Allophansäureester. Liefert mit trockenem Kaliumcyanat bei 100° polymeres Carboxäthylcarbimid  $(CO.N.CO_2.C_2H_5)_3$ ; und, im Rohr, bei 200° Cyanursäure-Triäthylester  $(CO.N.C_2H_5)_3$ . In Gegenwart von wasserfreiem Aether entsteht mit  $KCNO$  auch der Körper  $(CO.N.CO_2.C_2H_5)_3$ , neben kleinen Mengen einer Verbindung  $C_{10}H_{15}N_3O_5$ . Verwendet man wasserhaltigen Aether, so resultirt die Verbindung  $C_{10}H_{15}N_3O_5$  und in Gegenwart von Alkohol Carboxäthylurethan  $NH(CO_2.C_2H_5)_2$ . Letzterer Körper wird auch aus Chlorameisenester und Urethan gebildet. Auf Salze der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  wirkt Chlorameisenester, in Gegenwart von Alkohol ein, unter Bildung von freien Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  und deren Ester.  $ClCO_2.C_2H_5 + C_2H_3O_2.Na = NaCl + CO_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5$ . Je höher das Molekulargewicht der Säure ist, um so weniger bildet sich Ester (R. u. W. Orto, B. 21, 1516). Mit Natriumbenzoat (und Alkohol) entstehen Benzoësäureester und Benzoësäureanhydrid (R. u. W. O.).

**Chloräthylester**  $C_4H_7Cl_2O_2$ . 1.  $\alpha$ -Ester  $CClO_2.CHCl.CH_3$ . B. Beim Chloriren von Chlorameisensäureäthylester (MÜLLER, A. 258, 54). — Flüssig. Siedep.: 118–119°; spec. Gew. = 1,325 bei 15°. Wird von  $AlCl_3$  in  $CO_2$  und  $CH_3.CCl_3$  zerlegt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Aldehyd,  $CO_2$  und  $HCl$ . Beim Erwärmen mit Alkohol entsteht der Ester  $C_4H_7O.CO.CO.C_2H_5Cl$ ; bei längerem Kochen mit viel Alkohol resultiren Diäthylcarbonat,  $HCl$ ,  $C_2H_5Cl$  und Aldehyd.

2.  $\beta$ -Ester  $CClO_2.CH_2.CH_2Cl$ . B. Aus  $CH_2Cl.CH_2.OH$  und  $COCl_2$  (NEMIROWSKY,



*J. pr.* [2] 31, 174). — Flüssig. Siedep.: 150–160°. Raucht an der Luft. Der Dampf reizt zu Thränen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Mit verdünnter Kalilösung entstehen  $CO_2$ ,  $KCl$  und Glykol. Liefert mit  $NH_3$  Carbaminsäurechloräthylester und mit Anilin Phenylcarbaminsäurechloräthylester.

$\alpha\beta$ -Dichloräthylester  $C_3H_5Cl_2O_2 = CClO_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ . *B.* Beim Chloriren von Chlorameisensäureester (MÜLLER, *A.* 258, 57). — Flüssig. Siedep.: 159–160°; spec. Gew. = 1,510 bei 15°. Wird von  $AlCl_3$  in  $CO_2$  und  $CHCl_2 \cdot CH_2Cl$  zerlegt. Alkohol erzeugt sofort den Ester  $C_2H_5O \cdot CO \cdot OC_2H_3Cl_2$ .

Verbindung mit dem  $\alpha$ -Chloräthylester  $C_6H_7Cl_5O_4 = CClO_2 \cdot C_2H_4Cl + CClO_2 \cdot C_2H_5Cl_2$ . *B.* Entsteht in großer Menge beim Chloriren von Chlorameisensäureester (MÜLLER). — Flüssig. Siedep.: 153,5–154,5°; spec. Gew. = 1,440 bei 15°. Lässt sich durch Destillation nicht in seine Komponenten zerlegen, entsteht aber auch nicht durch Vermischen derselben.

$\alpha\alpha\beta$ -Trichloräthylester  $C_3H_2Cl_4O_2 = CClO_2 \cdot CCl_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Beim Chloriren von Chlorameisensäureester (MÜLLER, *A.* 258, 58). — Flüssig. Siedep.: 169–170°; spec. Gew. = 1,584 bei 15°. Wird von  $AlCl_3$  in  $CO_2$  und  $CCl_3 \cdot CH_2Cl$  zerlegt.

$\alpha\alpha\beta\beta$ -Tetrachloräthylester  $C_3HCl_5O_2 = CClO_2 \cdot CCl_3 \cdot CHCl_2$ . *B.* Beim Chloriren von Chlorameisensäureäthylester (MÜLLER, *A.* 258, 60). — Flüssig. Siedep.: 176–177°; spec. Gew. = 1,660 bei 15°. Wird von  $AlCl_3$  in  $CO_2$ ,  $HCl$  und  $C_2Cl_4$  zerlegt.

Perchloräthylester  $C_3Cl_6O_2 = CClO_2 \cdot C_2Cl_5$ . *B.* Beim anhaltenden Chloriren von Chlorameisensäureester (CLOËZ, *A.* 60, 259; MÜLLER, 258, 61). — Flüssig. Siedep.: 140 bis 141° bei 110 mm; spec. Gew. = 1,702 bei 15° (M.). Siedet nicht unzersetzt an der Luft bei 184–185°. Zerfällt beim Kochen theilweise in  $CO_2$  und  $C_2Cl_6$ ,  $COCl_2$  und  $C_2Cl_4 \cdot O \cdot Cl$ . Wird von  $AlCl_3$  glatt in  $CO_2$  und  $C_2Cl_6$  zerlegt. Auch beim Erhitzen mit Wasser entsteht hauptsächlich  $C_2Cl_6$  und nur wenig Trichloressigsäure. Ueberschüssiger Alkohol erzeugt  $CClO_2 \cdot C_2H_5$  und  $C_2Cl_3O_2 \cdot C_2H_5$ . Mit wenig  $NH_3$  erhält man Trichloracetamid und wenig  $CHCl_3$  und  $C_2Cl_6$ ; überschüssiges  $NH_3$  erzeugt wesentlich  $CHCl_3$ .

Propylester  $C_4H_7ClO_2 = CClO_2 \cdot C_3H_7$ . 1. **Normalpropylester**. Siedep.: 115,2° (kor.); spec. Gew. = 1,094 bei 15° (ROESE, *A.* 205, 229).

2. **Isopropylester**. Siedep.: 94–96°; spec. Gew. = 1,144 bei 4° (SPICA, *G.* 17, 168).

Dichlorpropylester  $C_3H_4Cl_2O_2$ . 1. **2, 3-Dichlorpropylester**  $CClO_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus  $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot CH_2OH$  und  $COCl_2$  (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 22). — Flüssig. Siedep.: 185–187°.

2. **Dichlorisopropylester**  $CClO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$ . *B.* Aus s-Dichlorisopropylalkohol und  $COCl_2$  (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 20). — Flüssig. Siedep.: 185–187°.

Isobutylester  $C_5H_9ClO_2 = CClO_2 \cdot C_4H_9$ . Siedep.: 128,8° (kor.); spec. Gew. = 1,053 bei 15° (ROESE, *B.* 205, 230).

Isamylester  $C_6H_{11}ClO_2 = CClO_2 \cdot C_5H_{11}$ . Siedep.: 154,3° (kor.); spec. Gew. = 1,032 bei 15° (ROESE, *A.* 205, 230).

Chlorid der Chlorameisensäure  $Cl \cdot CO \cdot Cl$  identisch mit  $CO \cdot Cl_2$  (Carbonylchlorid).

## 2. Chloressigsäuren.

Chloressigsäure  $C_2H_3ClO = CH_2Cl \cdot CO_2H$ . *B.* Durch erhitze Essigsäure wird, im Sonnenlichte, Chlor geleitet (R. HOFFMANN, *A.* 102, 1). Aus Äthylen und  $ClO_2$  (FÜRST, *A.* 206, 78). Essigsäureanhydrid zerfällt durch Chlor bei 100° in Chloressigsäure und Acetylchlorid (GAL, *A.* 122, 374).  $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + C_2H_3OCl$ . — *D.* 500 cem Essigsäure, mit so viel Wasser zersetzt, dass sie bei 0° nicht erstarrt, wird mit 50 g Jod gemengt und unter Erhitzen Chlor eingeleitet. Die durch Rectificiren gereinigte Säure hält noch etwas Jodessigsäure (MÜLLER, *A.* 133, 156). Chlor wirkt auf, mit Jod versetztes, Acetylchlorid sehr lebhaft ein. Man zersetzt das Produkt mit der äquivalenten Menge Wasser (JAZUKOWITSCH, *Z.* 1868, 234). Man leitet durch, auf 100° erhitztes, Essigsäureanhydrid, am Kühler, Chlorgas und lässt gleichzeitig Eisessig zutropfen (HENTSCHEL, *B.* 17, 1286).  $(C_2H_3O)_2O + Cl_2 = C_2H_3ClO_2 + C_2H_3O \cdot Cl$  und  $C_2H_3O \cdot Cl + C_2H_3O \cdot OH = HCl + (C_2H_3O)_2O$  u. s. w. Man leitet Chlorgas in ein kochendes Gemisch von Eisessig und Schwefel (AUGER, BÉHAL, *Bl.* [3] 2, 145) oder von (100 g) Eisessig und (6–8 g) rothem Phosphor (RUSSANOW, *Ж.* 23, 222).

Die flüssige Chloressigsäure erstarrt zu nadelförmigen Krystallen; beim langsamen Erstarren bilden sich rhombische Tafeln. Schmilzt bei 62,5–63,2°; erhitzt man die geschmolzene Probe auf 67–70°, so schmilzt sie, nach dem Erstarren, bei 52–52,5°. Fügt man aber zu der erstarrten Substanz, vor dem zweiten Schmelzen, eine Spur frischer Substanz, so schmilzt die Probe wieder bei 63° (TOLLENS, *B.* 17, 665). Siedep.: 185–187°;



spec. Gew. = 1,3947 bei 73°. Die Säure und namentlich ihr Dampf sind ätzend sauer und zerstören die Oberhaut. Elektrisches Leistungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 176. Zerfließt an der Luft. Löst sich sehr leicht in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung. Zersetzt sich beim anhaltenden Erhitzen mit Wasser vollständig in HCl und Glykolsäure (BUCHANAN, *B.* 4, 340 u. 863). Verhalten der Chloressigsäure gegen Basen: SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 436. Hydroxyde einwerthiger Metalle (KHO u. s. w.) zerlegen Chloressigsäure wesentlich in Chlormetall und Glykolsäure, Hydroxyde zweiwerthiger Metalle ( $\text{BaH}_2\text{O}_2$ ...) bilden vorwiegend Diglykolsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ . Ist die Base aber in Wasser schwer- oder unlöslich, so wiegt die Wirkung des Wassers vor, d. h. es entstehen HCl und Glykolsäure. Beim Kochen von Chloressigsäure mit (4 Mol.)  $\text{PCl}_5$  entstehen  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  u. s. w. (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 96).

Salze: HOFFMANN. —  $\text{K.C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich. —  $\text{K.C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$ . Krystallschuppen, in Wasser schwer löslich. —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismatische Krystalle, zersetzt sich nur wenig beim Abdampfen und eignet sich daher zur Abscheidung der Chloressigsäure als Salz, zumal es in kaltem Wasser bedeutend weniger löslich ist als in heißem. —  $2(\text{UO.C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2) + \text{Na.C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Große schwefelgelbe Prismen. Spec. Gew. = 2,748 bei 14° (CLARKE, OWENS, *B.* 14, 35). —  $\text{Ag.C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$ . In kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem, woraus es in Schuppen krystallisiert. Das trockene Salz verpufft bei 110–120° unter Bildung von Glykolid und AgCl. Erhitzt man es mit wenig Wasser, so zerfällt es rasch in AgCl und Glykolsäure; beim Kochen mit viel Wasser wird diese Zerlegung sehr verlangsamt (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 576).

Methylester  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2.\text{CH}_3$  (HENRY, *B.* 6, 743). — Siedep.: 130° bei 740 mm (SCHREINER, *A.* 197, 8); 129° (P. MEYER, *B.* 8, 1152); spec. Gew. = 1,22 bei 15°; = 1,2352 bei 19,2° (HENRY, *J.* 1885, 1329). Die wahre spec. Wärme bei  $t^\circ$  ist =  $0,3747 + 0,0,38.t$  (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 389).

Aethylester  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Chloracetylchlorid und Alkohol (WILLM, *A.* 102, 109). Beim Sättigen einer ätherischen Lösung von Diazoessigsäureäthylester mit Salzsäuregas (CURTIUS, *Dissertation*, München 1886, S. 62). — *D.* 200 g Chloressigsäure, 120 g Alkohol und 25 g Schwefelsäure werden sechs Stunden lang im Wasserbade erwärmt (CONRAD, *A.* 188, 218). — Siedep.: 143,5° (WILLM); 144–146°; spec. Gew. = 1,1585 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 209). Siedep.: 144,5–144,9° bei 754,2 mm; spec. Gew. = 0,9925 bei 144,5°/4° (R. SCHIFF, *A.* 220, 108). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 696. Die wahre spec. Wärme bei  $t^\circ$  ist =  $0,3900 + 0,0,38.t$  (R. SCHIFF). Bildet mit Ammoniak Chloracetamid. Beim Behandeln mit Natrium (und Aether) entsteht Aethoxylchloracetessigsäureäthylester  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_4.\text{C}_2\text{H}_5$ . Beim Erhitzen mit Methylsulfid auf 100° entsteht eine Verbindung  $\text{CH}_2\text{Cl.CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + (\text{CH}_3)_2\text{S}$  (?) (LETTS, *J.* 1878, 686).

2-Chloräthylester  $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClO}_2 = \text{CH}_2\text{Cl.CO}_2.\text{O.C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Aethylen und  $\text{Cl}_2\text{O}$  (MULDER, BREMER, *B.* 11, 1958). Aus  $\text{CH}_2\text{Cl.C}_2\text{H}_4.\text{OH}$  und Chloracetylchlorid (HENRY, *Bl.* 42, 260). — Siedet nur im Vakuum unzersetzt bei 140–145° (M., B.). Siedet unzersetzt bei 197–198° (H.). Spec. Gew. = 1,317. Liefert mit KJ:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{JO}_2.\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$ . Beim Kochen mit Wasser wird Chloressigsäure gebildet.

β-Dichloräthylester  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2.\text{CH}_2.\text{CHCl}_2$ . *B.* Aus Chloracetylchlorid und Dichloräthylalkohol (DELACRE, *Bl.* 48, 708). — Flüssig. Siedep.: 215° (kor.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,216 bei 15°.

ββ-Trichloräthylester  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2.\text{CH}_2.\text{CCl}_3$ . *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) Chloracetylchlorid mit (1 Mol.) Trichloräthylalkohol (DELACRE, *Bl.* 48, 710). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 220° (kor.) bei 767 mm; spec. Gew. = 1,25 bei 15°.

Propylester  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2.\text{C}_3\text{H}_7$ . Siedep.: 161° bei 740 mm (SCHREINER, *A.* 197, 8). Spec. Gew. = 1,1096 (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127). Siedep.: 162,3–162,5° bei 777,5 mm; wahre spec. Wärme bei  $t = 0,4067 + 0,0,38.t$  (R. SCHIFF).

Normalbutylester  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2.\text{C}_4\text{H}_9$ . Siedep.: 175°; spec. Gew. = 1,103 bei 0°; = 1,081 bei 15° (GEHRING, *Bl.* 46, 147).

Isoamylester  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{ClO}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2.\text{C}_5\text{H}_{11}$ . Flüssig. Siedep.: 190° bei 751,5 mm; spec. Gew. = 1,063 bei 0° (HUGOUNENQ, *Bl.* 45, 329).

Oktylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ClO}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2.\text{C}_8\text{H}_{17}$ . Flüssig. Siedep.: 234°; spec. Gew. = 0,9904 (GEHRING, *Bl.* 47, 960).

Allylester  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2.\text{C}_3\text{H}_5$ . Siedep.: 163,7–164° bei 765,5 mm; wahre spec. Wärme bei  $t^\circ = 0,3888 + 0,0,38.t$  (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 386).

Chloracetylchlorid  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{Cl.COCl}$ . *B.* Aus Acetylchlorid und Chlor im Sonnenlicht (WÜRTZ, *A.* 102, 95); aus Acetylchlorid, Chlor und Jod (JAZUKOWITSCH, *Z.*

1868, 234). — *D.* Man lässt  $PCl_3$  auf, bis  $101^\circ$  erhitzte, Chloressigsäure tropfen (WILDE, A. 130, 372). — Siedep.:  $105-106^\circ$ ; spec. Gew. = 1,495 bei  $0^\circ$  (WÜRTZ). Giebt mit Zinkmethyl Methylisopropylcarbinol.

**Chloracetylbromid**  $C_2H_3ClBrO = CH_2Cl.COBr$ . *D.* Zu 94 Thln. Chloressigsäure und 15 Thln. rothem Phosphor bringt man allmählich 160 Thle. Brom (WILDE, A. 132, 173; GAL, A. 132, 180). — Siedep.:  $127^\circ$  ( $133-135^\circ$  G.); spec. Gew. = 1,913 bei  $9^\circ$ .

**Essighloressigsäureanhydrid**  $C_4H_3ClO_3 = CH_2Cl.CO_2.C_2H_3O$ . *B.* Aus Natriumacetat und Chloracetylchlorid (ANTHOINE, J. 1883, 1032). — Siedep.:  $120^\circ$  bei 110 mm. Siedet unter Zersetzung bei  $168-170^\circ$  (an der Luft). Spec. Gew. = 1,201 bei  $21^\circ$ .

**Dichloressigsäure**  $C_2H_2Cl_2O_3 = CHCl_2.CO_2H$ . *B.* Beim Chloriren von Essigsäure (MAUMENÉ, A. 133, 154; MÜLLER, A. 133, 159). Perchloräthylen und Natriumalkoholat geben bei  $120^\circ$  Dichloressigester (GEUTHER, FISCHER, J. 1864, 316).  $CCl_2:CCl_2 + C_2H_3ONa + H_2O = CHCl_2.CO_2.C_2H_3 + NaCl + HCl$ . Aus Chloral und Cyankaliumlösung (WALLACH, A. 173, 295).  $CCl_3.CHO + KCN + H_2O = CHCl_2.CO_2H + KCl + CNH$ . Wendet man alkoholische Lösungen an, so erhält man Dichloressigester. Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Phloroglucin (HLASIWETZ, HABERMANN, A. 155, 132; ZINCKE, KEGEL, B. 22, 1476). Beim Behandeln von Hexachlortriketoxyhexylen  $C_6Cl_6O_3$  mit Wasser (ZINCKE, KEGEL). Beim Erwärmen von Trichlormilchsäure oder deren Aethylester mit überschüssigem Baryt oder Natron (PINNER, B. 18, 757). Bei der Einwirkung einer konc. Lösung von  $NaClO$  auf Pyrtol (CIAMICIAN, SILBER, B. 18, 1764). — *D.* Man kocht 84 g gelbes Blutlaugensalz, 50 g Chloralhydrat und 250 g Wasser ein bis zwei Stunden lang am Kühler, filtrirt, wäscht mit 200 ccm kochendem Wasser und kocht, bis alles Blutlaugensalz zerlegt ist. Hierauf wird zur Trockne verdampft und das dichloressigsäure Kalium mit Alkohol ausgezogen (WALLACH, B. 10, 1526). Man trocknet es und zerlegt es in einer Röhre durch Salzsäuregas (WALLACH, B. 9, 1212).

Wird unter  $0^\circ$  fest und schmilzt bei  $-4^\circ$ . Siedep.:  $189-191^\circ$ . Spec. Gew. = 1,5216 bei  $15^\circ$  (MAUMENÉ). Elektrisches Leitungsvermögen: ÖSTWALD, Ph. Ch. 3, 177. Wird beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf  $100^\circ$  langsam zersetzt. Etwas rascher wirken Natron und Baryt. Beim Erhitzen mit ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Silberoxyd (s. dichloressigsäures Silber) und wenig Wasser tritt viel schneller Zerlegung in  $AgCl$  und Glyoxylsäure ein (BECKURTS, OTTO, B. 14, 583). Bei 20-stündigem Kochen mit (4 Mol.)  $PCl_5$  werden  $C_2Cl_4$ ,  $CCl_3.COCl$  u. s. w. gebildet (MICHAEL, Ann. 9, 215). Verhalten gegen p-Toluidin (siehe dieses). — Das Kaliumsalz  $K.C_2HCl_2O_3$  krystallisirt aus Alkohol in Blättern (WALLACH). Es zerfällt bei der trockenen Destillation nach der Gleichung:  $2K.C_2HCl_2O_3 = C_2H_2Cl_2O_3$  (Dichloressigsäure) +  $2KCl + C + CO_2$  (FRIEDRICH, A. 206, 254). —  $Ca.A_2 + 3H_2O$ . Reichlich löslich in Wasser und siedendem Weingeist. Krystallisirt aus absolutem Alkohol in wasserfreien, kleinen Nadeln (BECKURTS, OTTO, B. 14, 585). —  $2UO.C_2HCl_2O_3 + Na.C_2HCl_2O_3$  (CLARKE, OWENS, B. 14, 35). —  $Ag.A$ . Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, schwärzt sich schnell am Lichte (BECKURTS, OTTO). Das trockene Salz zerfällt bei  $80^\circ$  heftig in  $AgCl$ , Dichloressigsäure-Glyoxylsäureanhydrid und wenig  $CO$  und  $CO_2$ . Beim Kochen mit wenig Wasser zersetzt es sich in  $AgCl$ , Glyoxylsäure und Dichloressigsäure.

**Methylester**  $C_3H_4Cl_2O_3 = C_2HCl_2O_3.CH_3$ . Siedep.:  $142-144^\circ$  (WALLACH, A. 173, 299). Spec. Gew. = 1,3808 bei  $19,2^\circ$  (HENRY, J. 1885, 1329). Siedep.:  $143,3^\circ$  bei 764,5 mm; wahre spec. Wärme bei  $t^\circ = 0,3032 + 0,0,38.t$  (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 378).

**Aethylester**  $C_4H_5Cl_2O_3 = C_2HCl_2O_3.C_2H_5$ . *D.* Man fügt zu einer Lösung von 50 g Chloralhydrocyanid in absolutem Alkohol allmählich eine möglichst concentrirte Lösung von 16 g  $KOH$ . Nach beendeter Reaktion wird mit Wasser gefällt (WALLACH, B. 10, 1527). — Äquivalente Mengen Chloralhydrocyanid und trockenes Natriumacetat werden mit Alkohol gelinde erwärmt (WALLACH, B. 10, 1213). — Flüssig. Siedep.:  $156^\circ$  bei 738,2 mm; spec. Gew. = 1,2821 bei  $20,4^\circ$  (BRÜHL, A. 203, 22). Siedep.:  $157,7^\circ$  bei 754,6 mm; spec. Gew. = 1,0915 bei  $157,7^\circ$  (R. SCHIFF, A. 220, 108). Wahre spec. Wärme bei  $t^\circ = 0,3215 + 0,0,38.t$  (R. SCHIFF). Geht, beim Behandeln mit Silber oder Natrium, in Maleinsäureester  $C_4H_3O_4(C_2H_5)_2$  über. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium, in dichloressigsäures Kalium und dann in Essigsäure und Oxalsäure (CLAUS, B. 11, 496 und 1044), und mit alkoholischem Kali glatt in Glykolsäure und Oxalsäure (CLAUS, B. 14, 1066).

**$\beta$ -Chloräthylester**  $C_3H_5ClO_3 = CHCl_2.CO_2.CH_2CH_2Cl$ . *B.* Bei langsamer Einwirkung von (1 Mol.)  $CHCl_3.COCl$  auf (1 Mol.) gekühltes Glykolechlorhydrin (DELAURE, Bl. 48, 708). — Siedet unzersetzt bei  $209-212^\circ$  bei 767 mm; spec. Gew. = 1,200 bei  $15^\circ$ .

**$\beta\beta$ -Dichloräthylester**  $C_3H_4Cl_2O_3 = C_2HCl_2O_3.CH_2CHCl_2$ . *B.* Aus Dichloracetylchlorid und Dichloracetylalkohol (DELAURE, Bl. 48, 709). — Flüssig. Siedep.:  $223^\circ$  bei 756 mm; spec. Gew. = 1,25 bei  $15^\circ$ .

**$\beta\beta\beta$ -Trichloräthylester**  $C_3H_3Cl_3O_3 = C_2HCl_2O_3.CH_2.CCl_3$ . *B.* Aus (1 Mol.) Dichloracetylchlorid und (1 Mol.) Trichloräthylalkohol (DELAURE, Bl. 48, 710). — Erstarrt nicht



im Kältegemisch. Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 230—231° bei 767 mm. Spec. Gew. = 1,267 bei 15°.

**Propylester**  $C_3H_7Cl_2O_2 = C_3H_7ClO_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.: 176,7—177° bei 771 mm; wahre spec. Wärme bei  $t^0 = 0,3335 + 0,0,38t$ . (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 379).

**Butylester**  $C_4H_9Cl_2O_2 = C_4H_9ClO_2 \cdot C_2H_5$ . 1. **Normalbutylester**. Siedep.: 184°; spec. Gew. = 1,182 bei 0°; = 1,169 bei 15° (GEHRING, *Bl.* 46, 148).

2. **Isobutylester**. Siedep.: 182—184° (WALLACE, *A.* 173, 300).

**Oktylester**  $C_{10}H_{18}Cl_2O_2 = C_2H_5ClO_2 \cdot C_8H_{17}$ . Flüssig. Siedep.: 244° (GEHRING, *Bl.* 47, 960).

**Allylester**  $C_5H_7Cl_2O_2 = C_2H_5ClO_2 \cdot C_3H_5$ . Siedep.: 175,6—175,8° bei 765,3 mm; wahre spec. Wärme bei  $t^0 = 0,3244 + 0,0,38t$  (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 386).

**Dichloracetylchlorid**  $C_2HCl_3O = CHCl_2 \cdot CO \cdot Cl$ . *B.* Aus Dichloressigsäure und  $PCl_5$  (OTTO, BECKURTS, *B.* 14, 1618). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 107—108°. Raucht an der Luft. Liefert mit Zinkmethyl eine kleine Menge Dimethylisopropylcarbinol.

**Anhydrid**  $C_2H_2Cl_4O_3 = (CHCl_2 \cdot CO)_2O$ . *B.* Beim Eintropfen von Dichloracetylchlorid (oder  $POCl_3$ ) auf ein Gemenge aus dichloressigsaurem Natrium und absol. Aether (ANTHOINE, *J.* 1883, 1032). — Flüssig. Siedep.: 130° bei 110 mm. Kocht an der Luft, unter Zersetzung, bei 214—216°. Spec. Gew. = 1,574 bei 24°.

**Essig-Dichloressigsäureanhydrid**  $C_4H_5Cl_4O_3 = CHCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_3O$ . *B.* Aus Natriumacetat und Dichloracetylchlorid (ANTHOINE, *J.* 1883, 1033). — Flüssig. Siedep.: 125—130° bei 110 mm. Siedet an der Luft unter Zersetzung bei 174—176°.

**Trichloressigsäure**  $C_2HCl_3O_2 = CCl_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Essigsäure und Chlorgas im Sonnenlichte (DUMAS, *A.* 32, 101). Bei der Oxydation des Chlors mit rauchender Salpetersäure (KOLBE, *A.* 54, 183). Beim Einwirken von Chlor, in der Sonne, auf, unter Wasser befindliches, Perchloräthylen (KOLBE).  $CCl_2 \cdot CCl_2 + 2H_2O + 2Cl = CCl_3 \cdot CO_2H + 3HCl$ . — *D.* Man schmilzt 165,5 g Chloralhydrat, setzt 63 g höchst conc. Salpetersäure hinzu, gießt das Gemenge in eine offene Schale und destillirt, sobald die Reaktion vorüber ist (nach etwa 1 Stunde), aus einer Retorte (CLERMONT, *A. ch.* [6] 6, 135; JUDSON, *B.* 3, 782). Zu einer concentrirten Lösung von (2 Mol.) Chloral gießt man die Lösung von (1 Mol.) Kaliumpermanganat, filtrirt vom Hyperoxyd ab, übersättigt mit Phosphorsäure und destillirt (CLERMONT, *B.* 9, 191). — Zerfließliche, in Wasser sehr leicht lösliche Rhomboëder. Schmelzp.: 55°. Siedep.: 195° (CLERMONT). Spec. Gew. = 1,617 bei 46°/15° (DUMAS). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 177; des Li-, Na- und K-Salzes: *O.*, *Ph. Ch.* 1, 104, 100, 103. Kaliumamalgam und Wasser bilden Essigsäure (MELSENS); ebenso KJ bei 100° (CLERMONT). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder Alkalien, in  $CO_2$  und Chloroform (DUMAS; BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 589; SEUBERT, *B.* 18, 3342); ebenso beim Behandeln mit Cyankalium (BOURGOIN, *Bl.* 37, 403), oder mit tertiären Basen (Dimethylanilin, Chinolin, Pyridin) (SILBERSTEIN, *B.* 17, 2664). Aus Natriumalkoholat und Trichloressigsäure entstehen  $NaCl$ ,  $Na_2CO_3$  und ameisen-saures Natrium. Trichloressigester und Natriumalkoholat setzen sich erst in der Wärme um zu Orthoameisensäureester  $CH(OC_2H_5)_3$ , äthylkohlensaurem Natrium  $Na(C_2H_5)CO_3$  und  $NaCl$  (KLEIN, *J.* 1867, 521). Kaliumsulfat erzeugt das Kaliumsalz der Sulfochloressigsäure  $CHCl(SO_3K) \cdot CO_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$  (RATHKE, *A.* 161, 166). — Die Salze der Trichloressigsäure sind meist in Wasser leicht löslich. Bei der trockenen Destillation des Natriumsalzes treten Trichloracetylchlorid, freie Trichloressigsäure, Trichloressigsäureanhydrid,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $COCl_2$ ,  $NaCl$  und wenig  $C_2Cl_6$  auf (HENRY, *B.* 12, 1844).

**Salze:** DUMAS; CLERMONT, *J.* 1871, 550; 1872, 496; 1873, 535; JUDSON. —  $NH_4 \cdot C_2Cl_3O_2 + 2H_2O$ . Schuppen (D.). Schmelzp.: 80°. Wird bei 160° wasserfrei. Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in  $NH_4Cl$ ,  $COCl_2$  und  $CO$  (MALAGUTI, *A.* 56, 287). —  $NH_4 \cdot C_2Cl_3O_2 + C_2HCl_3O_2$ . Oktaëdrische Krystalle (C.). —  $Li \cdot A + 2H_2O$ . Zerfließliche Prismen (C.). —  $Na \cdot A + 3H_2O$  (C.). —  $K \cdot A + H_2O$ . Nadeln (D.). Tafeln (BECKURTS, OTTO). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100°, nach der Gleichung:  $2K \cdot C_2Cl_3O_2 + H_2O = K_2CO_3 + CO_2 + 2CHCl_3$  (SEUBERT, *B.* 18, 3342). Zerfällt, beim Erhitzen mit Brom auf 120°, in  $CO_2$  und Bromchloroform. Mit Jod entsteht nur etwas  $C_2Cl_6$  (HOFF, *B.* 10, 678). —  $K \cdot C_2Cl_3O_2 + C_2HCl_3O_2$ . Oktaëder (C.). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 0° 26,12 Thle. und bei 20,5° 33,76 Thle. Salz (SEUBERT, *B.* 18, 3340). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° nach der Gleichung:  $K \cdot C_2Cl_3O_2 + C_2HCl_3O_2 + H_2O = KHCO_3 + CO_2 + 2CHCl_3$  (S.). —  $Mg \cdot A_2 + 4H_2O$  (C.). —  $Ca \cdot A_2 + 6H_2O$ . Prismatische Nadeln (C.). Krystallisirt mit  $3\frac{1}{2}H_2O$  in kugelförmigen Aggregaten (BECKURTS, OTTO). —  $Sr \cdot A_2 + 6H_2O$  (C.). —  $Ba \cdot A_2 + 6H_2O$ . Breite Blättchen (C.). —  $Zn \cdot A_2 + 6H_2O$ . Blättchen (C.). —  $Hg \cdot A_2$ . Niederschlag; krystallisirt aus viel Wasser



in kleinen Nadeln. —  $Hg.\bar{A}_2$ . Prismatische Nadeln (C.). —  $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ . Große rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (charakteristisches Salz) (J.). Hält lufttrocken nur  $\frac{1}{2}H_2O$ ; zersetzt sich bei  $100^\circ$  (GARZAROLLI, A. 210, 70). —  $Tl.\bar{A}$ . Prismatische Nadeln. —  $Tl.C_2Cl_3O_2 + C_2HCl_3O_2$  Oktaeder (C.). —  $Ni.\bar{A}_2 + 4H_2O$  (C.). —  $Cu.\bar{A}_2 + 6H_2O$  (J.). —  $Ag.\bar{A}$ . Kleine Körner oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig in  $AgCl$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  und Trichloressigsäureanhydrid. Beim Kochen mit etwas Wasser zerfällt es in  $AgCl$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CHCl_3$  und Trichloressigsäure (BECKURTS, OTTO).

**Methylester**  $C_3H_3Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.CH_3$ . Siedep.:  $152,3-152,5^\circ$  bei  $765,3$  mm; wahre spec. Wärme bei  $t^\circ = 0,2592 + 0,0,38.t$  (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 379). Siedep.:  $52-54^\circ$  bei  $12$  mm (ANSCHÜTZ, HASLAM, A. 253, 124). Spec. Gew. =  $1,4892$  bei  $19,2^\circ$  (HENRY, J. 1885, 1329).

Der Perchloressigsäuremethylester  $C_2Cl_3O_2.CCl_3$  ist identisch mit Perchlora-meisensäureäthylester  $C_2Cl_5.CClO_2$  (s. S. 467).

**Aethylester**  $C_4H_5Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $164^\circ$ ; spec. Gew. =  $1,369$  bei  $15^\circ$  (CLAUS, A. 191, 58);  $166^\circ$  bei  $738,2$  mm; spec. Gew. =  $1,3826$  bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, A. 203, 22). Siedep.:  $167,1^\circ$  bei  $754,8$  mm; spec. Gew. =  $1,16505$  bei  $167,1^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, A. 220, 108). Siedep.:  $60-61^\circ$  bei  $12$  mm (ANSCHÜTZ, HASLAM). Bildungswärme: CLERMONT, A. ch. [6] 6, 249. Wahre spec. Wärme bei  $t^\circ = 0,2778 + 0,0,38.t$  (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 379). Zerfällt, beim Erhitzen mit  $K(CN)$  und absolutem Alkohol, in  $CO_2$  und Chloroform (CLAUS).

**$\beta$ -Chloräthylester**  $C_4H_7Cl_4O_2 = C_2Cl_3O_2.CH_2.CH_2Cl$ . B. Aus  $CCl_3.COCl$  und  $CH_2Cl.CH_2.OH$  (DELACRE, Bl. 48, 708). — Flüssig. Siedep.:  $217^\circ$  bei  $766$  mm; spec. Gew. =  $1,251$  bei  $15^\circ$ .

**$\beta$ -Dichloräthylester**  $C_4H_5Cl_5O_2 = C_2Cl_3O_2.CH_2.CH_2Cl_2$ . Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.:  $230^\circ$  bei  $760$  mm (DELACRE, Bl. 48, 709).

**Trichloräthylester**  $C_4H_3Cl_6O_2$ . 1.  **$\beta$ -Derivat**  $C_2Cl_3O_2.CH_2.CCl_3$ . — Große Kristalle. Schmelzp.:  $24-26^\circ$  (DELACRE, Bl. 48, 710). Siedet bei  $236^\circ$  bei  $767$  mm unter geringer Zersetzung.

2.  **$\alpha\beta$ -Derivat**  $C_2Cl_3O_2.CHCl.CHCl_2$ . B. Beim Erhitzen von  $CCl_3.COCl$  mit Dichloracetaldehyd auf  $150^\circ$  (DELACRE, Bl. 48, 715). — Dicke Flüssigkeit. Siedep.:  $226-228^\circ$ .

**Perchloressigsäureäthylester**  $C_4Cl_8O_2 = C_2Cl_3O_2.C_2Cl_5$ . D. Man leitet anhaltend Chlor durch Essigäther, zuletzt an der Sonne, und bringt dann die Flüssigkeit in eine große mit Chlor gefüllte Flasche und setzt diese der Sonne aus (LEBLANC, A. ch. [3] 10, 200). — Nicht unzersetzt bei  $245^\circ$  siedende Flüssigkeit; spec. Gew. =  $1,79$  bei  $25^\circ$ . Zersetzt sich an feuchter Luft allmählich in  $HCl$  und Trichloressigsäure, mit Weingeist sofort in Trichloressigester und  $HCl$ . Ammoniak wirkt heftig ein unter Bildung von Trichloracetamid. Durch eine auf  $400^\circ$  erhitzte Röhre geleitet, zerfällt der Ester in Trichloräthylchlorid:  $C_2Cl_5.C_2Cl_3O_2 = 2CCl_3.COCl$ . Ebenso zum Theil beim Destilliren (MALAGUTI, A. ch. [3] 16, 57; CLOEZ, A. ch. [3] 17, 304).

**Propylester**  $C_5H_7Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_3H_7$ . Siedep.:  $187^\circ$  (CLERMONT, Bl. 40, 302). Wahre spec. Wärme bei  $t^\circ = 0,2892 + 0,0,38.t$  (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 379).

**Isobutylester**  $C_6H_9Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_4H_9$ . Siedep.:  $187-189^\circ$  (JUDSON, B. 3, 784).

**Isoamylester**  $C_7H_{11}Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_5H_{11}$ . Siedep.:  $217^\circ$  (CLERMONT, Bl. 40, 302).

**Oktyl ester**  $C_{10}H_{17}Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_8H_{17}$ . Flüssig. Siedep.:  $260^\circ$  (GEHRING, Bl. 47, 960).

**Allylester**  $C_5H_5Cl_3O_2 = C_2Cl_3O_2.C_3H_5$ . Siedep.:  $183-184^\circ$  bei  $765,9$  mm; wahre spec. Wärme bei  $t^\circ = 0,2806 + 0,0,38.t$  (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 386).

**Trichloräthylchlorid**  $C_2Cl_4O = CCl_3.COCl$ . B. Beim anhaltenden Chloriren von Aether, zuletzt an der Sonne (MALAGUTI, A. ch. [3] 16, 5).  $(C_2H_5)_2O + 20Cl = C_2Cl_4O + C_2Cl_6 + 10HCl$ . Bei der Destillation von Perchloräther  $(C_2Cl_7)_2O$ , oder von Perchloressigsäureäthylester (MALAGUTI). Aus  $C_2Cl_4$  und  $SO_3$  bei  $150^\circ$ :  $C_2Cl_4 + SO_3 = C_2Cl_4O + SO_2$ , oder von  $C_2Cl_6$  und  $SO_3$ :  $C_2Cl_6 + 2SO_3 = C_2Cl_4O + S_2O_6Cl_2$  (PRUDHOMME, Z. 1870, 380). — D. Aus Trichloressigsäure und  $PCl_5$  (GAL, Bl. 20, 11). Aus Acetylchlorid und 3 Mol.  $PCl_5$  oder durch Ueberleiten von Salzsäuregas über ein erhitztes Gemenge von Trichloressigsäure und  $P_2O_5$  (FRIEDERICI, B. 11, 1971). — Flüssig. Siedep.:  $118^\circ$  (kor.); spec. Gew. =  $1,6291$  bei  $16,2^\circ$ ; =  $1,6564$  bei  $0^\circ/4^\circ$  (THORPE, Soc. 37, 189). Ausdehnungskoeffizient: THORPE. Verhält sich gegen Wasser, Alkohol und Alkalien wie Perchloressigester. Liefert mit Zinkmethyl Pentamethyläthol  $C_3(CH_3)_5.OH$ .

**Bromid**  $C_2Cl_3BrO = CCl_3.COBr$ . B. Aus Trichloressigsäure und  $PBr_3$  (GAL, J. 1873, 536). — Flüssig. Siedep.:  $143^\circ$ ; spec. Gew. =  $1,900$  bei  $15^\circ$  (HOFFERICHTER, J. pr. [2] 20, 196).

**Jodid**  $C_2Cl_3JO = CCl_3.COJ$ . *B.* Aus Trichloressigsäure und  $PJ_3$  (GAL, *J.* 1873, 536). — Flüssig; siedet gegen  $180^\circ$ .

**Anhydrid**  $C_4Cl_6O_3 = (C_2Cl_3O)_2O$ . Entsteht in kleiner Menge, neben dem Chlorid, bei anhaltendem Kochen von Trichloressigsäure mit  $PCl_5$  (BUCKNEY, THOMSEN, *B.* 10, 698), oder durch abwechselndes Behandeln von Trichloressigsäure mit  $P_2O_5$  und mit  $C_2Cl_3O.Cl$  (CLERMONT, *Bl.* 30, 505). — Flüssig. Siedep.:  $222-224^\circ$ . Siedet unzersetzt bei  $140^\circ$  bei 110 mm; spec. Gew. = 1,6908 bei  $20^\circ$  (ANTHOINE, *J.* 1883, 1032).

**Essigtrichloressigsäureanhydrid**  $C_4H_4Cl_4O_5 = CCl_3.CO_2.C_2H_3O$ . *B.* Beim Auftröpfeln von Acetylchlorid auf ein Gemisch aus Natriumtrichloracetat und Aether (ANTHOINE, *J.* 1883, 1033). — Flüssig. Siedep.:  $130^\circ$  bei 110 mm; siedet an der Luft unter Zersetzung bei  $182^\circ$ . Spec. Gew. = 1,530 bei  $20^\circ$ .

### 3. Chlorpropionsäuren.

**Monochlorpropionsäuren**  $C_3H_5ClO_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure  $CH_3.CHCl.CO_2H$ . *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Calciumlaktat und  $PCl_5$  (WÜRTZ, *A.* 107, 192). Bequemer gewinnt man das Chlorid durch Uebergießen von  $PCl_5$  mit möglichst entwässerter Milchsäure (BRÜHL, *B.* 9, 35). Man gießt das rohe Chlorid in Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether aus (MAZZARA, *G.* 12, 261). Man mengt, in einem Kolben mit Kühler, je 17 g trockenen, milchsauren Kalk mit 40 g  $PCl_5$ , destillirt das gebildete Chlorid ab und zerlegt das Destillat durch die theoretische Menge Wasser. Die gebildete Chlorpropionsäure wird rektifizirt (LOVÉN, *J. pr.* [2] 29, 367). — In allen Verhältnissen mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Siedep.:  $186^\circ$ ; spec. Gew. = 1,28 bei  $0^\circ$  (BUCHANAN, *A.* 148, 169). Zink und Salzsäure führen die Säure in Propionsäure über (ULRICH, *A.* 109, 268). — Das Silbersalz ist weit leichter in Wasser löslich, als Silberpropionat.

**Methylester**  $C_4H_7ClO_2 = C_3H_4ClO_2.CH_3$ . Siedep.:  $132,5^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0750 bei  $4^\circ$  (KAHLBAUM, *B.* 12, 344).

**Aethylester**  $C_5H_9ClO_2 = C_3H_4ClO_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $146^\circ$  (OTTO, BECKURTS, *B.* 9, 1592); spec. Gew. = 1,097 bei  $0^\circ$  (WÜRTZ, *A.* 107, 195). Siedep.:  $146-147^\circ$  bei 750 mm; spec. Gew. = 1,0869 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, *A.* 203, 24). Liefert, bei der Einwirkung von alkoholhaltigem Natriumalkoholat, Milchsäurelactäthylester  $C_3H_4(OC_2H_5)_2O_3.C_2H_5$ ; beim Behandeln mit alkoholreichem Natriumalkoholat entsteht daneben etwas Homoitakonsäureester  $C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$ .

**Chlorpropionylchlorid**  $C_3H_3Cl_2O = CH_3.CHCl.COCl$ . Siedep.:  $109-110^\circ$ ; spec. Gew. = 1,2394 (HENRY, *Bl.* 43, 617).

2.  $\beta$ -Säure  $CH_3.Cl.CH_2.CO_2H$ . *B.* Das Chlorid der Säure entsteht durch Vereinigen von  $C_3H_4$  mit  $COCl_2$  (LIPPMANN, *A.* 129, 81). Durch Vereinigung von Akrylsäure mit Salzsäure (LINNEMANN, *A.* 163, 95). Durch Kochen von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Chlorwasser (RICHTER, *Z.* 1868, 451). Bei der Oxydation von salzsaurem Akrolein (KRESTOWNIKOW, *K.* 11, 248). Bei mehrstündigem Erhitzen von Hydrakrylsäure  $OH.CH_2.CH_2.CO_2H$  mit rauchender Salzsäure auf  $120^\circ$  (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 226). — Fettglänzende Blättchen. Schmelzp.:  $41,5^\circ$  (B., O.). Schmilzt bei  $35,5-41^\circ$  (K.); bei  $58^\circ$  (R.). Schmelzp.:  $37-38^\circ$ ; Siedep.:  $203-205^\circ$  (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 126). Ungemein leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei der Destillation zum Theil in  $HCl$  und Akrylsäure (K.). Die Salze zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abgabe von Chlormetall.

**Methylester**  $C_4H_7ClO_2 = C_3H_4ClO_2.CH_3$ . Siedep.:  $156^\circ$  (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127).

**Aethylester**  $C_5H_9ClO_2 = C_3H_4ClO_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $162^\circ$ ; spec. Gew. = 1,116 (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127). Wird von alkoholischem Jodnatrium kaum verändert.  $\beta$ -Chloräthylester  $C_5H_8Cl_2O_2 = C_3H_4ClO_2.CH_2.CH_2Cl$ . *B.* Aus Chlorpropionylchlorid und  $CH_3Cl.CH_2.OH$  (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 127). — Flüssig. Siedep.:  $210-215^\circ$ ; spec. Gew. = 1,282 bei  $8^\circ$ .

**Chlorpropionylchlorid**  $C_3H_3Cl_2O = CH_2Cl.CH_2.COCl$ . *B.* Aus  $\beta$ -Chlorpropionsäure und  $PCl_5$  (HENRY, *Bl.* 43, 617). — Flüssig. Siedep.:  $143-145^\circ$ ; spec. Gew. = 1,3307.

**Dichlorpropionsäuren**  $C_3H_3Cl_2O_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure  $CH_3.CCl_2.CO_2H$ . Das Nitril der Säure entsteht durch Chloriren von Propionitril (OTTO, *A.* 132, 181). Das Chlorid entsteht aus Brenztraubensäure und  $PCl_5$  (KLIMENKO, *B.* 3, 465; vgl. BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 386). — *D.* 1 Thl.  $\alpha$ -Dichlorpropionitril wird mit 2-3 Thln. einer Mischung aus gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser, am Kühler, auf  $120^\circ$  erwärmt (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1877). — In Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, unlöslich in konzentrirter Salzsäure. Erstarrt in der Kälte. Siedep.:  $185-190^\circ$ . Zink und Salzsäure führen die Säure in Propionsäure über. Die Salze zersetzen sich beim Kochen mit Wasser. Das Silbersalz zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Brenztraubensäure,  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und  $AgCl$  (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 230).  $2C_3H_3Cl_2O_2.Ag + H_2O = C_3H_4O_3 + C_3H_4Cl_2O_2 + 2AgCl$ .



Das trockene Silbersalz zersetzt sich heftig bei etwa  $60^\circ$  in  $AgCl$ , Dichlorpropion-Brenztraubensäureanhydrid  $C_3H_3Cl_2O.O.C_3H_3O$ . Auch beim Kochen der Säure mit Baryt oder Erhitzen der Säure mit Wasser auf  $120$ – $150^\circ$  wird Brenztraubensäure gebildet. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht aber  $\alpha$ -Chlorakrylsäure. Beim Kochen der Säure mit Silberstaub und Benzol entstehen Dimethylfumarsäureanhydrid und  $\alpha\alpha$ -Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure.

Salze: BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1878. —  $NH_4.C_3H_3Cl_2O_2$ . Dünne Blättchen. —  $K.A + 6H_2O$ . Glänzende Nadeln. Zersetzt sich bei  $60$ – $70^\circ$ . —  $Ca.A_2 + 3H_2O$ . Ziemlich beständige Nadeln. —  $Ba.A_2 + H_2O$ . Rhombische Tafeln. Zersetzt sich rasch beim Kochen mit absolutem Alkohol. —  $Zn.A_2 + H_2O$ . Nadeln. Zersetzt sich bei  $80^\circ$ .

**Methylester**  $C_4H_6Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.CH_3$ . Siedep.:  $143$ – $144^\circ$  (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1878).

**Aethylester**  $C_5H_8Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_5$ . *D.* Aus dem Chlorid und Alkohol (KLIMENKO, *B.* 3, 465); durch Sättigen eines Gemenges der Säure und Alkohol mit  $HCl$  (BECKURTS, OTTO); aus dem Nitril mit Alkohol und  $HCl$ . — Siedep.:  $156$ – $157^\circ$  (*B.*, *O.*);  $160^\circ$  (*K.*); spec. Gew. =  $1,2493$  bei  $0^\circ$ . Beim Erhitzen mit Wasser auf  $130^\circ$  entstehen Brenztraubensäure und Brenztraubensäureester (KLIMENKO, *B.* 5, 477).

**Isobutylester**  $C_7H_{12}Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_4H_9$ . Siedep.:  $183$ – $185^\circ$  (*B.*, *O.*, *B.* 9, 1879).

**Allylester**  $C_6H_8Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_3H_5$ . Siedep.:  $176$ – $178^\circ$  (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1878).

**Chlorid**  $C_3H_3Cl_3O = CH_2.CCl_2.COCl$ . *B.* Aus 3 Mol.  $\alpha\alpha$ -Dichlorpropionsäure und 2 Mol.  $PCl_5$  (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 388). — Siedep.:  $105$ – $115^\circ$ .

**Anhydrid**  $C_6H_6Cl_4O_3 = (C_3H_3Cl_2O_2)_2O$ . *B.* Aus 6 Mol. Dichlorpropionsäure und 1 Mol.  $PCl_5$  (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 388). — Siedep.:  $196$ – $200^\circ$  (OTTO, HOLST, *J. pr.* [42, 78]).

2.  $\alpha\beta$ -Säure  $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$ . *B.* Aus Glycerinsäure und  $PCl_5$  (WERIGO, OKULITSCH, *A.* 167, 49; WERIGO, WERNER, *A.* 170, 163; vgl. WICHELHAUS, *A.* 135, 253; 143, 1). Bei der Oxydation von  $CH_2Cl.CHCl.CH_2.OH$  (HENRY, *B.* 7, 414; WERIGO, MELIKOW, *B.* 10, 1500). Aus  $\alpha$ -Chlorakrylsäure und rauchender Salzsäure bei  $100^\circ$  (WERIGO, MELIKOW, *B.* 10, 1499; OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 244). Bei anhaltendem Erhitzen von Glycerinsäure mit gesättigter Salzsäure im Rohr (WERIGO, MELIKOW, *B.* 12, 178). Aus  $\alpha$ -Chlormilchsäure  $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$  und rauchender Salzsäure bei  $100^\circ$  (MELIKOW, *Z.* 13, 163). — *D.* 1 Mol. Glycerinsäure wird mit 3 Mol.  $PCl_5$  zusammengebracht, das gebildete  $POCl_3$  abdestilliert, der Rückstand 1 Stunde lang auf  $125^\circ$  erhitzt und dann mit absolutem Alkohol zerlegt. Es resultirt  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäureester (WERIGO, WERNER, *A.* 170, 167). — Kleine Nadeln; Schmelzp.:  $50^\circ$ . Siedet nicht unzersetzt bei  $210^\circ$  (*H.*). Wird durch Basen leicht in  $HCl$  und  $\beta$ -Chlorakrylsäure gespalten. —  $Pb(C_3H_3Cl_2O_2)_2.2Pb(OH)_2$  (WERIGO, OKULITSCH).

**Aethylester**  $C_5H_8Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_5$ . Siedet bei  $183$ – $184^\circ$  (WERIGO, MELIKOW). Spec. Gew. =  $1,2461$  bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, *A.* 203, 25). Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Alkohol,  $BaCl_2$  und  $\beta$ -monochlorakrylsaures Baryum. Cyankalium wirkt auf eine alkoholische Lösung des Esters leicht ein; kocht man das Produkt mit Aetzkali, so resultiren Fumarsäure  $C_4H_4O_4$  und inaktive Aepfelsäure  $C_4H_6O_5$  (WERIGO, TANATAR, *A.* 174, 367).

3.  $\beta\beta$ -Dichlorpropionsäure  $CHCl_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Bei 35–40-stündigem Erhitzen, im Rohr, auf  $80$ – $85^\circ$  von je 2 g  $\beta$ -Chlorakrylsäure mit 10 ccm Salzsäure (von  $40^\circ/6$ ) (OTTO, *A.* 239, 267). Man schüttelt die Flüssigkeit mit Benzol aus und verdunstet die Lösung an der Luft. — Prismatische Krystalle. Schmelzp.:  $56^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Wird von alkoholischem Kali in  $KCl$  und  $\beta$ -Chlorakrylsäure zerlegt.

**Aethylester**  $C_5H_8Cl_2O_2 = C_3H_3Cl_2O_2.C_2H_5$ . Obstartig riechendes Oel. Siedep.:  $171$  bis  $175^\circ$  (OTTO).

**Trichlorpropionsäure (?) (Chlorsuccsäure)**  $C_3H_3Cl_3O_2 = CH_2Cl.CCl_2.CO_2H$  (?). *B.* Beim Behandeln von Perchlorbernsteinsäureester mit konzentrierter Kalilauge (MALAGUTTI, *A. ch.* [3] 16, 67, 72 u. 82). — Krystalle. Schmelzp.:  $60^\circ$ . —  $Ag.C_3H_3Cl_3O_2$ . Nadeln.

**Tetrachlorpropionsäure**  $C_3H_2Cl_4O_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor, im Sonnenlicht, in eine Lösung von  $\alpha\beta$ -Dichlorakrylsäure in  $CS_2$  (MABERY, SMITH, *B.* 22, 2659). — Große, rhombische Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $76^\circ$ . Ziemlich löslich in Wasser,  $CHCl_3$  und Ligroin. —  $K.C_3H_2Cl_4O_2$  (über  $H_2SO_4$ ). Tafeln. —  $Ca.A_2$ . Nadeln. —  $Ba.A_2$ . Prismen. —  $Ag.A$ . Außerst unbeständig.

**Tetrachlorpropionylchlorid**  $C_3HCl_5O = CCl_3.CHCl.COCl$ . *B.* Bei 5–6-stündigem Erhitzen von Trichlormilchsäure mit 2 Mol.  $PCl_5$  (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 253, 132). —



Stechend riechendes Oel. Siedep.: 140–142° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,5631 bei 20°/4°. Wird von kaltem Wasser in HCl und Trichlormilchsäure zerlegt.

#### 4. Chlorbuttersäuren.

*Derivate der normalen Buttersäure.*

**Chlorbuttersäuren**  $C_4H_7ClO_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure  $CH_3CH_2CHCl.CO_2H$ . D. Aus dem Chlorid mit Wasser (MARKOWNIKOW, A. 153, 241). — Dicke Flüssigkeit, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich.

**Aethylester**  $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$ . Siedep.: 156–160°; spec. Gew. = 1,063 bei 17,5° (M., A. 153, 241).

**Chlorid**  $C_4H_6Cl_2O = C_4H_6ClO.Cl$ . Entsteht beim Durchleiten von Chlor in, mit Jod versetztes, Butyrylchlorid (MARKOWNIKOW, A. 153, 241). — Siedep.: 129–132°. Spec. Gew. = 1,257 bei 17°.

2.  $\beta$ -Säure  $CH_3CHCl.CH_2.CO_2H$ . B. Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (KARETNIKOW, Z. 11, 252). Bei ein- bis zweistündigem Erwärmen von Allylcyanid  $C_3H_5.CN$  mit rauchender Salzsäure auf 50–60° (PINNER, B. 12, 2056). Beim Uebergießen von salzsaurem  $\beta$ -Chlorbutyrimidoäthyläther mit Wasser (PINNER, B. 17, 2008).  $CH_3CHCl.CH_2.C(NH).O.C_2H_5.HCl = NH_4Cl + C_4H_6ClO_2.C_2H_5$ . — Die Säure zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in HCl und Crotonsäure.

**Aethylester**  $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 168–171° (KARETNIKOW, Z. 11, 254).

Der Aethylester der (durch Chloriren von Buttersäure dargestellten) Chlorbuttersäure siedet bei 168–169° bei 741 mm; spec. Gew. = 1,072 bei 0° (BALBIANO, B. 10, 1749). Beim Behandeln mit Kali zerfällt er in Crotonsäure und  $\beta$ -Oxybuttersäure (BALBIANO, B. 11, 348).

Der Aethylester, dargestellt durch Sättigen einer alkoholischen Crotonsäurelösung mit HCl, siedet bei 168–169° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 1,0517 bei 20°/4° (BRÜHL, A. 203, 28).

Wahrscheinlich entsteht beim Einleiten von Chlor in siedende, mit Jod versetzte, Buttersäure direkt  $\beta$ -Chlorbuttersäure. Man erhält dabei eine aus Wasser in Nadeln krystallisierende Säure, die bei 98–99° schmilzt und bei 200–210° siedet (MARKOWNIKOW, Z. 1868, 621).

3.  $\gamma$ -Säure  $CH_2Cl.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Das Nitril dieser Säure entsteht aus Trimethylenchlorobromid  $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$  und KCN (HENRY, Bl. 45, 341). Man verseift das Nitril durch HCl. — Erstarrt in der Kälte. Schmelzp.: 10–10,5°; spec. Gew. = 1,2498 bei 10°. Wenig löslich in Wasser. Zerfällt bei 200° in HCl und das Anhydrid  $C_4H_6O_3$ .

**Methylester**  $C_5H_9ClO_2 = C_4H_6ClO_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 173–174°; spec. Gew. = 1,1894 bei 10° (HENRY, Bl. 45, 341).

**Aethylester**  $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_6ClO_2.C_2H_5$ . Siedep.: 183–184°; spec. Gew. = 1,1221 (HENRY).

**Chlorid**  $C_4H_6Cl_2O = C_4H_6ClO.Cl$ . Flüssig. Siedep.: 173–174°; spec. Gew. = 1,2679 bei 10° (HENRY, Bl. 45, 341).

**Dichlorbuttersäuren**  $C_4H_6Cl_2O_2$ . 1.  $\alpha\beta$ -Säure  $CH_3CHCl.CHCl.CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Oxybuttersäure oder von  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure mit Salzsäure (bei 0° gesättigt) auf 100° (MELIKOW, A. 234, 201). Aus Iso- $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Oxybuttersäure (Schmelzp.: 128°) und HCl bei 100° (MELIKOW, PETRENKO, A. 266, 372). — Lange Prismen. Schmelzp.: 72–73°. Außerst löslich in Alkohol und Aether, viel weniger in Wasser. Wird von alkoholischem Kali in HCl und  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure zerlegt. —  $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Prismen. Zersetzt sich oberhalb 75°. —  $Zn.\bar{A}_2$ . Blättchen. —  $Ag.\bar{A}$ . Krystallinischer Niederschlag.

Das Chlorid der  $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure entsteht beim Einleiten von Chlor in Crotonaldehyd (ZEISEL, M. 7, 360).  $CH_3CH:CH.CHO + Cl_2 = CH_3CHCl.CHCl.COCl + HCl$ . Man zerlegt das Chlorid durch eine kalte, wässrige Lösung von  $NaHCO_3$ , schüttelt die Lösung mit Aether aus, übersättigt dann mit verd.  $H_2SO_4$  und zieht wieder mit Aether aus. — Krystalle. Schmelzp.: 57–59°; Siedep.: 132–133° (kor.) bei 27 mm. Siedet an der Luft unter Entwicklung von etwas HCl, bei 212–216°. Zerfließt beim Uebergießen mit wenig Wasser; durch mehr Wasser erfolgt anfangs eine verschwindende Trübung und dann Abscheidung ölgiger Dichlorbuttersäure. Wird von Kalilauge in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorcrotonsäure und HCl zerlegt. — Das Baryumsalz ist ein in Wasser sehr leicht lösliches Gummi. —  $Ag.\bar{A}$ . Körniger Niederschlag.

**Methylester**  $C_5H_8Cl_2O_2 = C_4H_5Cl_2O_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 82,7–85,7° bei 28 mm; siedet nicht unzersetzt bei 174–180°; spec. Gew. = 1,2809 bei 0°/4°; = 1,2614 bei 18,3°/4°; = 1,2355 bei 41,1°/4° (ZEISEL).

**Chlorid**  $C_4H_5Cl_3O = C_3H_5Cl_2.COCl$ . Sehr widerlich riechende, schwach rauchende Flüssigkeit. Siedep.:  $67,5-71^\circ$  bei 30 mm;  $163,3-164,3^\circ$  (kor.) bei 747 mm (ZEISEL, M. 7, 363).

2.  **$\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure (Crotonsäurechlorid)** entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Crotonsäure in  $CS_2$  (J. WISLICENUS, A. 248, 283). Man verdunstet die Lösung, saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisiert sie aus wenig Aether um. MICHAEL, BROWNE (Am. 9, 282) sättigen eine im Kältegemisch (aus NaCl und Eis) befindliche Lösung von 1 Thl. Crotonsäure in 40 Thln.  $CS_2$  mit Chlor, lassen drei Tage kalt stehen, leiten wieder Chlor ein u. s. w. Der Schwefelkohlenstoff wird verdunstet, der Rückstand in Soda gelöst, die filtrirte Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Große, stark glänzende Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $62,5-63^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Lignoïn, leicht in Benzol,  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ . 1 Thl. absol. Aether löst bei  $10,5^\circ$  3,28 Thle. Säure (W.); fast ebenso leicht löslich in Alkohol. Wird durch wenig Wasser (1 Mol.) in ein Oel  $C_4H_5Cl_2O_2 + H_2O$  verwandelt und durch viel Wasser gelöst. Wandelt sich, beim Erhitzen für sich, theilweise in Iso- $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure um. Wird durch überschüssiges Natron, in der Kälte, in HCl und  $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure zerlegt, während in der Wärme daneben noch  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure gebildet wird. Das Natriumsalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in gleicher Weise; daneben entstehen noch NaCl,  $CO_2$ , Chlorpropylen und etwas Propionaldehyd.

**Aethylester**  $C_6H_{10}Cl_2O_2 = C_4H_5Cl_2O_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $96^\circ$  bei 35 mm (MICHAEL, BROWNE, Am. 9, 285). Liefert mit 2 Mol. alkoholischem Kali  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure (Schmelzpunkt:  $98^\circ$ ).

3. **Iso- $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure (Isocrotonsäurechlorid)**. B. Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Isocrotonsäure in  $CS_2$  (WISLICENUS, A. 248, 301).  $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure (Crotonsäurechlorid) wandelt sich, bei siebenstündigem Erhitzen auf  $180-185^\circ$ , zur Hälfte in Iso- $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure um (WISLICENUS, A. 248, 339). — Flüssig. Wird durch überschüssiges Natron, in der Kälte, in HCl und  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure zerlegt. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser entsteht eine kleine Menge  $CH_3.CH:CHCl$ .

4. **Dichlorbuttersäure**. B. Chlor wird, im Sonnenlichte, durch Buttersäure geleitet, zuletzt bei  $100^\circ$  (PELOUZE, GÉLIS, A. ch. [3] 10, 434). Hierbei entsteht zugleich  $C_2Cl_2$  (NAUMANN, A. 119, 120). — Nicht ganz unzersetzt siedende Flüssigkeit. In Wasser fast unlöslich.

**Aethylester**  $C_6H_{10}Cl_2O_2 = C_4H_5Cl_2O_2.C_2H_5$ . Flüssig (PELOUZE, GÉLIS).

**Trichlorbuttersäuren**  $C_4H_5Cl_3O_2$ . 1.  **$\alpha\alpha\beta$ -Säure**  $CH_3.CHCl.CCl_2.CO_2H$ . B. Aus Butyrylchlorid  $CH_3.CHCl.CCl_2.CHO$  mit rauchender Salpetersäure (KRÄMER, PINNER, B. 3, 389). — Nadeln; Schmelzp.:  $60^\circ$  (KAHLBAUM, B. 12, 2337); Siedep.:  $236-238^\circ$  (JUDSON, B. 3, 785). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 194. Löslich in 25 Thln. Wasser. Das Silbersalz zerfällt, beim Kochen, nach der Gleichung:  $C_4H_5Cl_3AgO_2 = AgCl + CO_2 + C_3H_4Cl_2$  (Siedep.:  $78^\circ$ ). Durch Zinkstaub und Wasser geht die Säure in  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure  $CH_3.CH:CCl.CO_2H$  über.

Salze: JUDSON; GARZAROLI, A. 182, 185. —  $NH_4.C_4H_5Cl_3O_2$  (bei  $100^\circ$ ). Schuppen. —  $Ca.A_2$ . In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. —  $Pb.A_2$ . Leicht löslich in Aether, unlöslich in kaltem Wasser (G.). —  $Ag.A$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Aethylester**  $C_6H_9Cl_3O_2 = C_4H_4Cl_3O_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $212^\circ$  (JUDSON, B. 3, 787).

**Chlorid**  $C_4H_4Cl_3O.Cl$ . B. Aus der Säure und  $PCl_3$  (JUDSON, B. 3, 787). — Siedep.:  $162-166^\circ$ .

2.  **$\alpha\alpha\gamma$ -Säure**  $CH_2Cl.CH_2.CCl_2.CO_2H$ . B. Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit rauchender Salpetersäure, in der Kälte (NATTERER, M. 4, 551). — Krystalle. Schmelzp.:  $73-75^\circ$ . Löslich in 20 Thln. Wasser. Kleine Mengen lassen sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt destilliren, bei der Destillation größerer Mengen entweicht HCl. Ein Chloratom — das in der  $\gamma$ -Stellung befindliche — tritt überhaupt leicht aus, z. B. beim Behandeln der Säure mit Alkalien. Zugleich erfolgt theilweise Anhydridbildung. Die beiden anderen Atome Chlor treten nur schwierig und dann gleichzeitig aus. Verliert, beim Schütteln mit Zinkstaub und Wasser und ebenso beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung auf  $100^\circ$ , kein Chlor (N., M. 5, 256). Bei anhaltendem Kochen mit (100 Thln.) Wasser resultirt eine Säure  $C_4H_5O_4$  (?). Liefert mit Hydroxylamin keine stickstoffhaltige Verbindung.

**Tetrachlorbuttersäure**  $C_4H_4Cl_4O_2$ . B. Beim Chloriren der Buttersäure im Sonnenlicht (PELOUZE, GÉLIS, A. ch. [3] 10, 434). — Schief rhombische Säulen. Schmelzp.:  $140^\circ$ . Destillirt unzersetzt.

*Derivate der Isobuttersäure.*

**$\alpha$ -Chlorisobuttersäure**  $C_4H_7ClO_2 = (CH_3)_2.CCl.CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von salzsaurem Isobutylenglykol  $(CH_3)_2.CCl.CH_2(OH)$  mit Salpetersäure (HENRY, Bl. 26, 24).



Beim Einleiten von Chlor in, auf 90–95° erhitzte, Isobuttersäure (BALBIANO, *B.* 11, 1693). — Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien, in HCl, Oxyisobuttersäure, wenig Methakrylsäure (?) und Dibutylaktinsäure  $C_8H_{14}O_5$  (BALBIANO).

**Aethylester**  $C_6H_{11}ClO_2 = C_4H_6ClO_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.: 148,5–149° (kor.) bei 749 mm; spec. Gew. = 1,062 bei 0° (BALBIANO, *B.* 11, 1693).

**Trichlorisobuttersäure (aus Citrakonsäure)**  $C_4H_5Cl_3O_2 = CH_3 \cdot CCl(CHCl_2) \cdot CO_2H$  (?). *B.* Beim anhaltenden Chloriren einer wässrigen Lösung (spec. Gew. = 1,16) von citrakonsaurem Natrium wird ölige Trichlorisobuttersäure gefällt (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 12, 1). Die wässrige Lösung erhitzt man in einer Retorte auf 100° und gewinnt dadurch noch etwas Säure aus dem Retorteninhalte. Die Säure wird mit Wasser übergossen, kalt mit Soda übersättigt und durch Schütteln mit Aether ein indifferentes Oel entfernt. Man säuert nun mit Salzsäure an und zieht die Säure mit Aether aus. Sie wird durch Destillation im Luftstrome bei 100° gereinigt. — Prismen. Schmelzp.: 50°; zersetzt sich bei der Destillation. Mit Wasser in Berührung, gehen die Krystalle der Säure in ein Oel über, das sich in viel Wasser löst. Die Salze sind wenig beständig. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt die Säure in Chlormetall und dichlormethakrylsäures Salz  $C_3H_3Cl_2MeO_2$ . Mit Zinkstaub und Salzsäure geht sie in Chlormethakrylsäure über. —  $NH_4C_4H_4Cl_3O_2$ . Kleine Krystalle. —  $Ba\bar{A}_2$ . —  $Pb\bar{A}_2$ . Feine Nadeln.

## 5. Chlorvaleriansäuren.

**$\alpha$ -Chlorisovaleriansäure**  $C_5H_9ClO_2 = (CH_3)_2CH \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Vermischen der wässrigen Lösungen von Natriumisovalerianat und unterchloriger Säure (SCHLEBUSCH, *A.* 141, 322). — Nicht unzersetzt siedendes Oel.

**Trichlorisovaleriansäure**  $C_5H_7Cl_3O_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in Isovaleriansäure, erst unter Abkühlen und dann bei 50–60° (DUMAS, STAS, *A.* 35, 149). — Bleibt bei –10° flüssig. Entwickelt oberhalb 110° HCl.

## 6. Chlorcapronsäuren.

**Säuren**  $C_6H_{11}ClO_2$ . 1. **Chlordiäthylelessigsäure**  $(C_2H_5)_2CCl \cdot CO_2H$ . *B.* Der Aethylester entsteht aus Diäthoxal säureäthylester  $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und  $PCl_5$  (MARKOWNIKOW, *B.* 6, 1175). Er geht durch Natriumamalgam in Diäthylelessigsäureester über und zerfällt bei der Destillation in HCl und Äthylcrotonsäureester  $C_6H_9O_2 \cdot C_2H_5$ .

2. **Chlorisocapronsäure**  $(CH_3)_2CCl \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . **Aethylester**  $C_8H_{15}ClO_2 = C_6H_9O_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung des Anhydrids  $C_6H_{10}O_2$  der  $\beta$ -Oxyisocapronsäure in absol. Alkohol (BREDT, *B.* 19, 514). — Siedet unzersetzt bei 88° bei 12 mm. Zerfällt, beim Kochen an der Luft, allmählich in HCl und Brenzterebinsäureester.

**Trichlorcapronsäure**  $C_6H_9Cl_3O_2$ . *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (PINNER, *B.* 10, 1052). — Krystalle. Schmelzp.: 64°. Außerst leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwerer in Ligroin, fast gar nicht in Wasser. Geht durch Zink und Salzsäure in Hexylensäure  $C_6H_{10}O_2$  über.

**7. Pentachlorheptylsäure**  $C_7H_9Cl_5O_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Heptansulfonsäure mit  $JCl_3$  auf 167–170° (SPRING, WINSINGER, *B.* 49, 71). — Löslich in Wasser. — Doppelsalz mit Trichlorheptansulfonsäure:  $2Ba(C_7H_{12}Cl_3SO_3)_2 + 3Ba(C_7H_9Cl_5O_2) + 24H_2O$ .

## 8. Derivate der Säuren $C_{18}H_{36}O_2$ .

**Monochlorstearinsäure**  $C_{18}H_{35}ClO_2 = C_{17}H_{34}Cl \cdot CO_2H$ . *B.* Man sättigt eine Lösung von (1 Thl.) Elaïdinsäure oder Oelsäure in (4 Thln.) Eisessig bei 0° mit trockenem Salzsäuregas und lässt die Lösung 3–4 Tage stehen (PIOTROWSKI, *B.* 23, 2532). — Feine Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.: 38°. Leicht löslich in Alkohol.

**Dichlorstearinsäure**  $C_{18}H_{33}Cl_2O_2 = C_{17}H_{33}Cl_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Einleiten von (1 Mol.) Chlor in eine Lösung von Elaïdinsäure in  $CHCl_3$  (PIOTROWSKI, *B.* 23, 253). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 32°. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. —  $Ca(C_{18}H_{33}Cl_2O_2)_2$ . Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether.

**Methylester**  $C_{19}H_{36}Cl_2O_2 = C_{18}H_{33}Cl_2O_2 \cdot CH_3$ . Nadelchen (PIOTROWSKI).

**9. Säuren**  $C_{22}H_{43}Cl_3O_2$ . 1. **Erukasäuredichlorid**. *B.* Beim Einleiten von Chlor bei –18° in eine Lösung von Erukasäure in  $CHCl_3$  (HOLT, *B.* 24, 4123). — Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.: 46°. Unlöslich in verd. Alkohol. Beim Kochen mit Natriumamalgam (und Alkohol) entsteht Erukasäure; bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol



entsteht daneben wenig Chlorbrassidinsäure. Ueberschüssiges alkoholisches Kali erzeugt bei  $125^{\circ}$  ausschließlich Chlorbrassidinsäure, bei  $170^{\circ}$  Behenolsäure.

**Methylester**  $C_{29}H_{44}Cl_2O_2 = C_{22}H_{41}Cl_2O_2 \cdot CH_3$ . Schmelzp.:  $30,5^{\circ}$  (Holt).

2. **Brassidinsäuredichlorid**. B. Aus Brassidinsäure, gelöst in  $CHCl_3$  und Chlor bei  $-18^{\circ}$  (Holt, B. 24, 4123). — Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.:  $65^{\circ}$ . Unlöslich in verd. Alkohol. Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen Brassidinsäure und wenig Chlorerukasäure. Ueberschüssiges alkoholisches Kali erzeugt bei  $25^{\circ}$  ausschließlich Chlorerukasäure.

**Methylester**  $C_{28}H_{44}Cl_2O_2 = C_{22}H_{41}Cl_2O_2 \cdot CH_3$ . Schmelzp.:  $42,5^{\circ}$  (Holt).

## 10. Chlorcerotinsäure $C_{27}H_{42}Cl_2O_2$ .

B. Durch Einleiten von Chlor in geschmolzene Cerotinsäure (Brodie, A. 67, 190). — Zähes, durchsichtiges Gummi. Das Natronsalz ist in Wasser fast unlöslich. — Der

**Aethylester**  $C_{27}H_{41}Cl_2O_2 \cdot C_2H_5$  ähnelt der Säure.

### b. Bromderivate.

Brom wirkt erst beim Erhitzen, im zugeschmolzenen Rohre, auf die Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  ein. Erhitzt man gleiche Moleküle einer Säure  $C_nH_{2n}O_2$  und Brom auf  $100^{\circ}$ , so bemerkt man drei Stadien der Einwirkung: 1. das Stadium der langsamen Einwirkung vom Beginn der Erwärmung an, bis zu dem Punkte, wo 10–20% der angewandten Brommoleküle in Reaktion getreten sind; 2. das Stadium der raschen Beschleunigung, wo 10–60% der Brommoleküle eingewirkt haben; 3. das Stadium der zweiten Verzögerung, welches vom Zeitpunkte der Einwirkung von 60% der Brommoleküle bis zur Vollendung der Reaktion dauert. Ueberschuss an Säure oder an Brom verzögert die Einwirkung, Gegenwart von Bromwasserstoff befördert die Reaktion, ebenso eine höhere Temperatur. Die Substitutionsgeschwindigkeit wächst mit steigendem Molekulargewicht der Säuren; sie ist bei der Isobuttersäure eine größere als bei der Buttersäure (Urech, Hell, B. 13, 531).

Beim Erhitzen der höheren Homologen der Säurereihe  $C_nH_{2n}O_2$  mit Brom auf  $135^{\circ}$  entstehen Säuren  $C_nH_{2n-3}BrO_2$ , z. B. aus Laurinsäure  $C_{12}H_{24}O_2$  — eine Säure  $C_{12}H_{21}BrO_2$  u. s. w. (Krafft, Beddie, B. 25, 482).

Leichter als auf die freien Säuren wirkt das Brom auf die Säurechloride ein (Michael, J. pr. [2] 35, 92). Bequemer ist es, die Säuren mit gewaschenem und getrocknetem, rothem Phosphor zu vermischen und dann völlig trockenes Brom zutropfen zu lassen, entsprechend der Gleichung:  $3C_nH_{2n}O_2 + P + 11Br = 3C_nH_{2n-3}BrO_2 + PO_3H + 5HBr$  (Hell, B. 14, 891; Volhard, A. 242, 161). Da eine kleine Menge Phosphorbromid das Bromiren ausnehmend erleichtert, so verwendet man  $\frac{1}{6}$ – $\frac{1}{5}$  mehr an Phosphor und ebenso etwas mehr Brom. Man erwärmt das Gemisch schließlich im Wasserbade, destilliert das gebildete Bromid ab und zerlegt es durch etwas mehr als 1 Mol. Wasser. Die erhaltene gebromte Säure trocknet man durch Erhitzen im Luftstrome auf  $120$ – $130^{\circ}$  (vgl. Zelinsky, Z. 19, 585).

Diese Reaktion erfolgt aber nur bei Säuren, welche ein Wasserstoffatom neben dem Carboxyl besitzen, weil die gebildeten Säuren  $\alpha$ -Derivate sind.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + Br_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2H + HBr$ . Auf eine Säure  $(CH_3)_3C \cdot CO_2H$  wirkt Brom, unter diesen Umständen, nicht ein.

Die gebromten Säuren entstehen auch durch Zerlegen der Diazosäuren durch Brom oder  $HBr$ , und durch Addition von Brom oder Bromwasserstoff an ungesättigte Säuren. Gegen Wasser (und Alkalien) verhalten sie sich wie die gechlorten Säuren (S. 465). Sie zeigen überhaupt in ihrem Verhalten eine vollkommene Analogie mit den gechlorten Fettsäuren, nur sind sie weniger beständig und daher leichter zu doppelten Umsetzungen und anderen Reaktionen geeignet. So gelingt es z. B. durch Erhitzen von monobromirten Säuren mit Silberpulver direkt das Brom zu entziehen, eine Reaktion, die bisher mit einer gechlorten Säure noch nicht ausgeführt worden ist. Aus Bromessigsäure  $C_2H_3BrO_2$  entsteht hierbei Bernsteinsäure  $C_4H_6O_4$ , aus Brompropionsäure  $C_3H_5BrO_2$  Adipinsäure  $C_6H_{10}O_4$ .

$\alpha\beta$ -Dibromsäuren  $R \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$  werden, durch Kochen mit Wasser, zersetzt, wie die  $\alpha\beta$ -Dichlorsäuren (S. 465).  $\beta\gamma$ -Dibromsäuren  $R \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$  verlieren (namentlich leicht beim Uebergießen mit  $\frac{3}{4}$  Mol. Sodalösung) zunächst 1 Mol.  $HBr$  und liefern Anhydride gebromter Säuren  $C_nH_{2n-1}BrO_2$ . Durch Kochen mit viel Wasser erfolgt dann weitere Spaltung in  $HBr$ , Anhydride von Dioxysäuren  $C_nH_{2n-4}O_4$  und in  $\gamma$ -Ketonsäuren  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

## I. Bromessigsäuren.

**Monobromessigsäure**  $C_2H_3BrO_2 = CH_2Br \cdot CO_2H$ . B. Aus Essigsäure und Brom (Perkin, Duppa, A. 108, 106). Aus Chloressigsäure und Bromwasserstoffsäure bei  $150^{\circ}$

(DEMOLE, *B.* 9, 561). Bei der Einwirkung von (zwei Atomen) Brom auf (1 Mol.) Natriumalkoholat entstehen Bromessigäther,  $C_2H_5Br$ , Essigäther und Alkohol (SELL, SALZMANN, *B.* 7, 496). Aus Essigäther und Brom (S. 408). Durch Oxydation einer alkoholischen Lösung von gebromtem Acetylen an der Luft (GLÖCKNER, *A. Spl.* 7, 115).  $C_2HBr + O + H_2O = C_2H_3BrO_2$ .  $CBBr_2:CH_2$  verbindet sich direkt mit Sauerstoff zu Bromessigsäurebromid (DEMOLE, *B.* 11, 316). Bei der Oxydation von Aethylenbromid mit rauchender Salpetersäure (KACHLER, *M.* 2, 559). Aus Silberacetat und Brom entsteht keine Bromessigsäure (BORODIN, *A.* 119, 123). — *D.*: PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 106; HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 11, 241; 12, 735; MICHAEL, *Am.* 5, 202. — Sehr zerfließliche Rhomboëder. Erzeugt auf der Haut Blasen. Schmelzp.:  $50-51^\circ$  (KACHLER). Siedep.:  $208^\circ$ ;  $196^\circ$  (LASSAR, *A.* 251, 342). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 178. Wird von rauchender Salpetersäure nur sehr langsam verbrannt. Liefert, beim Erhitzen mit Silberpulver auf  $130^\circ$ , Bernsteinsäure.

Salze: PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 108; NAUMANN, *A.* 129, 270. —  $Pb(C_2H_3BrO_2)_2$ . Blätchen (N.). Schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig leicht in heißem (P., D.). —  $2UO(C_2H_3BrO_2) + Na_2C_2H_3BrO_2$  (CLARKE, OWENS, *B.* 14, 35). — Ag.Ä. Krystallinischer Niederschlag. Explodirt bei  $90^\circ$  (P., D.).

**Methylester**  $C_3H_5BrO_2 = C_2H_5BrO_2 \cdot CH_3$ . Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $144^\circ$  (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 109).

**Aethylester**  $C_4H_7BrO_2 = C_2H_5BrO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Diazoessigsäureäthylester und HBr (CURTIUS, *Dissertation*, München 1886, S. 63). — Siedet unzersetzt (ARONSTEIN, *B.* 14, 606) bei  $159^\circ$  (PERKIN, DUPPA, *A.* 108, 110). Setzt sich mit Quecksilberäthyl bei  $150^\circ$  um:  $C_2H_5 \cdot C_2H_5BrO_2 + Hg(C_2H_5)_2 = C_2H_5 \cdot HgBr + C_2H_5O_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_4$  (SELL, LIPPMANN, *Z.* 1866, 724).

**$\beta$ -Chloräthylester**  $C_4H_6ClBrO_2 = C_2H_5BrO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . *B.* Aus Chloressigsäurechloräthylester  $C_2H_5ClO_2 \cdot C_2H_4Cl$  und KBr (HENRY, *Bl.* 42, 260). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei  $213-215^\circ$ . Spec. Gew. = 1,6499. Liefert, beim Verseifen, Bromessigsäure.

**2-Bromäthylester**  $C_4H_6BrO_2 = C_2H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von  $CH_2Cl \cdot CH_2OH$  mit Brom auf  $130^\circ$  (DEMOLE, *B.* 9, 557). — Siedet nicht unzersetzt bei  $230-240^\circ$ .

**Isoamylester**  $C_7H_{13}BrO_2 = C_2H_5BrO_2 \cdot C_5H_{11}$ . Siedep.:  $207^\circ$  (PERKIN, DUPPA, *B.* 108, 110).

Bromessigsäure und Bromessigester verbinden sich direkt mit den Sulfiden ( $C_nH_{2n+1}$ )<sub>2</sub>S (siehe Thetinkörper). Mit Allylsulfid, Aethylensulfid und Benzylsulfid tritt aber nur Umsetzung in Thiodiäthylsäure, Allylbromid u. s. w. ein.  $(C_3H_5)_2S + 2CH_2Br \cdot CO_2H = S(CH_2 \cdot CO_2H)_2 + 2C_3H_5 \cdot Br$  (LETTS, *J.* 1878, 684).

**Chlorid**  $C_2H_3ClBrO_2 = CH_2Br \cdot COCl$ . *B.* Aus Bromessigsäure und  $PCl_3$  (WILDE, *A.* 132, 171). — Siedep.:  $127^\circ$ ; spec. Gew. = 1,908 bei  $0^\circ$ . Siedep.:  $133-135^\circ$  (GAL, *A.* 132, 179).

**Bromid**  $C_2H_3Br_2O_2 = CH_2Br \cdot COBr$ . *B.* Aus Acetylchlorid und Brom bei  $100$  bis  $140^\circ$  (HÜBNER, *A.* 124, 321; GAL, *A.* 132, 179), oder durch bloßes Digeriren am Rückflusskühler (NAUMANN, *A.* 129, 260). Aus  $CBBr_2:CH_2$  und Sauerstoff (DEMOLE, *Bl.* 29, 205). Aus Acetylbromid und Brom bei  $100^\circ$  (GAL, *A.* 129, 54). — *D.* MULDER (*Z.* 1871, 693) erhitzt 20 Thle. Acetylbromid mit 26,5 Thln. Brom  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf  $45-50^\circ$  und dann 1 Stunde lang auf  $50-60^\circ$ . — Siedep.:  $149-150^\circ$ ; spec. Gew. = 2,317 bei  $21,5^\circ$  (N.). — Bei der Einwirkung von Bromacetylbromid auf Zinkmethyl entsteht Methylisopropylcarbinol  $C_5H_{12}O$  und daneben Aceton und Methyläthylkase. Mit Zinkäthyl erhält man den sekundären Oktylalkohol  $(C_7H_{15})_2CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ .

**Anhydrid**  $C_4H_4Br_2O_3 = (CH_2Br \cdot CO)_2O$ . *B.* Das Bromid der Bromessigsäure giebt mit 1 Mol. Natriumacetat ein gemischtes Anhydrid  $C_2H_3O \cdot O \cdot C_2H_3BrO$  (NAUMANN, *A.* 129, 273), das bei der Destillation in die Anhydride der Essigsäure und Bromessigsäure zerfällt (GAL, *Z.* 1870, 597).  $2C_2H_3O \cdot O \cdot C_2H_3BrO = (C_2H_3O)_2O + (C_2H_3BrO)_2O$ . Lässt man  $C_2H_3BrO \cdot Br$  auf 2 Mol. Natriumacetat bei  $160^\circ$  einwirken, so entstehen Glykolid  $C_2H_3O_2$ , NaBr und Essigsäureanhydrid.  $C_2H_3BrO \cdot Br + 2NaC_2H_3O_2 = C_2H_3O_2 + 2NaBr + (C_2H_3O)_2O$  (NAUMANN). — Bromessigsäureanhydrid ist flüssig und siedet bei  $245^\circ$ .

**Dibromessigsäure**  $C_2H_2Br_2O_2 = CHBr_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Essigsäure und Brom (PERKIN, DUPPA, *A.* 110, 115). Bei der Einwirkung von vier Atomen Brom auf Essigäther bei  $160^\circ$  (S. 408). Beim Einleiten von Bromdampf in Alkohol (Nebenprodukt der Bromalbereitung) (SCHÄFFER, *B.* 4, 368). Das Bromid  $CHBr_2 \cdot COBr$  entsteht aus  $CHBr_2 \cdot CBr_2$  und Sauerstoff (DEMOLE, *B.* 11, 318). — Zerfließliche Krystallmasse; Schmelzp.:  $45-50^\circ$ . Siedet unter geringer Zersetzung bei  $232-234^\circ$  (SCH.) — Die Salze krystallisiren gut und sind meist löslich in Wasser.

Salze: PERKIN, DUPPA; SCHÄFFER. —  $NH_4 \cdot C_2H_2Br_2O_2$ . Säulen. —  $K \cdot \bar{A} + H_2O$  (SCH.). Große Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$ . Große Säulen



(SCH.). Hält  $6H_2O$  (BENEDIKT, A. 189, 169). —  $Pb.\bar{A}_2$ . Glänzende Nadeln. —  $Ag.\bar{A}$ . Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Bromsilber, Glyoxylsäure (DEBUS, Z. 1866, 188) und Dibromessigsäure, ohne dass inzwischen Bromglykolsäure  $C_2H_3BrO_3$  entsteht (PERKIN, J. 1877, 695; vgl. PERKIN, DUPPA, Z. 1868, 424). Mit Alkohol zersetzt es sich in Dibromessigsäure, Dibromessigester und Diäthylglyoxylsäureester  $C_2H(OC_2H_5)_2O_2.C_2H_5$ . Mit absolutem Aether auf  $100^\circ$  erhitzt, zerfällt das Salz in  $AgBr$  und ein Oel  $C_4H_2Br_2O_4$  (Bromglykolid?).  $2C_2HBr_2O_3.Ag = C_4H_2Br_2O_4 + 2AgBr$ . Das Oel  $C_4H_2Br_2O_4$ , mit Wasser in Berührung, geht über in Glyoxylsäure und Dibromessigsäure:  $(C_4H_2Br_2O_4 + 2H_2O = C_2H_2Br_2O_2 + C_2H_4O_4)$  (vgl. BECKURTS, OTTO, B. 14, 583). Mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, giebt das Oel  $C_4H_2Br_2O_4$  Dibromessigester; bei der Destillation zerfällt es in  $CO$  und Dibromessigsäure (PERKIN).  $C_4H_2Br_2O_4 = 2CO + C_2H_2Br_2O_2$ .

**Aethylester**  $C_4H_6Br_2O_2 = C_2HBr_2O_2.C_2H_5$ . Entsteht leicht durch Eintragen von 4 Thln. Bromalhydrat in eine alkoholische Lösung von 1 Thl.  $K(CN)$  (REMI, J. 7, 263). — Siedep.:  $192^\circ$  (SCHÄFFER, B. 4, 369);  $194^\circ$  (GAL).

Isomerer Bromessigsäurebromäthylester  $C_2H_2BrO_2.C_2H_5Br$ . Siehe Acetaldehyd.

**Bromid**  $C_2HBr_2O = CHBr_2.COBr$ . B. Aus Acetylbromid und Brom bei  $150^\circ$  (GAL, A. 129, 55). Aus  $CHBr:CBBr_2$  und Sauerstoff (DEMOLE, B. 11, 313). — Siedep.:  $194^\circ$  (GAL).

**Tri bromessigsäure**  $C_2HBr_3O_2 = CBr_3.CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Bromal (SCHÄFFER, B. 4, 370). Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Malonsäure mit Brom (PETRIEW, B. 8, 730). — D. Bromal bleibt einige Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen. — Monokline Tafeln, in Wasser leicht löslich. Schmelzp.:  $135^\circ$  (GAL, A. 129, 56). Siedet unter Abspaltung von  $Br$  und  $HBr$  bei  $245^\circ$  (SCH.). Die Salze sind leicht löslich in Wasser, zerfallen aber, schon bei gelindem Erwärmen, in Brommetall und Bromoform. Auch die freie Säure zerfällt, in gleicher Weise, beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol.

Salze: SCHÄFFER, B. 4, 371. —  $Na.C_2Br_3O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Blätter. —  $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Dünne Tafeln. —  $Pb.\bar{A}_2$ . Kleine Nadeln. —  $Ag.\bar{A}$ . Kleine blätterige Krystalle. Sehr unbeständig.

**Aethylester**  $C_4H_5Br_3O_2 = C_2Br_3O_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $225^\circ$  (GAL, B. 129, 56).

Isomerer Bromessigsäuredibromäthylester  $C_2H_2BrO_2.C_2H_5Br_2$ . Siehe Acetaldehyd.

**Bromid**  $C_2Br_3O = CBr_3.COBr$ . B. Aus Acetylbromid und Brom bei  $200^\circ$  (GAL, B. 129, 56). — Siedep.:  $220-225^\circ$ .

**Chlordibromessigsäure**  $C_2HClBr_2O_2 = CClBr_2.CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von Chlordibromaldehyd mit rauchender Salpetersäure auf  $100^\circ$  (NEUMEISTER, B. 15, 603). — Rhombische Blättchen (aus konz. Salpetersäure). Schmelzp.:  $89^\circ$ . Siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $232-234^\circ$ . Riecht stechend; zieht auf der Haut Blasen. Die wässrige Lösung löst Zink unter Bildung von Chlordibromessigsäure (?) und dann von Chloroessigsäure. Wird durch Kalilauge, schon in der Kälte, allmählich zersetzt in  $CO_2$  und Chlordibrommethan. —  $K.\bar{A} + 2H_2O$ . Breite, glänzende Prismen. Mäfsig leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ . Warzenförmig gruppirte Nadeln. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser.

**Aethylester**  $C_4H_5ClBr_2O_2 = C_2ClBr_2O_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedet unzersetzt bei  $203^\circ$  (NEUMEISTER, B. 15, 604).

**Dichlorbromessigsäure**  $C_2HCl_2BrO_2 = CCl_2Br.CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Dichlorbromaldehyd  $CCl_2Br.CHO$  mit rauchender Salpetersäure (NEUMEISTER, B. 15, 602). — Grofse, vierseitige Prismen (aus konc. Salpetersäure). Schmelzp.:  $64^\circ$ . Siedet unter geringer Zersetzung bei  $215^\circ$ . Riecht stechend; zieht auf der Haut Blasen. Auferst leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel weniger leicht in konc. Salpetersäure. Die wässrige Lösung löst Zink unter Bildung von Dichloroessigsäure. Wird durch Kochen mit Alkalien in  $CO_2$  und Dichlorbrommethan gespalten.

$Na.\bar{A} + 5H_2O$ . Grofse Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aether. —  $K.\bar{A} + 3H_2O$ . Lange, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. —  $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ . Stark glänzende Prismen. Unlöslich in kaltem Alkohol, nicht leicht löslich in kaltem Wasser.

**Aethylester**  $C_4H_4Cl_2BrO_2 = C_2Cl_2BrO_2.C_2H_5$ . Schwach pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $188-189^\circ$  (NEUMEISTER).

## 2. Brompropionsäuren.

**Brompropionsäuren**  $C_3H_5BrO_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure  $CH_3.CHBr.CO_2H$ . B. Aus Propionsäure und Brom bei  $130^\circ$  (FRIEDEL, MACHUCA, A. 120, 286). Aus Milchsäure und gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr bei  $100^\circ$  (KERULÉ, A. 130, 16). — D. Man tröpfelt langsam 400 g Brom auf ein Gemisch aus 300 g Propionsäure und 31 g amorphen Phos-



phor, gießt, sobald kein HBr mehr entweicht, allmählich 640 g Brom hinzu und erwärmt dabei, am Kühler, auf 40–50°. Der bromfreie Rückstand liefert, mit absol. Alkohol versetzt, Brompropionsäureester (ZELINSKY, *B.* 20, 2026). — Glänzende Prismen; Schmelzp.: 24,5° (VOLHARD, *A.* 242, 163). — Siedet bei 205,5° (kor.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 324). Liefert, beim Erhitzen mit Silberpulver auf 150°, s-Dimethylbernsteinsäure. Beim Stehen der Lösung des Kaliumsalzes, in der Kälte, entstehen KBr und Milchsäure (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 223). Das Silbersalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, glatt in AgBr und Milchsäure (B., O.).

**Aethylester**  $C_5H_9BrO_2 = C_4H_8BrO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Milchsäureäthylester und PBr<sub>5</sub> (HENRY, *A.* 156, 176). — *D.* Siehe die Säure. Man rektifiziert das Produkt im Vakuum (BISCHOFF, *A.* 206, 319; vgl. GOTTSTEIN, *A.* 216, 31). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei 159–160° (H.); 162° (G.); 160–165° (SCHREINER, *A.* 197, 13); siedet unzersetzt bei 129–132° bei 160 mm (BISCHOFF). Spec. Gew. = 1,396 bei 11° (H.). Zinkstaub wirkt, in der Wärme, heftig auf den Ester ein und liefert CO, Aethylbromid, Aethylpropionat, ZnBr<sub>2</sub> und eine sehr kleine Menge Dimethylbernsteinsäure (SCHERKS, *M.* 2, 541). Mit molekularem Silber werden auch Aethylbromid, Aethylpropionat, α- und β-s-Dimethylbernsteinsäureester  $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$ , der Ester der Pyrocinchonsäure  $C_6H_8O_4$  und Akrylsäureester gebildet. Bei der Einwirkung von wasserfreiem Triäthylamin resultieren Milchsäure, wenig Triäthylamidopropionsäure und  $N(C_2H_5)_3Br$  (DUVILLIER, *Bl.* [3] 2, 141).

**Bromid**  $C_4H_8Br_2O = C_4H_8BrO \cdot Br$ . *B.* Aus Propionylbromid und Brom bei 100° (KASCHIRSKY, *Z.* 13, 81). — Siedep.: 154–155°.

2. **β-Säure**  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus β-Jodpropionsäure und Brom (RICHTER, *Z.* 1868, 449). Durch Erhitzen von Hydrakrylsäure  $C_3H_5O_3$  mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 227). Durch Oxydation von β-Brompropionaldehyd mit HNO<sub>3</sub> (spec. Gew. = 1,48) (LEDERER, *J. pr.* [2] 42, 384). — Tafeln. Schmelzp.: 62,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**Aethylester**  $C_5H_9BrO_2 = C_4H_8BrO_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.: 89° bei 40–50 mm (LEDERER); 69–70° bei 11–12 mm (EMERY, *B.* 24, 282).

**Dibrompropionsäuren**  $C_3H_4Br_2O_2$ . 1. **α-Säure**  $CH_3 \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus α-Brompropionsäure und Brom, im Rohr (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 72). — *D.* 4 Thle. Propionsäure werden mit 9 Thln. Brom 24 Stunden lang auf 190–220° erhitzt, der gebildete HBr ausgelassen und der Röhreninhalt mit weiteren 9 Thln. Brom 2 Tage lang bis zu 220° erhitzt. Zur Reinigung wird die Säure in Schalen auf 100° erwärmt und dann in einem Trichter über Wasser unter eine Glocke gebracht. Die Beimengungen ziehen Wasser an und fließen ab (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 315). — Trimetrische Tafeln (HAUSHOFFER, *J.* 1881, 687). Schmelzp.: 61°; siedet unter geringer Zersetzung gegen 221°. Lösungs- und Neutralisationswärme: TANATAR, *Z.* 24, 365. Geht durch Zink und Schwefelsäure in Propionsäure über. Die Salze sind ziemlich beständig; sie können bei 60–80° ohne Zersetzung getrocknet werden. Durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem, alkoholischem Kali entsteht α-Bromakrylsäure. Liefert mit überschüssigem Silberoxyd Brenztraubensäure. Beim Kochen mit Silberstaub und Benzol entsteht Dimethylfumarsäureanhydrid. Beim Erwärmen von α-dibrompropionsäurem Silber mit Wasser entstehen Brenztraubensäure, AgBr und α-Dibrompropionsäure (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 235). Wandelt sich, beim Erhitzen mit HBr, in die αβ-Säure um.

Salze: PHILIPPI, TOLLENS. —  $NH_4 \cdot C_3H_4Br_2O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen. —  $Na \cdot \bar{A}$ . Blätter. —  $K \cdot \bar{A} + H_2O$ . Rechtwinkelige Prismen, kann ohne Zersetzung mehrfach umkristallisiert werden. —  $Ca \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ . —  $Sr \cdot \bar{A}_2 + 6H_2O$ . —  $Ba \cdot \bar{A}_2 + 9H_2O$ . Seideglänzende Nadeln, löslich in Alkohol und Wasser.

**Methylester**  $C_4H_7Br_2O_2 = C_3H_6Br_2O_2 \cdot CH_3$ . Campherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 175–179°; spec. Gew. = 1,9043 bei 0°; = 1,8973 bei 12° (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 323).

**Aethylester**  $C_5H_9Br_2O_2 = C_4H_8Br_2O_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.: 190–191°; spec. Gew. = 1,7728 bei 0°; = 1,7536 bei 12° (PH., T., *A.* 171, 324).

**Propylester**  $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_4H_8Br_2O_2 \cdot C_3H_7$ . Siedep.: 200–204°; spec. Gew. = 1,6842 bei 0°; = 1,6632 bei 12° (PH., T.).

**Isobutylester**  $C_7H_{13}Br_2O_2 = C_4H_8Br_2O_2 \cdot C_4H_9$ . Siedep.: 213–218°; spec. Gew. = 1,6008 bei 0°; = 1,5778 bei 12° (PH., T.).

2. **αβ-Säure**  $CH_3Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von Dibrompropylalkohol  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot OH$  (MÜNDER, TOLLENS, *A.* 167, 222). Aus Akrylsäure und Brom (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 256). Durch Oxydation des Akroleinbromids  $CH_3Br \cdot CHBr \cdot CHO$  mit Salpetersäure (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1097). Durch 8tägiges Erhitzen von α-Dibrompropionsäure oder α-Bromakrylsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (PHILIPPI, TOLLENS, *A.* 171, 337). — *D.* Man bringt in eine Retorte 50 g

Dibrompropylalkohol, 30 g rauchende und 70 g gewöhnliche Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und erwärmt sehr allmählich im Wasserbade. Der ölige Retortenrückstand wird nach 1—2 Tagen mit wenig Wasser gewaschen. Man schmilzt die erhaltenen Krystalle mit wenig Wasser und presst nach dem Erkalten (TOLLENS, MÜNDER). — Krystallisiert in zwei monoklinen Formen (ZEPHAROVICH, *J.* 1878, 693; HAUSHOFER, *J.* 1881, 687), die in einer geschmolzenen Probe der Säure willkürlich, durch Berühren mit zurückbehaltenen Mengen der beiden Krystallformen, hervorgerufen werden können. Die beständigere Form bildet Tafeln und schmilzt bei 64°. Die andere Modifikation bildet kompakte Prismen und schmilzt bei 51°. Sie entsteht, wenn die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt wird. Mit der Zeit geht die zweite Modifikation in die tafelförmige Modifikation über (vgl. *B.* 8, 1099, 1448, 1452).  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure siedet bei 227° (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 73) unter theilweiser Zersetzung. 1 Thl. Wasser löst bei 11° 19,45 Thle. Säure; 1 Thl. Aether löst bei 10° 3,04 Thle. Mit Zink und Schwefelsäure entsteht Akrylsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 241), ebenso beim Kochen mit Jodkaliumlösung (ZOTTA, *A.* 192, 102). Liefert, beim Erhitzen mit 5 Thln. Wasser auf 120°, Brommilchsäure (MELIKOW, *Ch.* 13, 227). — Die Salze sind wenig beständig; sie scheiden leicht Brommetall ab, und man erhält  $\beta$ -Bromakrylsäure. Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes scheidet, sogar beim Verdunsten über Schwefelsäure, Bromkalium ab. Bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali entweicht Acetylen (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 115). Das Silbersalz zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in AgBr und  $\alpha$ -Bromäthylennilchsäure; durch überschüssiges Silberoxyd entsteht Glycerinsäure.

Salze: MÜNDER, TOLLENS. —  $NH_4.C_3H_3Br_2O_2$ . Blättchen. —  $K.\bar{A}.$  —  $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . *D.* Durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit  $CaCO_3$ . — Nadeln —  $Sr.\bar{A} + 6H_2O$ . —  $Ag.\bar{A}$ . Mikroskopische Blättchen.

Methylester  $C_3H_5Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_2H_5$ . Siedep.: 203° bei 745 mm (MÜNDER, TOLLENS, *A.* 167, 229). Siedep.: 205,8° (kor.); spec. Gew. = 1,9777 bei 0°; Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,0,88998.t + 0,0,15041.t^2 + 0,0,41201.t^3$  (WEGER, *A.* 221, 85).

Aethylester  $C_3H_5Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_2H_5$ . Siedep.: 211—214° bei 746 mm (T., M.); spec. Gew. = 1,796 bei 0°; = 1,777 bei 15°. Siedep.: 214,6° (kor.); spec. Gew. = 1,8279 bei 0°; Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,0,99128.t + 0,0,10801.t^2 + 0,0,74009.t^3$  (WEGER, *A.* 221, 85).

Normalpropylester  $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_3H_7$ . Flüssig. Siedep.: 233° (kor.); spec. Gew. = 1,7014 bei 0°; Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,0,93976.t + 0,0,28435.t^2 + 0,0,53020.t^3$  (WEGER, *A.* 221, 86).

Allylester  $C_6H_8Br_2O_2 = C_3H_3Br_2O_2.C_3H_5$ . Siedep.: 215—220° bei 746,5 mm; spec. Gew. = 1,843 bei 0°; = 1,818 bei 20° (MÜNDER, TOLLENS, *A.* 167, 230).

3. Eine **Dibrompropionsäure** (Bromitonsäure) entsteht, wenn Brom auf eine Lösung von itakon- oder citrakonsaurem Kalium, welche überschüssiges Kali enthält, einwirkt. Die freie Säure krystallisirt aus Aether in langen Nadeln, sublimirt und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser (CAHOUS, *A. ch.* [3] 19, 502).

**Tribrompropionsäuren**  $C_3H_3Br_3O_2$ . 1. Entsteht bei der Oxydation von Akroleinbromid  $C_3H_4O.Br_2$  mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) (LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1098). — Bei 93° schmelzende Krystalle.

2.  $\alpha\beta\beta$ - (oder  $\alpha\alpha\beta$ ?) **Tribrompropionsäure**  $CHBr_2.CHBr.CO_2H$  oder  $CH_2Br.CBr_2.CO_2H$  (?). *B.* Durch Vermischen der Lösungen von  $\alpha$ -Bromakrylsäure und Brom in  $CS_2$  (MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 18; MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 99). Entsteht, neben Tribrompropionaldehyd und  $C_2H_2Br_2$ , wenn man Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) in eine auf 125° erwärmte Lösung von (1 Thl.) Glycerin in (50 Thln.) Vitriolöl einfließen lässt (NIEMILOWICZ, *M.* 11, 87). Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds durch verd.  $HNO_3$  (N.). — Monokline Krystalle (aus  $CS_2$ ) (M., S.). Schmelzp.: 92° (M., N.), 93° (NIEM.), 95° (M., S.). Ziemlich löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem, sehr leicht in Alkohol. Aether,  $CS_2$ , Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit (2 Mol.) alkoholischen Kalis, in HBr und  $\alpha\beta$ -Dibromakrylsäure. Das Baryumsalz spaltet sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 130°, in  $CO_2$ ,  $BaBr_2$  und  $CBr_2.CH_2$ .

$Na.C_3H_2Br_3O_2 + 2H_2O$ . Leicht löslich in Wasser (N.). —  $Ba(C_3H_2Br_3O_2)_2 + 4$  (oder 5)  $H_2O$ . Scheidet sich, beim Neutralisiren einer warmen alkoholischen Lösung der Säure mit  $BaCO_3$ , in Nadeln ab (M., S.). —  $Fe.\bar{A}$ . Gelblichrother Niederschlag (N.).

3. **Säure aus  $\alpha\beta$ -Dibromakrylsäure**. *B.* Aus  $\alpha\beta$ -Dibromakrylsäure und 4 Thln. höchst konc. Bromwasserstoffsäure bei 100° (HILL, *Am.* 3, 116; HILL, ANDREWS, *Am.* 4, 180).

Blättchen. Schmelzp.: 118°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas weniger in  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Benzol und Ligroin. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und noch schneller durch Basen, in HBr und  $\beta$ -Dibrom-



akrylsäure. —  $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Sehr unbeständig. Zersetzt sich theilweise schon in kalter wässriger Lösung. —  $\text{Ag}\bar{\text{A}}$ . Niederschlag, aus rhombischen Blättchen bestehend.

**Tetrabrompropionsäure**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_4\text{O}_2$ . 1.  $\alpha\alpha\beta\beta$ -Säure  $\text{CHBr}_2\text{CBr}_2\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\alpha\beta$ -Dibromakrylsäure mit (1 Mol.) Brom auf  $100^\circ$  (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 2, 108; HILL, MABERY, *Am.* 4, 264). — Kleine Tafeln (aus Ligoïn); trikline Prismen (MELVILLE, *Am.* 4, 265) (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.:  $125,5-126^\circ$ . Wenig löslich in Ligoïn, sehr leicht in Alkohol und Aether, leicht in heissem  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$  oder Benzol. Wird von alkoholischem Kali in  $\text{HBr}$  und Tribromakrylsäure zerlegt. Beim Kochen des Baryumsalzes mit Wasser erfolgt Spaltung in  $\text{CO}_2$ , Tribromäthylen und  $\text{BaBr}_2$ .

$\text{Ca}\bar{\text{A}}_2$ . Nadeln (HILL, MABERY). —  $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln.

2.  $\alpha\beta\beta\beta$ -Säure  $\text{CBr}_3\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus  $\beta$ -Dibromakrylsäure und Brom bei  $100^\circ$  (MABERY, ROBINSON, *Am.* 5, 251). — Schiefe Prismen (aus  $\text{CS}_2$ ). Schmelzp.:  $118-120^\circ$ . Etwas löslich in heissem Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser und  $\text{BaCO}_3$  werden  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HBr}$  und Tribromäthylen gebildet. Mit alkoholischem Kali (2 Mol.) entsteht Tribromakrylsäure.

Salze: MABERY, ROBINSON, *Am.* 5, 251. —  $\text{K}\bar{\text{A}} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Verliert das Krystallwasser über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . —  $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Prismen. Viel weniger löslich in kaltem Wasser als das Baryumsalz. —  $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Flache Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

3. 2-Chlorbrompropionsäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBrO}_2 = \text{CH}_2\text{ClCHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Oxydation des Additionsproduktes von  $\text{BrOH}$  an Allylchlorid mit Salpetersäure (HENRY, *B.* 7, 757). — Schmelzp.:  $37^\circ$ ; Siedep.:  $215^\circ$ .

Eine *isomere Säure*  $\text{CH}_2\text{BrCHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  von nahezu denselben Eigenschaften soll durch Oxydation des Additionsproduktes von  $\text{ClOH}$  an Allylbromid entstehen (HENRY, *B.* 7, 758).

**Chlortribrompropionsäure**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClBr}_3\text{O}_2 = \text{CClBr}_2\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). *B.* Man erhitzt Chlorbromakrylsäure mit (1 Mol.) Brom auf  $100^\circ$  (MABERY, WEBER, *Am.* 4, 104). — Trikline Prismen (aus  $\text{CS}_2$ ). Schmelzp.:  $102-103^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Kaltes Barytwasser erzeugt  $\beta$ -Chlordibromakrylsäure. Liefert, beim Kochen mit Barytwasser,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{HClBr}_2$  (MABERY, *Am.* 5, 255). Mit alkoholischem Kali entsteht etwas Tribromakrylsäure. Durch  $\text{AgNO}_3$  wird sofort  $\text{AgCl}$  gefällt. —  $\text{K}\bar{\text{A}} + \text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Prismen, leicht löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2$ . Nadeln. —  $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$ . Schiefe Prismen. Ziemlich löslich in Wasser.

**Dichlorbrompropionsäure**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{BrO}_2$ . *B.* Beim Erhitzen auf  $110^\circ$  von  $\alpha\beta$ -Dichlorakrylsäure mit Bromwasserstoffsäure (von  $60\%$ ) (MABERY, SMITH, *B.* 22, 2660). — Schiefe Prismen (aus  $\text{CS}_2$ ). Schmelzp.:  $75-76^\circ$ . Ziemlich löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem  $\text{CS}_2$ .

**Dichloridibrompropionsäuren**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure. *B.* Durch Erwärmen von  $\alpha$ -Dichlorakrylsäure mit (1 Mol.) Brom auf  $100^\circ$  (HILL, MABERY, *Am.* 4, 267). — Trikline Prismen (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.:  $94-95^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol oder Aether, etwas schwerer in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$  oder Benzol. Gibt mit Baryt Dichlorbromakrylsäure. —  $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$ . Lange Nadeln. —  $\text{Ag}\bar{\text{A}}$ . Niederschlag, aus flachen, gezackten Nadeln bestehend; leicht zersetzbar.

2.  $\beta$ -Säure  $\text{CClBr}_2\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in  $\beta$ -Dibromakrylsäure bei  $100^\circ$  (HILL, MABERY, *Am.* 4, 270). Man krystallisiert das Rohprodukt aus  $\text{CS}_2$  um (MABERY, NICHOLSON, *Am.* 6, 166). — Schiefe Prismen. Schmelzp.:  $100^\circ$  (M., N.). Sublimirt langsam. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von (1 Mol.) Barytwasser, in der Kälte, in  $\text{HCl}$  und  $\beta$ -Dichlorbromakrylsäure zerlegt.

Salze: MABERY, NICHOLSON. —  $\text{K}\bar{\text{A}} + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln.

**Trichlorbrompropionsäure**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{BrO}_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte Lösung von Chlorbromakrylsäure in  $\text{CS}_2$ , an der Sonne (MABERY, *Am.* 9, 1). — Rhombische Prismen (aus  $\text{CS}_2$ ). Schmelzp.:  $83-84^\circ$ . Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Wird durch Alkalien leicht gespalten in  $\text{HBr}$  und Dichlorakrylsäure. —  $\text{K}\bar{\text{A}} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Tafeln. —  $\text{Ca}\bar{\text{A}}_2$ . Schiefe Prismen. —  $\text{Ba}\bar{\text{A}}_2$ . Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Tetrachlorbrompropionsäure**  $\text{C}_3\text{HCl}_4\text{BrO}_2 = \text{CBrCl}_2\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Brompropionsäure  $\text{C}_3\text{HBrO}_2$  (MABERY, *Am.* 6, 155). — Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei  $225^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff und Chloroform. — Die Salze sind äußerst unbeständig; aus der wässrigen Lösung des Baryumsalzes scheidet sich rasch ein Oel  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  (?) aus.



### 3. Brombuttersäuren.

#### *Derivate der Normalbuttersäure.*

**Monobrombuttersäuren**  $C_4H_7BrO_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure  $CH_3CH_2CHBrCO_2H$ . *B.* Aus Silberbutyrat und Brom (BORODIN, *A.* 119, 123). Aus Crotonsäure und HBr, neben wenig der  $\beta$ -Säure (s. d.). — *D.*: TUPOLEW, *A.* 171, 249; NAUMANN, *A.* 119, 115; LEY, *Z.* 9, 129; WISLICIENUS, URECH, *A.* 165, 93. — Nicht unersetzt siedendes Öl (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 283, geben den Siedepunkt 212–217° an). Spec. Gew. = 1,54 bei 15°; löslich in 14,5–15 Thln. Wasser (SCHNEIDER, *J.* 1861, 457). Liefert mit Triäthylamin  $\alpha$ -Oxybuttersäure, aber keine Triäthylamidobuttersäure (DUVILLIER, *Bl.* 48, 3). Aus  $\alpha$ -Brombuttersäureester und Triäthylamin entsteht bei 100°  $\alpha$ -Oxybuttersäure, neben kleinen Mengen Buttersäure, Crotonsäure und  $N(C_2H_5)_3Br$  (DUVILLIER, *Bl.* [3] 2, 139). — Die Salze krystallisiren schwer und schlecht. —  $Pb(C_4H_7BrO_2)_2$ . Pflasterartiger Niederschlag; ziemlich löslich in Alkohol (SCHNEIDER). —  $Pb_3A_2 \cdot 2PbO$ . —  $Ag.A$ . Krystallinischer Niederschlag (SCH.).

**Methylester**  $C_4H_7BrO_2 = C_4H_7BrO_2 \cdot CH_3$ . Siedep.: 165–172° (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 555).

**Aethylester**  $C_6H_{11}BrO_2 = C_4H_7BrO_2 \cdot C_2H_5$ . Siedet nicht ganz unersetzt bei 178° (kor.) (TUPOLEW, *A.* 171, 250). Spec. Gew. = 1,345 bei 12° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 77). Zerfällt mit einer Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol in KBr, Alkohol und Crotonsäure. Liefert, beim Kochen mit feinvertheiltem Silber, Aethylbromid, Alkohol, Buttersäureäthylester, zwei isomere Korksäureester und Isocrotonsäureester (?) (HELL, MÜHLHAUSER, *B.* 13, 474 und 479).

**Bromid**  $C_4H_7Br_2O = C_4H_7BrO \cdot Br$ . *B.* Aus Butyrylbromid und Brom bei 100° (KASCHIRSKY, *Z.* 13, 88). — Siedep.: 172–174°.

2.  $\beta$ -Brombuttersäure  $CH_3CHBrCH_2CO_2H$ . Bildet sich in kleiner Menge, neben viel  $\alpha$ -Brombuttersäure, beim Erwärmen von Crotonsäure mit gesättigter Bromwasserstoffsäure (HEMILIAN, *A.* 174, 325).

3.  $\gamma$ -Brombuttersäure  $CH_2BrCH_2CH_2CO_2H$ . *B.* Aus dem Anhydrid der  $\gamma$ -Oxybuttersäure und HBr bei 100° (HENRY, *Bl.* 46, 65). — Schmelzp.: 32–33°.

**Methylester**  $C_4H_7BrO_2 = C_4H_7BrO_2 \cdot CH_3$ . Siedep.: 186–187°; spec. Gew. = 1,450 (HENRY).

**Aethylester**  $C_6H_{11}BrO_2 = C_4H_7BrO_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.: 196–197°; spec. Gew. = 1,363 (HENRY).

**Dibrombuttersäuren**  $C_4H_6Br_2O_2$ . 1.  $\alpha\alpha$ -Säure (?)  $CH_3CH_2CBr_2CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brombuttersäure und Brom bei 150° (SCHNEIDER, *J.* 1861, 458). — Dickes Öl. Siedep.: 140° bei 3 mm (FRIEDEL, MACHUCA, *A. Spl.* 2, 74). Löslich in 30–31 Thln. Wasser; spec. Gew. = 1,96 (SCHNEIDER). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, in HBr und  $\alpha$ -Bromcrotonsäure. Diese Säure entsteht auch beim Kochen der Dibrombuttersäure mit Barytwasser oder beim Digeriren derselben mit  $Ag_2CO_3$  (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49). Beim Erhitzen mit Silberpulver entstehen Xeronsäureanhydrid  $C_8H_{10}O_3$ , Buttersäure u. a. Körper (ORTO, *A.* 239, 276).

2.  $\alpha\beta$ -Säure (Crotonsäurebromid)  $CH_3CHBrCHBrCO_2H$ . *B.* Aus Crotonsäure und Brom (KÖRNER, *A.* 137, 234; MICHAEL, NORTON, *Am.* 2, 12; C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 396). Allylsyanid verbindet sich mit Brom zum Nitril der  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure (PALMER, *Am.* 11, 92). — Lange Nadeln (aus Aether); monokline Krystalle (aus  $CS_2$ ) (HAUSHOFER, *J.* 1881, 705). Schmelzp.: 87° (MICHAEL, NORTON). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit 10 Thln. Wasser, in HBr,  $\beta$ -Bromcrotonsäure und Brom- $\alpha$ -Oxybuttersäure und beim Kochen mit 10 Thln. Wasser und (1½ Mol.) Soda in  $CO_2$ , HBr,  $\alpha$ -Brompropylen,  $\beta$ -Bromcrotonsäure und Bromoxybuttersäure. Mälsig konc. Natronlauge bewirkt, beim Erwärmen, glatte Spaltung in HBr und  $\beta$ -Bromcrotonsäure (C. KOLBE). Liefert, beim Behandeln mit alkoholischem Kali,  $\alpha$ - und viel weniger  $\beta$ -Bromcrotonsäure. Beim Erwärmen der Säure mit Jodkaliumlösung wird Jod ausgeschieden und Crotonsäure gebildet (ERLENMEYER, MÜLLER, *B.* 15, 49).

**Aethylester**  $C_6H_{10}Br_2O_2 = C_4H_6Br_2O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 113° bei 30 mm (MICHAEL, BROWNE, *Am.* 9, 281). Liefert mit 2 Mol. alkoholischem Kali  $\alpha$ -Bromcrotonsäure.

3.  $Iso\alpha\beta$ -Säure (Isocrotonsäurebromid). *B.* Beim Eintragen von Brom in eine abgekühlte Lösung von Isocrotonsäure in  $CS_2$  (LANGBEIN, *A.* 248, 319). — Flüssig. Liefert mit 2 Mol. Natron, in der Kälte,  $\alpha$ -Bromcrotonsäure. Die gleiche Spaltung erfolgt beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser, wobei aber außerdem noch  $Iso\alpha$ -Brompropylen und etwas Propionaldehyd gebildet werden.

**Tribrombuttersäure**  $C_4H_5Br_3O_2 = CH_3CHBrCBr_2CO_2H$  (?). *B.* Aus  $\alpha$ -Bromcrotonsäure  $CH_3CH: CBr \cdot CO_2H$  und Brom (beide in  $CS_2$  gelöst) (MICHAEL, NORTON, *Am.*

2, 16). Aus  $\beta$ -(allo- $\alpha$ )-Bromcrotonsäure und Brom (MICHAEL, PENDLETON, *J. pr.* [2] 28, 1). — Glänzende Prismen. Schmelzp.: 115,5—116°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $\text{CS}_2$ . Alkoholisches Kali zerlegt in HBr und  $\alpha\beta$ -Dibromcrotonsäure. —  $\text{Ba.A}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (M., P.).

**Tetrabrombuttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_2$  (?). *B.* Mucobromsäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_3$  wird mit Wasser und 3 Mol. Brom auf 120° erhitzt (LIMPRICH, *A.* 165, 293). — Monokline Tafeln, in kaltem Wasser schwer löslich. Schmelzp.: 115°.

**Chlordibrombuttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClBr}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3.\text{CHBr}.\text{CClBr}.\text{CO}_2\text{H}$  (?). *B.* Aus  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure und Brom (SARNOW, *A.* 164, 105). — Prismen; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; heißes Wasser wirkt zersetzend. Schmelzp.: 92°. Zerfällt bei der Destillation in Br und  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -Crotonsäure; ebenso beim Behandeln mit Zn und HCl. Die meisten Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie zerfallen, beim Kochen mit Wasser, in  $\text{CO}_2$ , Brommetall und ein Öl  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClBr}$  (?), das weiterer Zersetzung unterliegt. —  $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClBr}_2\text{O}_2)_2$ . Fällt aus konzentrierten Lösungen in kleinen Nadeln nieder. — Ag.Ä. Kleinkrystallinischer Niederschlag.

**Chlortribrombuttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClBr}_3\text{O}_2$ . *B.* Durch Oxydation des entsprechenden Aldehyds  $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClBr}_3\text{O}$  mit rauchender  $\text{HNO}_3$  (PINNER, *B.* 8, 1324). — Kleine Blätter; Schmelzp.: 140°.

#### *Derivate der Isobuttersäure.*

**Bromisobuttersäuren**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{BrO}_2$ . 1.  **$\alpha$ -Säure**  $(\text{CH}_3)_2.\text{CBr}.\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Isobuttersäure und Brom bei 140° (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 229; HELL, WALDBAUER, *B.* 10, 448). — Tafeln; Schmelzp.: 48°; Siedep.: 198—200°; spec. Gew. = 1,5225 bei 60°; = 1,500 bei 100°. Durch kaltes Wasser wird sie verflüssigt; bei anhaltendem Kochen mit Wasser zerfällt sie vollständig in HBr und Oxyisobuttersäure. Beim Kochen mit Baryt wird, neben Oxyisobuttersäure, auch Metakrylsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$  gebildet (ENGELHORN, *A.* 200, 68). Wird von rauchender Salpetersäure, in der Wärme, heftig angegriffen und liefert Oxyisobuttersäure, neben einem nicht destillierbaren, brom- und stickstoffhaltigen Öle (KACHLER, *M.* 2, 562). Beim Erhitzen von Bromisobuttersäureester mit Silberpulver entstehen zwei isomere Tetramethylbernsteinsäureester. Aus bromisobuttersaurem Kalium und Kaliumsulfid entstehen KBr und Oxyisobuttersäure. Bromisobuttersäureäthylester liefert mit alkoholischem  $\text{K}_2\text{S}$  Thiooxyisobuttersäure und wenig Thiodiisobuttersäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4$  (LOVÉN, *J. pr.* [2] 33, 105).

**Äthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2 = \text{C}_4\text{H}_6\text{BrO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.: 163,6° (kor.) (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 336); 119—122° bei 206—210 mm (ZELINSKY, BESREDA, *B.* 24, 466). Spec. Gew. = 1,1323 bei 0° (M.) = 1,328 bei 0° = 1,300 bei 19,5° (HELL, WITTEKIND, *B.* 7, 320). Silber erzeugt Tetramethylbernsteinsäure und Trimethylglutarsäure.

**Bromid**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_6\text{BrO}.\text{Br}$ . *B.* Aus Isobutyrylbromid und Brom bei 100° (KASCHIRSKY, *Z.* 13, 86). — Siedep.: 162—164°.

2.  **$\beta$ -Säure**  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* 1 Vol. Methakrylsäure, gemischt mit 4—5 Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, bleibt einige Zeit bei 0° stehen. Dann schüttelt man die Flüssigkeit mit  $\text{CS}_2$  aus (ENGELHORN, *A.* 200, 65). — Krystallmasse. Schmelzp.: 22°. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, glatt in HBr und Methakrylsäure.

**Dibromisobuttersäuren**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{Br}.\text{CBr}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Versetzen einer Lösung von Methakrylsäure in  $\text{CS}_2$  mit Brom (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 373). — Große, lange Prismen (aus  $\text{CS}_2$ ). Schmelzp.: 48°. Zerfällt, beim Kochen mit 10 Thln. Wasser, in HBr, Bromoxyisobuttersäure und sehr wenig Brommethakrylsäure  $\text{CH}_2.\text{C}(\text{CO}_2\text{H}):\text{CHBr}$ . Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) Soda, wesentlich in  $\text{CO}_2$ , HBr und Aceton und daneben in HBr und Bromoxyisobuttersäure. Wird von mäßig konzentrierter Natronlauge quantitativ in HBr und Brommethakrylsäure gespalten.

**Tribromisobuttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_2$ . *B.* Aus Brommethakrylsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_2$  und Brom bei 100° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 349). — Kleine Prismen. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Brommetall und Dibrommethakrylsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2$ .

**Tetrabromisobuttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_4\text{O}_2$ . *B.* Aus Dibrommethakrylsäure und Brom bei 120—125° (CAHOURS, *A. Spl.* 2, 352). — Krystallin; zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Brommetall und Tribrommethakrylsäure.

#### 4. Bromvaleriansäuren.

**Bromvaleriansäuren**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}_2$ . 1.  **$\alpha$ -Brom-Normalvaleriansäure**  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CHBr}.\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Bromiren von Valeriansäure (JUSLIN, *B.* 17, 2504). — Liefert, beim Erhitzen mit Soda,  $\alpha$ -Oxyvaleriansäure.



**Aethylester**  $C_7H_{13}BrO_2 = C_6H_8BrO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $190-192^\circ$ ; spec. Gew. = 1,226 bei  $18^\circ/4^\circ$  (JUSLIN).

2.  **$\gamma$ -Brom-Normalvaleriansäure**  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Stehenlassen von Allylessigsäure  $C_5H_8O_2$  mit höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure bei  $0^\circ$  (MESSERSCHMIDT, A. 208, 94). Aus Aethylidenpropionsäure  $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und konz. HBr, in der Kälte (FRÄNKEL, A. 255, 30). — Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig. Wird von Natriumamalgal in Normalvaleriansäure umgewandelt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder durch kalte Sodalösung, glatt in HBr und das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure.

3.  **$\alpha$ -Bromisovaleriansäure**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Silberisovalerianat und Brom (BORODIN, A. 119, 122). Aus Isovaleriansäure und Brom bei  $150^\circ$  (CAHOURS, A. Spl. 2, 78; LEY, POWOW, A. 174, 63; FITTIG, CLARK, A. 139, 199). — Glänzende Prismen; Schmelzp.:  $44^\circ$  (SCHLEICHER, A. 267, 116; vgl. VOLHARD, A. 242, 163). Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei  $230^\circ$ ; siedet unzersetzt bei  $150^\circ$  bei 40 mm (V.; SCHL.). In Wasser wenig löslich. Der Aethylester liefert, beim Erhitzen, mit Silberpulver, Isovaleriansäure-äthylester, die Ester zweier isomeren Säuren  $C_{10}H_{18}O_4$  und den Ester einer Säure  $C_{10}H_{16}O_4$ . Die Salze sind leicht löslich und wenig beständig. —  $Ca \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SCHL.). —  $Pb \cdot \bar{A}_2 + H_2O$ . Niederschlag, der beim Reiben krystallinisch wird. —  $Cu \cdot \bar{A}_2$ . Grüne Blättchen (aus Alkohol).

**Methylester**  $C_6H_{11}BrO_2 = C_5H_8BrO_2 \cdot CH_3$ . Flüssig. Siedep.:  $174^\circ$ ; spec. Gew. = 1,353 bei  $13^\circ$  (SCHLEICHER, A. 267, 119).

**Aethylester**  $C_7H_{13}BrO_2 = C_6H_8BrO_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.:  $186^\circ$ ;  $110-115^\circ$  bei 40 mm (VOLHARD); spec. Gew. = 1,2776 bei  $12^\circ$  (SCHLEICHER).

4. **3-Brombutan-2-Carbonsäure (Brommethyläthylelessigsäure)**  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Tiglinsäure und Angelikasäure  $C_6H_8O_2$  verbinden sich mit bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure in der Kälte und geben dieselbe Säure  $C_6H_8BrO_2$  (PAGENSTECHER, A. 195, 109). — Monokline Tafeln (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.:  $66-66,5^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in  $CS_2$ . Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, hauptsächlich in HBr und Tiglinsäure und zum kleineren Theile in  $CO_2$ , HBr und  $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ . Sodalösung bewirkt, schon in der Kälte, Spaltung in  $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ ,  $CO_2$  und HBr; dabei wird nur wenig Tiglinsäure gebildet. Wird von Natriumamalgal zu Methyläthylelessigsäure reducirt; daneben entsteht wenig einer Säure  $C_{10}H_{18}O_4$ .

Dieselbe (?) Brommethyläthylelessigsäure entsteht beim Erhitzen von Methyläthylelessigsäure mit Brom auf  $150-160^\circ$  (BÜCKING, A. 204, 23). — Diese Säure ist flüssig, nicht unzersetzt destillirbar. Ihr Aethylester zerfällt, beim Kochen mit Sodalösung, langsam aber glatt in HBr und  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäure  $C_2H_5 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$ . Diese Brommethyläthylelessigsäure mischt sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Ihr Aethylester  $C_6H_8BrO_2 \cdot C_2H_5$  ist flüssig, siedet bei  $185^\circ$  und hat ein spec. Gew. = 1,2275 bei  $18^\circ/4^\circ$ .

**Dibromvaleriansäuren**  $C_5H_8Br_2O_2$ . 1.  **$\beta\gamma$ -Dibromvaleriansäure**  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Aethylidenpropionsäure  $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  und Brom (FRÄNKEL, A. 255, 31). — Dickflüssig.

2.  **$\gamma\delta$ -Dibromvaleriansäure**  $CH_3 \cdot Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Versetzen einer Lösung von Allylessigsäure in  $CS_2$  mit einer Lösung von Brom in  $CS_2$  (MESSERSCHMIDT, A. 208, 100). — Dünne Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff und Ligroin). Schmelzpunkt:  $57-58^\circ$ . Sehr leicht löslich in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ , Benzol. Wird von Natriumamalgal in Allylessigsäure zurückverwandelt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, zunächst in HBr und  $C_6H_8BrO_2$ , das Anhydrid der Bromoxyvaleriansäure, und dann weiter in HBr, das Anhydrid der Dioxyvaleriansäure  $C_5H_{10}O_4$  und Lävulinsäure  $C_5H_8O_3$ .

3. **2, 3-Dibrombutan-2-Carbonsäure (Dibrommethyläthylelessigsäure)**  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Angelikasäure und Tiglinsäure, in  $CS_2$  gelöst, verbinden sich direkt mit Brom zu derselben Säure  $C_6H_8Br_2O_2$  (JAFFÉ, A. 135, 293; PAGENSTECHER, A. 195, 123; FITTIG, A. 259, 12; vgl. WISLICENUS, PÜCKERT, A. 250, 244). Man löst das ruhe (flüssige) Produkt in 5–10 Thln.  $H_2O$ , lässt 1 Tag bei  $0^\circ$  im Stöpselcylinder stehen und entfernt (durch Umkehren des Cylinders) die flüssigen Antheile. Durch das Brom wird die Angelikasäure zunächst in Tiglinsäure umgewandelt. — Trikline (BÜCKING, A. 259, 16) Krystalle (aus  $CS_2$ ); Schmelzp.:  $86-86,5^\circ$ . In kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in  $CS_2$  und Alkohol. Geht durch Natriumamalgal in Tiglinsäure über und ebenso bei der Destillation (DEMARÇAY, B. 8, 830). Die Salze sind sehr unbeständig und zerfallen, beim Kochen mit Wasser, in Brommetall,  $CO_2$  und  $C_4H_7Br$ . Beim Kochen der freien Säure mit Wasser findet dieselbe Zerlegung statt, nur wird nebenbei Tiglinsäure gebildet (PAGENSTECHER). Durch Silberlösung wird, schon in der Kälte, fast alles Brom als  $AgBr$  gefällt (SCHMIDT, B. 12, 255). — Das Kaliumsalz  $K \cdot C_5H_7Br_2O_2$  wird aus seiner alko-



holischen Lösung, durch Aether, in Blättchen gefällt. Es ist in konzentrierter Kalilauge fast ganz unlöslich (Reindarstellung der Dibrommethyläthyllessigsäure) (JAFFÉ).

**Aethyl ester**  $C_7H_{12}Br_2O_2 = C_6H_7Br_2O_2 \cdot C_2H_5$ . Siedet nicht unzersetzt bei  $185^\circ$  (JAFFÉ, A. 135, 298).

4.  **$\alpha\beta$ -Dibromisovaleriansäure**  $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Dimethylakrylsäure und Brom (USTINOW, J. pr. [2] 34, 483). — Krystalle. Schmelzp.:  $105-106^\circ$ .

5. **Propyldennessigsäuredibromid (Aethylidenpropionsäuredibromid)**. B. Aus Propyldennessigsäure oder Aethylidenpropionsäure und Brom (ORT, B. 24, 2603). — Große, breite Nadeln (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.:  $64-65^\circ$ .

## 5. Bromcapronsäuren.

**Bromcapronsäuren**  $C_6H_{11}BrO_2$ . 1.  **$\alpha$ -Brom-Normalcapronsäure**  $CH_3 \cdot (CH_2)_4CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Capronsäure und Brom bei  $140^\circ$  (CAHOURS, A. Spl. 2, 78). — Flüssig. Siedep.: gegen  $240^\circ$ .

**Aethyl ester**  $C_8H_{15}BrO_2 = C_6H_{10}BrO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $205-210^\circ$  (HELL, LUMPP, B. 17, 2218). Giebt mit  $K(CN)$  das Nitril der Butylmalonsäure  $C_7H_{10}O_4$ .

2.  **$\gamma$ -Brom-Normalcapronsäure**  $C_2H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Beim Vermischen gleicher Volume Hydrosorbinsäure  $C_6H_{10}O_2$  und bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure scheidet sich sehr bald die Säure  $C_6H_{11}BrO_2$  ölig ab (FITTIG, A. 200, 42). Aus Isohydrosorbinsäure und  $HBr$  (HJELT, B. 15, 618). — Schweres Öl von angenehmem Geruche. Wird bei  $-18^\circ$  nicht fest. Nicht destillierbar. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Normalcapronsäure über. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder durch Stehen mit Sodalösung, in  $HBr$ , das Anhydrid der Oxyacapsäure  $C_6H_{12}O_3$  und wenig Isohydrosorbinsäure(?). Auch durch alkoholisches oder wässriges Ammoniak entsteht nur dieses Anhydrid und keine Amidosäure.

3. **Isobrenzterebinsäure**  $C_6H_{10}O_2$  verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, Z. 11, 128). — Vierseitige Prismen. Schmelzp.:  $85-86^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in starkem Alkohol, Aether,  $CS_2$ . —  $Ag \cdot C_6H_{10}BrO_2$ .

4. **Bromhydroäthylcrotonsäure**. B. Bei längerem Stehen, in der Kälte, von Aethylcrotonsäure  $C_6H_{10}O_2$  mit höchst konzentrierter Bromwasserstoffsäure (FITTIG, A. 200, 23). — Krystallmasse. Schmelzp.:  $25^\circ$ . Bleibt leicht flüssig. Wird von Natriumamalgam in Hydroäthylcrotonsäure  $C_6H_{12}O_2$  übergeführt. Zerfällt mit Sodalösung, schon bei  $0^\circ$ , in  $CO_2$ ,  $HBr$  und  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ . Die gleiche Spaltung erfolgt beim Erhitzen der Säure mit Wasser, im Rohr, auf  $100^\circ$ , aber daneben tritt auch namhafte Zerlegung in  $HBr$  und Aethylcrotonsäure ein.

**Dibromcapronsäuren**  $C_6H_{10}Br_2O_2$ . 1. **3,4-Dibrom-2-Methylpentansäure**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus Brenzterebinsäure  $C_6H_{10}O_2$  und Brom (WILLIAMS, B. 6, 1095). — Krystallisiert aus  $CS_2$  in großen Krystallen; Schmelzp.:  $99^\circ$ . In kaltem Wasser unlöslich. Geht durch Natriumamalgam wieder in Brenzterebinsäure über. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser, rasch durch Alkalien, in  $HBr$  und das Anhydrid der Säure  $C_6H_{10}O_3$  (GEISLER, A. 208, 47).

2. **Isodibromcapronsäure**. B. Aus Hydrosorbinsäure  $C_6H_{10}O_2$  und Brom, beide gelöst in  $CS_2$  (FITTIG, BARRINGER, A. 161, 314). — Zähflüssigkeit, unlöslich in Wasser. Giebt mit alkoholischem Kali Sorbinsäure  $C_6H_8O_2$ . Verliert schon bei  $50^\circ$  Bromwasserstoff (FITTIG, A. 200, 46). Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in  $HBr$ , das Anhydrid der Isodioxyacapsäure und Homölävulinsäure.

3. **Aus Sorbinsäure**  $C_6H_8O_2$  und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte (FITTIG, A. 200, 44). — Große Krystalle (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.:  $68^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in  $CS_2$ , sehr schwer selbst in siedendem Wasser. Beim Kochen mit Wasser oder Soda wird Sorbinsäure regeneriert. Daneben entsteht ein Lakton, das bei der Oxydation Oxalsäure und Bernsteinsäure liefert (HJELT, B. 15, 620).

4. **Isosorbinsäure** verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, Z. 11, 128). — Syrup. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich bei der Destillation.

5. **Dibromhydroäthylcrotonsäure**. B. Aus Aethylcrotonsäure und Brom (FITTIG, A. 200, 35; vgl. MARKOWNIKOW, B. 6, 1175). — Große Krystalle (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.:  $80,5^\circ$ . Wird von Sodalösung, schon in der Kälte, größtentheils in  $CO_2$ ,  $HBr$  und  $C_6H_9Br$  (Siedep.:  $110-112^\circ$ ) gespalten. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf  $100^\circ$  entsteht auch Bromämylen, daneben aber Hexerinsäure  $C_6H_{12}O_4$  und etwas Aethylcrotonsäure.

6. **2,3-Dibrompentan-2-Carbonsäure, Dibrommethylpropyllessigsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Versetzen einer Lösung von Methyläthylakryl-

säure  $C_6H_{10}O_2$  in  $CS_2$  mit Brom (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 77). — Monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.:  $97,6^\circ$  (kor.). Sehr leicht löslich in Aether. Liefert mit Natriumamalgam Methyläthylakrylsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf  $100^\circ$ , in  $CO_2$ , HBr, Methyläthylakrylsäure, Dioxycaprinsäure, Methylpropylketon und  $C_5H_8Br$  (Siedep.:  $110-115^\circ$ ).

**Tetrabromcaprinsäure**  $C_6H_8Br_4O_2$ . *B.* Aus Sorbinsäure und Brom (FITTIG, BARRINGER, *A.* 161, 323). — *D.* 1 Thl. Sorbinsäure wird mit 10 Thln.  $CS_2$  übergossen und allmählich 1,43 Thle. Brom eingetragen. Die nach mehrstündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden mit  $CS_2$  gewaschen und aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert (KACHEL, FITTIG, *A.* 168, 277). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $183^\circ$ . In kaltem Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol. Durch Natriumamalgam entsteht Sorbinsäure und dann Hydrosorbinsäure. Wird von Wasser bei  $100^\circ$  nicht zersetzt, leicht aber von Alkalien (FITTIG, *A.* 200, 58). Beim Kochen der Säure mit Wasser und  $BaCO_3$  entweicht Akrolein (?). — Die Salze krystallisieren gut, zersetzen sich aber beim Kochen mit Wasser in Brommetall, freie Tetrabromcaprinsäure, HBr u. s. w.

Salze: KACHEL, FITTIG. —  $Na.C_6H_7Br_3O_2 + 2H_2O$ . Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in konzentrierter Sodalösung (Gewinnung der Tetrabromcaprinsäure aus den Mutterlaugen; charakteristisches Salz). —  $Ca.A_2 + 7H_2O$ . Grofse, glänzende Blättchen. —  $Ba.A_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen, in kaltem Wasser viel leichter löslich als das Calciumsalz.

## 6. Bromönanthsäuren $C_7H_{13}BrO_2$ .

1.  **$\alpha$ -Säure**  $CH_3(CH_2)_4CHBr.CO_2H$ . *B.* Aus Oenanthsäure und Brom (CAHOUS, *A. Spl.* 2, 83). — *D.* Man erhitzt gleiche Moleküle Brom und Oenanthsäure auf  $120-125^\circ$ , wandelt die gebildete Säure in den Äthylester um und destilliert diesen mit Wasser. Hierbei entweicht erst unveränderter Oenanthsäureester und dann Bromönanthsäureester (HELL, SCHÜLE, *B.* 18, 625). — Flüssig; siedet nicht unzersetzt (HELMS, *B.* 8, 1168); Siedep.:  $250^\circ$  (CAHOUS). Aus Bromönanthsäureester und  $K(CN)$  entsteht der Ester der Pentylnalonsäure.

**Äthylester**  $C_9H_{17}BrO_2 = C_7H_{13}BrO_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedet nicht unzersetzt gegen  $225^\circ$ ; spec. Gew. = 1,211 bei  $19,4^\circ$  (HELL, SCHÜLE, *B.* 18, 625).

2.  **$\gamma$ -Bromönanthsäure**  $CH_3CH_2CH_2CHBr.CH_2CH_2CO_2H$ . *B.* Aus Heptylsäure  $CH_3CH_2CH_2CH:CH.CH_2CO_2H$  und HBr (bei  $0^\circ$  gesättigt) (SCHMIDT, *A.* 255, 79). — Dickflüssig. Wird schon durch kaltes Wasser allmählich in HBr und  $\gamma$ -Oxyönanthsäureanhydrid zerlegt.

3.  **$\gamma$ -Bromisoheptylsäure**  $(CH_3)_2CH.CHBr.CH_2CH_2CO_2H$ . *B.* Aus Isoheptylsäure  $(CH_3)_2CH.CH:CH.CH_2CO_2H$  und HBr (bei  $0^\circ$  gesättigt) (ZANNER, *A.* 255, 93). — Oel. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr und  $\gamma$ -Oxyisoheptylsäureanhydrid.

**7. Säuren**  $C_8H_{15}BrO_2$ . 1.  **$\gamma$ -Bromisooktylsäure**  $(CH_3)_2CH.CH_2CHBr.C_2H_4CO_2H$ . *B.* Aus Isooktylsäure  $C_8H_{17}CH:CH.CH_2CO_2H$  und HBr (bei  $0^\circ$  gesättigt) (SCHNEEGANS, *A.* 255, 105). — Gelbliches Oel.

2.  **$\alpha$ -Bromcaprylsäure**  $CH_3[CH_2]_5CHBr.CO_2H$ .

**Äthylester**  $C_{10}H_{19}BrO_2 = C_8H_{14}BrO_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $245-247^\circ$  (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2223).

**8. Bromnonylsäure**  $C_9H_{17}BrO_2 = C_8H_{15}CHBr.CH_2CO_2H$  (?). *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Vol. Nonylsäure  $C_9H_{16}O_2$  mit 4–5 Vol. bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure (SCHNEEGANS, *A.* 227, 83). — Dicke Flüssigkeit. Zersetzt sich, beim Erwärmen mit Soda, unter Abscheidung von  $C_8H_{16}$  (?).

**$\alpha\beta$ -Dibrom- $\beta$ -Dipropylpropionsäure**  $C_9H_{16}Br_2O_2 = (C_3H_7)_2CBr.CHBr.CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Dipropylakrylsäure und Brom (REFORMATSKY, *Z.* 22, 62). — Verwendet man Dipropylakrylsäure aus Allyldipropylcarbinol so schmilzt das Produkt bei  $80-82^\circ$ ; bei Verwendung von Dipropylakrylsäure, dargestellt aus Chloressigester und Butyron (s. Dipropyläthylmilchsäure), schmilzt das Produkt bei  $102-104^\circ$ .

## 9. Bromcaprinsäuren.

**$\gamma$ -Bromdekylsäure**  $C_{10}H_{19}BrO_2 = C_8H_{17}CHBr.CH_2CH_2CO_2H$ . *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Dekylsäure  $C_8H_{18}CH:CH_2CH_2CO_2H$  mit bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure (SCHNEEGANS, *A.* 227, 92). — In Wasser untersinkendes Oel. Zerfällt, beim Erwärmen mit Sodalösung, in HBr und das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxydekylsäure  $C_{10}H_{20}O_3$ .



**Dibromcaprinsäure**  $C_{10}H_{18}Br_2O_2$ . *B.* Aus Amyldekylsäure  $C_{10}H_{18}O_2$  und Brom (HELL, SCHOOP, *B.* 12, 194). — Monokline Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

## 10. Bromundekylsäuren.

**Bromundekylsäure**  $C_{11}H_{22}BrO_2$ . *B.* Durch Sättigen von Undekylsäure mit Bromwasserstoffgas (BRUNNER, *B.* 19, 2226). — Schmelzp.: 35°.

**Methylester**  $C_{12}H_{24}BrO_2 = C_{11}H_{20}BrO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man sättigt Undekylsäuremethylester mit Bromwasserstoff und fraktioniert das entstandene Produkt im Vakuum (NÖRDLINGER, *B.* 23, 2357). — Flüssig. Siedep.: 173° bei 15 mm; 165,5° bei 10 mm.

**Aethylester**  $C_{13}H_{26}BrO_2 = C_{11}H_{20}BrO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 179° bei 15 mm; 171–172° bei 10 mm (NÖRDLINGER).

**Säure**  $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ . Siehe Undekylsäure  $C_{11}H_{20}O_2$ .

**II.  $\alpha$ -Bromlaurinsäure**  $C_{12}H_{23}BrO_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_9 \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . Schmelzp.: 30–31,5° (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2224). Schwer löslich in Ligroin.

**Aethylester**  $C_{14}H_{27}BrO_2 = C_{12}H_{22}BrO_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 172–174° bei 10 mm (A., B.).

## 12. Brommyristinsäuren.

**Monobrommyristinsäure**  $C_{14}H_{27}BrO_2$ . *B.* Aus Myristinsäure mit (1 Mol.) Brom und Phosphor (HELL, TWERDOMEDOW, *B.* 22, 1746; vgl. KRAFFT, BEDDIES, *B.* 25, 486). — Mikroskopische Nadelchen (aus Benzol). Schmelzp.: 31°.

**Tetrabrommyristinsäure**  $C_{14}H_{24}Br_4O_2$ . *B.* Durch Vereinigung von Myristolsäure  $C_{14}H_{24}O_2$  mit Brom (MASINO, A. 202, 176). — Wenig beständig. Zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in HBr und Dibrommyristolsäure  $C_{14}H_{22}Br_2O_2$ .

## 13. Bropalmitinsäuren.

**$\alpha$ -Bropalmitinsäure**  $C_{16}H_{31}BrO_2$ . *B.* Aus (175 g) Palmitinsäure mit (7,1 g) Phosphor und (65 ccm) Brom (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 938; vgl. KRAFFT, BEDDIES, *B.* 25, 484). — Glänzende Schuppen (aus Ligroin). Schmelzp.: 51,5–52°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

**Aethylester**  $C_{18}H_{35}BrO_2 = C_{16}H_{30}BrO_2 \cdot C_2H_5$ . Obstartig riechendes Öl. Siedep.: 221,5° bei 18 mm; 241,5° bei 38 mm (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 939).

**Dibropalmitinsäuren**  $C_{16}H_{30}Br_2O_2$ . 1. *Aus Hypogäsäure*  $C_{16}H_{30}O_2$  und Brom (SCHRÖDER, A. 143, 24). — Amorphe Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 29°. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Bromhypogäsäure  $C_{16}H_{29}BrO_2$ , beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 170° Palmitolsäure  $C_{16}H_{28}O_2$ . Beim Kochen mit wässrigen Alkalien wird Dioxypalmitinsäure  $C_{16}H_{30}O_4$  gebildet. Silberoxyd erzeugt Oxyhypogäsäure. Die Salze sind amorph.

2. *Aus Gaidinsäure*  $C_{16}H_{30}O_2$  und Brom (SCHRÖDER, A. 143, 39). — Krystallisiert; giebt mit alkoholischem Kali Palmitolsäure.

**Tribropalmitinsäure**  $C_{16}H_{29}Br_3O_2$ . *B.* Aus Bromhypogäsäure und Brom (SCHRÖDER, A. 143, 27). — Gelblichweiße, amorphe Masse. Schmelzp.: 39°. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in die Säure  $C_{16}H_{27}BrO_2$  über.

**Tetrabropalmitinsäure**  $C_{16}H_{28}Br_4O_2$ . *B.* Aus Palmitolsäure  $C_{16}H_{28}O_2$  und Brom (SCHRÖDER, A. 143, 29). — Hellgelbe Krystallblättchen.

## 14. Bromstearinsäuren.

**$\alpha$ -Bromstearinsäure**  $C_{18}H_{35}BrO_2$ . *B.* Aus Stearinsäure, Brom und Wasser bei 130 bis 140° (OUDEMANS, *J.* 1863, 334; vgl. KRAFFT, BEDDIES, *B.* 25, 482). Aus Elaidinsäure oder Oelsäure, gelöst in Eisessig, und Bromwasserstoffgas (PIOTROWSKI, *B.* 23, 2532). — Glänzende Nadeln oder vierseitige Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 60° (HELL, SADOMSKY, *B.* 24, 2390). Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ .

**Aethylester**  $C_{20}H_{39}BrO_2 = C_{18}H_{34}BrO_2 \cdot C_2H_5$ . Schmelzp.: 33–34,5° (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2227); 35–36° (HELL, SADOMSKY).

**Dibromstearinsäuren**  $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ . 1. *Aus Oelsäure*  $C_{18}H_{34}O_2$  und Brom (OVERBECK, A. 140, 42). — Schweres, gelbes Öl. Alkoholisches Kali zerlegt die Säure, schon in der Kälte, in HBr und Bromölsäure  $C_{18}H_{33}BrO_2$ . Beim Erhitzen mit 4 Mol. alkoholischen Kalis auf 100° entsteht Stearölsäure  $C_{18}H_{32}O_2$ . Mit Silberoxyd und Wasser gekocht, giebt Dibromstearinsäure Oxyölsäure  $C_{18}H_{34}O_3$  und Dioxystearinsäure  $C_{18}H_{36}O_4$ .



2. Aus **Elaidinsäure und Brom** (BURG, J. 1864, 341; OVERBECK, A. 140, 61). — Krystallinisch; Schmelzp.:  $27^\circ$ . Geht durch Natriumamalgam wieder in Elaidinsäure über. Alkoholisches Kali wirkt erst bei höherer Temperatur ein und liefert Stearolsäure. — Das Baryumsalz ist gummiartig, in Aether löslich und daraus durch Alkohol fällbar.

3. Aus **Isoölsäure** (Schmelzp.:  $44-45^\circ$ ). B. Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von (1 Mol.) Isoölsäure und (2 Mol.) Brom (M., K., A. SAYTZEW, J. pr. [2] 37, 275). — Schweres Oel. Wird durch  $Zn + HCl$  wieder zu Isoölsäure reducirt. Beim Erhitzen mit Silberoxyd entsteht Dioxystearinsäure (Schmelzp.:  $77-78^\circ$ ).

**Tribromstearinsäure**  $C_{18}H_{33}Br_3O_2$ . B. Aus Bromölsäure  $C_{18}H_{33}BrO_2$  und Brom (OVERBECK, A. 140, 59). — Oelig.

**Tetrabromstearinsäuren**  $C_{18}H_{31}Br_4O_2$ . 1. **Stearolsäuretetrabromid**. B. Aus Stearolsäure und Brom, an der Sonne (OVERBECK, A. 140, 56). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Schmelzp.:  $70^\circ$ .

2. **Säure**  $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ . Siehe Hanfölsäure  $C_{18}H_{32}O_2$ .

3. **Taririnsäuretetrabromid**. Siehe Säuren  $C_nH_{2n-4}O_2$ .

4. Eine dickflüssige **Säure**  $C_{18}H_{32}Br_4O_2$  entsteht beim Versetzen, unter Eiskühlung, einer Lösung von (10 g) Leinölsäure in (20 ccm) Eisessig mit (18 g) Brom (REFORMATSKY, Z. 21, 214).

**Säure**  $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ . Siehe Hanfölsäure  $C_{18}H_{32}O_2$ .

## 15. Brombehensäuren.

**Dibrombehensäuren**  $C_{22}H_{40}Br_2O_2$ . 1. Aus **Erucasäure**  $C_{22}H_{42}O_2$  und Brom (HAUSSKNECHT, A. 143, 40; OTTO, A. 135, 226). — Krystallwarzen; Schmelzp.:  $42-43^\circ$ . Geht mit Natriumamalgam in Erucasäure über. Alkoholisches Kali erzeugt, in der Kälte, Bromerucasäure  $C_{22}H_{41}BrO_2$ ; beim Kochen entsteht Behenolsäure  $C_{22}H_{40}O_2$ . Beim Kochen mit Silberoxyd und Wasser werden Oxyerucasäure  $C_{22}H_{42}O_3$  und Dioxybehensäure  $C_{22}H_{44}O_4$  gebildet.

Salze: OTTO. —  $Ba(C_{22}H_{41}BrO_2)_2$ . Schmieriger Niederschlag. —  $Pb\bar{A}_2$ . Pflasterartiger Niederschlag. Löst sich in viel heißem, absolutem Alkohol und scheidet sich daraus in kleinen Krystallen ab.

2. Aus **Brassidinsäure** und Brom (HAUSSKNECHT, A. 143, 56). — Krystallisirt aus Alkohol. Schmelzp.:  $54^\circ$ . Natriumamalgam wirkt langsam ein und erzeugt Brassidinsäure. Kochende alkoholische Kalilösung ist ohne Wirkung; erst bei  $210-220^\circ$  wird Behenolsäure gebildet.

**Tribrombehensäure**  $C_{22}H_{41}Br_3O_2$ . B. Aus Bromerucasäure und Brom (HAUSSKNECHT, A. 143, 50). — Schmelzp.:  $31-32^\circ$ .

**Tetrabrombehensäure**  $C_{22}H_{40}Br_4O_2$ . B. Aus Behenolsäure  $C_{22}H_{40}O_2$  und Brom (HAUSSKNECHT, A. 143, 45). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.:  $77$  bis  $78^\circ$ . Geht durch Natriumamalgam (und Alkohol) in Behenolsäure über.

**Methylester**  $C_{23}H_{43}Br_4O_2 = C_{22}H_{41}Br_4O_2 \cdot CH_3$ . Wachsartig. Schmelzp.:  $29^\circ$  (HOLT, B. 25, 965).

16. **Bromcerotinsäure**  $C_{27}H_{53}BrO_2$ . D. Aus Cerotinsäure, Brom und Phosphor (MARIE, Bl. [3] 7, 111). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $65-66^\circ$ .

### c. Jodderivate.

Diese Säuren können nicht durch direktes Jodiren der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  gewonnen werden. Man erhält sie: 1. aus den Diazosäuren durch Behandeln mit  $HJ$  oder Jod; 2. durch Anlagerung von  $HJ$  an ungesättigte Säuren.  $C_4H_6O_2 + HJ = C_4H_7JO_2$ ; 3. aus mehratomigen Säuren durch Behandeln mit  $HJ$  oder mit krystallisirtem Jodcalcium (oder  $PJ_2$ ):  $C_3H_5(OH)O_2 + HJ = C_3H_5JO_2 + H_2O$ ; 4. die Ester der gebromten Säuren setzen sich mit  $KJ$  um in  $KBr$  und Ester der jodirten Säuren. Durch Jodwasserstoffsäure wird in denselben das Jod gegen Wasserstoff ausgetauscht (KEKULÉ, A. 131, 223).  $C_2H_5JO_2 + HJ = C_2H_4O_2 + J_2$ . Gegen Wasser verhalten sich die jodirten Säuren wie die gebromten.

## I. Jodessigsäuren.

**Monojodessigsäure**  $C_2H_3JO_2 = CH_2J.CO_2H$ . B. Durch Zerlegen des Jodessigsäureäthylesters mit concentrirtem Barytwasser (PERKIN, DUPPA, A. 112, 125). Beim Erhitzen

von Essigsäureanhydrid mit  $(C_2H_3O_2)_2JCl$  (S. 462) auf  $100^\circ$  (SCHÜTZENBERGER, Z. 1868, 484).  $(C_2H_3O_2)_2O + (C_2H_3O_2)_2JCl = C_2H_3JO_2 + C_2H_3OCl + C_2H_3O_2.CH_3 + CO_2$ . — D. Man kocht Essigsäureanhydrid mit Jod und Jodsäure (SCHÜTZENBERGER, Z. 1868, 484). — Rhombische Tafeln; Schmelzp.:  $82^\circ$ .

Salze: PERKIN, DUPPA. —  $Ba(C_2H_3JO_2)_2$ . Krystalle, ziemlich löslich in Wasser. — Pb.Ä., Virseitige Prismen.

**Methylester**  $C_3H_5JO_2 = C_2H_3JO_2.CH_3$ . D. Siehe den Aethylester (ARONSTEIN, KRAMPS, B. 14, 604). — Erstreckend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $169-171^\circ$  (i. D.). Zersetzt sich erst bei  $320^\circ$  in Essigsäuremethylester, Jod, Essigsäure, Kohle u. s. w.

**Aethylester**  $C_4H_7JO_2 = C_2H_3JO_2.C_2H_5$ . D. Bromessigester (PERKIN, DUPPA, A. 112, 125) oder Chloressigester (KEKULÉ, KJ und 3 Vol. Alkohol bleiben einige Stunden in der Wärme stehen. — Siedep.:  $178-180^\circ$  (BUTLEROW, B. 5, 479). Setzt sich mit Aethyljodid bei  $230^\circ$  in Essigsäure und Aethylenjodid um (ARONSTEIN, KRAMPS, B. 13, 489; B. 14, 607).  $C_2H_3JO_2.C_2H_5 + C_2H_5J = C_2H_3JO_2.C_2H_5 + C_2H_4 + HJ = C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_4.J$ . Mit Methylsulfid entsteht Methylthioglykolsäureester, der nur langsam in Thiodiglykolsäureester übergeht (LETTIS, J. 1878, 685). I.  $J.CH_2.CO_2.C_2H_5 + (CH_3)_2S = (CH_3)_2S.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3J$  und II.  $(CH_3)_2S.CH_2.CO_2.C_2H_5 + J.CH_2.CO_2.C_2H_5 = S(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2 + CH_3J$ .

**2-Chloräthylester**  $C_4H_6ClJO_2 = C_2H_3JO_2.CH_2.CH_2.Cl$ . B. Aus Chloressigsäurechloräthylester und KJ (HENRY, Bl. 42, 260). — Dickflüssig. Spec. Gew. = 1,954.

**Propylester**  $C_5H_9JO_2 = C_2H_3JO_2.C_3H_7$ . Siedep.:  $198^\circ$ ; spec. Gew. = 1,6794 (HENRY, Bl. 43, 617).

**Dijodessigsäure**  $C_2H_2J_2O_2 = CHJ_2.CO_2H$ . Dibromessigsäureäthylester setzt sich mit KJ und Alkohol in Dijodessigsäureäthylester um (PERKIN, DUPPA, A. 117, 351). Dasselbe erfolgt beim Erwärmen von Dichloressigester mit krystallisiertem Jodcalcium (SPINDLER, A. 231, 273). — Dijodessigsäureäthylester wird, schon in der Kälte, durch Kalkmilch verseift. — Die freie Säure bildet schwefelgelbe, in Wasser wenig lösliche Krystalle. —  $Ba(C_2HJ_2O_2)_2$ . Blassgelbe Rhomboëder, in Wasser mäßig löslich.

**Aethylester**  $C_4H_6J_2O_2 = C_2HJ_2O_2.C_2H_5$ . B. Siehe oben. Beim Eintragen von Jod in eine ätherische Lösung von Diazoessigsäureäthylester (CURTIUS, J. pr. [2] 38, 433). — Hellgelbe Flüssigkeit. Nicht destillierbar. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig.

## 2. Jodpropionsäuren.

**Jodpropionsäuren**  $C_3H_5JO_2$ . 1.  **$\alpha$ -Säure**  $CH_3.CHJ.CO_2H$ . B. Aus Milchsäure und  $PJ_2$  (WICHELHAUS, A. 144, 352). — Dickes Oel, in Wasser kaum löslich.

2.  **$\beta$ -Säure**  $CH_3J.CH_2.CO_2H$ . B. Aus Glycerinsäure und  $PJ_2$  (BEILSTEIN, A. 120, 226; 122, 366). Aus Akrylsäure und konzentrierter Jodwasserstoffsäure bei  $130^\circ$  (WISLICIENUS, A. 166, 1). — D. 52 cm wässriger Glycerinsäure (spec. Gew. = 1,26) werden mit 100 g  $PJ_2$  in kleinen Theilen versetzt. Nach kurzer Zeit tritt eine heftige Reaktion ein, nach deren Verlauf man erhitzt, um eine zweite, weniger heftige Reaktion hervorzurufen. Das Produkt wird mit Ligroin oder  $CS_2$  ausgeschüttelt (ERLENMEYER, A. 191, 284). Nach V. MEYER (B. 19, 3295) verwendet man auf je 30 ccm roher Glycerinsäure (spec. Gew. = 1,26) Jodphosphor, dargestellt aus 50 g Jod und 6,5 g frischem, gelbem Phosphor. Nach beendeter Einwirkung erhitzt man noch so lange auf dem Wasserbade, als HJ entweicht (M., B. 21, 24). — Glasglänzende Krystallblätter, leicht löslich in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem. Schmelzp.:  $82^\circ$ . Außerst leicht löslich in Alkohol oder Aether. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 193. HJ reducirt bei  $180^\circ$  zu Propionsäure, ebenso Natriumamalgam (MOLDENHAUER, A. 131, 328). Zerfällt, beim Destilliren mit Bleioxyd, in HJ und Akrylsäure (BEILSTEIN). Beim Kochen mit viel Wasser werden Hydrakrylsäure und wenig Akrylsäure gebildet; bei der Einwirkung von Silberoxyd entsteht Hydrakrylsäure, neben Paradipimalsäure  $C_8H_{10}O_5$  und Dihydrakrylsäure  $C_6H_{10}O_5$ , und bei längerer Einwirkung Parakrylsäure  $C_3H_5O_2$ . Aus der wässrigen Lösung der Säure wird durch  $AgNO_3$  sofort AgJ gefällt (BECKURTS, OTTO, B. 18, 225). Beim Erhitzen mit fein vertheiltem Silber wird Adipinsäure gebildet.

**Methylester**  $C_4H_7JO_2 = C_3H_4JO_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.:  $188^\circ$ ; spec. Gew. = 1,8408 (HENRY, J. pr. [2] 31, 128).

**Aethylester**  $C_5H_9JO_2 = C_4H_7JO_2.C_2H_5$ . D. Durch Erwärmen von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Alkohol und wenig Schwefelsäure (LEWKOWITSCH, J. pr. [2] 20, 167). Das Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure (WICHELHAUS, B. 1, 25; WISLICIENUS, LIMPACH, A. 192, 129) liefert ein chlorhaltiges Produkt, indem gleichzeitig Aethyljodid auftritt. — Siedep.:  $200^\circ$  (WICHELHAUS);  $202^\circ$  (WOLFF, A. 216, 128). Spec. Gew. = 1,707 (HENRY, J. pr. [2] 31, 128); 1,6789 bei  $15^\circ$  (OTTO, B. 21, 98).

### 3. Jodbuttersäuren.

Jodbuttersäuren  $C_4H_7JO_2$ . 1.  $\beta$ -Säure  $CH_3.CHJ.CH_2.CO_2H$ . B.  $\alpha$ -Crotonsäure verbindet sich mit rauchender HJ bei 100°. Es entsteht vorwiegend  $\alpha$ -Jodbuttersäure, neben wenig  $\beta$ -Säure (HEMILIAN, A. 174, 324). Crotonsäure und Allocrotonsäure geben hierbei nur  $\beta$ -Jodbuttersäure (MICHAEL, FREER, J. pr. [2] 40, 96; vgl. FITTIG, B. 9, 1194). — Monokline Krystalle (HAUSHOFER, J. 1881, 705). Schmelzp.: 110° (FITTIG, B. 9, 1194). Beim Kochen mit Wasser oder verd. Sodälösung entsteht  $\beta$ -Oxybuttersäure; beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge wird Crotonsäure gebildet.

Aethylester  $C_6H_{11}JO_2 = C_4H_7JO_2.C_2H_5$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Brombuttersäureester mit KJ und Alkohol (HELL, B. 6, 29). — Schwachgelbliche Flüssigkeit, siedet unter geringer Zersetzung bei 190–192°.

2.  $\gamma$ -Säure  $CH_3J.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Aus dem Anhydrid der  $\gamma$ -Oxybuttersäure und HJ, in der Kälte (HENRY, Bl. 46, 65). — Krystalle. Schmelzp.: 40–41°. Wenig löslich in Wasser.

Methylester  $C_5H_9JO_2 = C_4H_7JO_2.CH_3$ . Siedep.: 198–200°; spec. Gew. = 1,666 (H.).

3. Jodisobuttersäure  $CH_3J.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Aus Methakrylsäure und rauchender Jodwasserstoffsäure bei 0° (FITTIG, PAUL, A. 188, 58). — Krystallisiert aus  $CS_2$  in Tafeln, aus konc. HJ in großen Prismen. Schmelzp.: 36°. In Wasser schwer löslich.

Dijodisobuttersäure  $C_4H_6J_2O_2$ . B. Entsteht, neben andern Körpern, bei 5-stündigem Kochen von (14 Thln.) trioxysobuttersaurem Calcium mit (100 Thln.) Jodwasserstoffsäure und (3 Thln.) rothem Phosphor (E. FISCHER, TAFEL, B. 22, 108). Man zieht mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 127°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

### 4. Jodvaleriansäuren $C_5H_9JO_2$ .

1. 3-Jodbutan-2-Carbonsäure, Hydrojodtiglinsäure  $CH_3.CHJ.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Aus Tiglinsäure  $C_5H_9O_2$  und bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure, in der Kälte (SCHMIDT, BERENDES, A. 191, 115). Siehe auch Hydrojodangelikasäure. — D. Man übergießt 1 Thl. Tiglinsäure mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) und leitet in das Gemisch, bei 0°, Jodwasserstoffgas. Die nach einigen Stunden abgeschiedene Säure wird abgepresst und aus Aether oder kaltem Wasser umkrystallisiert (SCHMIDT, A. 208, 254). — Krystallnadeln; wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in heissem. Schmelzp.: 86,5°. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Geht, beim Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, in Methyläthylessigsäure über. Verliert beim Uebergießen mit Silbernitratlösung alles Jod als AgJ; gleichzeitig werden Tiglinsäure und  $CO_2$  gebildet.

2. Hydrojodangelikasäure. B. Angelikasäure verbindet sich mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure, in der Kälte, zu einer Säure  $C_5H_9JO_2$ , die in Prismen krystallisiert, bei 46° schmilzt und in kaltem Wasser viel leichter löslich ist als Hydrojodtiglinsäure. Gegen Wasserstoff und Silberlösung verhält sie sich aber ganz wie diese. Zerfällt, beim Behandeln mit Wasser und Soda bei 0°, in  $CO_2$ , HJ und  $CH_3.CH:CH.CH_3$  (FITTIG, A. 216, 162). Neben Hydrojodangelikasäure bildet sich etwas Hydrojodtiglinsäure. Behandelt man Angelikasäure mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1,96, in der Wärme, so wird, neben der Säure  $C_5H_9JO_2$  (Schmelzp.: 46°), eine erhebliche Menge Hydrojodtiglinsäure (Schmelzp.: 86,5°) gebildet (SCHMIDT, A. 208, 254).

3.  $\beta$ -Jodisovaleriansäure  $(CH_3)_2.CJ.CH_2.CO_2H$ . B. Beim Einleiten von HJ in eine concentrirte wässrige Lösung von  $\beta$ -Oxyisovaleriansäure (SCHIROKOW, J. pr. [2] 23, 285; Z. 13, 40). — Krystalle. Schmelzp.: 79–80°. Wird von Natriumamalgam in Isovaleriansäure übergeführt.

### 5. Jodnormalcapronsäure $C_6H_{11}JO_2$ .

B. Beim Vermischen von 1 Vol. Hydrosorbinsäure mit 1½ Vol. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (FITTIG, A. 200, 44). — Oel, erstarrt nicht im Kältegemisch. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Normalcapronsäure über.

Dieselbe Säure scheint bei der Einwirkung von HJ auf Sorbinsäure  $C_6H_8O_2$  zu entstehen.

6. Jodundekylsäure  $C_{11}H_{21}JO_2$ . B. Durch Sättigen von Undekylensäure mit Jodwasserstoffgas (BRUNNER, B. 19, 2226). — Krystallinisch. Schmelzp.: 24°.

### 7. Jodstearinsäuren.

Jodstearinsäure  $C_{18}H_{35}JO_2$ . 1.  $\alpha$ -Jodstearinsäure. B. Aus Isoölsäure (Schmelzpunkt: 44°) und HJ (M., K. u. A. SAYTZEW, J. pr. [2] 37, 276). — Dickes Oel; wird durch



Zn und alkoholische Salzsäure zu Stearinsäure reducirt. Silberoxyd wirkt erst bei starkem Erwärmen ein und erzeugt  $\alpha$ -Oxystearinsäure (Schmelzp.: 82—85°). Durch alkoholisches Kali entsteht Isoölsäure (Schmelzp.: 44°).

2.  $\beta$ -Säure (?)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{CHJCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von Dioxystearinsäure (Schmelzp.: 136,5°) (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 34, 308) oder von  $\beta$ -Oxystearinsäure (SABANEJEW, *Ж.* 18, 45; M. K. u. A. SAYTZEW, *J. pr.* [2] 35, 384) mit  $\text{PJ}_3$  und etwas Wasser. — Zähes Oel. Wird durch Kochen mit Zink und alkoholischer Salzsäure zu Stearinsäure reducirt.  $\text{Ag}_2\text{O}$  wirkt leicht ein und erzeugt Oxystearinsäure. Alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in HJ, Oelsäure und Paraölsäure.

Dieselbe (?) Säure entsteht bei wiederholtem Erhitzen von Leinölsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 120° (REFORMATSKY, *Ж.* 21, 212).

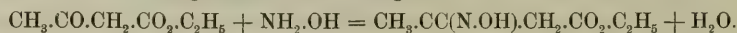
Dibromjodstearinsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{JO}_2$ . B. Aus Jodstearidensäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{JO}_2$  und Brom (CLAUS, *B.* 9, 1917).

8. Jodbehensäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{JO}_2$ . B. Aus Dioxybehensäure und HJ (URWANZOW, *J. pr.* [2] 39, 337). — Bernstein gelbes, dickes Oel. Wird von Zn und HCl zu Behensäure reducirt.

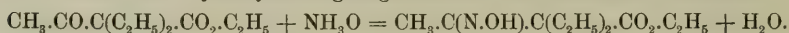
#### d. Nitrosoderivate (Isonitrosoderivate, Oximidosäuren).

Die Nitrosoderivate der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  entstehen aus den Ketonensäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$  durch Behandeln mit salpetriger Säure oder mit Hydroxylamin. Da die freien Ketonensäuren nicht immer sehr beständig sind, so benutzt man bei diesen Reaktionen meist deren Ester. Lässt man auf diese Ester salpetrige Säure einwirken, so erfolgt Abspaltung des Säureradikals  $\text{R}\cdot\text{CO}$  und Bildung eines kohlenstoffärmeren Esters.  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HNO}_2 = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_2(\text{NO})\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

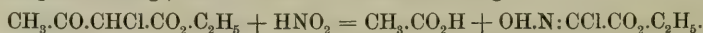
Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketonensäureester, in der Kälte, resultirt ein Nitrosäureester von gleichem Kohlenstoffgehalt wie die Ketonensäure.



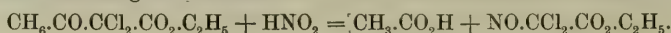
Die Reaktion mit Hydroxylamin gelingt auch bei den alkylirten Ketonensäuren:



Diese Reaktion zeigt deutlich, dass man es im vorliegenden Falle nicht (oder wenigstens nicht immer) mit echten Nitrosoderivaten zu thun hat, d. h. solchen, in welchen die Gruppe NO ein Atom Wasserstoff ersetzt, sondern dass diese Säure als Isonitrososäuren aufzufassen sind, in welchen zwei Atome Wasserstoff der Stammsubstanz durch N.OH ersetzt sind. Hierfür spricht auch der Umstand, dass die Ester der Nitrososäuren sich wie Säuren verhalten. Damit würde auch erklärt sein, warum salpetrige Säure den Chloracetessigester zerlegt, nicht aber den Dichloracetessigester.



Aus Dichloracetessigester müsste eben ein ächtes Nitrosoderivat entstehen.



Es fehlt aber an Wasserstoff, um einen Körper mit  $\text{OH.N}=\text{}$  zu bilden.

Die Nitrososäuren sind fest, nicht flüchtig und lösen sich mehr oder weniger leicht in Wasser. Die  $\alpha$ -Nitrososäuren gehen, durch Behandeln mit  $\text{Sn} + \text{HCl}$ , in  $\alpha$ -Amidosäuren über.  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N.OH})\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . — Die  $\gamma$ -Nitrosovaleriansäure regenerirt hierbei aber Lävulinsäure.  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N.OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2 = \text{NH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Dieselbe  $\gamma$ -Nitrosovaleriansäure spaltet, beim Kochen mit Salzsäure, Hydroxylamin ab. Analog den Hydroxylaminderivaten der Aldehyde werden auch die Isonitrososäuren durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder mit  $\text{NH}_4\text{O.HCl}$  in Säurenitrile übergeführt.  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N.OH})\text{CO}_2\text{H} = \text{CH}_3\text{CN} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

1. Nitrosoessigsäure (Oximidoessigsäure)  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_3 = \text{OH.N:CHCO}_2\text{H}$ . B. Bei kurzem Stehen von (roher) Glyoxylsäure mit  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$  (CRAMER, *B.* 25, 714). Man schüttelt mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 137—138°, dabei in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CNH}$  zerfallend. Fast unlöslich in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether.

Aethylester  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Silbersalz und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (CRAMER). — Dickes Oel. Leicht löslich in Wasser. Wird von rauchender  $\text{HNO}_3$  in die Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6$  übergeführt.

## N.O.O.N

**Verbindung**  $C_8H_{10}N_2O_6 = C_7H_5O.CO.\ddot{O}-\ddot{O}.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in stark gekühlten Acetessigester (PRÖPPER, *A.* 222, 48). Man fällt die Lösung mit Wasser, nimmt das gefällte Öl in Aether auf und wäscht die ätherische Lösung mit Wasser. Beim Uebergießen von Oximidoessigsäureäthylester mit rauch.  $HNO_3$  (CRAMER, *B.* 25, 717). — Gelbliches Öl. Nicht unzersetzt flüchtig, weder im Vakuum, noch mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Salzsäure in Oxalsäure  $NH_3O$ , und  $C_2H_5Cl$  zerlegt. Reagirt sauer; verbindet sich mit Basen.

$C_8H_{10}N_2O_6.2NH_3 + 2H_2O$ . *D.* Man vermischt eine alkoholische Lösung der Verbindung  $C_8H_{10}N_2O_6$  mit alkoholischem Ammoniak. — Feine, seideglänzende Nadelchen. Unlöslich in Aether, etwas löslich in Alkohol, leicht in Wasser. —  $C_8H_{10}N_2O_6 + 2NaOH$ . Wird durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Verbindung mit Natriumalkoholat bereitet. Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Aether in Benzol, etwas löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Verpufft heftig beim Erhitzen.

**Chlornitrosoessigsäure (Chloroximidoessigsäure)**  $C_2H_2ClNO_3 = OH.N:CCl.CO_2H$  (?). **Aethylester**  $C_2H_4ClNO_3 = C_2HClNO_3.C_2H_5$ . *B.* Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in Chloracetessigester (PRÖPPER, *A.* 222, 50). — Glänzende Säulchen (aus Aether). Schmelzp.:  $80^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, nach der Gleichung:  $C_2HClNO_3.C_2H_5 + 3H_2O = NH_3.O.HCl + C_2H_5.OH + C_2H_2O_4$ . Beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung fällt  $NH_4Cl$  aus.

## 2. Nitrosopropionsäuren $C_3H_5NO_3$ . 1. $\alpha$ -Säure (*Syn-Oximidopropionsäure*) $CH_3.C.CO_2H$ . *B.* Bei dreitägigem Stehen von $\alpha$ -Nitrosopropionsäureester mit überschüssigem $\ddot{N}.OH$

sigem Kali, in der Kälte (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 694). Die Lösung wird mit Salpetersäure genau neutralisirt und mit  $AgNO_3$  gefällt (GUTKNECHT, *B.* 13, 1117). Beim Versetzen einer Lösung von brenztraubensaurem Natrium mit Hydroxylaminlösung (V. MEYER, JANNY, *B.* 15, 1527).  $C_3H_4O_3 + NH_3O = C_3H_5NO_3 + H_2O$ . Andere Bildungsweisen s. d. Aethylester. — Kleine Krystallkörner. Nicht schmelzbar und nicht flüchtig. Zersetzt sich bei  $177^\circ$  unter heftiger Gasentwicklung. Sehr schwer löslich in Aether, leicht in Wasser und Alkohol. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure keine Farbenreaktion. Löst sich in Alkalien farblos und zersetzt kohlen saure Salze. Wird durch Kochen mit Wasser oder Soda nicht verändert. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Aethylnitrosäure  $CH_3.CH(NO)(NO_2)$  oxydirt. Mit Zinn und Salzsäure erhält man Alanin. Beim Erhitzen mit  $NH_3O.HCl$  oder Essigsäureanhydrid entsteht Acetonitril (HANTZSCH, *B.* 24, 50). —  $K.C_3H_4NO_3 + H_2O$ . Blätter (G.). Hinterlässt bei  $110^\circ$  fast reine Potasche. —  $Ba.A_2$ . Prismatische Körner, in Wasser nicht leicht löslich (G.). —  $Cu.A_2$  (bei  $110^\circ$ ). Blaugrüne Krusten (G.). —  $Ag.A$ . Weisses, in Wasser unlösliches Pulver.

**Aethylester**  $C_5H_9NO_3 = C_3H_4NO_3.C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln von Methylacetessigester mit alkoholischem Kali und salpetriger Säure (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 693). Beim Kochen von Dinitrosuccinylbernsteinsäurediäthylester mit Wasser infolge von Zersetzung des zunächst gebildeten Nitrosobensteinsäuremonoäthylesters (EERT, *A.* 229, 62).  $(CO_2.C_2H_5).C(NO).CO.CH_2$

$\dot{C}H_2.CO.C(NO).CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = 2(CO_2.C_2H_5).CH(NO).CH_2.CO_2H = 2C_3H_4NO_3.C_2H_5 + 2CO_2$ . Beim Behandeln von Isobernsteinsäureester mit salpetriger Säure (BERGREEN, *B.* 20, 533).  $CH_3.CH(CO_2.C_2H_5)_2 + NHO_2 = C_3H_4NO_3.C_2H_5 + CO_2 + C_2H_5.OH$ . — *D.* Man löst 2 Thle. Kali in 3 Thln. Wasser, giebt ziemlich viel Alkohol und dann 5 Thle. Methylacetessigester hinzu. Nun wird stark mit Wasser verdünnt,  $5\frac{1}{2}$  Thle. Kaliumnitrit (55procentiges) in wässriger Lösung hinzugefügt, mit Schwefelsäure angesäuert und wieder mit Kali alkalisch gemacht. Durch Ausschütteln mit Aether wird der unangegriffen gebliebene Methylacetessigester entfernt. Bleibt die Flüssigkeit jetzt zwei bis drei Tage stehen, so enthält sie nitrosopropionsaures Kalium, wird aber sofort mit Schwefelsäure angesäuert, so zieht Aether den Nitrosopropionsäureester aus.

Lange Prismen oder Nadeln. Schmelzp.:  $94^\circ$ ; siedet unter geringer Zersetzung bei  $233^\circ$  (kor.). Giebt mit Phenol und concentrirter  $H_2SO_4$  keine Farbenreaktion. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge entsteht  $\alpha$ -Nitrosopropionsäure.

**Acetat**  $C_5H_7NO_4 = CH_3.C(N.O.C_2H_5O).CO_2H$ . *B.* Aus Nitrosopropionsäure und Acetylchlorid (HANTZSCH, *B.* 24, 51). — Krystalle. Schmilzt bei  $60^\circ$  unter Gasentwicklung. Wird von  $K_2CO_3$ , schon bei  $0^\circ$ , in Essigsäure,  $CO_2$  und Acetonitril zerlegt.

2.  $\beta$ -Säure (*Aldoximessigsäure,  $\beta$ -Oximidopropionsäure*)  $OH.N:CH.CH_2.CO_2H$ . *B.* Beim Eintröpfeln von 145 cem Natronlauge (1:5) in ein Gemisch aus 20 g Cumalin-



säure, 20 g  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$  und 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  (PECHMANN, A. 264, 286).  $\text{O} \begin{array}{c} \text{CH:C(CO}_2\text{H)} \\ \text{CO} \quad \text{CH} \end{array} \text{CH} + 2\text{NH}_3\text{O} = 2\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3$ . Man erwärmt  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, säuert mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eben an und schüttelt (20 mal) mit Aether aus. — Krystalle. Schmilzt bei  $117-118^\circ$  unter Schäumen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether, unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ , Benzol und Ligroin. Zerfällt, beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in  $\text{CO}_2$ , Acetaldehyd und  $\text{NH}_3\text{O}$ .

**Acetat**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_4$ . 1. **Stabile Form**  $\text{HC.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$   $\text{N.O.C}_2\text{H}_3\text{O}$ . B. Aus  $\beta$ -Oximidopropionsäure und Acetylchlorid (PECHMANN; HANTZSCH, B. 25, 1905). — Prismen. Schmilzt bei  $145^\circ$  unter Schäumen. Die alkoholische Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  intensiv weinroth gefärbt.

2. **Labile Form**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}$   $\text{HC.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus  $\beta$ -Oximidopropionsäure und Essigsäureanhydrid (HANTZSCH). — Flüssig. Wird durch  $\text{FeCl}_3$  gelb gefärbt. Wendet sich langsam in die stabile Form um.

**Dioximidopropionsäure**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ . 1. **Labile Form** C. —  $\text{C.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{N.OH HO.N}$

B. Bei mehrtägigem Stehen einer konc. wässrigen Lösung von (60 g) Dibrombrenztraubensäure, (48 g)  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$  und (80–90 g) wasserfreier Soda (SÖDERBAUM, B. 25, 905). Man zerlegt das ausgeschiedene Salz durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und schüttelt mit Aether aus. — Nadelchen (aus Aether). Die wasserfreie Säure schmilzt bei  $141-143^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Die wässrige Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  intensiv blutroth gefärbt. Beim Uebersättigen des Ammoniumsalzes mit konc.  $\text{HCl}$  bei  $0^\circ$  entsteht Isonitrosomalonsäure. Zerfällt, beim Einleiten von  $\text{HCl}$ -Gas in die wässrige Lösung, in  $\text{CN}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$ . Krystallmasse. —  $\text{Na.C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Große Würfel oder Tafeln. —  $\text{Ca.A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba.A}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Dicke Tafeln. —  $\text{Ag.A}$ . Niederschlag. Nadelchen.

**Diacetylderivat**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6 = (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . B. Aus der labilen Säure und ssigsäureanhydrid oder aus der stabilen Säure und Acetylchlorid (SÖDERBAUM). — Sechseckige Tafeln. Schmilzt bei  $135^\circ$ , unter Zerfall in  $\text{CO}_2$ , Essigsäure und Oximidoacetonitrilacetat  $\text{CN.CH:N.O.CO.CH}_3$ . Krystallisirt, aus Wasser, mit  $\text{H}_2\text{O}$  in dicken Tafeln, die bei  $90-92^\circ$ , unter Zersetzung, schmelzen. Unlöslich in Benzol. Beim Kochen mit Wasser oder Natronlauge entsteht die stabile Dioximidopropionsäure.

2. **Stabile Form**  $\text{HC} \begin{array}{c} \text{C.CO}_2\text{H} \\ \text{N.OH N.OH} \end{array}$ . B. Aus Dibrombrenztraubensäure mit  $\text{NH}_3\text{O}$ .  $\text{HCl}$  und Soda bei  $50-60^\circ$  (SÖDERBAUM, B. 25, 909). Aus der labilen Form, beim Zerlegen des Ammoniumsalzes mit konc.  $\text{HCl}$  bei  $0^\circ$  oder beim Kochen von deren Diacetylderivat mit Wasser oder verd. Natronlauge (S.). — Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $172^\circ$ . In Wasser und Aether weniger löslich als die labile Form. Unlöslich in Benzol und  $\text{CHCl}_3$ . Verhält sich gegen konc. Kalilauge wie die labile Form. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Oximidoacetonitrilacetat  $\text{CN.CH:N.O.CO.CH}_3$ . Wird durch  $\text{FeCl}_3$  intensiv roth gefärbt. —  $\text{NH}_4\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$ . Kurze Prismen oder Tafeln. —  $\text{Na.A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. —  $\text{Ca.A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba.A}_2$ . Kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $\text{Ag.A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag, der unter Wasser in seidenglänzende Nadeln übergeht.

**3. Nitrosobuttersäuren**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3$ . 1.  $\alpha$ -**Oximidobuttersäure**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(N.OH).CO}_2\text{H}$ . B. Eine Lösung von 1,2 g  $\text{NaOH}$  in 3 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 50 ccm Alkohol versetzt man mit 5 g Äthylacetessigsäureäthylester, fügt 5 g  $\text{NaNO}_2$  gelöst in 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  hinzu, säuert mit  $\text{NHO}_3$  an, macht dann mit  $\text{NaOH}$  stark alkalisch und lässt zwei bis drei Tage stehen. Dann neutralisirt man genau mit  $\text{NHO}_3$ , fällt mit  $\text{AgNO}_3$ , entzieht dem Niederschlage Silbernitrit, durch Waschen mit Wasser, und zerlegt das Salz durch  $\text{HCl}$  (WLEÜGEL, B. 15, 1037). — Zweigartig verwachsene, seidenglänzende Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei  $151^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser und Aether. —  $\text{Ag.A}$ . Weißer Niederschlag; unlöslich in Wasser.

2.  $\beta$ -**Oximidobuttersäure**  $\text{CH}_3\text{C(N.OH).CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Siehe das Anhydrid (HANTZSCH, B. 24, 498). — Zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, in das Anhydrid und  $\text{H}_2\text{O}$ . — Das Ammoniumsalz schmilzt bei  $206-207^\circ$ , unter Zersetzung. —  $\text{Ba(C}_4\text{H}_5\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Anhydrid (Methylisoxazolone)**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{C.CH}_2\text{CO}$   $\text{N} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$ . B. Man versetzt eine  $40-50^\circ$  warme Lösung von ( $\frac{1}{3}$  Mol.)  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$  in der doppelten, der zur genauen









beständig. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in  $CO_2$  und Methylisopropylketoxim  $(CH_3)_2CH.C(N.OH).CH_3$ . —  $Ag_2C_6H_{10}NO_3$ . Niederschlag; mikroskopische Prismen (aus heissem Wasser).

## 6. Nitrosotriäthylessigsäure $C_8H_{15}NO_3 = CH_3.C(N.OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H$ .

Aethylester  $C_{10}H_{19}NO_3 = C_8H_{14}NO_3.C_2H_5$ . *B.* Aus Diäthylacetessigester und Hydroxylamin (WESTENBERGER, *B.* 16, 2997). — Flüssig.

### e. Nitroderivate.

Eine direkte Nitrierung der Fettsäuren ist bis jetzt nur in wenigen Fällen gelungen (mit Isovaleriansäure, Stearinsäure und Arachinsäure). Nitrosäuren erhält man aus halogensubstituierten Fettsäuren mit Silbernitrit und bei einigen (komplizierten) Oxydationen mit Salpetersäure (siehe Dinitrocapronsäure). Die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Ketone gebildeten Nitrokörper sind nicht Nitrosäuren, sondern Dinitrocarbure  $C_nH_{2n}(NO_2)_2$  (CHANCELL, *Bl.* 31, 503).

## 1. Nitroessigsäure $C_2H_3NO_4 = CH_2(NO_2).CO_2H$ .

Existiert nicht im freien Zustande. Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Chloroessigsäure entstehen nur die Zersetzungsprodukte der Nitroessigsäure:  $CH_2Cl.CO_2K + KNO_2 = CH_2(NO_2).CO_2H + KCl$  und  $CH_2(NO_2).CO_2H = CH_3(NO_2) + CO_2$ .

Nitroessigsäureäthylester  $C_4H_7NO_4 = CH_2(NO_2).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Bromessigester und Silbernitrit (FORCRAND, *Bl.* 31, 536). — *D.* Das Gemenge von  $AgNO_3$  und  $C_2H_5BrO_2.C_2H_5$  wird  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf  $120^\circ$  erhitzt (STEINER, *B.* 15, 1605). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $151-152^\circ$ . Spec. Gew. = 1,133 bei  $0^\circ$ . Zerfällt bei anhaltendem Kochen in  $CO_2$ , NO und Oxalsäurediäthylester. Geht, beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Amidoessigsäure über.

**2.  $\beta$ -Nitropropionsäure**  $C_3H_5NO_4 = CH_2(NO_2).CH_2.CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln einer abgekühlten, wässrigen Lösung von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Silbernitrit (LEWKOWITSCH, *J. pr.* [2] 20, 169). — Kleine Schuppen (aus Chloroform). Schmelzp.:  $66-67^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; leicht in warmem Chloroform, sehr wenig in kaltem, fast unlöslich in Ligroin. Geht durch Reduktion mit Zinnchlorür in  $\beta$ -Amidopropionsäure über. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, aber wenig beständig und gehen leicht in amorphe, unlösliche Modifikationen über.

Aethylester  $C_5H_9NO_4 = C_3H_7NO_4.C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Jodpropionsäureester und Silbernitrit (LEWKOWITSCH). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $161-165^\circ$ .

Tribromdinitropropionsäure  $C_3HBr_2N_2O_6 = CBr_3.C(NO_2)_2.CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von Tribromphloroglucin durch Salpetersäure (BENEDIKT, *A.* 184, 255). — *D.* 5 g Tribromphloroglucin werden mit 30 ccm  $HNO_3$  (spec. Gew. = 1,4) übergossen. Nach zwölf Stunden werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltrirt und mit Salpetersäure gewaschen. — Schuppig-blättrige Krystalle. In kaltem Wasser und in Säuren unlöslich; in Alkohol und Aether zerfließlich. Zersetzt sich mit Wasser schon in der Kälte, sehr schnell beim Kochen in Oxalsäure, Brompikrin und  $N_2O$  (?). Natriumamalgam bildet Blausäure, Oxalsäure und Methylamin. Die Salze sind höchst unbeständig.

## 3. Nitroisovaleriansäure $C_6H_9NO_4 = C_4H_8(NO_2).CO_2H$ .

*B.* Bei der Oxydation von Capron mit konzentrierter Salpetersäure (BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 75, 262; SCHMIDT, *B.* 5, 602); bei anhaltendem Kochen von Isovaleriansäure mit konzentrierter Salpetersäure (DESSAIGNES, *A.* 79, 374; BREDT, *B.* 15, 2319). — Monokline Tafeln (Fock, *J.* 1883, 1089), leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem. Sublimirbar. Wird von Sn + HCl zu  $\beta$ -Amidoisovaleriansäure reducirt.

Salze: DESSAIGNES. —  $C_6H_8AgNO_4$ . Leichter Niederschlag, der aus siedendem Wasser in feinen Prismen krystallisirt. — Das Bleisalz krystallisirt in dünnen Prismen, das Calciumsalz in Nadeln.

## 4. Nitrocapronsäuren.

Nitrocapronsäure  $C_6H_{11}NO_4 = (CH_3)_2C(CO_2H).CH(NO_2).CH_3$  (?). *B.* Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Dinitrocapronsäure mit Natriumamalgam (KULLHEM, *A.* 167, 45).  $C_6H_{10}(NO_2)_2O_2 + 8H = C_6H_{11}NO_4 + NH_3 + 2H_2O$ . — Vierendeige Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.:  $111,5^\circ$  (KACHLER, *A.* 151, 159);  $115-116^\circ$  (KULLHEM). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 196. Verflüchtigt sich schon unter  $100^\circ$ . Zerfällt mit Zinn und Salzsäure in Methylisopropylketon,  $CO_2$  und Hydro-



oxylamin. Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit  $\text{KNO}_3$  und dann mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so färbt sich die Flüssigkeit blau. Schüttelt man jetzt mit Aether, so färbt sich dieser tiefblau. (Empfindliche Reaktion; Unterschied von Dinitrocaprinsäure.) —  $\text{Na} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Lange Prismen. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_4$ . *B.* Beim Kochen der Säure mit überschüssigem, gesättigtem Barytwasser. — Pulver, aus feinen Nadeln bestehend. Verpufft über  $120^\circ$  oder beim Benetzen mit Vitriolöl. Es wird beim Erhitzen mit Barytwasser, im Rohr, auf  $90^\circ$  nur langsam zersetzt (KACHLER). —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_4$ . Lange Nadeln.

**Dinitrocaprinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$  (?). *B.* Bei anhaltendem Kochen von Campher mit Salpetersäure (KULLHEM, *A.* 163, 231; KACHLER, *A.* 191, 144 u. 155). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure wird 6–10 Tage lang mit konzentrierter Salpetersäure gekocht und die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisiert. — Feine Blätter (aus Wasser), monokline Krystalle (aus Weingeist). Verflüchtigt sich bei  $100^\circ$ ; schmilzt bei  $215^\circ$  unter Zersetzung. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 196. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht löslich in Alkohol. Das Ammoniumsalz giebt mit Kupferacetat einen im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löslichen, bläulichen Niederschlag (Trennung von Camphersäure). Natriumamalgam reducirt zu Mononitrocaprinsäure (und Ammoniak). Zinn und Salzsäure reduciren zu Methylisopropylketon,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und Hydroxylamin. Beim Erhitzen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2), im Rohr, auf  $90^\circ$  entstehen Mononitroheptylsäure, Methylisopropylketon,  $\text{CO}_2$  und salpetrige Säure. Ebenso wirkt Barythydrat. Brom ist selbst bei  $150^\circ$  ohne Wirkung.

$\text{NH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ . Monokline Krystalle. —  $\text{Na} \cdot \text{A} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Schiefe rhombische Tafeln. —  $\text{Ca} \cdot \text{A}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. —  $\text{Ba} \cdot \text{A}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (KULLHEM); krystallisiert im Exsiccator mit  $3\text{H}_2\text{O}$  (KACHLER). —  $\text{Ag} \cdot \text{A}$ . Vier- und achtseitige quadratische Tafeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

## 5. Nitrocarylsäure $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_4 = \text{C}_7\text{H}_{14}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

*B.* Durch Kochen (zwei Monate lang) der nicht flüchtigen Säuren des Cocosöles mit 3 Thln. konzentrierter Salpetersäure (WIRZ, *A.* 104, 289). — Röthlichgelbes Oel; spec. Gew. = 1,093 bei  $18^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und konzentrierter Salpetersäure. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_4$ . Gelblich-graue Masse.

**Aethylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_4 = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{NO}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Gelbes Oel; spec. Gew. = 1,031 bei  $18^\circ$  (WIRZ, *A.* 104, 290).

## 6. Nitrocaprinsäure $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_4 = \text{C}_9\text{H}_{18}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

*B.* Neben Nitrocarylsäure, bei der Oxydation der Fettsäuren des Cocosöles mit Salpetersäure (WIRZ, *A.* 104, 291).

## 7. Nitrostearinsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NO}_4 = \text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

*B.* Bei zweitägigem Kochen von 100 g Stearinsäure mit 1,5 Liter Eisessig und 250–300 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (CLAUS, PFEIFFER, *J. pr.* [2] 43, 161; vgl. CHAMPION, PELLET, *Bl.* 24, 449; LEWKOWITSCH, *J. pr.* [2] 20, 161). Man gießt in viel Wasser, kocht das gefällte Oel wiederholt mit Wasser aus und löst es dann in wenig Alkohol. Beim Verdunsten scheidet sich zunächst etwa beigemengte Stearinsäure aus. — Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol und Eisessig. Wird durch salzsaures Zinnchlorür oder durch Natriumamalgam in  $\text{NH}_3$  und Stearinsäure gespalten. — Zweibasische Säure. —  $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NO}_4$ . Scheidet sich aus Alkohol, mit  $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , als gelbrothes Pulver ab. —  $\text{K}_2 \cdot \text{A}$  (bei  $130^\circ$ ). Roth. —  $\text{K}_2 \cdot \text{A} + \text{KHCO}_3$ . —  $\text{Sr} \cdot \text{A}$ . Flockiger Niederschlag. —  $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_4)_2$ . Dunkelgrün, amorph. Leicht löslich  $\text{CHCl}_3$ , unlöslich in Aether.

## 8. Nitroarachinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{39}(\text{NO}_2)\text{O}_2$ .

*B.* Durch Zusammenmischen von Arachinsäure mit Salpeter- und Schwefelsäure (TASSINARI, *B.* 11, 2031). — Schmelzp.:  $70^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Wird von Zinnchlorür zu Amidoarachinsäure reducirt.

## B. Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ .

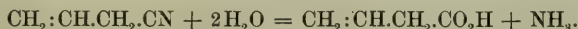
Die ungesättigten Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  entstehen:

1. Aus den entsprechenden ungesättigten Alkoholen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ , ganz wie die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  aus den Alkoholen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  hervorgehen, also:

- a. Durch Oxydation der (primären) Alkohole:

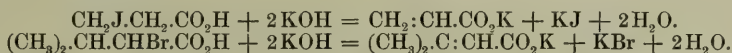


- b. Durch Zerlegung der Cyanwasserstoffäther dieser Alkohole durch Alkali:



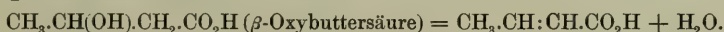
2. Aus den ungesättigten Säuren  $C_nH_{2n-4}O_2$ , durch Behandeln mit Natriumamalgam. Ebenso nehmen jene Säuren direkt Brom auf und liefern Substitutionsprodukte der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ .

3. Bei der Zersetzung der  $\beta$ - (und auch einiger  $\alpha$ -) substituirten Fettsäuren durch Alkalien oder Silberoxyd.

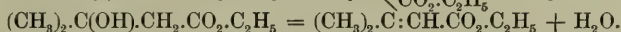
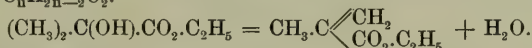


Schon beim Kochen mit viel Wasser spaltet sich ein kleiner Theil der monosubstituirten Fettsäuren in Haloidwasserstoff und eine Säure  $C_nH_{2n-2}O_2$ . Trichlorbuttersäure und Trichlorisobuttersäure  $C_4H_3Cl_3O_2$  verlieren, beim Behandeln mit Zinkstaub und Wasser oder mit Zinkstaub und Salzsäure, direkt Chlor und gehen in Säuren  $C_4H_5ClO_2$  über. Zwei- und mehrfach substituirte Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  gehen, durch Alkalien, in substituirte Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  über, auch wenn sie das Haloid an der  $\alpha$ -Stelle enthalten.  $CH_3.CH_2.CBr_2.CO_2H = CH_3.CH:CH.CO_2H + HBr$ .

4. Eine andere allgemeine Bildungsweise der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  besteht im Entziehen der Elemente des Wassers aus den  $\beta$ -Oxysäuren  $C_nH_{2n}O_3$ . Man bewirkt die Wasserentziehung durch Destillation der Säure.



Die Ester tertiärer Hydroxysäuren  $C_nH_{2n}O_3$ , d. h. solcher, in denen das Hydroxyl an einem nicht hydrogenisirten Kohlenstoffatome haftet, liefern beim Behandeln mit  $PCl_5$  Ester der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ .



Das Hydroxyl tritt mit einem benachbart gelagerten Wasserstoffatome als  $H_2O$  aus. Es wird hierbei der Wasserstoff demjenigen Kohlenstoffatome entzogen, welcher am wenigsten Wasserstoff gebunden hält. Im zweiten Beispiel wird also Wasserstoff (rechts) aus der Gruppe  $CH_2.CO_2.C_2H_5$  und nicht vom Methyl (links) genommen.

5. Aus den Estern der Acetessigsäure und deren Homologen entstehen durch  $PCl_5$  Chloride der gechlorten Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ . Wasser zerlegt jene Chloride in  $HCl$  und Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ .  $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + 2PCl_5 = CH_3.CCl:CH.CO_2Cl + 2POCl_3 + C_2H_5Cl + HCl$ .

Durch Erhitzen der  $\alpha$ -Ketonsäuren  $R.CO.CO_2H$  mit den Salzen und Anhydriden der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  (HOMOLKA, B. 18, 987).  $CH_3.CO.CO_2H + CH_3.CO_2Na = CH_3.CH:CH.CO_2Na + CO_2 + H_2O$ .

6. Allylacetessigester liefert, bei der Einwirkung von Kalilauge, Allylessigsäure.  $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + 2KHO = CH_3.CO_2K + C_3H_5.CH_2.CO_2K + C_2H_5.OH$ .

7. Durch Erhitzen alkylirter Malonsäuren (mit ungesättigten Äkylen).  $C_3H_5.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_3H_5.CH_2.CO_2H$  (Allylessigsäure). Oder, was auf dasselbe herauskommt, beim Erhitzen eines Gemenges von Malonsäure, Aldehyd und Essigsäure auf  $100^\circ$ .  $CH_3.CH_2.CHO + CH_2(CO_2H)_2 = CH_3.CH_2.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O = CH_3.CH_2.CH:CH.CO_2H + CO_2 + H_2O$ . Ebenso zerfällt die Aethylenmalonsäure bei  $210^\circ$  in  $CO_2$  und Aethylenessigsäure.  $C_2H_4.C(CO_2H)_2 = C_2H_4.CH.CO_2H + CO_2$ .

8. Zwei isomere Brombrenzweinsäuren zerfallen, beim Kochen mit Alkalien, unter Bildung von Methakrylsäure.  $C_4H_7BrO_4 = C_4H_5O_2 + HBr + CO_2$ .

9. Säuren von der Formel  $R.CH:CH.CH_2.CO_2H$  entstehen bei der Destillation von

Anhydriden der  $\gamma$ -Oxysäuren  $C_nH_{2n-2}O_5$ .  $CH_3.CH.CH(CO_2H):CH_2 = CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H + CO_2$ . Diese Säuren verbinden sich mit konc.  $HBr$  zu  $\gamma$ -gebromten Säuren. Durch Kochen mit verd. Mineralsäuren wandeln sie sich theilweise in die Anhydride der  $\gamma$ -Oxy-

säuren  $C_nH_{2n}O_3$  um.  $CH_3.CH:CH.CH_2.CO_2H = CH_3.CH.CH_2.CH_2.CO_2H$ .

10. Die Aldehyde  $C_nH_{2n-2}O$  gehen, durch Behandeln mit Silberoxyd, in die Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  über. Durch Erhitzen der Aldehyde  $C_nH_{2n}O$  mit Natriumacetat und Eisessig auf  $180^\circ$  entstehen ebenfalls Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ . Es verbindet sich hierbei das



Natriumacetat mit dem Aldehyd, unter Wasseraustritt.  $C_6H_{10}O + C_2H_3O_2.Na = C_7H_{11}O_2.Na + H_2O$ .

Die höheren Glieder der Reihe  $C_nH_{2n-2}O_2$  (von  $C_{15}H_{28}O_2$  an) finden sich, ganz wie die höheren Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$ , an Glycerin gebunden in Fetten pflanzlichen und thierischen Ursprungs.

In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  viel Analoges mit den Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$ . Die niederen Glieder der Reihe  $C_nH_{2n-2}O_2$  sind unzersetzt flüchtig, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Mit steigendem Molekulargewicht erhebt sich der Siedepunkt, und nimmt die Löslichkeit in Wasser ab. Gleichzeitig vermindert sich das specifische Gewicht. Die kohlenstoffreichen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  sind nicht unzersetzt flüchtig und in Wasser unlöslich. Bemerkenswerth ist, dass die natürlich vorkommenden letzten Glieder der Reihe  $C_nH_{2n-2}O_2$  durch wenig salpetrige Säure in isomere, krystallisirte Säuren übergeführt werden. Auch ist für sie charakteristisch die Löslichkeit ihrer Bleisalze in Aether. (Unterschied und Trennung von den höheren Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$ .)

Die Baryumsalze der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  zerfallen, bei der Destillation mit  $C_2H_5O.Na$  (oder  $CH_3O.Na$ ), in Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  und Carbonate (MAR, B. 22, 2135).

Die ungesättigten Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  verbinden sich direkt mit Chlor oder Brom. Wasserstoff (durch Wasser und Natriumamalgam entwickelt) wird von ihnen nicht immer direkt aufgenommen. Dagegen gelingt es meist, Haloidsäuren (besonders  $HBr$  und  $HJ$ ) an sie anzulagern, wenn man überschüssige und höchst concentrirte Haloidsäuren anwendet. Durch starkes Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure kann in vielen Fällen eine Reduktion der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  bis zu einer Säure  $C_nH_{2n}O_2$  bewirkt werden. So wird z. B. Olsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  von Natriumamalgam nicht verändert; beim Erhitzen mit  $HJ$  auf  $230^\circ$  entsteht aber Stearinsäure:  $C_{18}H_{34}O_2 + 2HJ = C_{18}H_{36}JO_2 + HJ = C_{18}H_{36}O_2 + J_2$ .

Die ungesättigten Säuren werden leicht oxydirt (durch  $KMnO_4$ , Kochen mit verd.  $HNO_3$ , Schmelzen mit Kali; vgl. S. 73, 93). Zunächst lagert sich hierbei je ein  $OH$  an jedes doppeltegebundene Kohlenstoffatom an. Die erhaltenen Produkte zerfallen dann weiter, z. B. beim Schmelzen mit Kali: I.  $CH_2:CH.CH_2.CO_2H + O + H_2O = OH.CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H$ ; — II.  $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.CO_2H + O_2 = CO_2H.CO.CH_2.CO_2H + 2H_2O$ ; — III.  $CO_2H.CO.CH_2.CO_2H + 3KOH = CHO_2K + CO_2K.CH_2.CO_2K + 2H_2O$ .

Verhalten der ungesättigten Säuren gegen  $KMnO_4$ . Siehe S. 73.

Bei den Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  kommen ziemlich häufig Umlagerungen vor. So wandelt sich  $\beta$ -Crotonsäure, bei längerem Sieden, in  $\alpha$ -Crotonsäure um, ebenso die Angelikasäure in Tiglinsäure. Die Brenzterebinsäure  $C_6H_{10}O_2$  geht, durch Kochen, in das isomere Anhydrid  $C_6H_{10}O_2$  der Oxyisocaproinsäure  $C_6H_{12}O_3$  über. Diese Umwandlung erfolgt bei allen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  von der Konstitution  $R.CH:CH_2.CH_2.CO_2H$  sehr leicht beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Hierher gehört auch das Verhalten der höheren Glieder der Reihe  $C_nH_{2n-2}O_2$  gegen salpetrige Säure (siehe oben).

Aetherifikation der ungesättigten Säuren siehe S. 390.

## 1. Akrylsäure (Propensäure) $C_3H_4O_2 = CH_2:CH.CO_2H$ .

B. Bei der Oxydation von Akrolein an der Luft oder besser durch Silberoxyd (REDTENBACHER, A. 47, 125). Bei der Oxydation von Allylalkohol durch Platinschwarz oder Chromsäuregemisch (CAHOURS, Hofmann, A. 102, 291). Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destillation von milchsaurem Kalk (CLAUS, A. 136, 288). Aus Jodoform und Natriumalkoholat (BUTLEROW, A. 114, 204). Bei der Destillation von hydrakrylsäuren Salzen (BEILSTEIN, A. 122, 372). Aus  $\beta$ -Jodpropionsäure und alkoholischem Kali (SCHNEIDER, ERLÉNMEYER, B. 3, 339). Aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure mit Zink und Schwefelsäure (CASPARY, TOLLENS, A. 167, 241). Aus Allyldichlorid  $C_3H_5Cl_2$  (S. 160) (aus Butyrchloral) und Wasser bei  $180^\circ$  (?) (PINNER, B. 7, 66). — D. Akrolein, im dreifachen Volumen-Wasser gelöst, wird allmählich auf, in Wasser vertheiltes, Silberoxyd gegossen. Hierbei sind die Gefäße vor Licht zu schützen. Man erhitzt zum Sieden, versetzt mit  $Na_2CO_3$  bis zu alkalischer Reaktion, verdampft zur Trockne und destillirt mit Schwefelsäure (CLAUS, A. *SpI.* 2, 123). Die freie Säure erhält man durch Behandeln des mit gleichviel Sand gemischten Bleisalzes, bei  $170^\circ$ , mit trockenem Schwefelwasserstoff. —  $\beta$ -Jodpropionsäure wird mit der äquivalenten Menge  $PbO$  innig gemischt, das Gemenge mit etwas  $PbO$  überschichtet und über freiem Feuer destillirt (WISLICENUS, A. 166, 2). — Man behandelt eine Lösung von 1 Thl.  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure in 4 Thln. Wasser mit  $Zn$  und  $H_2SO_4$ , destillirt die gebildete Akrylsäure mit Wasserdämpfen ab und sättigt das Destillat mit  $PbO$  (MELIKOW, *Ж.* 13, 156).

Stechend nach Essigsäure riechende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte krystallinisch; schmilzt bei  $+7$  bis  $8^\circ$ ; Siedep.:  $140^\circ$  (LINNEMANN, A. 171, 294). Elektrisches Leitungs-



vermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 273. Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Wird von Natriumamalgam und ebenso beim Kochen mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Propionsäure übergeführt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Ameisensäure und Essigsäure (ERLENMEYER, *A.* 191, 376). Beim Oxydiren mit Chromsäure oder Salpetersäure wird keine Essigsäure gebildet (LINNEMANN). Verbindet sich direkt mit Brom zu  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure, mit HJ bei  $130^\circ$  zu  $\beta$ -Jodpropionsäure. Beim Sättigen der alkoholischen Lösung von Akrylsäure mit Salzsäure entsteht  $\beta$ -Chlorpropionsäureester. Verbindet sich mit unterchloriger Säure zu  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlormilchsäure. Beim Erhitzen von akrylsaurem Natrium mit Natronlauge auf  $100^\circ$  entsteht hydrakrylsaures Natrium  $Na.C_3H_5O_3$ . Ebenso entsteht aus Aethylakrylat mit Alkohol und etwas Natrium  $\beta$ -Aethoxypropionsäureester.

Salze: CLAUD; CASPARY, TOLLENS. —  $Na.C_3H_5O_2$ . Mikroskopische Nadeln; 100 Thle. kalter Alkohol (von 99%) lösen 0,7 Thle. Salz (ZOTTA, *A.* 192, 105). Leicht löslich in 80-procentigem Alkohol. Schmilzt über  $250^\circ$  unter Zersetzung (LINNEMANN). —  $K.A.$ . Sehr zerfließlich (CL.). —  $Ca.A_2$ . Nadeln (C., T.). —  $Sr.A_2$ . Sehr lösliche, kleine, rhombische Tafeln (C., T.). —  $Zn.A_2$ . Kleine Schüppchen (CL.). —  $Pb.A_2$ . Glänzende Nadeln (charakteristisch); löslich in Alkohol. Verliert, beim Trocknen und beim Kochen mit Wasser, etwas Säure unter Bildung von schwer oder unlöslichen Salzen. —  $Ag.A$ . Wird durch Fällen als käsiger Niederschlag erhalten, der aus kochendem Wasser in Prismen krystallisirt.

Methylester  $C_4H_8O_2 = C_3H_7O_2.CH_3$ . *B.* Aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureester mit Zink und Schwefelsäure (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 247). — Siedep.:  $80,3^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,97388 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V$  bei  $t^\circ = 1 + 0,0,13589.t + 0,0,13342.t^2 + 0,0,31235.t^3$  (WEGER, *A.* 221, 79). Siedep.:  $85^\circ$ ; spec. Gew. = 0,977 bei  $0^\circ$ ; = 0,961 bei  $19,2^\circ$  (KAHLBAUM, *B.* 13, 2349). Riecht durchdringend, zu Thränen reizend. Wandelt sich, bei andauerndem Erwärmen oder bei mehrstündigem Stehen an der Sonne, in eine polymere Modifikation um, die gallertartig und durchsichtig ist, nicht unzersetzt schmelzbar und fast geruchlos ist. Sie löst sich nicht in Wasser, Säuren, Alkalien, Alkohol, Aether und quillt in kochendem Eisessig oder Benzol nur etwas auf, ohne sich zu lösen. Spec. Gew. = 1,2223 bei  $15,6^\circ$ . Destillirt man diese feste Modifikation bei 115 mm Druck, so geht eine flüssige Modifikation über, die bei  $190^\circ$  bei 100 mm siedet, schwach aromatisch riecht, sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst. Spec. Gew. = 1,140 bei  $0^\circ$ , 1,125 bei  $18^\circ$ . Der Brechungsindex dieser flüssigen Modifikation ist größer wie jener des normalen Esters, aber kleiner als jener der festen Modifikation (K.).

Aethylester  $C_5H_{10}O_2 = C_4H_9O_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $101-102^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9252 bei  $0^\circ$ ; = 0,9136 bei  $15^\circ$  (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 248). Siedep.:  $98,5^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,93928 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,0,12414.t + 0,0,677929.t^2 + 0,0,1671.t^3$  (WEGER, *A.* 221, 80). Verbindet sich mit alkoholischem  $NH_3$  zu  $\beta$ -Amidopropionsäureester.

Normalpropylester  $C_6H_{12}O_2 = C_5H_{11}O_2.C_3H_7$ . Flüssig. Siedep.:  $122,9^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,91996 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,0,11584.t + 0,0,1186.t^2 + 0,0,65399.t^3$  (WEGER, *A.* 221, 81).

Allylester  $C_6H_8O_2 = C_3H_5O_2.C_3H_5$ . Siedep.:  $119-124^\circ$  (CASPARY, TOLLENS, *A.* 167, 250).

Chlorakrylsäuren  $C_3H_3ClO_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure  $CH_2:CCl.CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure  $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$  mit Baryt (WERIGO, WERNER, *A.* 170, 168) oder mit alkoholischem Kali (WERIGO, MELIKOW, *B.* 10, 1499). Bei vier- bis fünfständigem Erwärmen von 20 g  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure  $CH_2Cl.CO_2H$  mit der Lösung von 24 g KOH in 200 cem absoluten Alkohols (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 242). Man sättigt die Lösung mit  $CO_2$ , verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus absol. Alkohol um. Das Kaliumsalz löst man in verd. Schwefelsäure und schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp.:  $65^\circ$ . Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure bei  $100^\circ$  zu  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure.

Salze: OTTO, BECKURTS. —  $K.A + H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei  $60-70^\circ$ . —  $Ba.A_2 + 2H_2O$ . Blättchen oder Warzen. Schwieriger löslich als das Kaliumsalz. —  $Ag.A$ . Krystallinischer Niederschlag.

2.  $\beta$ -Säure  $CHCl:CH.CO_2H$ . *B.* Trichlormilchsäureester geht beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, in  $\beta$ -Chlorakrylsäureester über (PINNER, *A.* 179, 85). Bei anhaltendem Behandeln einer alkoholischen Lösung von Chloralid mit Zink und Salzsäure (WALLACH, *A.* 193, 28). Beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Propargylsäure  $C_3H_2O_2$  mit konc. HCl (BANDROWSKI, *B.* 15, 2702). Beim Behandeln von  $\beta$ -Dichlorpropionsäureäthylester mit (3 Mol.) alkoholischem Kali (OTTO, *A.* 239, 269). — *D.* Man vermischt 50 g Chloralid mit 150 g Alkohol, 80 g Zink und 80 g roher Salzsäure (spec.

Gew. = 1,24), mäßigt die Reaktion durch Abkühlen, fügt nach 24 Stunden 15 g Zink und 20 g Salzsäure und nach weiteren 24 Stunden abermals 15 g Zn und 20 g HCl hinzu. Sobald alles Chloralid gelöst ist, gießt man 30 g HCl hinzu und destillirt, nach einigen Stunden, den Alkohol ab. Der Rückstand wird mit Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung verdunstet und der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Man neutralisirt das filtrirte Destillat durch Aetzkalk, entfernt den überschüssigen Kalk durch  $\text{CO}_2$ , verdunstet die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand in wenig verd. HCl auf und schüttelt die Lösung mit Benzol. Beim Verdunsten der Benzollösung in gelinder Temperatur krystallisirt zunächst Chlorakrylsäure; gelöst bleibt Dichlorakrylsäure (O., A. 239, 264). — Blätter. Schmelzp.: 84–85°. Verbindet sich mit rauch. HCl bei 85° zu  $\beta$ -Dichlorpropionsäure. — Das Baryumsalz zersetzt sich beim Abdampfen (P.). Nach WALLACH (A. 203, 94) bleibt  $\beta$ -Chlorakrylsäure, beim Erhitzen mit Baryt auf 130°, unzersetzt. —  $\text{Ag}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{ClO}_2$ . Nadeln (WALLACH).

**Aethylester**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_2 = \text{C}_3\text{H}_2\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.: 146° (PINNEN, A. 479, 88); 143 bis 145° (WALLACH, A. 193, 30).

**Dichlorakrylsäuren**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ . 1.  $\alpha\beta$ -Säure  $\text{CHCl}:\text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Einwirkung von kalten, wässrigen Alkalien auf Mucochlorsäure (BENNETT, HILL, Am. 3, 168).  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$  (Ameisensäure). Beim Erhitzen von Perchlorpyrokoll-Oktachlorid (aus Pyrokoll und  $\text{PCl}_5$ ) mit Wasser auf 130° (CIAMICIAN, SILBER, B. 16, 2392).  $\text{C}_{10}\text{Cl}_8\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 + 10\text{HCl} + 2\text{NH}_3 + 4\text{CO}_2$ . Beim Erhitzen von Dichlormalonsäureimid mit Wasser auf 125° (CIAMICIAN, SILBER, B. 16, 2397).  $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ .

$\text{NH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ . Aus Tetrachlordiketo-R-penten  $\begin{matrix} \text{CCl} \cdot \text{CO} \\ \text{CCl} \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{CCl}_2$  mit Natronlauge (von 10%) und etwas Alkohol (ZINCKE, B. 24, 918). — Kleine, monokline Prismen (HILL, Am. 4, 174). Schmelzp.: 85–86°; 87–88° (Z.). Verflüchtigt sich rasch an der Luft. In Wasser, Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  sehr leicht löslich, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff und Benzol. Verbindet sich nur mit freiem (nicht mit in  $\text{CHCl}_3$  gelöstem) Brom.

$\text{K}_3\text{C}_3\text{HCl}_2\text{O}_2$ . —  $\text{Ca} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Sehr lösliche Nadeln. —  $\text{Ba} \cdot \bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Blättchen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 18–18,5° 6,23 Thle. wasserfreies Salz (B., H.). —  $\text{Ag} \cdot \bar{\text{A}}$ . Sehr feine, lange Nadeln. Unzersetzt löslich in siedendem Wasser.

2.  $\beta\beta$ -Säure  $\text{CCl}_2:\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Entsteht, neben  $\beta$ -Monochlorakrylsäure, bei der Reduktion von Chloralid mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (WALLACH, A. 193, 20). Man erhält eine größere Ausbeute an Säure, wenn man nicht alles angewandte Chloralid zersetzt (WALLACH, A. 203, 84). Man destillirt den Alkohol und die Aetherarten ab, versetzt den aus Zinksalzen bestehenden Rückstand mit konc. HCl und schüttelt mit Aether aus. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten ein Oel, aus dem sich Krystalle ausscheiden, die man in Chloroform löst. Es scheidet sich zuerst  $\beta\beta$ -Dichlorakrylsäure ab. — Feine Nadeln oder monokline Prismen (aus Chloroform). Sehr flüchtig, zersetzt sich aber beim Destilliren. Schmelzp.: 76–77°. Ueber den Schmelzpunkt (bis 120°) erhitzt, dann langsam auf 60° und hierauf rasch abgekühlt, erniedrigt die Substanz ihren Schmelzpunkt auf 63–64°. Beim Aufbewahren erhöht sich aber dieser Schmelzpunkt wieder auf 76–77°. Sehr schwer löslich in Wasser, ungemein leicht löslich in Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Die Säure und ihre Ester nehmen direkt kein Brom auf. Die Säure wird von Wasser bei 150–200° nicht angegriffen, zerfällt aber beim Kochen mit Baryt in  $\text{C}_3\text{HCl}$ , HCl und  $\text{CO}_2$ , offenbar unter vorangehender Bildung von Chlorpropionsäure  $\text{C}_3\text{HClO}_2$ . Beim Erhitzen des Aethylesters der Säure mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf 125° und Verseifen des Rückstandes mit Aetzkalk entsteht Malonsäure.

Salze: WALLACH, A. 193, 23. —  $\text{K}_3\text{C}_3\text{HCl}_2\text{O}_2$ . Tafeln. —  $\text{Ca} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. —  $\text{Ba} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (W., A. 203, 85). —  $\text{Zn} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Lange Krystalle. —  $\text{Ag} \cdot \bar{\text{A}}$ . Nadeln.

**Aethylester**  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2 = \text{C}_3\text{HCl}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.: 173–175° (WALLACH, A. 193, 22). Wird durch Schütteln mit Kalkhydrat leicht verseift.

Chlorid  $\text{C}_3\text{HCl}_3\text{O} = \text{C}_3\text{HCl}_2\text{O} \cdot \text{Cl}$ . Siedet über 145° (WALLACH, A. 193, 25).

**Trichlorakrylsäure**  $\text{C}_3\text{HCl}_3\text{O}_2 = \text{CCl}_2:\text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von Trichlorbrompropionsäure mit etwas überschüssigem Aetzbaryt (MABERY, Am. 9, 3). Man säuert mit HCl an und schüttelt mit Aether aus; die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand aus  $\text{CS}_2$  umkrystallisirt. — Rhombische Prismen (aus  $\text{CS}_2$ ). Schmelzp.: 76°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Wasser löst bei 20° 6,0% Säure. — K.A. Unregelmäßige Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich schon bei 80°. —  $\text{Ca} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Ba} \cdot \bar{\text{A}}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Ag} \cdot \bar{\text{A}}$ . Nieder-



schlag, aus feinen Nadeln bestehend. Kann unzersetzt aus heissem Wasser umkrystallisiert werden.

**Bromakrylsäuren**  $C_3H_3BrO_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure  $CH_2:CB r.CO_2H$ . B. Beim Kochen von (1 Mol.)  $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure mit (3 Mol.) alkoholischem Kali (PHILIPPI, TOLLENS, A. 171, 333). Aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure (die weit leichter als  $\alpha\alpha$ -Dibrompropionsäure zerfällt) und alkoholischem Kali (WAGNER, TOLLENS, A. 171, 340). — D. 23 g käufliches (87 procentiges) KHO werden in 200 g Alkohol (90%) gelöst, die Lösung vom Bodensatz abgegossen und 40 g  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure zugesetzt. Man kocht auf und filtrirt noch warm. Beim Erkalten krystallisiert  $K.C_3H_2BrO_2$ , das man durch Umkrystallisiren aus Wasser reinigt. Die freie Säure gewinnt man aus dem Kaliumsalz durch Versetzen mit  $H_2SO_4$  und Ausschütteln mit Aether. Ist die Einwirkung des Kalis auf Dibrompropionsäure eine zu heftige, so erhält man statt  $\beta$ -Akrylsäure eine Gallerte von  $\alpha$ -Akrylcolloid  $(C_3H_4O_3)_x$ . Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich in konc.  $NH_3$  und wird daraus durch HCl nicht gefällt (W., T. A. 171, 357). — Grofse, monokline Tafeln (HAUSHOFER, J. 1881, 690). Schmelzp.:  $69-70^\circ$ . Zersetzt sich beim Destilliren. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Geht beim Aufbewahren am Lichte in einen braunschwarzen, in Wasser, Alkohol und Alkalien leicht löslichen Syrup über, unter Abgabe von HBr. Beim Stehen über Schwefelsäure, auch unter Abschluss des Lichtes, entsteht  $\beta$ -Akrylcolloid  $(C_3H_4O_3)_x$ , eine poröse Masse, die sich in konc.  $NH_3$  löst und daraus durch Säuren in Flocken gefällt wird (W., T. A. 171, 357). Verbindet sich mit rauchendem HBr bei  $100^\circ$  zu  $\beta\beta$ -Dibrompropionsäure.

Salze: WAGNER, TOLLENS. —  $NH_4.C_3H_2BrO_2$ . Blättchen. —  $Na.\bar{A} + H_2O$ . Sehr leicht lösliche Warzen. —  $K.\bar{A}$ . Trimetrische, dünne Tafeln (HAUSHOFER, J. 1881, 690), löslich in Alkohol, schwer in Wasser. —  $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Seidenglänzende Nadeln. —  $Sr.\bar{A}_2 + H_2O$  (?). —  $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Mikroskopische, rhombische Tafeln, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich. —  $Zn.\bar{A}_2$ . Mikroskopische Tafeln; schwer löslich in Alkohol. —  $Pb.\bar{A}_2$ . Blättchen. —  $Ag.\bar{A}$ . Glänzende Blättchen, in Wasser schwer löslich.

**Aethylester**  $C_5H_7BrO_2 = C_3H_2BrO_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $155-158,5^\circ$  (WAGNER, TOLLENS, A. 171, 350);  $75-77^\circ$  bei 33 mm (MICHAEL, Am. 9, 122). Geht beim Erwärmen, unter Abgabe von  $C_2H_5Br$ , in  $\gamma$ -Akrylcolloid  $(C_3H_4O_3)_x$  über, ein amorpher Körper, der sich nicht in  $NH_3$  auflöst, sondern darin nach längerer Zeit zu einer schleimigen, in Wasser unlöslichen Masse aufschwillt.

2.  $\beta$ -Säure  $CHBr:CH.CO_2H$ . B. Aus Tribrommilchsäure-Trichloräthylidenester bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (WALLACH, A. 193, 55). Beim Versetzen einer wässrigen Propargylsäurelösung  $C_3H_2O_2$  mit HBr (BANDROWSKI, B. 15, 2702; STOLZ, B. 19, 541). — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $115-116^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**Dibromakrylsäuren**  $C_3H_2Br_2O_2$ . 1.  $\alpha\beta$ -Säure  $CHBr:CB r.CO_2H$ . B. Beim Eintragen von Mucobromsäure in, mit Wasser angerührtes, Barythydrat (JACKSON, HILL, B. 11, 1673).  $C_4H_2Br_2O_8 + H_2O = C_3H_2Br_2O_2 + CH_2O_2$  (Ameisensäure). Durch Kochen von Tribrompropionsäure (Schmelzp.:  $95^\circ$ ) mit 2 Mol. alkoholischen Kalis (MAUTHNER, SUIDA, M. 2, 104); oder beim Stehenlassen dieser Säure mit 1 Mol. Barythydrat (HILL, ANDREWS, B. 14, 1676). Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Propargylsäure  $C_3H_2O_2$  mit Brom (BANDROWSKI, B. 15, 2703). — Kleine, rhombische Säulen. Schmelzp.:  $85-86^\circ$ ; siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $243-250^\circ$  (P.). Verflüchtigt sich langsam mit den Wasserdämpfen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $18^\circ$  4,92 Thle. (HILL, ANDREWS, B. 14, 1677). Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol,  $CHCl_3$ , schwer in Benzol,  $CS_2$ , Ligroin. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Barytwasser, in  $CO_2$ , Bromacetylen und Malonsäure.  $C_3H_2Br_2O_2 = C_2HBr + CO_2 + HBr$ . —  $C_3H_2Br_2O_2 + 2H_2O = C_3H_4O_4 + 2HBr$ . Beim Erhitzen mit Wasser auf  $180^\circ$  wird etwas  $CB r_2:CH_2$  gebildet (M., S.). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu Tribrompropionsäure (Schmelzp.:  $118^\circ$ ).

Salze: HILL, Am. 3, 111. —  $K.C_3HBr_2O_2$ . Feine Nadeln oder sechsseitige Tafeln. — Das saure Kaliumsalz krystallisiert sehr gut (HILL, ANDREWS, B. 14, 1678). —  $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$  (HILL, ANDREWS). —  $Ba.\bar{A}_2$ . Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Die bei  $20^\circ$  gesättigte wässrige Lösung hält 5,74% wasserfreies Salz. Hält  $1H_2O$ ; 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $18^\circ$  5,9 Thle. wasserfreies Salz (HILL, ANDREWS). —  $Pb.\bar{A}_2$ . Breite, rhombische Krystallblätter; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Hält  $1H_2O$  (HILL, ANDREWS). —  $Ag.\bar{A}$ . Krystallinischer Niederschlag; krystallisiert aus heissem Wasser unzersetzt in langen Nadeln.

2.  $\beta\beta$ -Dibromakrylsäure  $CB r_2:CH.CO_2H$ . B. Beim Kochen von Tribrombernsteinsäure mit Wasser (PETRI, A. 195, 70).  $C_4H_3Br_3O_4 = C_3H_2Br_2O_2 + CO_2 + HBr$ . Aus Brompropionsäure  $C_3HBrO_2$  und HBr (HILL, B. 12, 660; Am. 3, 172). — Scheidet sich aus



heißer, wässriger Lösung als ein Oel aus, das nach einiger Zeit zu perlmutterglänzenden Blättchen erstarrt. Schmelzp.: 85–86°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 243–250°. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 3,355 Thle. (PETRI), 2,98 Thle. (HILL) Säure. Verbindet sich mit HBr. —  $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. In kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich. —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Kleine, viereckige Tafeln (PETRI). Fällt  $2\text{H}_2\text{O}$ ; in 100 Thln. der wässrigen Lösung sind bei 20° 11,22 Thle. wasserfreies Salz enthalten (HILL).

**Aethyl ester**  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_2 = \text{C}_3\text{HBr}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . D. Aus der Säure mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure (PETRI, A. 195, 72). — Flüssig; siedet unter geringer Zersetzung bei 212–214° (i. D.).

**Tribromakrylsäure**  $\text{C}_3\text{HBr}_3\text{O}_2 = \text{CBr}_2\cdot\text{CBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Erwärmen von Tetrabrompropionsäure mit (2 Mol.) alkoholischem Kali auf 60° (MAUTHNER, SUIDA, M. 2, 110). Aus Brompropionsäure und Brom (HILL, Am. 3, 178). — Triklone Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.: 117–118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 1,35 Thle. Säure (HILL). Verbindet sich, selbst bei 200°, nicht mit Brom. Das Baryumsalz zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  und Tribromäthylen. Die freie Säure bleibt beim Kochen mit Baryt unverändert; alkoholisches Kali wirkt, bei Siedehitze, langsam ein.

$\text{Ca}(\text{C}_3\text{Br}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende Nadeln (M., S.); hält  $1\text{H}_2\text{O}$  (H.). —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende Nadeln (M., S.). Hält  $3\text{H}_2\text{O}$ . 100 Thle. der wässrigen Lösung halten 23,65 Thle. des wasserfreien Salzes (H.). —  $\text{Ag}\cdot\bar{\text{A}}$ . Kleine, sechsseitige Tafeln (H.).

**Chlorbromakrylsäure**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClBrO}_2 = \text{CBrCl}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). B. Aus Brompropionsäure  $\text{C}_3\text{HBrO}_2$  und Salzsäure (bei 0° gesättigt), in der Kälte (MABERY, LLOYD, Am. 3, 127). — Längliche, flache Prismen oder Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzp.: 70°. Sublimirt leicht. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CS}_2$ , Benzol. Löslich in 17,41 Thln. Wasser von 20°.

K.Ä. Irreguläre Prismen. —  $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln; sehr leicht löslich in heißem Wasser. —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline (?) Prismen. Löslich in 6,985 Thln. Wasser von 20°. —  $\text{Ag}\cdot\bar{\text{A}}$ . Mikroskopische Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser.

**Chlordibromakrylsäuren**  $\text{C}_3\text{HClBr}_2\text{O}_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure  $\text{CBr}_2\cdot\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Eintragen von Brompropionsäure  $\text{C}_3\text{HBrO}_2$  in eine abgekühlte Lösung von Chlorbrom in  $\text{CHCl}_3$  (dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Brom in  $\text{CHCl}_3$  mit Chlor bei 0°) (MABERY, LLOYD, Am. 6, 158). — Triklone Prismen (aus  $\text{CS}_2$ ). Schmelzp.: 104°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und in  $\text{CHCl}_3$ , weniger in  $\text{CS}_2$ . 100 Thle. einer wässrigen Lösung von 20° halten 5,43 Thle. Säure.

Salze: MABERY, LLOYD. — K.Ä (bei 80°). Amorphe, zerfließliche Masse. —  $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Lange, flache Nadeln. —  $\text{Ag}\cdot\bar{\text{A}}$ . Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in rhombischen Tafeln.

2.  $\beta$ -Säure  $\text{CBrCl}\cdot\text{CBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Versetzen von Chlortribrompropionsäure mit (1 Mol.) Aetzbaryt (MABERY, LLOYD, Am. 6, 162).  $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClBr}_2\text{O}_2 = \text{C}_3\text{HClBr}_2\text{O}_2 + \text{HBr}$ . — Schiefe, triklone (?) Prismen (aus  $\text{CS}_2$ ). Schmelzp.: 99°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in  $\text{CS}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ . 100 Thle. einer wässrigen Lösung von 20° halten 2,6 Thle. Säure. Durch  $\text{AgNO}_3$  wird sofort  $\text{AgBr}$  gefällt.

Salze: MABERY, LLOYD. — K.Ä (bei 80°). Sehr zerfließliche, amorphe Masse. —  $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. In Wasser weniger löslich als das Salz der  $\alpha$ -Säure. —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 25,97 Thle. Salz.

$\beta$ -Dichlorbromakrylsäure  $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{BrO}_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure. B. Bei eintägigem Stehen von  $\alpha$ -Dichlordibrompropionsäure (aus Dichlorakrylsäure und Brom) mit etwas überschüssigem Baryt (MABERY, Am. 9, 6). Man säuert mit HCl an, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und krystallisirt den Rückstand aus  $\text{CS}_2$  aus. — Schiefe Prismen (aus kaltem Wasser). Schmelzp.: 85°. Wasser löst bei 20° 2,59% Säure. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ . — K.Ä. Nadeln. —  $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  Tafeln. —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Tafeln. —  $\text{Ag}\cdot\bar{\text{A}}$ . Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. Krystallisirt unzersetzt aus heißem Wasser.

2.  $\beta$ -Säure  $\text{CBrCl}\cdot\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Versetzen einer kalten, wässrigen Lösung von  $\beta$ -Dichlordibrompropionsäure mit etwas mehr als 1 Mol. Baryt (MABERY, NICHOLSON, Am. 6, 167). Nach 24 Stunden säuert man mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. — Grobe Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.: 75–78°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ . 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 4,76 Thle. Säure.

Salze: MABERY, NICHOLSON. — K.Ä (bei 80°). Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. —

$Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Prismen. —  $Ag.\bar{A}$ . Flockiger Niederschlag. Krystallisiert aus heissem Wasser in unregelmässigen, rhombischen Tafeln.

Nach MABERY (*Am.* 9, 8) schmilzt die  $\beta$ -Dichlordibromakrylsäure bei  $78-80^\circ$ . Wasser löst bei  $20^\circ$  6,91% Säure. Sie krystallisiert aus Wasser in schiefen Prismen. Schwer löslich in  $CS_2$  und  $CHCl_3$ , leicht in Alkohol und Aether. —  $K.\bar{A}$ . Feine Nadeln. —  $Ca.\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Nadeln. —  $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Rhombische Tafeln. —  $Ag.\bar{A}$ . Niederschlag aus feinen Nadeln bestehend.

**Jodakrylsäure**  $C_3H_3JO_2 = CHJ:CH.CO_2H$  (?). *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Propargylsäure  $C_3H_2O_2$  mit verd. Jodwasserstoffsäure (BANDROWSKI, *B.* 15, 2703; STOLZ, *B.* 19, 542). — Ziemlich grosse Krystallblätter. Schmelzp.:  $139-140^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Pb.\bar{A}_2$ . Weisser, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Vermischt man Propiolsäure mit konc. Jodwasserstoffsäure, so erhält man eine bei  $65^\circ$  schmelzende Jodakrylsäure, die, aus Lignoïn, in großen, vierseitigen Prismen krystallisiert (STOLZ, *B.* 19, 542). Sie ist in Lignoïn viel leichter löslich als die bei  $140^\circ$  schmelzende Jodakrylsäure, geht aber beim Umkrystallisieren aus Lignoïn in diese Säure über. Beide Jodakrylsäuren werden durch Kochen mit  $AgCl$  oder  $AgBr$  und Alkohol nicht verändert.

**Dijodakrylsäuren**  $C_3H_2J_2O_2$ . 1.  $\alpha\beta$ -Säure  $CHJ:CJ.CO_2H$ . *B.* Beim Kochen einer ätherischen Lösung von Propiolsäure mit (etwas mehr als 2 At.) Jod (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2284; BRUCK, *B.* 24, 4120). — Prismen (aus  $CHCl_3$ ). Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $106^\circ$  (H., St.);  $104^\circ$  (Br.). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ . —  $Ag.C_3H_2J_2O_2$ . Niederschlag, der in glänzende Blätter übergeht (Br.).

2.  $\beta\beta$ -Säure  $CJ_2:CH.CO_2H$ . *B.* Beim Auflösen von Propiolsäure in rauch. Jodwasserstoffsäure (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2284). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $133^\circ$ . Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen (Unterschied von der  $\alpha\beta$ -Säure). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

**Trijodakrylsäure**  $C_3HJ_3O_2 = CJ_2:CJ.CO_2H$ . *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen einer ätherischen Lösung von Jodpropiolsäure  $C_3HJO_2$  mit Jod (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2286). — Grosse Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $207^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

**Chlorjodakrylsäure**  $C_3H_2ClJO_2 = C_2HClJ.CO_2H$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer ätherischen Lösung von Propiolsäure mit (etwas mehr als 1 Mol.)  $JCl$  (STOLZ, *B.* 119, 538). — Perlmutterglänzende Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.:  $72^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w., etwas weniger leicht in Lignoïn.

**Chlordijodakrylsäure**  $C_3HCl_2O_2 = CJ_2.CCl.CO_2H$  (?). *B.* Aus Jodpropiolsäure und  $ClJ$  (STOLZ, *B.* 19, 538). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $143^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser und Lignoïn, leichter in Alkohol und Aether.

**Bromjodakrylsäure**  $C_3H_2JBrO_2$ . 1.  $\beta\beta$ -Säure  $CBrJ:CH.CO_2H$ . *B.* Aus Brompropiolsäure und  $HJ$  (Siedep.:  $127^\circ$ ) (HILL, *Am.* 3, 175). — Schuppen. Schmelzp.:  $110^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ; wenig in  $C_6H_6$ ,  $CS_2$  oder Lignoïn. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $20^\circ$  1,7 Thle. Säure. —  $Ca.(C_3HBrJO_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Gleicht dem Baryumsalze, ist aber in Wasser löslicher. —  $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Feine Nadeln oder rektanguläre Tafeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $20^\circ$  13,9 Thle. wasserfreies Salz. —  $Ag.\bar{A}$ . Kurze Nadeln.

2.  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -Jodakrylsäure  $CHJ:CBr.CO_2H$ . *B.* Beim Auflösen von Jodpropiolsäure in rauch. Bromwasserstoffsäure (HOMOLKA, STOLZ, *B.* 18, 2284). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $96^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit  $AgBr$  und Alkohol in  $\alpha\beta$ -Dibromakrylsäure umgewandelt (STOLZ, *B.* 19, 537).

3.  $\alpha$ -Jod- $\beta$ -Bromakrylsäure  $CHBr:CJ.CO_2H$ . *B.* Bei einstündigem Kochen einer ätherischen Lösung von Propiolsäure mit (etwas mehr als 1 Mol.)  $BrJ$  (STOLZ, *B.* 19, 536). — Krystalle. Schmelzp.:  $71^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Benzol, weniger leicht in Lignoïn.

**Dibromjodakrylsäure**  $C_3HBr_2JO_2$ . 1. Säure aus Brompropiolsäure. *B.* Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Brompropiolsäure mit Bromjod und Erwärmen (MABERY, LLOYD, *Am.* 4, 92). — Monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $139-140^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$  und  $CHCl_3$ . Die wässrige Lösung hält bei  $20^\circ$  3,4% Säure. Liefert, beim Erhitzen mit Brom auf  $100^\circ$ , Tribromakrylsäure (Schmelzp.:



118°). —  $K\bar{A}$  (bei 80°). Rhombische Tafeln. —  $Ca\bar{A}_2$ . Nadeln. —  $Ba\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Rhombische Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 20° 14,4% Salz. —  $Ag\bar{A}$ . Scheidet sich aus heißen Lösungen in hexagonalen Tafeln aus.

4.  $\alpha\beta$ -Dibrom- $\beta$ -Jodakrylsäure  $CBrJ:CBBr.CO_2H$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von Jodpropionsäure in  $CHCl_3$  mit Brom (HOMOLKA, STOLZ, B. 18, 2285). — Lange, seidenglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 147°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Bromdijodakrylsäure  $C_3HBrJ_2O_2$ . 1.  $\beta$ -Bromdijodakrylsäure  $CBrJ:CJ.CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von Brompropionsäure mit einer ätherischen Jodlösung (MABERY, LLOYD, Am. 3, 124). — Fläche, sechsseitige Tafeln. Schmelzp.: 160°. Sublimierbar. Löslich in 48,37 Thln. Wasser von 20°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$ , Ligroin. —  $K\bar{A}$ . Schiefe Prismen. —  $Ca\bar{A}_2$ . Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Fläche Prismen; löslich in 6,571 Thln. Wasser bei 20°. —  $Ag\bar{A}$  Schiefe Prismen, sehr wenig löslich in Wasser.

2.  $\alpha$ -Bromdijodakrylsäure  $CJ_2:CBBr.CO_2H$ . B. Beim Erwärmen einer ätherischen Lösung von Jodpropionsäure  $C_3HJO_2$  mit Bromjod (HOMOLKA, STOLZ, B. 18, 2286). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 182°.

Chlorbromjodakrylsäuren  $C_3HClBrJO_2$ . 1. Säure aus Brompropionsäure. D. Durch Erhitzen von Brompropionsäure mit einer ätherischen Lösung von Chlorjod (MABERY, LLOYD, Am. 4, 96). — Monokline Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 115–116° (wenn aus  $CS_2$  umkrystallisiert; die aus Wasser umkrystallisierte Säure schmilzt bei 110°). Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in  $CS_2$  und  $CHCl_3$ . —  $K\bar{A}$  (bei 80°). Sehr zerfließlich. —  $Ca\bar{A}_2 + H_2O$ . Nadeln. —  $Ba\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Rektanguläre Prismen. Die wässrige Lösung hält bei 20° 20,3% Salz. —  $Ag\bar{A}$ . Rhombische Prismen; wenig löslich in kaltem Wasser.

2. Säure aus Jodpropionsäure. B. Durch Vermischen der Lösungen von Jodpropionsäure und überschüssigem  $BrJ$  in  $CHCl_3$  (STOLZ, B. 19, 539). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 128–129°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Ligroin.

Parakrylsäure  $(C_3H_4O_2)_x$ . B. Beim Abdampfen von Hydrakrylsäure mit  $HCl$  (KLIMENKO, Z. 12, 102; 22, 100). — Kleine Krystalle; Schmelzp.: 68–69°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. Verbindet sich bei 100° mit Wasser zu Hydrakrylsäure. Mit Brom entsteht  $\beta$ -Brompropionsäure (?). Verbindet sich bei 150° leicht mit  $HJ$  zu  $\beta$ -Jodpropionsäure. —  $Na_2.C_6H_5O_5$ . Unendlich krystallinisch. Zerfließlich. Schmilzt nicht bei 180°. — Das Bleisalz ist in Wasser löslich.

## 2. Säuren $C_4H_6O_2$ .

1.  $\alpha$ -Crotonsäure (2-Butensäure)  $CH_3.CH:CH.CO_2H = \begin{matrix} H.C.CH_3 \\ H.\bar{C}.CO_2H \end{matrix}$ . V. Im rohen Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, B. 11, 1359). — B. Durch Kochen von Allylcyamid mit Kalilauge (WILL, KÖRNER, A. 125, 273). Bei der Destillation der  $\beta$ -Oxybuttersäure (WISLICENUS, Z. 1869, 325). Beim Kochen von  $\alpha$ -Brombuttersäureester mit alkoholischem Kali (HELL, LAUBER, B. 7, 560). Bei anhaltendem Erhitzen von  $\beta$ -Crotonsäure auf 170–180° (HEMILIAN, A. 174, 322). Bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Malonsäure, Paraldehyd und Essessig auf 100° (KOMENOS, A. 218, 149).  $CH_3(CO_2H)_2 + CH_3.CHO = CH_3.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O = H_2O + C_4H_6O_2 + CO_2$ . Wendet man, statt der Essigsäure, überschüssiges Essigsäureanhydrid an, so wird nur wenig Crotonsäure gebildet, dafür aber viel Aethylendiacetat  $CH_3.CH(C_2H_5O_2)_2$ . Beim Erhitzen von 1 Thl. Brenztraubensäure mit 4–5 Thln. Essigsäureanhydrid und 5 Thln. Natriumacetat auf 160–180° (HOMOLKA, B. 18, 987).  $CH_3.CO.CO_2H + CH_3.CO_2Na = H_2O + CH_3.CH:CH.CO_2Na + CO_2$ . — Zur Darstellung der Säure eignen sich die zwei zuletzt angegebenen Reaktionen. Bei der Reduktion von Acetessigester mit Natriumamalgam, in Gegenwart von genügend Wasser, säuert man die erhaltene Lösung mit  $H_2SO_4$  an und destilliert. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Crotonsäure in den Aether übergeht (BELSTEIN, WIEGAND, B. 18, 482). — Krystallisiert aus heissem Wasser in Nadeln, beim Verdunsten über Schwefelsäure in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 72°; Siedep.: 180–181° (185° kor.; 189° i. D.). Löslich in 12,07 Thln. Wasser bei 15° (BULX, A. 139, 64), in 12,47 Thln. bei 19° (KERULÉ, A. 162, 112). Ziemlich leicht löslich in siedendem Ligroin, sehr wenig in kaltem. Molekularbrechungsvermögen = 36,94 (KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 347). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 241. Wird von Natriumamalgam in der Kälte äusserst langsam, beim Kochen aber rasch zu Buttersäure



reducirt (BULK, A. 139, 66; BAEYER, A. 251, 266). Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei  $100^\circ$  zu  $\alpha$ - und wenig  $\beta$ -Brombuttersäure. Mit HJ entsteht nur  $\beta$ -Jodbuttersäure. Diese Additionsprodukte werden durch Natriumamalgam in Buttersäure übergeführt (ALBERTI, B. 9, 1195). Aus Crotonsäureester, Alkohol und etwas Natrium entsteht  $\beta$ -Aethoxybuttersäureester. Verbindet sich mit  $HClO$  zu  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Oxybuttersäure. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in (2 Mol.) Essigsäure. Koncentrirte Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure; Chromsäuregemisch zu Aldehyd und Essigsäure (KEKULÉ, A. 162, 315). Bei der Oxydation durch  $KMnO_4$  entsteht  $\alpha\beta$ -Dioxybuttersäure. Verbindet sich mit  $NH_3$ , bei  $100^\circ$ , zu Amidobuttersäure.

Salze: CLAUS, A. 131, 62. —  $Na.C_4H_5O_2$ . Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, löslich in 72,6 Thln. Alkohol (97%) bei  $14^\circ$  (BULK). — K.A. Mikroskopische Krystalle; sehr zerflüßlich. —  $K.C_4H_5O_2 + C_4H_5O_2$ . Große, durchsichtige Platten (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (PINNER, B. 17, 2008). —  $Ca.A_2$ . Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser, etwas weniger in heißem (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 13, 482). —  $Ba.A_2$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (B., W.). —  $Zn.A_2 + 2H_2O$ . Schöne Krystalle (ALBERTI, B. 9, 1194). —  $Pb.A_2$ . Nadeln. —  $Ag.A$ . Käsiger Niederschlag; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem; daraus in Körnern anschießend.

Methylester  $C_5H_8O_2 = C_4H_5O_2.CH_3$ . Siedep.:  $120,7^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9806 bei  $4^\circ$  (KAHLBAUM, B. 12, 344).

Aethylester  $C_6H_{10}O_2 = C_4H_5O_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $142-143^\circ$  (KRÄMER, GRODZKI, B. 11, 1359). Siedep.:  $138^\circ$  bei 748 mm; spec. Gew. = 0,9208 bei  $20^\circ/4^\circ$ ; Brechungsvermögen:  $\mu_\alpha = 1,42151$  (BRÜHL, A. 235, 9). Kritische Temperatur:  $326,0^\circ$  (PAWLEWSKI, B. 16, 2634).

Chlorcrotonsäuren  $C_4H_5ClO_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure  $\begin{matrix} H.C.CH_3 \\ | \\ Cl.C.CO_2H \end{matrix}$  B. Beim Behandeln von

Trichlorbuttersäure (aus Butyrylchloral) mit Zink und Salzsäure (KRÄMER, PINNER, A. 158, 37) oder besser mit Zinkstaub und Wasser (SARNOW, A. 164, 93). Aus Butyrylchloral und alkoholischem Cyankalium entsteht  $\alpha$ -Chlorcrotonsäureäthylester (WALLACH, A. 173, 301). Durch Destillation der Dichlorbuttersäure (dargestellt aus Crotonsäure und Chlor) (FRIEDRICH, A. 219, 372). Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Chlor  $\beta$ -Oxybuttersäure mit Vitriolöl (MELIKOW, A. 234, 200). Beim Behandeln von  $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure mit alkoholischem Kali (MELIKOW). Beim Erhitzen von  $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure oder Iso  $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure mit überschüssiger Natronlauge in der Wärme (WISLICENUS, A. 248, 293).  $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure geht, bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt, theilweise in  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure über (WISLICENUS, A. 248, 337). — D. 29 g Butyrylchloral werden mit 42 g gelbem Blutlaugensalz und 500 g Wasser gekocht, bis alles Blutlaugensalz verschwunden ist. Man säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und zieht mit Aether die freie Chlorcrotonsäure aus (WALLACH, B. 10, 1530). — Lange Nadeln. Perglänzende Blättchen und Tafeln (aus Weingeist). Schmelzp.:  $99,2^\circ$  (WISLICENUS). Siedep.:  $212^\circ$  (SARNOW). 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $12,5^\circ$  1,97 Thle. Säure (KAHLBAUM). 1 Thl. löst sich bei  $19^\circ$  in 47,1 Thle. Wasser (MICHAEL, BROWNE, Am. 9, 284). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 244. Sublimirt leicht. Mit Wasserdämpfen etwas schwerer flüchtig als Chlorisocrotonsäure. Wird von Natriumalkoholat, bei  $215^\circ$  nicht verändert. Koncentrirtes, wässriges Kali wirkt erst bei 190 bis  $220^\circ$  ein und liefert Wasserstoff,  $CO_2$ , Essigsäure, Oxalsäure und eine syrupförmige Säure (FRIEDRICH, A. 219, 351). Mit Natriummalonsäureester entsteht Aethylidenäthyltricarbonsäureester  $C_7H_8O_6(C_2H_5)_3$ . Mit Natriumamalgam entsteht Crotonsäure. Verbindet sich mit  $HCl$ , bei  $100^\circ$ , zu  $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure.

Salze: SARNOW. —  $NH_4.A$ . Blättchen oder sechseckige Tafeln. Sublimirbar. —  $Na.A$  (bei  $100^\circ$ ). — K.A. Blättchen (aus Alkohol). Kaum löslich in heißem, absolutem Alkohol; 1 Thl. Salz löst sich bei  $16,5^\circ$  in 736,4 Thln. Alkohol (von  $99\%$ ) (WISLICENUS, A. 248, 293). —  $Ca.A_2$ . —  $Ba.A_2$ . Blättchen. In Wasser leichter löslich als das Calciumsalz. —  $Pb.A_2 + H_2O$ . Blättchen. Schmilzt über  $100^\circ$ . —  $Cu.A_2$ . Blaue Nadeln. Scheidet, beim Erwärmen mit Wasser, das basische Salz  $Cu.A_2 + Cu(OH)_2$  ab, welches ein amorphes, hellblaues, in Wasser unlösliches Pulver bildet. —  $Ag.A$ . Lange, sehr beständige Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

Methylester  $C_5H_8ClO_2 = C_4H_4ClO_2.CH_3$ . Siedep.:  $160,8^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0933 bei  $4^\circ$  (KAHLBAUM, B. 12, 344).

Aethylester  $C_6H_8ClO_2 = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $176^\circ$  (SARNOW, A. 164, 101);  $176$  bis  $178^\circ$  (WALLACH, A. 173, 301).

Chlorid  $C_4H_4Cl_2O = C_4H_4ClO.Cl$ . Scharf riechende Flüssigkeit; Siedep.:  $142^\circ$  (SARNOW, A. 164, 102). Giebt mit (2 Mol.) Cyankalium, in der Kälte, cyancrotonsäures Kalium.

2.  $\beta$ -Säure (Chlortetrakrylsäure)  $\text{Cl.C}_2\text{H}_3$ . B. Acetylessigsäureäthylester  $\text{CH}_3$ .  
 $\text{H.}\ddot{\text{C}}.\text{CO}_2\text{H}$

$\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  giebt mit überschüssigem  $\text{PCl}_5$  die Chloride der  $\beta$ -Chlorcrotonsäure und der Chlorisocrotonsäure. Zersetzt man die Chloride mit Wasser und destillirt im Dampfstrom, so verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen zunächst Chlorisocrotonsäure und dann  $\beta$ -Chlorcrotonsäure (GEUTHER, Z. 1871, 237; AUTENRIETH, A. 259, 359). Aus Tetrolsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$  und rauchender Salzsäure, in der Kälte (FRIEDRICH, A. 219, 370). — Feine lange Nadeln oder monokline Säulen; schmilzt unzersetzt bei  $94-94,5^\circ$ ; Siedep.:  $206-211^\circ$  (G.). 1 Thl. löst sich in 35,2 Thln. Wasser von  $19^\circ$  (G.); in 44,4 Thln. Wasser von  $12,5^\circ$  (KAHLBAUM, B. 12, 2337). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 245. Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure übergeführt. Wandelt sich, bei 20stündigem Erhitzen auf  $160^\circ$ , in  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure um. Das trockne Natriumsalz erleidet diese Umwandlung nicht, sondern zerfällt bei  $150-160^\circ$  größtentheils in  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CO}_2$  und Allylen (A., A. 259, 360). Zerfällt mit Kalilauge (von 6–7%), schon bei  $70-80^\circ$ , in  $\text{HCl}$  und Tetrolsäure. Mit Kalilauge von  $18\%$  entstehen  $\text{CO}_2$  und Aceton, neben wenig Tetrolsäure. Mit Natriumalkoholat wird Aethoxycrotonsäure gebildet (FRIEDRICH, A. 219, 361).

Salze: GEUTHER. —  $\text{Na.C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Dünne, blättrige Krystalle, in Wasser ungemein löslich. —  $\text{Ba.A.}$ . Rhombische Oktaeder. 1 Thl. löst sich in 2,2 Thln. Wasser von  $18^\circ$ . —  $\text{Cu.A.} + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine, dicke, blaue Krystalle.

Aethylester  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_2 = \text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $184^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,111 bei  $16,5^\circ$  (GEUTHER, Z. 1871, 240).

$\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CCl}:\text{CCl}.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen von  $\alpha\beta$ -Trichlorbuttersäure (aus Butyrylchloral) mit (2 Mol.) Kali (GARZAROLLI, B. 9, 1209).

Bromcrotonsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure  $\text{H.C.CH}_3$ . B. Beim Behandeln von  
 $\text{Br.}\ddot{\text{C}}.\text{CO}_2\text{H}$

$\alpha\alpha$ -Dibrombuttersäure (aus Buttersäure) mit (2 Mol.) alkoholischem Kali oder Ammoniak und auch beim Kochen der Dibrombuttersäure (MICHAEL, NORTON, Am. 2, 15). Entsteht auch beim Kochen der  $\alpha\alpha$ -Dibrombuttersäure mit Barytwasser oder beim Digeriren derselben mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (ERLENMEYER, MÜLLER, B. 15, 49). Aus  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure und alkoholischem Kali (ERLENMEYER, MÜLLER).  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäureäthylester giebt mit (2 Mol.) alkoholischem Kali wesentlich  $\alpha$ -Bromcrotonsäure (MICHAEL, BROWNE, Am. 9, 281). Aus Iso- $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure und 2 Mol. Natron, in der Kälte (LANGBEIN, A. 248, 321). Beim Erhitzen von Dibrombrenzweinsäure (Schmelzp.:  $127-128^\circ$ ) mit alkoholischem Kali (BISCHOFF, B. 23, 1927). Beim Behandeln von  $\beta$ -Methyläthyltricarbonsäure mit Bromwasser (BISCHOFF, GUTHZEIT, B. 14, 616).  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 4\text{Br} = \text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_2 + 3\text{HBr} + 2\text{CO}_2$ . Durch 15stündiges Erhitzen, im Rohr, auf  $130-140^\circ$  von  $\beta$ - (allo- $\alpha$ ) Bromcrotonsäure (MICHAEL, PENDLETON, J. pr. [2] 38, 1). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $106,5^\circ$ . Destillirt nicht unzersetzt. Etwas löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in  $\text{CS}_2$ . Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure umgewandelt.

$\text{K.C}_4\text{H}_4\text{BrO}_2$ . 1 Thl. Salz löst sich bei  $21^\circ$  in 493,4 Thln. Alkohol (von 99,5%) (WISLICIENUS, A. 248, 336). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_4\text{BrO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. —  $\text{Ag.A.}$  Fällt in Nadeln nieder. Zersetzt sich, rasch beim Kochen, unter Abscheidung von  $\text{AgBr}$ .

2.  $\beta$ -Säure  $\text{CH}_3\text{CBr}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim mehrtägigem Stehen von reiner Tetrolsäure mit bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure (MICHAEL, BROWNE, J. pr. [2] 35, 257; Am. 9, 277; CLUTTERBUCK, A. 268, 109). — Nadeln (aus Ligroin); Blätter (aus Wasser). Schmelzp.:  $94,5-95^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Aether,  $\text{CS}_2$ , Benzol und Essigsäure. — K.A. Dünne Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ba.A.} + \text{H}_2\text{O}$ . Triklone Platten (M., B.). Hält  $2\text{H}_2\text{O}$  (Cl.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. —  $\text{Ag.A.}$  Dünne Tafeln (aus Wasser).

$\alpha\beta$ -Dibromcrotonsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CBr}:\text{CBr}.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Tetrolsäure und Brom (PINNER, B. 14, 1081). Aus Tribrombuttersäure (Schmelzp.:  $116^\circ$ ) und alkoholischem Kali (MICHAEL, PENDLETON, J. pr. [2] 38, 2). — Lange, prismatische Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser und Ligroin. Schmelzp.:  $95-97^\circ$  (P.);  $94^\circ$  (M., P.). Beim Kochen mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  werden bei  $115-116^\circ$  schmelzende Nadeln  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{Br})_x$  erhalten. — K.A. Flache Prismen; leicht löslich in Wasser (M., P.). —  $\text{Ba.A.} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser (M., P.).

Nach CLUTTERBUCK (A. 268, 102) entsteht aus Tetrolsäure, gelöst in  $\text{CHCl}_3$ , und Brom ( $+ \text{CHCl}_3$ ) bei  $0^\circ$  eine bei  $119,8-120,4^\circ$  schmelzende Dibromcrotonsäure, die (aus  $\text{CHCl}_3$ ) monoklin (BURWELL, A. 268, 103) krystallisirt und schon von  $100^\circ$  an sich verflüchtigt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger in  $\text{CHCl}_3$ , sehr schwer in Ligroin. Von Natriumamalgam wird sie in Tetrolsäure zurückverwandelt. —  $\text{Ba.A.} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. —  $\text{Ag.A.}$  Niederschlag; Blätter (aus heißem Wasser).



**Tribromcrotonsäure**  $C_4H_3Br_3O_2$ . *B.* Bei anhaltendem Erhitzen von Dibromcrotonsäure (Schmelzp.:  $120^\circ$ ) mit Brom (und  $CHCl_3$ ) auf  $100^\circ$ , im Rohr (CLUTTERBUCK, *A.* 268, 107). — Federartige Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $131,5-132^\circ$ .

2.  $\beta$ -Crotonsäure (Isocrotonsäure, Quartenylsäure)  $\begin{matrix} CH_3.C.H \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$  *V.* Im rohen

Holzessig (KRÄMER, GRODZKI, *B.* 11, 1359). — *B.* Aus  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -Crotonsäure mit Natriumamalgam (GEUTHER, *Z.* 1871, 242). Der Aethylester entsteht beim Kochen von Brombuttersäure mit Silber (?) (HELL, MÜHLHÄUSER, *B.* 13, 480). — Stechend nach Buttersäure riechendes Oel; wird bei  $-15^\circ$  nicht fest. Siedet bei  $171,9^\circ$  (kor.); dabei theilweise in Crotonsäure übergehend. Siedet unzersetzt bei  $75-76^\circ$  bei 23 mm (FITTIG, KOCHS, *A.* 268, 16). Spec. Gew. = 1,018 bei  $25^\circ$  (GEUTHER). Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 242. Geht beim anhaltenden Erhitzen auf  $170-180^\circ$  in  $\alpha$ -Crotonsäure über; beim Schmelzen mit Kali entstehen daher aus  $\beta$ -Crotonsäure ebenso 2 Mol. Essigsäure, wie aus der  $\alpha$ -Säure. Das trockene Natriumsalz zerfällt bei  $170-180^\circ$  völlig in  $NaCl$ ,  $CO_2$  und Allylen (AUTENRIETH, *A.* 259, 361). Verbindet sich mit Brom zu  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure und mit  $HBr$  zu Brombuttersäure, welche aber bei der Einwirkung von Basen in  $HBr$  und (feste)  $\alpha$ -Crotonsäure zerfällt. Durch Natriumamalgam geht die Brombuttersäure in Buttersäure über. Auf  $\beta$ -Crotonsäure ist Natriumamalgam ohne Wirkung (FITTIG, *B.* 9, 1194). Liefert mit  $HClO_4$  zwei isomere  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Oxybuttersäuren. Wird von  $KMnO_4$  zu  $\beta\gamma$ -Dioxybuttersäure oxydirt.

Salze: GEUTHER. —  $Ca(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$ . Sehr leicht lösliche Nadeln oder Blättchen. —  $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Kleine Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. —  $Pb.\bar{A}_2 + H_2O$ . Feine Nadeln, die bei  $68^\circ$  schmelzen. —  $Ag.\bar{A}$ . Käsiges Niederschlag, in Wasser fast unlöslich.

**Aethylester**  $C_6H_{10}O_2 = C_4H_5O_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $136^\circ$ ; spec. Gew. = 0,927 bei  $19^\circ$  (GEUTHER, *Z.* 1871, 243).

Eine isomere Isocrotonsäure  $CH_3.CH.CH_2.CO_2H$  entsteht, neben  $\gamma$ -Oxybuttersäureanhydrid, beim Erhitzen von Aethylenmalonsäure  $CH_2:CH.CH(CO_2H)_2$  oder  $\gamma$ -Oxyäthylmalonsäure  $OH.CH_2.CH_2.CO(CO_2H)_2$  (FITTIG, RÖDER, *A.* 227, 24). I.  $C_6H_8O_4 = C_4H_5O_2 + CO_2$ . — II.  $C_6H_8O_4 = C_4H_5O_2 + CO_2 + H_2O$ . Man neutralisirt das Destillat mit Soda und schüttelt mit Aether aus, dann säuert man die Sodalösung an und schüttelt abermals mit Aether aus. — Krystalle. Schmelzp.:  $18-19^\circ$ ; Siedep.:  $180-181^\circ$ . Sehr leicht flüchtig. Die Lösung in  $CS_2$  absorbiert kein Brom, in der Kälte. —  $Ca.\bar{A}_2 + 6H_2O$ . Nadeln. —  $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag.\bar{A}$ . Voluminöser Niederschlag.

**Chlorisocrotonsäure** ( $\beta$ -Chlorquartenylsäure)  $C_4H_5ClO_2$ . 1.  $\alpha$ -Säure  $\begin{matrix} CH_3.C.Cl \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$

*B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht in größerer Menge, neben dem Chlorid der  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Crotonsäure, bei der Einwirkung von 3 Thln.  $PCl_5$  auf 1 Thl. Acetessigsäureäthylester (GEUTHER, FRÖLICH, *Z.* 1869, 270; FITTIG, *A.* 268, 13). Bei 20-stündigem Erhitzen von  $\beta$ -Chlorcrotonsäure auf  $150-160^\circ$  (FRIEDRICH, *A.* 219, 363). — Krystallisirt aus Wasser in vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche. Schmelzp.:  $59,5^\circ$ ; Siedep.:  $194,8^\circ$  (kor.); sublimirt schon bei Zimmertemperatur. Löslich in 79 Thln. Wasser bei  $7^\circ$  (F.). 1 Thl. Säure löst sich bei  $10^\circ$  in 52,4 Thln. Wasser (MICHAEL, BROWNE, *Ann.* 9, 284). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 244. Verhält sich gegen Natriumalkoholat und Kalilauge wie  $\beta$ -Chlorcrotonsäure, wird aber von verdünnter Kalilauge erst bei  $120-130^\circ$  zerlegt (FRIEDRICH, *A.* 219, 327). Beim Kochen des Aethylesters mit alkoholischem Cyanalkalium und dann mit Kali entsteht Tricarballylsäure; in der Kälte scheint  $KCN$  zunächst ein Itakonsäurederivat zu liefern (CLAUS, LISCHKE, *B.* 14, 1089).

Salze: FRÖLICH. —  $NH_4.C_4H_5ClO_2 + C_4H_5ClO_2 + H_2O$ . —  $Na.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ . Atlasglänzende Krystalle, in Wasser und Alkohol sehr löslich. —  $K.\bar{A} + H_2O$ . Kleine Tafeln und Nadeln. —  $Mg.\bar{A}_2 + 5H_2O$ . Dünne, monokline Tafeln. —  $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Tetragonale Prismen, in Wasser leicht löslich. —  $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Vierseitige Prismen oder Tafeln, in Wasser leicht löslich. —  $Zn.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Rhombische Tafeln, in Wasser ziemlich leicht löslich. —  $Tl.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ . Monokline Tafeln. —  $Pb.\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Nadeln, in Wasser ziemlich schwer löslich. —  $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Rhombische Tafeln. —  $Co.\bar{A}_2 + 6H_2O$  und  $Ni.\bar{A}_2 + 6H_2O$  bilden in Wasser leicht lösliche, rhombische Tafeln. —  $Cu.\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Grüne Krystalle. —  $Ag.\bar{A}$ . Krystallinischer Niederschlag, in kaltem Wasser fast unlöslich. Aus heißem Wasser scheiden sich glänzende Blättchen ab, die am Lichte sich rasch schwärzen.

**Methylester**  $C_5H_8ClO_2 = C_4H_4ClO_2.CH_3$ . Siedep.:  $142,4^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,143 bei  $15^\circ$  (FRÖLICH, *Z.* 1869, 274).



**Aethylester**  $C_6H_9ClO_2 = C_4H_4ClO_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.:  $161,4^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,113 bei  $15^\circ$  (FRÖLICH, Z. 1869, 273).

**Propylester**  $C_8H_{11}ClO_2 = C_4H_4ClO_2 \cdot C_3H_7$ . Oel. Siedep.:  $175-177^\circ$ ; spec. Gew. = 1,053 (ENKE, A. 256, 204).

**Isobutylester**  $C_8H_{13}ClO_2 = C_4H_4ClO_2 \cdot C_4H_9$ . Flüssig. Siedep.:  $187^\circ$ ; spec. Gew. = 1,036 (ENKE).

2.  $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure ( $\alpha$ -Chlorallocrotonsäure)  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot H \\ | \\ Cl \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$  B. Beim Be-

handeln von  $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure mit überschüssiger (10proc.) Natronlauge bei höchstens  $10^\circ$  (J. WISLICENUS, A. 248, 288). — Scheidet sich, beim Ansäuern der Lösung der Salze, zunächst ölig aus. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $66,2-66,5^\circ$ . Mit Wasserdämpfen viel leichter flüchtig als  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure. Wandelt sich, bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Destillation mit Wasser, theilweise in  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure um. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 245. 1 Thl. löst sich bei  $19^\circ$  in 15,3 Thln. Wasser (M., Br.). Wenig löslich in kaltem Ligroin, leicht in heissem (MICHAEL, BROWNE, Am. 9, 283). Wird von Natriumamalgam in Isocrotonsäure übergeführt. — K.A. Seideglänzende Nadelchen (aus Alkohol). 1 Thl. Salz löst sich bei  $16,5^\circ$  in 22 Thln. Alkohol (von 99,5%) (W.). (Unterschied vom Salz der  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure.) Leicht löslich in Wasser (M., Br.). —  $Ba.A_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol (M., Br.). —  $Pb.A_2 + H_2O$ . Niederschlag, aus prismatischen Nadeln bestehend (M., Br.).

allo- $\alpha$ -Bromisocrotonsäure  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot H \\ | \\ Br \cdot C \cdot CO_2H \end{matrix}$  B. Beim Behandeln von  $\alpha\beta$ -Dibrom-

buttersäure (aus Crotonsäure und Brom) mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (MICHAEL, NORTON, Am. 2, 15) oder mit mässig starker Natronlauge (C. KOLBE, J. pr. [2] 25, 394). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $92^\circ$  (M., N.). Ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und  $CS_2$ . Wird durch längeres Erhitzen auf  $130^\circ$  quantitativ in Bromcrotonsäure umgewandelt. Wird von Natriumamalgam in Crotonsäure übergeführt.

$K.C_4H_4BrO_2$ . 1 Thl. Salz löst sich bei  $21^\circ$  in 10,6 Thln. Alkohol (von 99,5%) (WISLICENUS, A. 248, 336) (Trennung der  $\alpha$ -Bromisocrotonsäure von der  $\alpha$ -Bromcrotonsäure). —  $Ca.A_2 + 3H_2O$ . Rhombische Tafeln, leicht löslich in Wasser. —  $Ba.A_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln, leicht löslich in Wasser. —  $Ag.A$ . Lichtbeständige Nadeln, unlöslich in kaltem Wasser.

3. **Methakrylsäure (Methylpropensäure)**  $CH_2:C(CH_3) \cdot CO_2H$ . V. In geringer Menge im Römisch-Kamillenöle (KOPP, A. 195, 82). — B. Aus Oxyisobuttersäureester  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und  $PCl_5$  entsteht Methakrylsäureester (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 12). Beim Kochen von Citra- oder Mesabrombrenzweinsäure mit Alkalien (SWARTS, Z. 1866, 721; PREHN, A. 188, 42).  $Na_2C_4H_5BrO_4 = Na.C_4H_5O_2 + NaBr + CO_2$ . Entsteht, neben viel Oxyisobuttersäure, beim Kochen von 1 Thl. Bromisobuttersäure mit 25 Thln. Wasser (THOMSON, A. 200, 86). — D. Die Lösung von Citrakonsäureanhydrid in dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure bleibt einige Tage stehen. Man filtrirt die gebildete Citrabrombrenzweinsäure ab, kocht sie mit überschüssiger Soda, säuert mit  $H_2SO_4$  an und destillirt (FITTIG, LANDOLT, A. 188, 81). Das Destillat wird mit  $CaCO_3$  neutralisirt, die Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit  $HCl$  (gleiche Volume Wasser und Säure) übergossen und die abgeschiedene Methakrylsäure sofort abgehoben (C. KOLBE, J. pr. [2] 25, 372). — Lange Prismen; Schmelzp.:  $16^\circ$ ; Siedep.:  $160,5^\circ$  (i. D.); Spec. Gew. = 1,0153 bei  $20\frac{3}{4}^\circ$ ; Brechungsvermögen: BRÜHL, A. 200, 181. Die frisch destillierte Säure trübt sich milchig und scheidet kleine Mengen eines amorphen Pulvers ab. In Wasser ziemlich leicht löslich. Gibt, beim Schmelzen mit Kali, Propionsäure. Verbindet sich schon bei  $0^\circ$  mit Bromwasserstoffsäure zu einem krystallisirten Additionsprodukt, das aber sofort in ein Oel übergeht, welches zu einem amorphen Harze (polymere Säure?) eintrocknet. Verbindet sich mit  $HJ$  zu Jodisobuttersäure und mit Brom zu Dibromisobuttersäure  $CH_3 \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2Br$ . Von Natriumamalgam wird Methakrylsäure in Isobuttersäure übergeführt (PAUL, A. 188, 52). Wird durch kalte concentrirte Salzsäure oder durch Erhitzen, für sich, auf  $130^\circ$  in eine polymere Modifikation umgewandelt. —  $Ca(C_4H_5O_2)_2$ . Lange Nadeln, in Wasser leicht löslich (PREHN). —  $Ag.A$ . Kleine Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich (P.).

**Aethylester**  $C_6H_{10}O_2 = C_4H_5O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $115-120^\circ$  (AUWERS, KÖBNER, B. 24, 1935).

**Polymere Methakrylsäure**  $(C_4H_5O_2)_x$ . B. Methakrylsäure geht bei kurzem Erwärmen, im Rohre, auf  $130^\circ$  völlig in die polymere Modifikation über, ebenso, wenn sie mit kalter Salzsäure in Berührung bleibt (ENGELHORN, A. 200, 70). Auch methakrylsaures

Calcium wandelt sich, bei längerem Aufbewahren, zum Theil in das Salz der polymeren Säure um (C. Kolbe, *J. pr.* [2] 25, 372). — Porzellanartig. Zersetzt sich oberhalb  $300^\circ$ , ohne zu schmelzen und ohne Methakrylsäure zu regeneriren. Unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln. Quillt in kaltem Wasser nach und nach auf, ohne sich völlig zu lösen. Die wässrige Flüssigkeit scheidet beim Erwärmen eine undurchsichtige Masse ab. Wird von rauchender Salpetersäure,  $CrO_3$ , schmelzendem Kali, concentrirter Schwefelsäure kaum angegriffen. Löst sich langsam aber völlig in  $NH_3$ ; die ammoniakalische Lösung giebt mit  $CaCl_2$  und  $BaCl_2$  gummiartige Niederschläge:  $Ca(C_4H_5O_2)_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (bei  $200^\circ$ ); —  $Ba(C_4H_5O_2)_2 + 2H_2O$  (bei  $200^\circ$ ).

Eine isomere (?) **Polymethakrylsäure** wird bei der Einwirkung von Kali auf Chlorisobuttersäureester erhalten (BALBIANO, TESTA, *J.* 1880, 789). Sie löst sich in kochendem Wasser und wird beim Schmelzen mit Kali zersetzt.

**Chlormethakrylsäure**  $C_4H_5ClO_2$ . B. Aus Trichlorisobuttersäure mit Zinkstaub und Salzsäure (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 12, 19). Beim Erhitzen der wässrigen Lösung von citradichlorbrenzweinsäuren Alkalien (SWARTS, *J.* 1873, 583), daher auch beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von citrakonsaurem Natrium (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 369). — Lange Nadeln, mit Wasserdampf leicht flüchtig. Schmelzp.:  $59^\circ$ .

Salze: MORAWSKI, *J.* 1876, 534. —  $K.C_4H_4ClO_2 + H_2O$ . Undeutlich krystallinisch (aus Alkohol). —  $Ca.A_2 + 3H_2O$ . Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba.A_2 + 4H_2O$ . Lange Prismen, leicht löslich in Wasser. Verwittet rasch (GOTTLIEB). —  $Pb.A_2 + H_2O$ . Amorpher Niederschlag, der sich beim Stehen in kleine undeutliche Krystalle umwandelt (G.). —  $Cu(C_4H_4ClO_2)_2.Cu(OH)_2$ . Hellblauer, pulveriger Niederschlag. — Ag.A. Niederschlag, krystallisirt aus siedendem Wasser in flachen Nadeln.

**Aethylester**  $C_6H_9ClO_2 = C_4H_4ClO_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $155-158^\circ$  (MORAWSKI, *J.* 1876, 534).

**Dichlormethakrylsäure**  $C_4H_4Cl_2O_2$ . B. Beim Kochen von Trichlorisobuttersäure (aus Citrakonsäure) mit überschüssigem Alkali (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 12, 8). — Lange, feine Prismen; sublimirt in Nadeln. Schmelzp.:  $64^\circ$ ; Siedep.:  $215,5^\circ$ . Wirkt sehr heftig auf die Epidermis. Geht durch Natriumamalgam in Isobuttersäure über.

$Na.C_4H_3Cl_2O_2 + H_2O$ . Nadeln. —  $K.A + \frac{1}{2}H_2O$ . Rhomboëdrische Krystalle (MORAWSKI, *J.* 1876, 535). —  $Ca.A_2 + 2H_2O$ . In Wasser leicht lösliche Nadeln. Zersetzt sich bei  $100^\circ$ . —  $Pb.A_2 + H_2O$ . Nadeln; schmilzt bei  $100^\circ$ . —  $Cu.A_2$ . Intensiv grün, wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in heissem (M.). — Ag.A. Schwer löslicher Niederschlag; krystallisirt aus heissem Wasser in ziemlich langen Nadeln.

**Brommethakrylsäuren**  $C_4H_5BrO_2$ . 1. **1-Brompropen-2-Carbonsäure**  $CHBr:C(CH_3).CO_2H$ . B. Beim Kochen von Citra- oder Mesadibrombrenzweinsäure mit ätzenden oder kohlensäuren Alkalien (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 97) oder auch mit 5 Thln. Wasser (FITTIG, KRUSEMARK, *A.* 206, 7).  $C_6H_5Br_2O_4 = C_4H_5BrO_2 + HBr + CO_2$ . Man verdampft die genau (mit  $K_2CO_3$ ) neutralisirte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande, durch absoluten Alkohol, das methakrylsäure Salz (FRIEDRICH, *A.* 203, 354). Dibromisobuttersäure  $CH_3.CBr(CH_2Br).CO_2H$  wird von mäßig starker Natronlauge quantitativ in HBr und Brommethakrylsäure zerlegt (C. Kolbe, *J. pr.* [2] 25, 382). — Lange, platte Nadeln; Schmelzp.:  $62-63^\circ$  (FITTIG, KRUSEMARK); Siedep.:  $228-230^\circ$  (CAHOUS, *A. Spl.* 2, 347). Leicht löslich in heissem Wasser, schwerer in kaltem. Riecht nach Buttersäure. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Isobuttersäure (SWARTS, *A.* 171, 181). Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge auf  $160-170^\circ$ , in  $CH_3:C(H).CO_2$ ,  $CH_4$  und Essigsäure (FRIEDRICH). I.  $C_4H_5BrO_2 = CO_2 + C_3H_4 + HBr$ . — II.  $C_4H_5BrO_2 + 2H_2O = CO_2 + C_2H_5O_2 + CH_4 + HBr$ . Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Sodalösung.

Salze: MORAWSKI, *J.* 1876, 533. —  $NH_4.C_4H_4BrO_2 + C_4H_5BrO_2 = Ca(C_4H_4BrO_2)_2 + 3H_2O$ . Warzen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $11^\circ$  5,44 Thle. wasserfreies Salz (F., K.). —  $Cu(C_4H_4BrO_2)_2.Cu(OH)_2$ . Hellblauer Niederschlag. — Ag. $C_4H_4BrO_2$ . Kleine Nadeln.

**Aethylester**  $C_6H_9BrO_2 = C_4H_4BrO_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $192-193^\circ$  (CAHOUS, *A. Spl.* 2, 349).

2. **3-Brompropen-2-Carbonsäure, Isobrommethakrylsäure**  $CH_3:C(CH_2Br).CO_2H$ . B. Entsteht, neben Brommethakrylsäure, beim Kochen von 1 Thl. Mesadibrombrenzweinsäure mit Sodalösung (FITTIG, KRUSEMARK, *A.* 206, 16). Man trennt beide Säuren durch Darstellung ihrer Calciumsalze. Das Salz der Isobrommethakrylsäure ist in Wasser bedeutend löslicher. — Glänzende Blätter (aus Wasser). Schmelzp.:  $65-66^\circ$ . Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser erheblich löslicher als Brommethakrylsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Soda. Wird von Natriumamalgam viel schwerer in Isobuttersäure übergeführt als Brommethakrylsäure. —  $Ca(C_4H_4BrO_2)_2 + 2H_2O$ . Blättrige Krystalle. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $5^\circ$  44,81 Thle. wasserfreies Salz.



Brom wirkt, in der Kälte, nicht auf Brommethakrylsäure ein. Bei 100° entsteht Tribrombuttersäure  $C_4H_5Br_3O_2$ , deren Alkalisalze, beim Kochen mit Wasser, in Brommetall und Dibrommethakrylsäure  $C_4H_4Br_2O_2$  zerfallen. Letztere bildet kaffeinartige Nadeln. Sie verbindet sich erst bei 120° mit Brom zu Tetrabrombuttersäure  $C_4H_3Br_4O_2$ , und diese zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Brommetall und Tribrommethakrylsäure  $C_4H_3Br_3O_2$ , welche in langen Nadeln krystallisirt (CAHOURS).

4. *Aethylenessigsäure (Trimethylencarbonsäure, Cyclopropansäure)*  $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{matrix} >$

$CH_3CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Aethylenmalonsäure auf 210° (RÖDER, A. 227, 24; W. PERKIN, Soc. 47, 815).  $C_2H_4C(CO_2H)_2 = C_4H_6O_2 + CO_2$ . — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei +18–19°; Siedep.: 180–181° (R.). Siedep.: 182 bis 184° (P.). Etwas löslich in Wasser. Entwickelt, beim Erwärmen mit Brom, HBr. —  $Ca.A_2 + 6H_2O$ . Nadeln (R.). —  $Ba.A_2 + 2H_2O$  (R.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.A. Niederschlag (R.). Löst sich sehr wenig in heißem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln (P.).

Aethylester  $C_6H_{10}O_2 = C_4H_5O_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 133–134° (PERKIN, B. 18, 1739). Wird von Brom sehr schwer angegriffen.

### 3. Säuren $C_5H_8O_2$ .

1. *Angelikasäure*  $\begin{matrix} CH_3.C.H \\ CH_3.C.CO_2H \end{matrix}$  oder  $CH_3.CH.CH(CH_3).CO_2H$ . V. Das Römisch-Kamillenöl

(aus den Blüten von *Anthemis nobilis*) zerfällt beim Fraktionniren in wenig Isobuttersäure-Isobutylester (Siedep.: 147–148°), Angelikasäure-Isobutylester  $C_5H_7O_2.C_4H_9$  (Siedep.: 177–178°), Angelikasäure-Amylester  $C_5H_7O_2.C_5H_{11}$  (Siedep.: 200–201°), und Tiglinsäure-Amylester  $C_5H_7O_2.C_5H_{11}$  (Siedep.: 204–205°). Der über 220° nicht unersetzt siedende Antheil besteht aus den angelika- und tiglin-säuren Estern eines Hexylalkohols und des Anthemols  $C_{10}H_{16}(OH)$  (KÖBIG, A. 195, 95). — B. Laserpitin zerfällt, beim Kochen mit alkalischem Kali, in Angelikasäure und Laserol (FELDMANN, A. 135, 236). — D. 1. Aus Angelikawurzel: MEYER, ZENNER, A. 55, 317. — 2. Aus Römisch-Kamillenöl. Man schüttelt 100 g Römisch-Kamillenöl mit 51 g Kali, gelöst in 51 g Wasser, lässt 24 Stunden stehen und schüttelt dann mit wenig Wasser. Die wässrige Schicht versetzt man mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand fraktionnirt und das bei 185° Uebergehende aus Aether umkrystallisirt (WISLIZENUS, PÜCKERT, A. 250, 242; vgl. KOPP, A. 195, 81; PAGENSTECHER, A. 195, 108). Um Angelikasäure von Tiglinsäure zu trennen, lässt man das Gemenge der rohen Säuren einige Tage bei 0° bis +5° stehen, wobei nur Angelikasäure auskrystallisirt. Das Filtrat liefert, bei weiterem Stehen in der Kälte, neue Mengen dieser Säure, die man absaugt. Die abgesogene Flüssigkeit bringt man in ein Kältegemisch und wirft einen Krystall Angelikasäure hinein, wodurch wieder Angelikasäure abgeschieden wird. Nun erst wird das flüssige Säuregemisch fraktionnirt. Aus den über 190° siedenden Antheilen scheidet sich Tiglinsäure aus. Die niedriger siedenden Antheile liefern, beim Abkühlen und Einwerfen einer Spur Angelikasäure, noch etwas Angelikasäure (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 17, 2261).

Monokline (SCHIMPER, J. 1881, 722), lange Säulen und Nadeln. Schmelzp.: 45–45,5°; Siedep.: 185° (i. D.) (KOPP, A. 195, 84). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 243. Riecht gewürzhaft. In kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Geht durch anhaltendes Kochen in Tiglinsäure über, ebenso beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° (DEMARÇAY, B. 9, 1933). Zerfällt beim Schmelzen mit Aetzkali, in Essig- und Propionsäure. Liefert, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung,  $CO_2$  und Aldehyd, resp. Essigsäure (BEILSTEIN, WIEGAND), Oxalsäure, Glykolsäure, Dioxangelikasäure, Citramalsäure und Glykolaldehyd (KONDAKOW, Z. 23, 194). Geht, beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf 180–200°, vollständig in Valeriansäure über (ASCHER, B. 2, 685). Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Liefert mit  $HClO$   $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäure  $C_5H_9ClO_3$  und eine isomere Säure. Verbindet sich direkt mit Brom zu Dibromvaleriansäure und mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu Bromvaleriansäure  $C_5H_7BrO_2$  (PAGENSTECHER, A. 195, 109); ebenso mit HJ zu  $C_5H_9JO_2$ .

$Ca(C_5H_7O_2)_2 + 2H_2O$ . Blättchen (MEYER, ZENNER, A. 55, 317). 100 Thele. der wässrigen Lösung halten bei 17,5° 23 Thele. wasserfreies Salz (KOPP, A. 195, 87). Die kalte concentrirte Lösung erstarrt bei 60–70° vollständig; beim Erkalten löst sich das ausgeschiedene Salz wieder (KOPP). —  $Ba.A_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser (KOPP). —  $Pb.A_2$ . Krystalle, schwer löslich in Wasser. — Ag.A. Kleine Krystalle (KOPP).

Aethylester  $C_{12}H_{20}O_2 = C_5H_7O_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 141,5°; spec. Gew. = 0,9347 bei 0° (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 17, 2261).

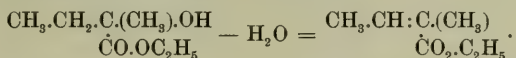


**Isobutylester**  $C_9H_{16}O_2 = C_5H_7O_2 \cdot C_4H_9$ . V. Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.: 177—177,5° (KÖBIG, A. 195, 99).

**Isoamylester**  $C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_7O_2 \cdot C_5H_{11}$ . V. Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.: 200—201° (KÖBIG, A. 195, 99).

**Angelikasäureanhydrid**  $C_{10}H_{14}O_3 = (C_5H_7O_2)_2O$ . Oel (CHIOZZA, A. 86, 259).

2. **Tiglinsäure (Methylcrotonsäure, 2-Methyl-2-Butensäure)**  $CH_3 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . V. An Glycerin gebunden im Crotonöl, neben flüchtigen und nicht flüchtigen Säuren (Myristin-, Laurinsäure) (GEUTHER, FRÖLICH, Z. 1870, 549; BERENDES, SCHMIDT, A. 191, 94). Als Tiglinsäureamylester im Römisch-Kamillenöle (KÖBIG, A. 195, 101). — B. Durch anhaltendes Kochen der Angelikasäure (DEMARÇAY, B. 9, 1933). Brom wandelt, bei Lichtabschluss, die Angelikasäure zunächst in Tiglinsäure um und verbindet sich dann mit dieser (FITZIG, A. 259, 25). Das Additionsprodukt von Brom an Angelikasäure ( $C_5H_8Br_2O_2$ ) liefert mit Natriumamalgam Tiglinsäure (E. SCHMIDT, A. 208, 253). Aetho-methoxalsäureäthylester geht, beim Behandeln mit  $PCl_5$ , in Tiglinsäure (Methylcrotonsäure-ester) Aethylester über (FRANKLAND, DUFFA, A. 136, 9):



Aus  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxybuttersäure durch Destilliren (ROHRBECK, A. 188, 235) oder durch Erhitzen mit destillirter Jodwasserstoffsäure (RÜCKER, A. 201, 61).  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H = CH_3 \cdot CH \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H + H_2O$ . Cevadin zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Methylcrotonsäure und Cevin (WRIGHT, LUFF, Soc. 33, 347). Bei der Oxydation von Tiglinaldehyd an der Luft (HERZIG, M. 3, 120). — Triklone (HAUSHOFER, J. 1880, 810) Tafeln und Säulen, nach Benzoesäure riechend. Schmelzp.: 64,5°; Siedep.: 198,5° (i. D.) (KOPP, A. 195, 84). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 242. Löst sich reichlich in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Verbindet sich mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 70—80° zu Jodmethyl-äthyllessigsäure  $C_5H_9JO_2$ . Mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht bei 160° Methyläthyl-essigsäure. Gibt mit Brom und Bromwasserstoff dieselben Produkte wie Angelikasäure. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essig- und Propionsäure. Liefert, bei der Oxydation mit Chamäleonlösung,  $CO_2$ , Acetaldehyd (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 17, 2262), Essig-säure und Dioxytiglinsäure (KONDAKOW, Z. 23, 208). Liefert mit  $ClOH$  zwei Säuren  $C_5H_9ClO_3$ , darunter  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxybuttersäure.

Salze: KOPP, A. 195, 88. —  $K \cdot C_5H_7O_2$ . Kleine Nadeln. —  $Ca \cdot \bar{A}_2 + H_2O$ . Blätter. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 17° 6,05 Thle. wasserfreies Salz. Viel leichter löslich in siedendem Wasser (Unterschied von Angelikasäure). —  $Ba \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$ . Kleine Prismen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 16° 15,6 Thle. wasserfreies Salz. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure (SCHMIDT, BERENDES; MILLER, A. 200, 268). —  $Ag \cdot \bar{A}$ . Krystallinischer Niederschlag. In Wasser weniger löslich als angelikasaures Silber (KOPP). Krystallisirt aus siedendem Wasser in Schüppchen.

Doppelsalze mit isovaleriansauren Salzen: SCHMIDT, BERENDES. —  $C_6H_7O_2 \cdot Ca \cdot C_5H_9O_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Ag \cdot C_5H_7O_2 + Ag \cdot C_5H_9O_2$ .

**Aethylester**  $CH_{12}O_2 = C_5H_7O_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.: 156° (kor.); spec. Gew. = 0,926 bei 21° (FRÖLICH, GEUTHER, Z. 1870, 551). Siedep.: 152° (i. D.); spec. Gew. = 0,9425 bei 0° (BEILSTEIN, WIEGAND).

**Isoamylester**  $C_{10}H_{18}O_2 = C_5H_7O_2 \cdot C_5H_{11}$ . V. Im Römisch-Kamillenöle. — Siedep.: 204—205° (KÖBIG, A. 195, 100).

**Chlortiglinsäure**  $C_5H_7ClO_2$ . 1. **Chlormethylcrotonsäure, 2-Methyl-3-Chlor-2-Butensäure**  $CH_3 \cdot CCl \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Methylacet-essigester  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit  $PCl_5$  und Zerlegen des gebildeten Chlorids durch Wasser (RÜCKER, A. 201, 56; DEMARÇAY, B. 10, 1177). Beim Erwärmen von Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure mit alkoholischem Kali (OTTO, BECKURTS, B. 18, 853).  $CH_3 \cdot CCl(CO_2H) \cdot CCl(CO_2H) \cdot CH_3 = C_6H_7ClO_2 + HCl + CO_2$ . Das Silbersalz dieser Dichlor-dimethylbernsteinsäure zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in  $AgCl$ ,  $CO_2$  und chlortiglinsäures Silber (O. B.). Entsteht, neben Methyläthylketon, beim Erhitzen von  $\alpha$ -Dichlor-dimethylbernsteinsäure mit Wasser auf 120—130° (OTTO, HOLST, J. pr. [4] 41, 475). — Grobse, triklone (?) (KLOOS, J. pr. [2] 41, 477) Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 69,5° (R.); 73° (OTTO, HOLST). Siedep.: 209—210° (D.). Mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Das Silbersalz zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (R.). Liefert mit Kalilauge (von 57%) bei 140—160°  $CO_2$  und Methyläthylketon (FRIEDRICH, A. 219, 359). Verdünnte Kalilauge wirkt nicht ein; mit Natriumalkoholat entsteht die Aethersäure  $C_4H_9O \cdot C_5H_7O_2$ .

Na.Ä. Sehr zerfließlich (R.). —  $\text{Mg.}\ddot{\text{A}}_2 + 2$  (oder  $1\frac{1}{2}$ ?)  $\text{H}_2\text{O}$ . Undeutliche Krystalle. Äußerst löslich in Wasser, leicht in Alkohol (FRIEDRICH, A. 219, 357). —  $\text{Ba.}\ddot{\text{A}}_2$ . Un deutlich krystallinisch. Sehr hygroskopisch (R.). —  $\text{Zn.}\ddot{\text{A}}_2 + 1\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ . Dünne Blättchen. Leicht löslich in Alkohol (FRIEDRICH). —  $\text{Ag.}\ddot{\text{A}}$ . Weißer Niederschlag.

**Aethylester**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClO}_2 = \text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Angenehm riechendes Oel. Siedep.:  $173-175^\circ$  (RÜCKER, A. 201, 59);  $178-160^\circ$  (DEMARÇAY, B. 10, 1177). Liefert, beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge, Chlortiglinsäure.

2. **Isomere Säure**. Entsteht, neben Methyläthylketon und Chlormethylcrotonsäure, beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von  $\alpha$ -dichlordimethylbernsteinsäurem Natrium (OTTO, HOLST, J. pr. [2] 41, 483). Man trennt die beiden Säuren durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser. — Grofse Nadeln. Schmelzp.:  $55^\circ$ . In Wasser schwerer löslich als die isomere, bei  $73^\circ$  schmelzende Säure. Geht, beim Erhitzen der wässrigen Lösung, z. Th. in Chlormethylcrotonsäure über.

3.  **$\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Methyltetrakrylsäure**  $\text{CH}_3\text{.CCl:CH(CH}_3\text{).CO}_2\text{H}$  (?). B. Das Chlorid dieser Säure entsteht, neben Mono- und Dichlormethylacetessigester, beim Versetzen von abgekühltem  $\text{PCl}_5$  mit Methylacetessigester (KOLL, A. 249, 303). Man erwärmt zuletzt auf  $70^\circ$ . — Schmelzp.:  $69,5^\circ$ . —  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2)_2$ . Amorphes, grünes Pulver.

**Methylester**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_2 = \text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Flüssig. Siedep.:  $158,5^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,131 bei  $15^\circ$  (KOLL, A. 249, 307).

**Aethylester**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClO}_2 = \text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Flüssig. Siedep.:  $171-172^\circ$  (KOLL, A. 249, 308). Wird von konc. Kalilauge bei  $160^\circ$  zerlegt in Methyläthylketon und Alkohol. Feuchtes Silberoxyd ist bei  $180^\circ$  ohne Einwirkung.

**Propylester**  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_2 = \text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ . Siedep.:  $189-190^\circ$  (KOLL, A. 249, 308).

**Isobutylester**  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClO}_2 = \text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9$ . Siedep.:  $201-202^\circ$  (KOLL, A. 249, 308).

3. **Allylessigsäure, 1-Penten-5-Säure**  $\text{CH}_2\text{:CH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ . B. Aus Allylacetessigsäureäthylester und trockenem Natriumalkoholat entsteht bei  $150-160^\circ$  Allylessigsäureäthylester (ZEIDLER, A. 187, 39). Allylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und Allylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 170). — D.: MESSERSCHMIDT, A. 208, 92. — Bleibt bei  $-18^\circ$  flüssig. Siedep.:  $187-189^\circ$  (i. D.) (M.). Spec. Gew. = 0,98656 bei  $12^\circ$ ; = 0,98416 bei  $15^\circ$ ; = 0,9767 bei  $25^\circ$ ; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 49, 211. Wenig löslich in Wasser; leicht in Alkohol und Aether. Riecht nach Valeriansäure. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu Bromvaleriansäure  $\text{C}_5\text{H}_9\text{BrO}_2$ . Wird von  $\text{KMnO}_4$  zu  $\gamma$ - $\delta$ -Dioxyvaleriansäure und Bernsteinsäure oxydirt. Die Alkalisalze werden durch Eisenoxysalze nicht gefällt (Unterschied von Angelikasäure).

Salze: ZEIDLER. —  $\text{K.C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ . Zerfließliche Schuppen. —  $\text{Ca.}\ddot{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Perlmutterglänzende Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Ba.}\ddot{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (REBOUL, Bl. 29, 228). —  $\text{Ag.}\ddot{\text{A}}$ . Voluminöser Niederschlag; krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln (MESSERSCHMIDT).

**Aethylester**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.:  $142-144^\circ$  (ZEIDLER, A. 187, 39).

Eine flüssige Angelikasäure (wahrscheinlich Allylessigsäure) ist von KRÄMER und GRODZKI im rohen Holzessig nachgewiesen (B. 11, 1360).

4. **Säure**  $\text{CH}_3\text{:CH:CH.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$  (?). **Monochlor-(Angelikasäure?)**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_2 = \text{CH}_3\text{.CCl:CH.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$  (?). B. Aus der Dichlor-(Angelikasäure) (siehe unten) entsteht, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, der Aethylester  $\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  (PINNER, KLEIN, B. 11, 1498).

Die freie Säure krystallisirt. Schmelzp.:  $103-104^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Benzol.

**Aethylester**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClO}_2 = \text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Flüssig.

**Dichlor-(Angelikasäure?)**  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{.CCl:CH.CHCl.CO}_2\text{H}$  (?). B. Das Chlorid dieser Säure entsteht aus Chlorangelaktinsäure und 2 Mol.  $\text{PCl}_5$  (PINNER, KLEIN). — Oel. Das Baryumsalz ist ein zähes Harz. Die Säure verbindet sich, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht mit Brom.

5.  **$\beta$ -Dimethylakrylsäure, 2-Methyl-2-Buten-4-Säure**  $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH.CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Destillation von  $\beta$ -Oxyisobutylameisensäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C(OH).CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$  mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$ ) (MILLER, A. 200, 261; vgl. NEUBAUER, A. 106, 63). Der Aethylester entsteht beim Behandeln von  $\beta$ -Oxyisobutylameisensäureäthylester mit  $\text{PCl}_5$  (ZEMLIANIN, SAYTSEW, A. 197, 73), und neben Aethyloxyisovaleriansäureester bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CHBr.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (DUVILLIER, A. ch. [5] 19, 428). Entsteht auch aus Bromisovaleriansäure mit  $\text{NH}_3$  (DUVILLIER, Bl. [3] 5, 848). Entsteht, neben anderen Säuren, beim Behandeln von Jodoform mit Natriumisobutylat  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O.Na}$  (GORBOW, KESSLER, Z. 19, 431). — Monokline Prismen (aus Wasser). Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.:  $69,5-70^\circ$  (M.). Siedep.:  $195^\circ$



(G., K.). Leicht löslich in Lösungsmitteln. Zerfällt bei  $210-220^\circ$  in  $CO_2$  und Isobutylen.

$Na\bar{A}$  (bei  $100^\circ$ ) (USTINOW, *J. pr.* [2] 34, 479). —  $Ca\bar{A}_2$ . Seideglänzende Nadeln (U.). Leicht löslich in Alkohol; scheidet sich aus dieser Lösung gummiartig aus. Hält  $4H_2O$  (G., K.). —  $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Kleine, warzig gruppirte Nadeln (M.). —  $Zn\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Dünne Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $12^\circ$  0,5805 g wasserfreies Salz (U.). —  $Pb\bar{A}_2 + H_2O$ . Lange, seideglänzende Blättchen (U.). Leicht löslich in Wasser. —  $Cu\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Bläulichgrüne, trimetrische Tafeln (HAUSHOFER, *J.* 1880, 810). Sehr schwer löslich in Wasser (U.). —  $Ag\bar{A}$ . Mikroskopische Prismen (U.).

6. **Propyldenessigsäure, 2-Pentensäure**  $CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot CO_2H$ . B. Bei  $1\frac{1}{2}$  tägigen Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Gewichtstheilen Malonsäure, Propionaldehyd und Essigsäure auf dem Wasserbade (KOMNENOS, *A.* 218, 166). Man neutralisirt den bei  $180-200^\circ$  übergelenden Antheil des Reaktionsprodukts mit  $BaCO_3$ , filtrirt und kocht das zur Trockne verdampfte Filtrat wiederholt mit absol. Alkohol aus. Den Rückstand krystallisirt man wiederholt aus verd. Alkohol um und zersetzt das Salz durch Salzsäure (OTT, *B.* 24, 2601). Beim Behandeln von Pentachlorbutencarbonsäure  $C_4HCl_4O_2$  (s. d.) mit Natriumamalgalam (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 22, 494). — Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig; Siedep.:  $194-196^\circ$  (i. D.); spec. = 0,9825–0,9878 bei  $16\frac{3}{4}^\circ$  (Z., K.). Verbindet sich mit HBr zu Bromvaleriansäure. —  $Ca\bar{A}_2 + H_2O$ . Warzen (Z., K.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Ba\bar{A}_2$ . Blättchen. Schmelzp.:  $265-270^\circ$  (Z., K.). — Das Kupfersalz schmilzt bei  $91^\circ$  (Z., K.). —  $Ag\bar{A}$ . Voluminöser Niederschlag; sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

**Nitrosoderivat.** Siehe Acetylakrylsäure  $C_5H_8O_3$ .

7. **Tetramethylen-carbonsäure (Trimethylenessigsäure, Methylcyclobutansäure)**  $CH_2\langle\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CH\cdot CO_2H$ . B. Tetramethylen-carbonsäure zerfällt bei  $210^\circ$  in  $CO_2$

und Tetramethylen-carbonsäure (PERKIN, *Soc.* 51, 8).  $CH_2\langle\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}\rangle C(CO_2H)_2 = CO_2 + C_5H_8O_2$ .

— D.: PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 40. — Flüssig. Siedep.:  $191^\circ$  bei 720 mm. Riecht durchdringend, unangenehm. Spec. Gew. = 1,0548 bei  $15^\circ$ ; = 1,05116 bei  $20^\circ$ ; = 1,04761 bei  $25^\circ$ . Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 51, 11; magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 51, 11. Elektr. Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 705. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w. Beim Glühen des Calciumsalzes mit gelöschem Kalk entweicht Aethylen, neben Wasser, etwas CO und  $CH_4$ , während das Keton  $CO(C_4H_7)_2$  und ein bei  $136-137^\circ$  siedendes Oel  $CH_3\cdot CO\cdot C_4H_7$  (?) überdestilliren (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 51, 229). Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Eine alkalische Chamäleonlösung wirkt leicht ein und erzeugt Oxalsäure. —  $Ca\bar{A}_2 + 5H_2O$ . Seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag\bar{A}$ . Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser.

**Aethylester**  $C_5H_{10}O_2 = C_5H_9O_2\cdot C_2H_5$ . Bleibt bei  $0^\circ$  flüssig. Siedep.:  $151-151,5^\circ$  bei 720 mm (PERKIN, *Soc.* 51, 12);  $159-162^\circ$  (FREUND, GUEDEMAN, *B.* 21, 2696).

**Anhydrid**  $C_{10}H_{14}O_3 = (C_5H_9O_2)_2O$ . Flüssig. Siedep.:  $160^\circ$  (FREUND, GUEDEMAN, *B.* 21, 2697).

**Chlorid**  $C_5H_9ClO = C_5H_8\cdot CH\cdot COCl$ . Flüssig. Siedep.:  $142-143^\circ$  (FREUND, GUEDEMAN, *B.* 21, 2697;  $137-139^\circ$  (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 41)).

**$\alpha$ -Bromtetramethylen-carbonsäure**  $C_5H_7BrO_2 = C_5H_6\cdot CBr\cdot CO_2H$ . B. Aus 50 g Tetramethylen-carbonsäure, 3 g rothem Phosphor und 150 g Brom u. s. w. (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 42). — Tafeln. Schmelzp.:  $48-50^\circ$ ; Siedep.:  $150-155^\circ$  bei 70 mm.

**Methylester**  $C_6H_8BrO_2 = C_5H_6BrO_2\cdot CH_3$ . Flüssig. Siedep.:  $117-119^\circ$  bei 100 mm (P., S.).

8. **Aethyldenpropionsäure, 2-Penten-5-Säure**  $CH_3\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ . B. Ent-

steht, neben anderen Körpern, beim Erhitzen von Methylparakonsäure  $CH_3\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2$  auf  $210-220^\circ$  (FRÄNKEL, *A.* 255, 27). Man verdünnt das Destillat mit Wasser, übersättigt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die Sodalösung wird mit verd.  $H_2SO_4$  stark angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit Wasserdämpfen destillirt und die im Destillat befindliche Säure an Baryt gebunden. Entsteht, in geringer Menge, bei der Darstellung der Propyldenessigsäure aus Propionaldehyd, Malonsäure und Eisessig (OTT, *B.* 24, 2602). — Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig. Siedep.:  $193-194^\circ$ . Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löslich in 10–12 Thln. Wasser. Verbindet sich mit HBr zu  $\gamma$ -Bromvaleriansäure. Brom erzeugt Propyldenessigsäure-dibromid. —  $Ca\bar{A}_2 + H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. —  $Ba\bar{A}_2$ . Nadelchen. In heissem Wasser bedeutend schwerer löslich als in kaltem. —  $Ag\bar{A}$ . Niederschlag; perlmutterglänzende Blättchen (aus heissem Wasser).



4. Säuren  $C_6H_{10}O_2$ .

1.  *$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Aethylakrylsäure*, 2-Methyl-2-Pentensäure  $C_6H_9.CH:C(CH_3).CO_2H$ . B. Beim Einleiten von Sauerstoff in Methyläthylakrolein  $C_6H_{10}O$  oder beim Oxydiren dieses Aldehyds mit Chromsäuregemisch (LIEBEN, ZEISEL, M, 4, 70). Die gebildeten Säuren werden mit Wasser destillirt, das Destillat mit  $CaCO_3$  neutralisirt und eingedampft. Das erhaltene Kalksalz versetzt man mit  $H_2SO_4$  und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird abdestillirt, der Rückstand fraktionirt und die krystallisirte Säure durch Abpressen gereinigt. — Grofse, monokline Prismen. Schmelzp.:  $24,4^\circ$ . Siedep.:  $213^\circ$  (kor.) bei 750 mm; spec. Gew. = 0,9812 bei  $25^\circ$ . Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 275. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, äußerst leicht in Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Benzol. Nimmt direkt Brom auf. Wird von  $HJ$  oder von  $HBr + Zn$  zu Methylpropylelessigsäure  $C_6H_{12}O_2$  reducirt. —  $Ca\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Prismen. Nicht leicht löslich in kaltem Wasser. —  $Ag\bar{A}$ . Nadeln oder Blättchen (aus heissem Wasser).

2.  *$\alpha$ -Aethylcrotonsäure*, 2-Penten-3-Carbonsäure  $CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H$ . B. Aus Diäthoxalsäureäthylester und  $PCl_5$  (oder  $P_2O_5$ ) entsteht Aethylcrotonsäureäthylester (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 2) Chlordiäthylelessigsäureester zerfällt beim Destilliren in  $HCl$  und Aethylcrotonsäureester (S. 476). Durch trockene Destillation von  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Oxybuttersäure (WALDSCHMIDT, A. 188, 245).  $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).CO_2H = CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H + H_2O$ . — D. Aus Diäthoxalsäureester: FITTIG, A. 200, 22. — Vierseitige, schiefwinkelige Prismen; Schmelzp.:  $41,5^\circ$  (F., A. 268, 22). Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. In Wasser sehr wenig löslich. Wird von  $KMnO_4$  zu Isohexerinsäure  $C_6H_{12}O_4$  oxydirt. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Essigsäure und normale Buttersäure (F., D.; PETRIEW, B. 6, 1098). Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Verbindet sich langsam mit  $HBr$  zu  $C_6H_{11}BrO_2$ .

Salze: FRANKLAND, DUPPA. —  $Pb(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag, krystallisirt aus viel Wasser in feinen Nadeln (WALDSCHMIDT). —  $Cu\bar{A}_2$ . Blaigrüner Niederschlag, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Geht schon in der Kälte, rasch beim Erhitzen mit Alkohol, in blaues, völlig unlösliches, basisches Salz  $C_6H_9O_3.Cu(OH)$  über (W.). —  $Ag\bar{A}$ . Blättchen (aus heissem Wasser).

Aethylester  $C_6H_{11}O_2 = C_6H_9O_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $165^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9203 bei  $13^\circ$  (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 3).

Das Chlorid  $C_6H_9O.Cl$  entsteht bei der Destillation von Diäthoxalsäure mit  $PCl_5$  (GEUTHER, WACKENRODER, Z. 1867, 712).

Chloräthylcrotonsäure  $C_6H_9ClO_2$ . 1. 2-Chlor-2-Penten-3-Carbonsäure  $CH_3.CCl:C(C_2H_5).CO_2H$ . B. Aus Aethylacetessigsäureäthylester und  $PCl_5$  (DEMARÇAY, B. 10, 1177). — Schmelzp.:  $74-75^\circ$ . Siedet nicht unersetzt.

Aethylester  $C_6H_{13}ClO_2 = C_6H_9ClO_2.C_2H_5$ . B. Aus Diäthylacetessigsäureäthylester und  $PCl_5$  (JAMES, Soc. 49, 53). — Flüssig.

2.  *$\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Aethyltrakrylsäure (Chloräthylquartenylsäure)*  $CH_3.CCl:C(C_2H_5).CO_2H = CH_2:CCl.CH(C_2H_5).CO_2H$  (?). B. Das Chlorid dieser Säure entsteht, neben anderen Produkten, beim allmählichen Eintragen, unter Kühlung, von 100 Thln. Aethylacetessigsäureäthylester in 27 Thln.  $PCl_5$  (ISBERT, A. 234, 181; KOLL, A. 249, 313). Man destillirt das unter  $120^\circ$  Siedende ab, trägt den Rückstand vorsichtig in  $H_2O$  ein und destillirt das Gemisch, bis das übergehende Destillat klar ist. Das Destillat übersättigt man mit Soda und destillirt abermals mit Wasserdämpfen. Der Rückstand wird mit  $HCl$  versetzt, die gefällte Säure in Aether gelöst, die ätherische Lösung, nach dem Entwässern, verdunstet und dann destillirt. — Scharf riechende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $49,5^\circ$ ; Siedep.:  $215^\circ$ . 1 Thl. löst sich bei  $1^\circ$  in 500 Thln. und bei  $12^\circ$  in 300 Thln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Kalilauge bewirkt bei  $130^\circ$  Spaltung in  $CO_2$ ,  $HCl$  und Methylpropylketon (KOLL, A. 249, 320). Wird durch Natriumamalgam oder  $Zn + H_2SO_4$  nicht verändert.

Salze: ISBERT. —  $Na\bar{A}$ . Zerfielsliche, undeutlich krystallinische Masse. —  $Mg\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Aether (KOLL). —  $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $19^\circ$  12 Thle. Salz. —  $Ba\bar{A}_2$  (bei  $110^\circ$ ). Amorph. —  $Zn\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln (K.). —  $Cu\bar{A}_2$ . Amorphes, apfelgrünes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser (K.). —  $Ag\bar{A}$ . Niederschlag.

Methylester  $C_7H_{11}ClO_2 = C_6H_9ClO_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.:  $166-167^\circ$ ; spec. Gew. = 1,087 bei  $15^\circ$  (KOLL, A. 249, 315).

Aethylester  $C_6H_{13}ClO_2 = C_6H_9ClO_2.C_2H_5$ . Aetherisch riechendes Oel. Siedep.:  $184$  bis  $185^\circ$  (ISBERT);  $182-183^\circ$  (KOLL).

Propylester  $C_9H_{15}ClO_2 = C_6H_9ClO_2.C_3H_7$ . Flüssig. Siedep.:  $197-198^\circ$ ; spec. Gew. = 1,017 bei  $15^\circ$  (KOLL, A. 249, 316).

**Isobutylester**  $C_{10}H_{17}ClO_2 = C_6H_5ClO_2 \cdot C_4H_9$ . Flüssig. Siedep.: 207—208°; spec. Gew. = 1,012 bei 15° (KOLL, A. 249, 317).

**Chloräthylchlorcrotonsäure**  $CH_3CCl:C(C_2H_4Cl)CO_2H$  s. Äthylenacetessigsäure.

**3.  $\gamma$ -Äthylcrotonsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$  (?). B. Beim Erhitzen von Trimethylleucin auf 120—130° (KÖRNER, MENOZZI, G. 13, 354).  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH [N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CO_2H = N(CH_3)_3 + H_2O + C_6H_{10}O_2$ . Das Produkt der Reaktion wird mit Wasser destillirt, das Destillat mit  $Na_2CO_3$  neutralisirt, eingedampft und mit  $H_2SO_4$  versetzt. Die abgeschiedene Säure rektificirt man im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 124 bis 127° bei 26 mm. Verbindet sich mit HBr. — Das charakteristische Kadmiumsalsz krystallisirt in langen Prismen.

**4. Hydrosorbinsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$  (?). B. Aus Sorbinsäure und Natriumamalgam (FITTIG, BARRINGER, A. 161, 309). Entsteht, neben  $\gamma$ -Oxycapronsäureanhydrid,

bei der Destillation von Äthylparakonsäure (DELISLE, A. 255, 61).  $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot \dot{C}H_2 = C_6H_{10}O_2 + CO_2$ . — Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 208° (i. D.) (FITTIG, A. 200, 42). Durch anhaltendes Kochen steigt der Siedepunkt sehr beträchtlich. Spec. Gew. = 0,969 bei 19°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 274. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Verbindet sich, in der Kälte, leicht mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu  $C_6H_{11}BrO_2$ . Bei der Oxydation durch  $KMnO_4$  entstehen zwei Dioxycapronsäuren und etwas Bernsteinsäure. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und normale Buttersäure. Wandelt sich, beim Erwärmen mit Schwefelsäure, in das isomere Anhydrid der  $\gamma$ -Oxycapronsäure  $C_6H_{12}O_8$  um.

Salze: FITTIG, BARRINGER. —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 + H_2O$ . Nadeln. In kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Schmilzt bei etwa 125°. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 16° 5,85 Thle., und bei 20,5° 5,63 Thle. wasserfreies Salz (LANDSBERG, A. 200, 50). 100 Theile der wässrigen Lösung halten bei 19° 8,16 Thle. wasserfreies Salz (DELISLE, A. 255, 63). —  $Ba\dot{A}_2$ . Leicht lösliche Nadeln. Schmilzt über 265° unter Zersetzung. —  $Cu\dot{A}$ . Grüner Niederschlag; Schmelzp.: 185—190°. —  $Ag\dot{A}$ . Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem.

**Äthylester**  $C_8H_{13}O_2 = C_6H_5O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 166—167° (FITTIG, BARRINGER, A. 161, 312). Bildet mit  $CaCl_2$  eine krystallisirte Verbindung (?).

**Dibromhydrosorbinsäure**  $C_6H_8Br_2O_2$ . B. Aus Sorbinsäure und Brom (FITTIG, KACHEL, A. 168, 287). — Blätter. Schmelzp.: 94—95°. Leicht löslich in Alkohol,  $CS_2$ ; schwer löslich in siedendem Wasser. Die Salze sind sehr unbeständig.

**5. Isohydrosorbinsäure**. B. Entsteht, neben dem Anhydrid der Oxycapronsäure, beim Kochen von Bromcapronsäure (aus Hydrosorbinsäure und HBr gebildet) mit Wasser (HJELT, B. 15, 618; vgl. LANDSBERG, A. 200, 51). — Erstarrt bei —12° krystallinisch und schmilzt dann bei —10°. Siedep.: 208—210° (i. D.). Verbindet sich mit HBr zu der ursprünglichen Bromcapronsäure. —  $Ca\dot{A}_2 + H_2O$ . Blätter. In warmem Wasser löslicher als in kaltem.

**6. Brenzterebinsäure**  $(CH_3)_2C:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $CH_2:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht, neben Oxyisocapronsäureanhydrid  $C_6H_{10}O_2$  und der zweibasischen Terakonsäure  $C_8H_{10}O_4$ , durch trockene Destillation der Terebinsäure  $C_8H_{10}O_4$  (CHAUTARD, J. 1855, 652; WILLIAMS, B. 6, 1095; MIELCK, A. 180, 52). — D. Man destillirt je 50 g Terebinsäure möglichst rasch, neutralisirt das Destillat mit Baryt, fällt den überschüssigen Baryt durch  $CO_2$  und entfernt, durch Ausschütteln mit Aether, Oxyisocapronsäureanhydrid. Hierauf dampft man ein, bis sich terakonsaures Baryum ausscheidet, fällt den Baryt mit  $H_2SO_4$  und destillirt das Filtrat mit Wasser. Das Destillat wird mit  $CaCO_3$  gesättigt und das erhaltene Calciumsalz durch HCl (gleiche Volume rauchender Salzsäure und Wasser) zerlegt. Die freie Säure wächst man mit concentrirter Chlorcalciumlösung (GEISLER, A. 208, 39). — Etwas scharf riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —15°. Leichter als Wasser. Wandelt sich bei der Destillation theilweise, vollständig bei anhaltendem Sieden, in das isomere Oxyisocapronsäureanhydrid um. Durch längeres Kochen mit Wasser wird aber Brenzterebinsäure nicht verändert. Von concentrirter Bromwasserstoffsäure wird Brenzterebinsäure, schon in der Kälte, glatt in das isomere Anhydrid umgewandelt. Absorbirt heftig Brom und bildet Dibromisocapronsäure. —  $Ca(C_6H_9O_2)_2 + 3H_2O$ . Glänzende Prismen (sehr charakteristisch). Verliert bei 100°  $2\frac{1}{2}H_2O$ , den Rest bei 120°. In heissem Wasser leichter löslich als in kaltem. —  $Ag\dot{A}$ . Dicker Niederschlag. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus heissem in gefärbten, blätterigen Krystallen.

Dieselbe (?) Säure entsteht bei der Oxydation von Hexenylalkohol  $C_6H_{11}(OH)$  mit Chromsäuregemisch (DESTREM, A. ch. [5] 27, 72). Diese Säure ist flüssig, mit Wasser-



dämpfen flüchtig. Sie zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Buttersäure. Ihre Salze sind amorph und meist leicht löslich in Wasser.

7. **Pseudobrenzterebinsäure.** *B.* Entsteht, neben dem Anhydrid  $C_{12}H_{18}O_2$ , bei zehn bis zwölfstündigem Kochen von 10 g  $\gamma$ -Oxyisocapronsäureanhydrid  $C_8H_{10}O_2$  mit der Lösung von 2 g Natrium in 22 g absolutem Alkohol (H. ERDMANN, A. 228, 184). Man säuert die Flüssigkeit mit  $H_2SO_4$  an, kocht einige Minuten lang und schüttelt dann mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Soda geschüttelt, die Sodalösung abgehoben, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.: 202 bis 203°. Leichter als Wasser. Wandelt sich, bei längerem Kochen, theilweise in das isomere  $\gamma$ -Oxyisocapronsäureanhydrid um. Liefert mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt. —  $Ca\cdot\bar{A}_2 + H_2O$ . Große Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei. In Wasser erheblich löslich als brenzterebinsäures Calcium. —  $Ag\cdot\bar{A}$ . Kleine Krystalle. Unzersetzt löslich in kochendem Wasser.

8. **Isobrenzterebinsäure**  $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH\cdot CO_2H$  (?). *B.* Entsteht, neben Isosorbin-säure  $C_6H_8O_2$ , bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf rohes Isopropylacetylen-natrium  $C_5H_5Na$ , offenbar infolge eines Gehaltes des Letzteren an  $C_5H_5Na$  (LAGERMARK, ELTEKOW, *J.* 11, 125). — Flüssig. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen. Siedet höher als Brenzterebinsäure. Verbindet sich leicht mit rauchender Bromwasserstoffsäure. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf und giebt eine krystallisirende Säure  $C_6H_{10}Br_2O_2$  (Schmelzp.: 99°), die, wie es scheint, identisch ist mit dem Bromadditionsprodukt der Brenzterebinsäure.

Die Salze sind meist löslich in Wasser. Das Ca- und Zn-Salz krystallisiren gut. Das Silbersalz löst sich in Wasser.

9. **Hexylensäure.** *B.* Aus Trichlorcapronsäure (S. 476) mit Zink- und Salzsäure (PINNER, B. 10, 1054). — Krystallisiert aus Aether in langen, flachen Nadeln, aus Ligroin in rautenförmigen Blättchen. Schmelzp.: 39°. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Sublimirt nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

10. **Säure im Crotonöl.** *V.* In kleiner Menge im Crotonöl (SCHMIDT, BERENDES, A. 191, 121). — Flüssig. Siedep.: 208°.

11. **Chlordimethylvinylessigsäure**  $CH_2\cdot CCl\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2H$  (?). *B.* Aus Dimethylacetessigäther und  $PCl_5$  (DEMARÇAY, B. 10, 1178). — Klinorhombische Krystalle. Schmelzpunkt: 63–64°.

## 5. Säuren $C_7H_{12}O_2$ .

1. **Heptylsäure, 3-Heptensäure**  $CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ . *B.* Findet sich unter den Destillationsprodukten der Propylparakonsäure (SCHMIDT, A. 255, 77).

O — CO

$C_8H_7\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot \dot{C}H_2 = C_7H_{12}O_2 + CO_2$ . — Bleibt bei  $-18^\circ$  flüssig. Siedep.: 226 bis 228° (i. D.). Verbindet sich mit konc.  $HBr$  zu  $\gamma$ -Bromönanthensäure. —  $Ca\cdot\bar{A}_2 + H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. —  $Ba\cdot\bar{A}_2$ . Blättchen. —  $Ag\cdot\bar{A}$ . Käsiges Niederschlag.

2. **Isoheptylsäure, 2-Methyl-3-Hexen-6-Säure**  $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht, neben  $\gamma$ -Oxyisönanthensäureanhydrid, bei der Destillation von Isopropylparakon-

O — CO

säure  $(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot \dot{C}H_2$  (ZANNER, A. 255, 91). — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig. Siedep.: 217° (i. D.). Löslich in 100 Thln. kaltem Wasser. Wandelt sich, beim Kochen mit  $HCl$ , theilweise in  $\gamma$ -Oxyisönanthensäureanhydrid um. Verbindet sich mit  $HBr$  zu  $\gamma$ -Bromisoheptylsäure. —  $Ca\cdot\bar{A}_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (oder  $2H_2O$ ?). Prismen, erhalten durch Verdunsten der Lösung in der Kälte. —  $Ba\cdot\bar{A}_2$ . Schuppen oder Nadeln. —  $Ag\cdot\bar{A}$ . Niederschlag; feine Nadeln (aus heißem Wasser).

3. **Terakrylsäure.** *B.* Durch trockene Destillation der Terpenylsäure  $C_8H_{12}O_4$  (FITTING, KRAFFT, A. 208, 79). — *D.* Man destillirt je 30 g Terpenylsäure ziemlich langsam aus Destillirkugeln, lässt das Destillat einen Tag lang stehen, gießt es dann von der auskrystallisirten Terpenylsäure ab, verdünnt es mit 4–5 Vol. Wasser und übersättigt mit  $K_2CO_3$ . Durch Ausschütteln mit Aether wird ein indifferentes Oel entfernt, dann säuert man die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirt. Das Destillat sättigt man mit  $CaCO_3$  und zerlegt das erhaltene Calciumsalz durch  $HCl$ . — Flüssig; riecht nach Valeriansäure und Capronsäure. Siedep.: 218° (i. D.); erstarrt nicht im Kältegemisch. Leichter als Wasser. Wenig löslich in Wasser. Liefert, beim Schmelzen mit



Kali, wesentlich Essigsäure. Verbindet sich sofort mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu einer Säure  $C_7H_{15}BrO_2$ , die aber schon nach einigen Stunden in HBr und das Anhydrid  $C_7H_{12}O_2$  der Oxyheptylsäure zerfällt. Absorbirt lebhaft Brom.

$Ca(C_7H_{11}O_2)_2 + 5H_2O$ . Scheidet sich, beim langsamen Verdunsten, in langen Nadeln oder Prismen ab. Verdunstet man die Lösung des Salzes auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein wasserärmeres Salz in undurchsichtigen Massen aus, das sich beim Erkalten, wenn nicht zu weit abgedampft war, wieder völlig löst. Im anderen Falle löst sich nur ein Theil des Niederschlages, und der Rest wandelt sich in 24 Stunden in das krystallisirte Salz mit  $5H_2O$  um. Dieses ist in kaltem Wasser leicht löslich. — Ag.Ä. Ziemlich unbeständiger Niederschlag; krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Nadeln.

**Aethylester**  $C_9H_{16}O_2 = C_7H_{11}O_2 \cdot C_2H_5$ . Obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $189-191^\circ$  (AMTHOR, J. 1881, 760).

4. **2-Methyl-4-Hexen-6-Säure**  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen eines Gemenges von Isovaleraldehyd, Natriumacetat und Eisessig auf  $180^\circ$  (FITTIG, B. 16, 1438).  $C_5H_{10}O + C_2H_3O_2 \cdot Na = C_7H_{11}O_2 \cdot Na + H_2O$ . — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

5.  **$\beta$ -Methylpropylakrylsäure, 3-Methyl-2-Hexensäure**  $CH_3 \cdot C(C_3H_7) \cdot CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Destilliren von  $\beta$ -Methylpropylmethylmilchsäure  $(CH_3, C_3H_7)C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit verd.  $H_2SO_4$  (REFORMATSKY, Z. 22, 52). — Flüssig. — Na.Ä (bei  $100^\circ$ ). — Ba.Ä. Gummiartig.

6.  **$\beta$ -Diäthylakrylsäure, 3-Aethyl-2-Pentensäure**  $(C_2H_5)_2C \cdot CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Destilliren von  $\beta$ -Diäthyläthylmilchsäure  $(C_2H_5)_2C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  mit verd.  $H_2SO_4$  (REFORMATSKY, Z. 22, 56). — Flüssig. — Na.Ä (bei  $100^\circ$ ). — Ca.Ä. Rinden. Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ä. Schwer lösliche Blättchen.

7. **Hexanaphthencarbonsäure**. V. Im kaukasischen Petroleum (ASCHAN, B. 23, 870). — Dickes Oel. Siedep.:  $215-217^\circ$  (kor.); spec. Gew. 0,9502 bei  $18,4^\circ$ . Riecht nach Baldrian. Brom wirkt substituierend. Starke Säure. — Na.  $C_6H_{11}O_2$  (bei  $100^\circ$ ). Undeutliche Prismen. Zerfließlich. — K.Ä (bei  $110^\circ$ ). — Ca.Ä. +  $4H_2O$ . Nadeln (aus kalten Lösungen). Scheidet sich, beim Erhitzen der wässrigen Lösung, amorph ab. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in kaltem Wasser. — Ba.Ä. Glänzende Blätter (aus heißer Lösung). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Cd.Ä. (bei  $120^\circ$ ). Perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Methylester**  $C_8H_{14}O_2 = C_6H_{11}O_2 \cdot CH_3$ . Oel. Siedep.:  $165,5-167,5^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,9055 bei  $18,4^\circ$  (ASCHAN).

**Chlorid**  $C_7H_{11}ClO = C_6H_{11} \cdot COCl$ . Siedep.:  $167-169^\circ$  (ASCHAN).

8. **Chlorpropylcrotonsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(=CCl \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (?). B. Aus Propylacetessigäther und  $PCl_5$  (DEMARÇAY, B. 10, 1178). — Nicht unzersetzt siedendes Oel. Bleibt bei  $-28^\circ$  flüssig.

9. **Chlorisopropylcrotonsäure**  $(CH_3)_2CH \cdot C(=CCl \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (?). B. Aus Isopropylacetessigäther und  $PCl_5$  (DEMARÇAY, B. 10, 1178). — Oel, nicht unzersetzt flüchtig; erstarrt bei  $-25^\circ$ .

10. **Methylpentamethylencarbonsäure, 1, 2-Dimethylcyclopentansäure**  
 $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$ . B. Beim Schmelzen von Methylpentamethylendicarbonsäure  $C_8H_{16}$   
 $\begin{matrix} \diagup CH \cdot CH_3 \\ \diagdown \dot{C}(CO_2H)_2 \end{matrix}$  (COLMAN, PERKIN, Soc. 53, 194). Entsteht auch beim Kochen von Methylacetyl-

pentamethylencarbonsäureester mit alkoholischem Kali (C, P.).  $C_8H_{16} \begin{matrix} \diagup CH \cdot CH_3 \\ \diagdown \dot{C}(C_2H_5O) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix}$   
 $+ 2KOH = C_7H_{11}O_2 \cdot K + C_2H_3O_2 \cdot K + C_2H_5 \cdot OH$ . — Dickflüssig. Siedep.:  $219,5-220,5^\circ$ ; spec. Gew. = 1,02054 bei  $15^\circ$ ; = 1,01438 bei  $25^\circ$ . Magnetische Molek.-Rotation bei  $24^\circ$  = 6,914. Nimmt, in der Kälte, kein Brom auf; beim Erwärmen mit Brom entweicht HBr. Schwache Säure. — Ag.Ä. Amorpher Niederschlag.

## 6. Säuren $C_8H_{14}O_2$ .

1. **Methylhexamethylencarbonsäure, 1, 2-Dimethylcyclohexansäure**  
 $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$  B. Beim Erhitzen von Methylhexamethylendicarbonsäure  $C_4H_8 \begin{matrix} \diagup CH \cdot CH_3 \\ \diagdown \dot{C}(CO_2H)_2 \end{matrix}$   
 $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$

(FREER, PERKIN, *Soc.* 53, 208). Entsteht auch beim Kochen von Methylacetylhexamethylencarbonsäureester mit sehr concentrirtem alkoholischem Kali (FREER, PERKIN).

$C_4H_8 \begin{matrix} \diagup CH_2CH_3 \\ \diagdown \end{matrix} \dot{C}(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_8H_{13}O_2.K + C_2H_5O_2.K + C_2H_5.OH.$  — Dickes, unangenehm riechendes Öl. Siedep.: 235—236°; spec. Gew. = 1,0079 bei 4°; = 0,99982 bei 15°; = 0,9940 bei 25°; magnetische Molekularrotation bei 18° = 7,975. Schwache Säure. — Ag.Ä. Niederschlag.

2. *Isooktylensäure, 2-Methyl-4-Heptylen-7-Säure*  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:CH.CH_2.CO_2H.$  B. Entsteht, neben  $\gamma$ -Oxyisooktylsäureanhydrid und Isobutylitakonsäure, bei der

Destillation von Isobutylparakonsäure  $C_4H_8.CH.CH(CO_2H).CH_2$  (SCHNEEGANS, *A.* 255, 103). — Flüssig. Siedep.: 231—232°. Verbindet sich mit HBr zu Bromisooktylsäure. — Ba.Ä. Krystallhaut. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — Zn.Ä. Flockiger Niederschlag. — Pb.Ä. Flockiger Niederschlag, leicht löslich in Aether. — Ag.Ä. Flockiger Niederschlag.

3. *Heptanaphtencarbonsäure.* V. Im kaukasischen Petroleum (O. ASCHAN, *B.* 24, 2710). — Dickses Öl. Siedep.: 237—239° (i. D.); spec. Gew. = 0,9982 bei 0°; = 0,9830 bei 20°. Brechungsquotient  $n_D = 1,4486$ . Molekularbrechungsvermögen = 38,7. Wird von HJ (und Phosphor) bei 200—240° zu Oktonaphten  $C_8H_{16}$  reducirt.

Salze: ASCHAN. — Na.  $C_8H_{13}O_2$  (bei 100°). Nadeln. — K.Ä. Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Ca.Ä. (bei 140°). Lange Nadeln. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. — Ba.Ä. (bei 130°). Große Blätter, welche unter kaltem Wasser amorph werden. — Ag.Ä. Käsiges Niederschlag.

Methylester  $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{13}O_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 190—192° (i. D.); spec. Gew. = 0,9357 bei 18° (ASCHAN).

Chlorid  $C_8H_{13}ClO = C_7H_{13}.COCl$ . Siedep.: 193—195° (ASCHAN).

4. *Säure aus dem Aldehyd*  $C_8H_{14}O$ . B. Bei der Oxydation des Aldehydes  $C_8H_{14}O$  an der Luft (FOSSEK, *M.* 2, 622). — Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. — Ca.Ä. (im Vakuum getrocknet). Kaum krystallinisch. Zersetzt sich bei 100°.

5. *Suberonsäure.* B. Beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Suberencarbonsäure  $C_8H_{12}O_2$  mit Natriumamalgam (SPIEGEL, *A.* 211, 119). — Flüssig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert, beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure, eine zweibasische, krystallisierte Säure  $C_8H_{12}O_4$  (oder  $C_8H_{14}O_4$ ?), die bei etwa 100° schmilzt und in Wasser leicht löslich ist.

Chlorsuberonsäure  $C_8H_9ClO_2$ . B. Beim Erhitzen von Oxysuberonsäure  $C_8H_{14}O_3$  mit concentrirter Salzsäure auf 120—130° (SPIEGEL). — Dicksche Flüssigkeit. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von Natriumamalgam in Suberonsäure übergeführt. Liefert, beim Kochen mit Natronlauge, Suberencarbonsäure  $C_8H_{12}O_2$ . — Das Ammoniakalsalz krystallisirt in Blättchen.

6. *Oktonaphtensäure.* V. Im kaukasischen Petroleum (MARKOWNIKOW, *Ж.* 19, 156). — Flüssig. Siedep.: 238°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in Wasser. Die Salze sind meist amorph und schwer löslich in Wasser. Liefert mit  $PCl_5$  ein Chlorid, aus welchem, durch  $NH_3$ , ein Amid hervorgeht. — Ag.Ä.

Methylester  $C_9H_{16}O_2 = C_8H_{13}O_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 185—195° (MARKOWNIKOW).

## 7. Säuren $C_9H_{16}O_2$ .

1.  *$\beta$ -Dipropylakrylsäure, 4-Aethenheptan-4-Säure*  $C(C_3H_7)_2.CH.CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Dipropyläthylenmilchsäure  $OH.C(C_3H_7)_2.CH_2.CO_2H$  mit verdünnter  $H_2SO_4$  oder beim Behandeln einer ätherischen Lösung jener Säure mit  $PCl_5$  (ALBITZKY, *J. pr.* [2] 30, 209). — Lange Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 80—81°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

Li.Ä + 2H<sub>2</sub>O. Kugelförmige Aggregate (aus Alkohol). — Ca.Ä + H<sub>2</sub>O. Rinden. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,8° 3,3 Thle. wasserfreies Salz. — Ba.Ä + H<sub>2</sub>O. Rinden. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Das Zinksalz ist völlig unlöslich in Wasser und Alkohol. — Pb.Ä + 2 $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O. Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2. *Nonylsäure*  $C_8H_{13}.CH:CH.CO_2H$ . B. Bei 30-stündigem Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Molekülen Oenanthol, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 160—170°



(SCHNEEGANS, A. 227, 80).  $C_7H_{14}O + C_2H_3O_2Na = C_9H_{16}O_2Na + H_2O$ . Man übergießt das Produkt mit Wasser und schüttelt das hierbei sich ausscheidende Oel mit Soda. Die Sodalösung wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Schwach talgartig riechende Flüssigkeit. Destilliert nicht ganz unzersetzt. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Kaum löslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Verbindet sich leicht mit HBr. —  $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ba\bar{A}_2$ . Niederschlag. Löst sich in heißem Wasser, krystallisiert aber beim Erkalten nicht aus. Leicht löslich in Alkohol; beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt das Salz als Gummi. —  $Ag\bar{A}$ .

3.  $\alpha$ -*Isononylsäure*, 2, 6-Dimethyl-3-Heptensäure  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.CH.CO_2H$ . Entsteht, neben Isobutylbutylen  $C_8H_{16}$  und wenig des Anhydrides der Isooxynonylsäure, beim Destillieren von  $\alpha$ -Methylisobutylparakonsäure  $(CH_3)_2.CH.CH_2$ .

$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CO} \\ | \quad | \\ CH.CH(CO_2H).CH.CH_3 \end{array}$  (FEIST, A. 255, 117). — Flüssig. Siedep.: 235–240°. —  $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Sehr leicht lösliche Nadeln; monokline (A. 255, 119) Krystalle. —  $Ag\bar{A}$ . Flockiger Niederschlag.

4.  $\beta$ -*Isononylsäure*  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH:C(CH_3).CH_2.CO_2H$  (?). B. Bei raschem Destillieren von  $\beta$ -Methylisobutylparakonsäure  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.C(CH_3).CO_2H$ .  $\bar{C}H_2$  (FEIST, A. 255, 125). —  $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Ziemlich schwer lösliche Nadeln. —  $Ag\bar{A}$ . Flockiger Niederschlag.

5. *Oktonaphtencarbonsäure*, *Nonaphtensäure*  $C_8H_{15}.CO_2H$ . V. Im kaukasischen Petroleum (O. ASCHAN, B. 24, 2723; MARKOWNIKOW, Z. 19, 156). — Flüssig. Siedep.: 251 bis 253° (kor.). Spec. Gew. = 0,9893 bei 0°; = 0,9795 bei 20°. Brechungsquotient  $n_D = 1,453$ . Molekularbrechungsvermögen = 43,0. —  $Ba\bar{A}_2$  (bei 100°). Undeutlich krystallinisch. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. —  $Ag\bar{A}$ . Käsiges Niederschlag.

*Methylester*  $C_{10}H_{18}O_2 = C_9H_{15}O_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 211–213° (kor.); spec. Gew. = 0,9352 bei 18,4° (ASCHAN).

*Chlorid*  $C_9H_{15}ClO = C_8H_{15}.COCl$ . Flüssig. Siedep.: 206–208° (ASCHAN).

6. *Phoronsäure*. B. Entsteht, neben Camphinsäure  $C_{10}H_{16}O_2$ , beim Behandeln von Natriumcampher  $C_{10}H_{15}O.Na$  mit Luft (MONTGOLFIER, A. ch. [5] 14, 82). — Tafeln oder Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 168–169°. Scheint unzersetzt zu destillieren. Fast unlöslich selbst in siedendem Wasser, sehr löslich in Alkohol. Unlöslich in  $CS_2$  (Unterschied und Trennung von Camphinsäure).  $[\alpha]_D = +23^\circ$  (in alkoholischer Lösung). — Die Salze lösen sich in Alkohol.

## 8. Säuren $C_{10}H_{18}O_2$ .

1. *Campholsäure*  $\begin{array}{c} CH_2.CH.CH_2.CO_2H \\ | \\ CH_2.\bar{C}H_2 \end{array} = \begin{array}{c} CH_2.CH(CH_3).CH.CH_3 \\ | \\ CH_2.CH_2-\bar{C}(CH_3).CO_2H \end{array}$  (?). B. Beim

Ueberleiten von Campher über Kalikalk bei 300–400° (DELALANDE, A. 38, 337). Beim Behandeln einer Lösung von Campher in Steinöl mit Kalium (MALIN, A. 145, 201). Durch anhaltendes Kochen von Campher mit alkoholischem Kali (KACHLER, A. 162, 259). — D. Man trägt 38 g Natrium in eine heiße Lösung von 500 g Campher in 250 g Benzol ein, verjagt das Benzol (schließlich bei 180°) und erhitzt das Produkt 24 Stunden lang, im Autoklaven, auf 280°. Man übergießt dann mit Wasser, schüttelt mit Aether aus, säuert hierauf mit HCl an und destilliert im Dampfstrom. Die überdestillierte Säure wird vom beigemengten Oele, durch Abpressen, befreit und dann destilliert. Das abgepresste Oel hält Campholsäure; es wird mit Holzgeist und Salzsäuregas behandelt, wobei nur die beigemengten öligen Säuren ätherifiziert werden (ERRERA, G. 22 [1] 208). — Darstellung: nach MONTGOLFIER (A. ch. [5] 14, 99) durch Erhitzen von Campher mit Natrium in luftleeren Röhren auf 280°. — Krystallisiert aus Aetherweingeist in Blättern; monokline Prismen (aus schwachem Alkohol) (MONTGOLFIER). Schmelzp.: 95° (K.); 105–106° (MONTGOLFIER). Siedep.: 260°. In kaltem Wasser nur spurenweise löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 405.  $[\alpha] = +49^\circ 8'$  (in Alkohol) (M.). Wird von rauchender Salpetersäure zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydiert. Beim Erhitzen mit feuchtem Brom auf 100° wird Oxycamphersäureanhydrid  $C_{10}H_{14}O_4$  gebildet. Zerfällt, beim Glühen mit Natronkalk, in  $CO_2$  (oder zunächst Ameisensäure?) und Campholen  $C_9H_{16}$ . In gleicher Weise wirkt  $P_2O_5$  auf die Säure. Beim Schmelzen mit Aetzkali tritt keine Spaltung in Essigsäure und Caprylsäure ein (BARTH,



A. 107, 249). —  $\text{K.C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . In Wasser äußerst leicht lösliche Blätter (MALIN). —  $\text{Ca.A}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag (DELALANDE). — Das Baryumsalz ist etwas löslicher als das Calciumsalz (K.). —  $\text{Ag.A}$ . Niederschlag (D.).

Der Aethylester entsteht nicht beim Behandeln der Säure mit Alkohol und  $\text{HCl}$  (KACHLER).

Campholsäurechlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O.Cl}$ . Flüssig; Siedep.:  $222-226^\circ$  (KACHLER, A. 162, 265).

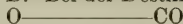
2. **Hydrochlorfencholensäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClO}_2$ . B. Beim Schütteln von Fencholensäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  mit rauch.  $\text{HCl}$  (WALLACH, A. 269, 335). — Kleine Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.:  $97-98^\circ$ . Wird durch Alkalien leicht in  $\text{HCl}$  und Fencholensäure zerlegt.

3. **Dekakrylsäure**. V. Im Kork (SIEWERT, Z. 1868, 383). — D. Wird geraspelter Kork mit Alkohol von 95% ausgekocht, so scheidet sich aus dem Filtrat zunächst Phellylalkohol (Cerisin)  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{O}$  krystallinisch ab. Beim Koncentriren des alkoholischen Auszuges wird dann Dekakrylsäure abgeschieden; gelöst bleiben Eulysin  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_3$ , Corticinsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6$  und eine Gerbsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_{17}$ . Eulysin ist in Wasser unlöslich, die Gerbsäure darin weit leichter löslich als Corticinsäure. — Dekakrylsäure ist gelblich, amorph. Schmelzp.:  $86^\circ$ . Löst sich in 1200 Thln. kaltem und 52 Thln. heißem Alkohol, schwer in Kalilauge. Reagirt sauer.

4. **Säure aus Isovaleraldehyd (Amydekylsäure)**. B. Bei der Oxydation des entsprechenden Aldehyds  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  (BORODIN, J. 1870, 680; B. 5, 481). Man bindet die Säure an Kalk und krystallisirt das Kalksalz aus Alkohol um (HELL, SCHOOP, B. 12, 193). — Oelig, erstarrt nicht bei  $-37^\circ$ . Siedep.:  $241,5^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,9096 bei  $0^\circ$ . In Wasser fast unlöslich. Verbindet sich direkt mit (2 Atomen) Brom; wird von Chromsäuregemisch zu  $\text{CO}_2$ , Essigsäure und Isovaleriansäure oxydirt (GAESS, B. 10, 455).

Salze: BORODIN, J. 1870, 681. —  $\text{Na.C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2$  (bei  $165^\circ$ ). —  $\text{K.A}$  (bei  $165^\circ$ ). Amorph, gummiartig, äußerst zerfließlich. Leicht löslich in Alkohol und auch in Aether. —  $\text{Ca.A}_2$  (bei  $150^\circ$ ). Niederschlag; schwer löslich in siedendem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und daraus in Nadeln krystallisirend. Hält  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (HELL, SCHOOP). — Das Baryumsalz ist öl- oder wachsförmig, selten krystallisirt. —  $\text{Cd.A}_2$  (bei  $150^\circ$ ). Niederschlag; krystallisirt leicht aus Alkohol in Nadeln. —  $\text{Ag.A}$  (bei  $105^\circ$ ). Niederschlag; etwas löslich in heißem Alkohol und daraus sich in Flocken ausscheidend.

5. **3-Dekylensäure**  $\text{C}_6\text{H}_{13}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Destillation des Anhydrides



der Hexitamalsäure (SCHNEEGANS, A. 227, 90).  $\text{C}_6\text{H}_{13}.\text{CH}:\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2 + \text{CO}_2$ . Man behandelt das Destillat mit Soda, säuert die abfiltrirte Lösung an und schüttelt sie mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure bindet man an Baryt. — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei  $+10^\circ$ . Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leichter als Wasser. Kaum löslich in Wasser. Verbindet sich leicht mit  $\text{HBr}$ . Wandelt sich, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxydekylsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_3$  um. —  $\text{Ca.A}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser. —  $\text{Ba.A}_2$ . Kleine Nadeln (aus siedendem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in kochendem Wasser oder kochendem Alkohol. —  $\text{Ag.A}$ . Niederschlag; sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

6. **Amenylovaleriansäure**. B. Beim Ueberleiten von  $\text{CO}$  bei  $165^\circ$  über Natriumisoamylat für sich, oder in Gegenwart von  $\text{NaOH}$  oder von Natriumisovalerianat (FRÖLICH, GEUTHER, A. 202, 297). — Ziemlich dickes Oel. Spec. Gew. = 0,961 bei  $12^\circ$ ; Siedep.:  $268-270^\circ$ . — Das Natriumsalz ist nicht krystallinisch, äußerst zerfließlich, leicht löslich in Alkohol.

7. **Dekanaphtensäure**. V. Im kaukasischen Petroleum (MARKOWNIKOW, Z. 19, 156). — Gleicht der Oktonaphtensäure.

Methylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2.\text{CH}_3$ . Siedep.:  $220-225^\circ$  (MARKOWNIKOW).

## 9. Säuren $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

1. **Petroleumsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{15}.\overset{\text{O}}{\text{CH}}.\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_3$  (?). V. Im schweren walachischen Steinöl (HELL, MEDINGER, B. 7, 1217; 10, 451). Im Petroleum von Baku (MARKOWNIKOW, OGBLIN, Z. 15, 345; 19, 156). — D. Das Steinöl wird destillirt, das Destillat mit Natronlauge geschüttelt und der alkalische Auszug mit Schwefelsäure gefällt. Die rohe Säure wird mit Alkohol und Salzsäure behandelt, die gebildeten Ester fraktionirt und dann durch alkoholisches Kali verseift. — Beibt bei  $-80^\circ$  flüssig. Siedep.:  $258-261^\circ$  bei

741 mm; spec. Gew. = 0,982 bei 0°; = 0,969 bei 23°. Brom wirkt erst beim Erwärmen und dann substituierend ein. Schmelzendes Kali ist ohne Wirkung, ebenso salpetrige Säure. Bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure (1,3) werden Essigsäure und eine Säure  $C_9H_{18}O_2$  gebildet. Die Petroleumsäure ist eine schwache Säure, alle ihre Salze sind amorph.

Das Ammoniaksalz zersetzt sich, beim Abdampfen, mit Hinterlassung freier Säure. Die Salze der fixen Alkalien haben die Konsistenz der Schmierseife. — Das Baryumsalz ist honigartig. — Das Bleisalz ist ein in Aether leicht lösliches, klebriges Pflaster. — Das Silbersalz  $Ag.C_{11}H_{19}O_2$  ist ein käsiger Niederschlag.

**Aethylester**  $C_{13}H_{24}O_2 = C_{11}H_{19}O_2.C_2H_5$ . Siedep.: 236–240° bei 739 mm; spec. Gew. = 0,939 bei 0°; = 0,919 bei 27° (HELL, MEDINGER, B. 7, 1218).

Kommt der Petroleumsäure wirklich die Formel  $C_{11}H_{20}O_2$  zu, so gehört sie wegen ihres abweichenden Verhaltens (gegen Brom und Kali) nicht zur Akrylsäurereihe, sondern zu einer anderen Reihe organischer Verbindungen.

ZALOZIECKI (B. 24, 1808) isolirte aus Petroleum die öligen Säuren  $C_{10}H_{18}O_2$ ,  $C_{11}H_{20}O_2$  und  $C_{12}H_{22}O_2$ . Die Säure  $C_{10}H_{18}O_2$  gab (mit Jod und Phosphor) den Körper  $C_{10}H_{17}JO$  und mit Vitriolöl erst den Körper  $C_{20}H_{38}O$  und dann den Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{16}$  (?).

**2. Undekylensäure**  $CH_2:CH(CH_2)_8.CO_2H$  (?). B. Bei der Destillation von Ricinusöl im luftverdünnten Raume (KRAFFT, B. 10, 2035).  $C_{18}H_{34}O_3$  (Ricinolsäure) =  $C_{11}H_{20}O_2 + C_7H_{14}O$  (Oenanthol). Der bei der Destillation des Ricinusöles erhaltene kautschukähnliche Rückstand liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 160°, Undekylensäure (KRAFFT, B. 19, 2228). — Krystallinisch. Schmelzp.: 24,5°. Siedet unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt bei 275°, aber bei 198–200° bei 90 mm (Kr.). Siedep.: 165° bei 15 mm; 213,5° bei 100 mm (BRUNNER, B. 19, 2224). Spec. Gew. = 0,9102 bei 25°; 0,8993 bei 45°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 49, 206. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Nonylsäure  $C_9H_{18}O_2$ . Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Sebacinsäure  $C_{10}H_{18}O_4$ . Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Nimmt direkt Brom auf und bildet bei 38° schmelzende Krystalle  $C_{11}H_{20}Br_2O_2$ , welche durch alkoholisches Kali in HBr und die Säuren  $C_{11}H_{19}BrO_2$  und  $C_{11}H_{18}O_2$  gespalten werden. —  $Ba(C_{11}H_{19}O_2)_2$ . Flache Nadeln oder Blättchen. Löslich in 1073 Thln. Wasser von 15,5° (BECKER, B. 11, 1412).

**Methylester**  $C_{12}H_{22}O_2 = C_{11}H_{19}O_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 248°; 178,5° bei 100 mm; 159,5° bei 50 mm; 124° bei 10 mm (NÖRDLINGER, B. 23, 2357).

**Aethylester**  $C_{13}H_{24}O_2 = C_{11}H_{19}O_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 259°; 188° bei 100 mm; 168,5° bei 50 mm; 131,5° bei 10 mm (NÖRDLINGER). Siedep.: 263,5–265,5° (kor.); spec. Gew. = 0,88271 bei 15°; 0,87658 bei 25°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 49, 206. Brechungsvermögen: GLADSTONE, Soc. 49, 207.

**Polyundekylensäure**  $(C_{11}H_{20}O_2)_x$ . A. Aus dieser Säure besteht wesentlich der schwammige Rückstand von der Destillation des Ricinusöles (bei der Darstellung von Oenanthol) (KRAFFT, BRUNNER, B. 17, 2985; vgl. STANEK, J. 1854, 464; LEEDS, B. 16, 291). Entsteht auch beim Erhitzen von Undekylensäure, im Rohr, auf über 300° (Kr., Br.). Das Produkt wird mit Aether gewaschen. — Amorph. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Nonylsäure  $C_9H_{18}O_2$  und, bei der Oxydation durch rauchende Salpetersäure, Sebacinsäure.

**Diundekylensäure**  $(C_{11}H_{20}O_2)_2 = CH_2:CH.(CH_2)_8.CO.O(CH_2)_{10}.CO_2H$  (?). Entsteht, neben der Polyundekylensäure, beim Erhitzen von Undekylensäure über 300° (KRAFFT, BRUNNER, B. 17, 2986). Man fraktionnirt das Produkt bei 15 mm und fängt das bei 265–275° Uebergehende besonders auf. Dieser Antheil wird bei 15 mm bis auf 250° erhitzt, dann abgekühlt und aus verd. Alkohol, im Kältegemisch, umkrystallisirt. Entsteht auch aus Jodundekylsäure mit undekylensaurem Silber (BRUNNER, B. 19, 2226). — Krystalle. Schmelzp.: 29–30°. Siedep.: 275° bei 15 mm. Nimmt 2 At. Brom auf. Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 130° entstehen Undekylensäure u. a. Körper. —  $Ca_2A_2$ . Niederschlag (BRUNNER). —  $Ba_2A_2$ . —  $Ag_2A_2$ .

**Bromid**  $C_{22}H_{40}Br_2O_4$ . Flüssig (BRUNNER, B. 19, 2225).

## 10. Säuren $C_{12}H_{22}O_2$ .

**1. Amenylamyllessigsäure**. B. Entsteht, neben anderen Körpern, bei mehrtägigem Ueberleiten von CO über ein, auf 180° erhitztes, Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat (POETSCH, A. 218, 75). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. — Der flüssige **Methylester**  $C_{12}H_{21}O_2.CH_3$  siedet bei etwa 240–250°.

**2. Eine Säure**  $C_{12}H_{22}O_2$  findet sich, an Glycerin gebunden, im Fett der Cochenille (RAIMANN, M. 6, 896). — Flüssig.



## II. Säuren $C_{14}H_{26}O_2$ .

1. **Amylhexylakrylsäure**  $C_6H_{13}.CH:C(C_5H_{11}).CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von Oenanthal mit alkoholischem Kali (W. PERKIN, *B.* 15, 2803).  $2C_6H_{13}O + KHO = C_{14}H_{26}O_2.K + H_2O + H_2$ . — *D.* Man versetzt eine Lösung von 3 g KHO in 200 g absolutem Alkohol langsam mit 200 g Oenanthal, so dass die Temperatur nicht über 30° steigt, lässt 24 Stunden kalt stehen und destilliert dann den Alkohol ab. Zum Rückstande giebt man Wasser und schüttelt mit Aether aus. In den Aether gehen die Aldehyde  $C_{14}H_{26}O$ ,  $C_{28}H_{56}O$  u. a. Kondensationsprodukte über, die man durch Destillation im Kohlensäurestrom und schliesslich im Vakuum trennt. Die wässrige Lösung der Kalisalze wird mit  $H_2SO_4$  angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die in den Aether übergegangenen Säuren trennt man durch Destillation, zuletzt unter vermindertem Druck. Erst geht Oenanthsäure über und dann die Säure  $C_{14}H_{26}O_2$ . Entsteht, neben anderen Produkten, bei längerem Stehen des Aldehyds  $C_{14}H_{26}O$  mit alkoholischem Kali (PERKIN, *B.* 16, 211). — Flüssig. Siedet im Vakuum bei 275–280°.

2. Eine **Säure**  $C_{14}H_{26}O_2$  findet sich, an Glycerin gebunden, im Fett der Cochenille (RAIMANN, *M.* 6, 895). —  $Ba_2\bar{A}_2$ . Amorpher Niederschlag. — Das Bleisalz ist in Aether löslich.

## 12. Säuren $C_{15}H_{28}O_2$ .

1. **Cimicinsäure**. *V.* Frei, in der grauen Blattwanze (*Rhaphigaster punctipennis*, ILLIGEN) und daraus durch starken Alkohol ausziehbar (CARIUS, *A.* 114, 147). Im Spinnengewebe (VALENTE, *G.* 12, 557). — Krystallisiert (aus Aether) in Prismen. Schmelzp.: 43,8 bis 44,2°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol.

Die Alkalisalze  $Na.C_{15}H_{27}O_2$  und  $K.C_{15}H_{27}O_2$  sind amorph, seifenartig. — Das  $Ba$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Pb$ -Salz sind amorphe Niederschläge.

Das Chlorid  $C_{15}H_{27}O.Cl$  ist fest und giebt mit Alkohol den flüssigen **Aethylester**  $C_{15}H_{27}O_2.C_2H_5$  (CARIUS).

2. Eine **Säure**  $C_{15}H_{28}O_2$  findet sich im Petroleum (KRÄMER, BÖTTCHER, *B.* 20, 598). — Flüssig. Siedep.: 300–310°; 240–250° bei 140 mm. — Der **Methylester** ist flüssig und siedet bei 280–290°.

## 13. Säuren $C_{16}H_{30}O_2$ .

1. **Hypogäsäure** (?). *V.* Als Glycerid im Erdnussöl (aus den Früchten von *Arachis Hypogaea*), neben Arachinsäure und Oelsäure (GÖSSMANN, SCHEVEN, *A.* 94, 230). Nach SCHÖN (*A.* 244, 253) kommt im Erdnussöl gar keine Hypogäsäure, sondern Oelsäure, vor. — *B.* Bei der Oxydation von Axinsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  an der Luft (HOPPE, *J.* 1860, 324). — *D.* Erdnussöl wird mit schwacher Natronlauge verseift und die freien Säuren in der kleinsten Menge heissen Alkohols gelöst. Beim Erkalten krystallisiert Arachinsäure. Das Filtrat wird im Wasserstoffstrom verdampft, der Rückstand ausgepresst und in heissem Alkohol gelöst. Dies wiederholt man so oft, bis beim Erkalten keine Krystalle sich ausscheiden. Beim Verdunsten des Alkohols (im Wasserstoffstrom) bleiben kleine Krystalle von Hypogäsäure (SCHRÖDER, *A.* 143, 22). — Nadelförmige Aggregate. Schmelzp.: 33°. Leicht löslich in Alkohol. Giebt bei der Destillation Sebacinsäure. Oxydirt sich an der Luft. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom. Wird von salpetriger Säure in die isomere Gaidinsäure übergeführt.

Salze: GÖSSMANN, SCHEVEN. —  $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$ . Körniger Niederschlag. —  $Cu_2\bar{A}_2$  (bei 100°). Blauer, körnig-krystallinischer Niederschlag, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

**Aethylester**  $C_{18}H_{34}O_2 = C_{16}H_{29}O_2.C_2H_5$ . Nicht flüchtiges Öl, sehr schwer löslich in Alkohol (GÖSSMANN, SCHEVEN, *A.* 94, 234).

**Gaidinsäure**. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in Hypogäsäure (CALDWELL, GÖSSMANN, *A.* 99, 307). — *D.* Hypogäsäure wird mit gewöhnlicher  $HNO_3$  erwärmt, bis  $NO_2$ -Dämpfe auftreten, und dann rasch abgekühlt (SCHRÖDER, *A.* 143, 38). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 39°. In Alkohol leicht löslich. Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. —  $Na.C_{16}H_{29}O_2$ . Krystallisiert aus Alkohol in Blättchen. —  $Cu_2\bar{A}_2$ . Blaugrüne, körnig-krystallinische Masse (aus Alkohol); schwer löslich in Alkohol. Schmilzt etwas über 120° unzersetzt.

**Aethylester**  $C_{18}H_{34}O_2 = C_{16}H_{29}O_2.C_2H_5$ . Blätterig, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Wird bei 9–10° fest (CALDWELL, GÖSSMANN, *A.* 99, 310). Unzersetzt flüchtig.

**Bromhypogäsäure**  $C_{16}H_{29}BrO_2$ . *B.* Aus Dibrompalmitinsäure (S. 488) und alkoholischem Kali (SCHRÖDER, *A.* 143, 26). — Verbindet sich mit Brom zu Tribrompalmitinsäure.



**Dibromhypogäsäure**  $C_{16}H_{26}Br_2O_2$ . B. Aus Palmitolsäure  $C_{16}H_{26}O_2$  und (2 Atomen) Brom (SCHRÖDER, A. 143, 29).

2. **Physetölsäure**. Im Wallrathöl (aus dem Kopfe des Pottwalls, *Physeter macrocephalus* SHAW) (HOFSTÄDTER, A. 91, 177). — Schmelzp.:  $30^\circ$ . Oxydirt sich an der Luft. Gibt bei der Destillation keine Sebacinsäure. Wird von salpetriger Säure nicht verändert. —  $Ba(C_{16}H_{29}O_2)_2$ . Krystalle, löslich in kochendem Alkohol. — Das Bleisalz löst sich in Aether.

3. **Flüssige Lycopodiumölsäure**. V. An Glycerin gebunden in den *Lycopodium*-sporen (LANGER, B. 22 [2] 341, 835). — Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Isobuttersäure und Laurinsäure.  $KMnO_4$  erzeugt Isocaprinsäure, Oxycaprinsäure und Dioxy-palmitinsäure.

#### 14. Säuren $C_{18}H_{34}O_2$ .

1. **Oelsäure (Oleinsäure, Elainsäure)**  $C_{18}H_{34}O_2$ . V. An Glycerin gebunden (als Triolein) in den meisten flüssigen und fetten Säuren (CHEVREUL, s. dessen *Recherches sur les corps gras* [1823], 75). Namentlich die fetten Oele (Baum-, Oliven-, Mandelöl, Thran) sind reich an Oelsäure. Große Mengen Oelsäure (Elain) werden als Nebenprodukt bei der Stearinkerzenfabrikation gewonnen. Auch das Oel des Samens von *Moringa aptera* (Moringasäure) hält Oelsäure (ZALESKI, B. 7, 1013). — D. Mandelöl (nach BENEDIKT, HAZURA, M. 10, 356 — besser Rindertalg oder Schweinefett) wird mit Kalilauge verseift, die Seife mit HCl zerlegt, die freien Säuren mit PbO bei  $100^\circ$  digerirt und das ölsäure Blei durch Aether (oder bei  $65^\circ$  durch Alkohol vom spec. Gew. = 0,82 — SAUNDERS, J. 1880, 831) ausgezogen. Die aus dem Bleisalze durch HCl in Freiheit gesetzte Oelsäure wird mit  $BaCl_2$  und überschüssigem  $NH_3$  gefällt, der getrocknete Niederschlag aus Weingeist umkrystallisirt und dann durch Weinsäure zerlegt (GOTTLIEB, A. 57, 38). — Die Oelsäure der Stearinfabriken wird bei  $0^\circ$  filtrirt (resp. abgesogen) und dann an Blei oder Baryt gebunden. — Trennung der Stearinsäure von der Oelsäure (durch Alkohol und Essigsäure): DAVID, Fr. 18, 622.

Geruch- und geschmacklose Nadeln. Schmelzp.:  $14^\circ$  (GOTTLIEB). Spec. Gew. = 0,898 bei  $14^\circ$  (CHEVREUL). Zerfällt bei der Destillation in Sebacin-, Essig-, Capryl- und Caprinsäure,  $CO_2$ ,  $H_2O$  und Kohlenwasserstoffe. Lässt sich im Dampfstrom bei  $250^\circ$  unzersetzt überdestilliren (BOLLEY, BORGMANN, Z. 1866, 187). Siedep.:  $285,5-286^\circ$  bei 100 mm;  $264^\circ$  bei 50 mm;  $249,5^\circ$  bei 30 mm;  $232,5^\circ$  bei 15 mm;  $223^\circ$  bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 819). Die alkoholische Lösung der reinen Säure reagirt neutral. Die reine Oelsäure hält sich ziemlich gut an der Luft. Die unreine Säure absorbiert lebhaft Sauerstoff und reagirt dann sauer. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Palmitinsäure (VARRENTTRAPP, A. 35, 196). Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von Salpetersäure lebhaft oxydirt. Es entstehen hierbei die flüchtigen Fettsäuren von der Ameisensäure bis zur Caprinsäure und nicht flüchtige Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ , namentlich Korksäure und auch Glutarsäure. Geht durch wenig salpetrige Säure in feste Elaidinsäure über.  $KMnO_4$  oxydirt die freie Oelsäure zu Adipinsäure  $C_6H_{10}O_4$  u. a. Säuren; in alkalischer Lösung entsteht mit  $KMnO_4$  Dioxystearinsäure  $C_{18}H_{36}O_4$ . Oelsäure und Elaidinsäure werden beim Erhitzen mit HJ und rothem Phosphor auf  $200-210^\circ$  zu Stearinsäure reducirt (GOLDSCHMIEDT, J. 1876, 579). Oelsäure verbindet sich mit nascerendem HJ zu Jodstearinsäure und mit Vitriolöl, in der Kälte, zu Stearinschwefelsäure  $C_{18}H_{33}CH(SO_3H)CO_2H$ . Beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  entstehen offenbar zwei Additionsprodukte, welche, beim Kochen mit verd. HCl, in zwei Oxystearinsäuren, Isoölsäure u. s. w. zerfallen (BENEDIKT, M. 11, 83).

Die ölsäuren Salze sind meist leicht schmelzbar und lösen sich in Weingeist und namentlich in Aether (Unterschied von den Salzen der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ ) (CHEVREUL). Die Alkalisalze sind Seifen.

Salze: CHEVREUL; VARRENTTRAPP; SCHÖN, A. 244, 263. —  $Li.C_{18}H_{33}O_2$ . Flockiger Niederschlag (SCH.). Löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether,  $CS_2$  und Benzol. —  $Na.C_{18}H_{33}O_2$ . Krystallisirt aus absolutem (nicht aus wasserhaltigem) Alkohol. Löst sich in 10 Thln. Wasser bei  $12^\circ$ ; in 20,6 Thln. Weingeist (0,821) bei  $13^\circ$ ; in 100 Thln. siedendem Aether (CH.). Wird aus der wässrigen Lösung durch NaCl abgeschieden. Die medicinische Seife (*Sapo medicatus*) aus Olivenöl und Natronlauge bereitet, besteht wesentlich aus ölsäurem Natrium (mit 7%  $Na_2O$  und 3%  $H_2O$ ). —  $K.C_{18}H_{33}O_2$ . Durchsichtige Gallerte, löslich in 2,15 Thln. Weingeist (0,821) bei  $10^\circ$  und in 4 Thln. kaltem Wasser (CH.). Zerfällt durch viel Wasser in unlösliches saures Salz und freies Kali. Löst sich in 29,1 Thl. siedendem Aether. —  $Mg.A_2$ . Körnchen. —  $Ca.A_2$ . Pulver, lös-

lich in Alkohol und Aether. —  $\text{Sr.}\bar{\text{A}}_2$ . —  $\text{Ba.}\bar{\text{A}}_2$ . Krystallpulver, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. Backt bei  $100^\circ$  zusammen, ohne zu schmelzen (GOTTLIEB). —  $\text{Zn.}\bar{\text{A}}_2$ . —  $\text{Hg.}\bar{\text{A}}$ . Schmelzp.:  $102\text{--}103^\circ$  (TICHBORNE, *J.* 1885, 1443). —  $\text{Pb.}\bar{\text{A}}_2$ . Pulverig; schmilzt bei  $80^\circ$  zum gelben Oel (GOTTLIEB). Das gewöhnliche Bleipflaster der Apotheken (aus Olivenöl oder Schweinefett und Bleiglätte dargestellt) besteht zum größten Theile aus ölsäurem Blei. —  $\text{Pb}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2 + 2\text{PbO}$ . Körniger Niederschlag (SCH.). Unlöslich in Aether und Alkohol. —  $\text{Al}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3$  (bei  $100^\circ$ ). Gallerte. Unlöslich in Alkohol; sehr wenig löslich in heissem Aether und Benzol (SCH.). —  $\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ . Fleischfarbener Niederschlag (SCH.). Wenig löslich in heissem Alkohol, leicht in Aether. Löslich in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , Ligroin und Benzol. —  $\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ . Rothbrauner Niederschlag. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , Benzol und Ligroin. —  $\text{Cu.}\bar{\text{A}}_2$ . Grüner Niederschlag. Ist bei  $100^\circ$  flüssig. Leicht löslich in Aether (SCH.). —  $\text{Ag.}\bar{\text{A}}$ .

**Methylester**  $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Oel; spec. Gew. = 0,879 bei  $18^\circ$ . Geht durch salpetersaures Quecksilberoxydul in Elaidinsäuremethylester über (LAURENT, *A. ch.* [2] 65, 299).

**Aethylester**  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2 = \text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Oel; spec. Gew. = 0,871 bei  $16^\circ$  (LAURENT, *A. ch.* [2] 65, 298).

**Monolein**  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_2(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)$ . *B.* Bei 18-stündigem Erhitzen von Oelsäure mit überschüssigem Glycerin auf  $200^\circ$  (BERTHELOT, siehe dessen *chim. organ. synth.* 2, 79). — Erstarrt langsam bei  $15\text{--}20^\circ$ . Spec. Gew. = 0,947 bei  $21^\circ$ .

**Diolein**  $\text{C}_{39}\text{H}_{72}\text{O}_5 = \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2$ . Beginnt bei  $10\text{--}15^\circ$  zu krystallisiren (BERTHELOT, *chim. organ. synth.* 2, 81). Spec. Gew. = 0,921 bei  $21^\circ$ .

**Triolein**  $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6 = \text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3$ . *V.* Hauptbestandtheil der fetten Oele; in kleiner Menge in den festen Fetten. — *B.* Aus Glycerin und überschüssiger Oelsäure bei  $240^\circ$  (BERTHELOT, *chim. organ. synth.* 2, 81). Das gebildete Olein wird, mit Kalk und Aether, gereinigt und die genügend concentrirte ätherische Lösung mit 8—10 Vol. Weingeist gefällt. — Flüssig. Siedet unzersetzt im Vakuum. Sehr wenig löslich in Weingeist, sehr leicht löslich in Aether. Wird von Bleioxyd und Wasser bei  $100^\circ$  sehr langsam verseift. Bleibt Olivenöl 24 Stunden lang mit kalter Natronlauge in Berührung, so bleibt das Triolein allein unverseift zurück. Verbindet sich mit Vitriolöl zu einer gesättigten Verbindung (GEITEL, *J. pr.* [2] 37, 68).  $2\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$

$= \left( \begin{array}{c} \text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \\ \text{SO}_4 \\ \text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \end{array} \right) (\text{C}_3\text{H}_5)_2$ . Diese Verbindung ist sehr unbeständig und löst sich

nur in Aether oder Ligroin unzersetzt. Beim Auflösen in Wasser oder Alkohol erfolgt bereits theilweises Zerfallen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\alpha$ -Oxystearinsäure. Beim Kochen mit verd. Säuren entstehen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\alpha$ -Oxystearinsäure und deren Anhydrid und  $\alpha$ -Stearinschwefelsäure  $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**Mannitandiolein**  $\text{C}_{42}\text{H}_{76}\text{O}_7 = \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2)_2\text{O}_5$ . Wachsartig (BERTHELOT, *chim. organ. synth.* 2, 192).

**Monobromölsäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BrO}_2$ . *B.* Aus Dibromstearinsäure und alkoholischem Kali (OVERBECK, *A.* 140, 47). — Wurde nicht rein erhalten. Ist wahrscheinlich krystallisirt. Giebt mit alkoholischem Kali bei  $100^\circ$  Stearolsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ .

**Dibromölsäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{O}_2$ . *B.* Aus Stearolsäure und Brom (OVERBECK, *A.* 140, 56). — Dickes Oel, unlöslich in Wasser, verbindet sich direkt mit Brom. Alkoholische Kalilösung wirkt erst bei  $160^\circ$  ein.

## 2. Elaidinsäure $\begin{array}{c} \text{H.C.C}_{14}\text{H}_{29} \\ \text{H.C.CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf

reine Oelsäure (BOUDET, *A.* 4, 11; LAURENT, *A.* 28, 253; MEYER, *A.* 35, 174). Auch das ölsäure Glycerin (Triolein) wird durch salpetrige Säure in festes elaidinsaures Glycerin übergeführt. Daher erstarren ölsäurehaltige fette Oele beim Behandeln mit salpetriger Säure. — Krystallisirt aus Alkohol in Blättern. Schmelzp.:  $44\text{--}45^\circ$  (MEYER). Destillirt fast unzersetzt. Siedep.:  $287,5\text{--}288^\circ$  bei 100 mm;  $266^\circ$  bei 50 mm;  $251,5^\circ$  bei 30 mm;  $234^\circ$  bei 15 mm;  $225^\circ$  bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 819). In Alkohol sehr leicht löslich. Verbindet sich direkt mit Brom. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Palmitinsäure. Wird von  $\text{KMnO}_4$  in alkalischer Lösung, zu Dioxystearinsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_4$  oxydirt. Reagirt stark sauer.

Salze: MEYER. —  $\text{Na.C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2$ . Blättchen; zerfällt, beim Stehen mit Wasser, in  $\text{NaHO}$  und Schuppen des Salzes  $\text{Na.C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2 + \text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ . —  $\text{Ba.}\bar{\text{A}}_2$  und  $\text{Pb.}\bar{\text{A}}_2$  werden als Niederschlag erhalten. —  $\text{Ag.}\bar{\text{A}}$ . Voluminöser Niederschlag. Löst sich, nach dem Trocknen, wenig in Wasser, Alkohol und Aether. Krystallisirt aus der Lösung in Ammoniak in kleinen Säulen.



**Methylester**  $C_{19}H_{36}O_2 = C_{18}H_{33}O_2 \cdot CH_3$ . Oel; spec. Gew. = 0,872 bei 18° (LAURENT, A. 28, 256).

**Aethylester**  $C_{20}H_{38}O_2 = C_{18}H_{33}O_2 \cdot C_2H_5$ . Oel; spec. Gew. = 0,868 bei 18°. Siedet nicht unzersetzt bei etwas über 370° (LAURENT, A. 28, 255).

**Trielaudin**  $C_{57}H_{104}O_6 = C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$ . B. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Olivenöl. — Krystallwarzen. Schmelzp.: 32° (MEYER, A. 35, 177); 38° (DUFFY, J. 1852, 511). In Alkohol fast ganz unlöslich. Sehr leicht löslich in Aether.

3. **Isoölsäure (Pura-Oelsäure)**  $C_{15}H_{31}CH$   
 $H \cdot \dot{C} \cdot CO_2H$ . B. Beim Uebergießen von 100 g

Jodstearinsäure mit der Lösung von 60 g KOH in 200 g absol. Alkohol (M., K. u. A. SAYTZEW, J. pr. [2] 35, 386; 37, 269). Man lässt 1 Tag stehen, kocht dann einige Stunden lang, verdunstet hierauf den Alkohol und fällt, heiß, mit  $H_2SO_4$ . Die freie Säure wird aus Aether umkrystallisirt, dann an Natron gebunden und das Natriumsalz aus Alkohol umkrystallisirt. Aus dem Natriumsalze stellt man, durch Füllen, das Zinksalz dar und krystallisirt dieses aus Alkohol um. Entsteht auch bei der Destillation von Oxystearinsäure bei 100—150 mm Druck. Die hierbei bei 285—300° übergehenden Antheile werden aus Aether umkrystallisirt oder an Natron gebunden. — Durchsichtige, rhombische Tafelchen (aus Aether). Schmelzp.: 44—45°. Sehr leicht löslich in Alkohol, viel schwerer in Aether. Nimmt direkt zwei Atome Brom auf. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Essigsäure und Palmitinsäure. Liefert mit alkalischer Chamäleonlösung eine bei 78° schmelzende Dioxystearinsäure. Wird durch HJ in Jodstearinsäure umgewandelt. Liefert mit Schwefelsäure bei niedriger Temperatur (44°) eine Oxystearinsäure vom Schmelzp.: 68—72°, bei höherer Temperatur (65°) eine, mit der aus der gewöhnlichen Oelsäure erhaltenen, identische Oxystearinsäure.

Na.Ä (bei 100°). —  $Ca.A_2 + H_2O$ . Unlöslich in Wasser, etwas löslich in heißem Alkohol. —  $Ba.A_2$ . Unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $Zn.A_2$ . Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol.

4. **Säure aus Stearinsäure**. B. Beim Kochen von bromstearinsaurem Silber mit Wasser (OUDEMANS, J. 1863, 335). — Amorph; Schmelzp.: 35°. Leichter löslich in Alkohol als Elaidinsäure.

**Taririnsäuredibromid**  $C_{18}H_{32}Br_2O_2$  s. S. d.

5. **Jodstearidensäure**  $C_{18}H_{33}JO_2$ . B. Aus Ricinölsäure  $C_{18}H_{34}O_2$ , Jod, Phosphor und Wasser bei 100° (CLAUS, B. 9, 1917). — Oel; geht beim Kochen mit Zink und Salzsäure in Stearinsäure über. Verbindet sich direkt mit Brom.

**Stearsäuredijodid**  $C_{18}H_{32}J_2O_2$ . B. Beim Stehen einer Lösung von Stearolsäure und Jod in  $CS_2$  mit  $FeJ_2$  (LIEBERMANN, SACHSE, B. 24, 4116). — Schuppen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 50—51°. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam entsteht Stearolsäure. —  $Ag.C_{18}H_{31}J_2O_2$ . Niederschlag.

## 15. Säure $C_{19}H_{36}O_2$ .

**Döglingsäure**. V. Döglingsaures Glycerin ist der Hauptbestandtheil des Döglingthrans (SCHARLING, J. 1847/48, 567). — D. Man verseift den Thran mit PbO und zieht das döglingsaure Blei mit Aether aus. — Gelbes Oel, erstarrt einige Grade über 0°. —  $Ba(C_{19}H_{35}O_2)_2$ . Wird durch Fällung erhalten. Krystallisirt aus Weingeist.

**Aethylester**  $C_{21}H_{40}O_2 = C_{19}H_{35}O_2 \cdot C_2H_5$ . Oelig (SCHARLING, J. 1847/48, 568).

## 16. Säuren $C_{22}H_{42}O_2$ .

1. **Erucasäure**. V. An Glycerin gebunden im fetten Oel des schwarzen und weißen Senfsamens (DARBY, A. 69, 1). Im Rübol (von Brassica napus; WESKY, J. 1853, 443). Im fetten Oel der Traubenkerne (FITZ, B. 4, 442). — D. Rübol wird mit PbO verseift und das Bleipflaster wiederholt mit Aether extrahirt. Das meiste erucasäure Blei bleibt im unlöslichen Rückstande rein zurück (HAUSSKNECHT, A. 143, 41). Man verseift Rübol durch alkoholisches Kali, verjagt den Alkohol und zerlegt den Rückstand durch verd.  $H_2SO_4$ . Die freie Säure wird wiederholt in der dreifachen Menge Alkohol (von 95%) gelöst und die Lösung auf 0° abgekühlt (REIMER, WILL, B. 19, 3320). — Krystallisirt aus Alkohol in langen, feinen Nadeln. Schmelzp.: 33—34° (OTTO, A. 127, 184). Siedep.: 281° bei 30 mm; 264° bei 15 mm; 254,5° bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 819). Verbrennungswärme = 3291,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 42, 368). Sehr leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich direkt mit Brom. Wird von schmelzendem Kali in Essigsäure und Arachinsäure gespalten (FITZ). Geht durch salpetrige Säure in die isomere Brassidinsäure über. Erucasäure und Brassidinsäure geben mit HJ und P bei 200 bis



210° Behensäure  $C_{22}H_{44}O_2$  (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1876, 579). Wird von Natrium (und Alkohol) nicht verändert. Wird von  $KMnO_4$  zu Dioxybehensäure  $C_{22}H_{44}O_4$  oxydirt. — Na.  $C_{22}H_{41}O_2$  (WEBSKY, *J.* 1853, 444). — Ba.  $\bar{A}_2$ . Durch Fällung erhalten. Krystallisirt aus viel Weingeist in Warzen (DARBY; OTTO). — Pb.  $\bar{A}_2$ . Löst sich schwer in kaltem Aether, leicht in heissem. Löst sich sehr leicht in heissem Benzol, schwer in kaltem (FITZ). — Ag.  $\bar{A}$  (DARBY).

**Aethylester**  $C_{24}H_{46}O_2 = C_{22}H_{41}O_2 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedet unzersetzt oberhalb 360° (REIMER, WILL, *B.* 19, 3324).

**Dierucin**  $C_{47}H_{88}O_5 = OH \cdot C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_2$ . *B.* Scheidet sich bei längerem Lagern von Rüböl talgartig ab (REIMER, WILL, *B.* 19, 3322). — Seideglänzende Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 47°. Molek.-Verbrennungswärme = 6968,2 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 370). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Ligroin.

**Trierucin**  $C_{69}H_{128}O_6 = C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_3$ . *B.* Aus Dierucin und Erucasäure bei 300° (REIMER, WILL, *B.* 20, 2386). — Krystallinisch. Schmelzp.: 31°. Molek.-Verbrennungswärme = 10248,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 371). Aeufserst leicht löslich in Aether, Benzol und Ligroin, sehr wenig in Alkohol.

**Anhydrid**  $C_{44}H_{83}O_3 = (C_{22}H_{41}O_2)_2O$ . *B.* Beim Erwärmen von Erucasäure mit (1 Mol.)  $PCl_3$  auf dem Wasserbade (REIMER, WILL, *B.* 19, 3325). — Oel; erstarrt im Kältegemisch blättrig-krystallinisch. Sehr schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Geht durch alkoholisches Kali in Erucasäure über.

**Chlorerucasäure**  $C_{22}H_{41}ClO_2$ . *B.* Durch 8—10ständiges Erhitzen von Brassidinsäuredichlorid mit alkoholischem Kali auf 130° (HOLT, *B.* 24, 4126). — Krystallmasse. Schmelzp.: 37,5—38°.

**Bromerucasäure**  $C_{22}H_{41}BrO_2$ . *B.* Aus Dibrombehensäure  $C_{22}H_{42}Br_2O_2$  und alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur (HAUSKNECHT, *A.* 143, 50). — Fest. Schmelzpunkt: 33—34°. Verbindet sich direkt mit Brom. Geht durch alkoholisches Kali bei 140—150° in Behensäure über.

Eine isomere **Bromerucasäure** entsteht bei 5ständigem Kochen von Brassidinsäuredibromid mit (1 Mol.) alkoholischem Kali (BRUNCK, *B.* 24, 4123). — Glänzende Nadelchen. Schmelzp.: 41,5°.

**Methylester**  $C_{23}H_{43}BrO_2 = C_{22}H_{40}BrO_2 \cdot CH_3$ . Schmelzp.: 18—19° (HOLT, *B.* 24, 4123).

**Dibromerucasäure**  $C_{22}H_{40}Br_2O_2$ . *B.* Aus Behensäure  $C_{22}H_{40}O_2$  und Brom (HAUSKNECHT, *A.* 143, 44). — Blättchen; Schmelzp.: 46—47°. Alkoholisches Kali wirkt nicht bei Siedehitze, wohl aber bei 150° ein.

**2. Brassidinsäure.** *B.* Beim Erwärmen von Erucasäure mit verd.  $HNO_3$  (HAUSKNECHT, *A.* 143, 54; vgl. WEBSKY, *J.* 1853, 444; FITZ, *B.* 4, 444). Beim Kochen von Behensäure mit Zinkstaub und Eisessig und einigen Tropfen  $HCl$  (HOLT, *B.* 25, 962). — *D.* Man erwärmt rohe Erucasäure mit verd.  $HNO_3$ , bis Schmelzung erfolgt, und trägt dann  $NaNO_2$  ein. Die gebildete Brassidinsäure wird zweimal aus Alkohol umkrystallisirt (REIMER, WILL, *B.* 19, 3321). — Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.: 60° (H.). Siedep.: 282° bei 30 mm; 265° bei 15 mm; 256° bei 10 mm (KRAFFT, NÜRDLINGER, *B.* 22, 819). Verbrennungswärme = 3284,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 369). In Alkohol und Aether schwerer löslich als Erucasäure; äufserst schwer löslich in kaltem Alkohol. Verbindet sich direkt mit Brom. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Arachinsäure  $C_{20}H_{40}O_2$  (GOLDSCHMIEDT, *J.* 1877, 728). Wird von Natrium (und Alkohol) nicht verändert.

Salze: HAUSKNECHT. — Na.  $C_{22}H_{41}O_2$ . Krystallisirt aus Alkohol in Blättchen. — Das Magnesiumsalz ist in Wasser unlöslich; krystallisirt aus Alkohol. — Das Bleisalz ist in warmem Aether äufserst schwer löslich.

**Aethylester**  $C_{24}H_{46}O_2 = C_{22}H_{41}O_2 \cdot C_2H_5$ . Glasglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 29—30°; siedet unzersetzt oberhalb 360° (REIMER, WILL, *B.* 19, 3324).

**Dibrassidin**  $C_{47}H_{88}O_5 = OH \cdot C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_2$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Natriumnitrit in ein Gemisch aus 100 Thln. Dierucin und 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (REIMER, WILL, *B.* 19, 3324). Man lässt, unter öfterem Umschütteln, 24 Stunden lang stehen, wäscht dann die ausgeschiedene feste Masse mit Wasser, löst sie in Aether und kühlt die Lösung auf 0° ab. — Schwachglänzende Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 65° (R., W.); 67°; molek. Verbrennungswärme = 6942,4 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 370). Schwer löslich in Aether.

**Tribrassidin**  $C_{69}H_{128}O_6 = C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_3$ . *B.* Aus Rüböl, verd.  $HNO_3$  und  $NaNO_2$ , wie bei Dibrassidin (REIMER, WILL). — Glanzloses Krystallpulver. Schmelzp.: 47°; erhitzt man die Substanz über den Schmelzpunkt und lässt erkalten, so schmilzt sie bei 36°. Molek. Verbrennungswärme = 10219 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 372). Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und  $CHCl_3$ .

**Anhydrid**  $C_{14}H_{22}O_3 = (C_{12}H_{20}O)_2O$ . *B.* Aus Brassidinsäure und (1 Mol.)  $PCl_3$  bei  $100^\circ$  (REIMER, WILL, *B.* 19, 3325). — Glänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $28-29^\circ$ . Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol. Wird von alkoholischem Kali in Brassidinsäure übergeführt.

**Chlorbrassidinsäure**  $C_{12}H_{19}ClO_2$ . *B.* Durch 8–10ständiges Erhitzen auf 120 bis  $130^\circ$  von Erucasäuredichlorid mit alkoholischem Kali (HOLT, *B.* 24, 4126). — Körnige Krystallmasse. Schmelzp.:  $42^\circ$ .

**Brombrassidinsäure**  $C_{12}H_{17}BrO_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Behenolsäure mit, bei  $0^\circ$  gesättigter, HBr auf  $100^\circ$  (HOLT, *B.* 25, 962). Aus Erucasäuredibromid und alkoholischem Kali bei  $120-130^\circ$  (HOLT, *B.* 25, 4127). — Schmelzp.:  $34^\circ$ .

**Dijodbrassidinsäure (Behenolsäuredijodid)**  $C_{12}H_{15}J_2O_2$ . *B.* Beim Stehen einer Lösung von Behenolsäure und Jod in  $CS_2$  mit  $FeJ_2$  (LIEBERMANN, SACHSE, *B.* 24, 4117). — Schmelzp.:  $47^\circ$ . Beim Kochen mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht Behenolsäure.

### C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ .

Säuren von der Formel  $C_nH_{2n-4}O_2$  entstehen: 1. Durch Anlagerung von  $CO_2$  an die Metall-(Natrium-)Derivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n-2}$ .  $C_nH_nNa + CO_2 = C_nHO_2Na$ . — 2. Durch Behandeln von substituirten Säuren  $C_nH_{2n-3}ClO_2$  oder  $C_nH_{2n-3}ClO_2$  mit alkoholischem Kali.  $C_4H_5ClO_2 - HCl = C_4H_4O_2$  und  $C_{16}H_{30}BrO_2 - 2HBr = C_{16}H_{28}O_2$ . — 3. Durch zweimalige Einführung eines Alkoholradikals  $C_nH_{2n-1}$  in 1 Mol. Essigsäure:  $CH(C_2H_5)_2CO_2H$  (siehe Diallylessigsäure).

Die Säuren  $C_nH_{2n-4}O_2$  nehmen direkt Haloide (zwei und vier Atome) auf, ebenso Haloäuren und (zwei Atome) Wasserstoff, doch gelingt es nur selten, eine Addition von vier Atomen Wasserstoff zu bewirken.

Die höheren Homologen  $C_nH_{2n-4}O_2$  liefern, bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure, Säuren  $C_nH_{2n-4}O_4$  mit gleichem Kohlenstoffgehalt und daneben (zweibasische) Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ , sowie aldehydartige Körper  $C_nH_{2n-2}O_3$  mit halb so viel Kohlenstoff im Molekül.  $2C_{16}H_{28}O_2 + O_7 = C_{16}H_{28}O_4 + C_8H_{14}O_4 + C_8H_{14}O_3$ .

#### I. Propiolsäure (Propargylsäure, Acetylen-carbonsäure, Propinsäure) $C_3H_2O_2 = CH:C:CO_2H$ .

*B.* Beim Kochen von Acetylendicarbonsäure oder des sauren Kaliumsalzes dieser Säure mit Wasser (BANDROWSKI, *B.* 13, 2340).  $C_6H_4O_4 = C_3H_2O_2 + CO_2$ . — Die freie Säure, aus dem Kaliumsalz durch  $H_2SO_4$  und Aether abgeschieden, erstarrt bei  $4^\circ$  zu langen, seidglänzenden Krystallen, die bei  $6^\circ$  schmelzen. Siedet unter Zersetzung gegen  $144^\circ$  (BANDROWSKI, *B.* 15, 2701). Siedep.:  $92^\circ$  bei 50 mm;  $102^\circ$  bei 200 mm (BAEYER, *B.* 18, 2270). Riecht stark nach Eisessig. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Wandelt sich, bei langem Stehen an der Sonne, theilweise in Trimesinsäure  $C_3H_2O_6$  um. Wird von Natriumamalgam zu Propionsäure reducirt. Beim Behandeln des Aethylesters mit Zink und alkoholischer Salzsäure entsteht Äthylpropargyläther  $C_2H_5O.C_3H_3$ . Verbindet sich mit Brom zu Dibromakrylsäure (Schmelzp.:  $85^\circ$ ). Verbindet sich äußerst leicht mit HCl, HBr, HJ zu  $\beta$ -Chlorakrylsäure u. s. w. Gibt mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen anfangs grünen, bald jedoch braunen, amorphen Niederschlag, welcher beim Erwärmen explodirt. Liefert mit ammoniakalischer Silberlösung einen seidglänzenden, schuppig-krystallinischen Niederschlag, der bald gelb wird und durch Erwärmen oder Schlagen explodirt. Beim Behandeln der Kupferverbindung mit Jod entsteht Tetraiodäthylen. Die freie Säure reducirt Sublimat- und Platinchloridlösungen in der Wärme; aus  $AgNO_3$  scheidet sie einen Silberspiegel ab. — Die Salze krystallisiren, sind in Wasser äußerst löslich und zersetzen sich sehr leicht. —  $K.C_3HO_2 + H_2O$ . Spitze Säulen (*B.* 13, 2341). Spaltet sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in  $CO_2$ , Acetylen und  $K_2CO_3$ .

**Aethylester**  $C_5H_6O_2 = C_3HO_2.C_2H_5$ . *D.* Man schließt je 5 g Propargylsäure mit 15 g Alkohol und 12 g Vitriolöl in ein Rohr ein, das man mit einem Tuche umwickelt und 40 Minuten lang in siedendem Wasser stehen lässt. Der Röhreninhalt wird dann mit Wasser versetzt, die ölige Schicht abgehoben und die wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Man vereinigt die Oelschicht mit dem ätherischen Auszug und destillirt (BANDROWSKI, *B.* 15, 2701; BAEYER, *B.* 18, 677). — Heftig nach Meerrettig riechendes Oel. Siedep.:  $119^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Bewirkt in einer ammoniakalischen Lösung von Kupfernitrat einen weißen, krystallinischen Niederschlag, in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen grüngelben, aus Oktaedern bestehenden Niederschlag (BANDROWSKI). Die Kupferverbindung des Aethylesters ist amorph, schwach orange-gelb. Man erhält sie durch Uebergießen von 1 Thl. des Aethylesters mit



1000 Thln. Wasser und Zusatz von ammoniakalischer Kupferoxydullösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht (BAEYER). Bei der Oxydation der Kupferverbindung des Aethyl-esters mit Kali und rothem Blutlaugensalz entsteht Diacetylendicarbonsäure  $C_6H_4O_4$ . Beim Behandeln der Kupferverbindung mit Jod entsteht Jodpropionsäureester.

**Chlorpropionsäure**  $C_3HClO_2 = CCl:C.CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\beta$ -Dichlorakrylsäure mit Barytwasser auf  $65-70^\circ$  entsteht chlorpropionsaures Baryum (WALLACH, A. 203, 92).  $C_3H_2Cl_2O_2 = C_3HClO_2 + HCl$ . Das Baryumsalz wird mit HCl zerlegt und die freie Säure in Aether aufgenommen. — Das Silbersalz ist schwer löslich in Wasser. Es explodirt, beim Erwärmen, durch concentrirte  $H_2SO_4$  und durch Schlag. Mit verdünnten Säuren übergossen, entwickelt es selbstentzündliches Chloracetylen  $C_2HCl$ .

**Brompropionsäure**  $C_3HBrO_2 = CBr:C.CO_2H$ . *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von Mucobromsäure in, mit Wasser angerührtes, Barythydrat (JACKSON, HILL, B. 11, 1675).  $C_4H_2Br_2O_3 + H_2O = C_3HBrO_2 + HBr + CH_2O_2$  (Ameisensäure). — Die freie Säure krystallisirt aus Aether in langen Prismen; aus Wasser wird sie in wasserhaltigen Krystallen erhalten (HILL, Am. 3, 121). Aeusserst löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in  $CHCl_3$  und  $C_6H_6$ , weniger in  $CS_2$  und noch weniger in Lignoïn. Sehr unbeständig; lässt sich aber durch Erhitzen auf  $100^\circ$  theilweise unzersetzt sublimiren. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $CO_2$  und Bromacetylen. Beim Erhitzen mit viel überschüssigem Baryt werden dieselben Produkte und daneben viel Malonsäure erhalten. Verbindet sich leicht mit Haloïden; verbindet sich mit HBr zu  $\beta$ -Dibromakrylsäure.

$Ba.A_2 + 4H_2O$  (?). Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; Aether schlägt, aus der alkoholischen Lösung, das Salz mit  $H_2O$  nieder (HILL). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, nach der Gleichung:  $Ba(C_3BrO_2)_2 + H_2O = CO_2 + BaCO_3 + 2C_2HBr$ . — Ag.Ä. Amorpher Niederschlag; zersetzt sich schon in der Kälte unter Abscheidung von Bromacetylen Silber  $C_2BrAg$ . Explodirt heftig bei raschem Erhitzen auf  $100^\circ$  (H.).

**Verbindung mit  $\alpha\beta$ -Dibromakrylsäure**  $C_6H_3Br_3O_4 = C_3HBrO_2.C_3H_2Br_2O_2$ . *B.* Durch Zusammenbringen der Komponenten; wird leichter erhalten durch vorsichtiges Eintragen, in der Kälte, von 100 Thln. Mucobromsäure in 70 Thln. KHO und 400 Thln. Wasser (HILL, Am. 3, 117). Man übersättigt mit HCl und schüttelt mit Aether aus. — Große, monokline (?) Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $104-105^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ . Wird leicht in die Komponenten zerlegt; aus der wässerigen Lösung wird, durch Bleiacetat, Dibromakrylat gefällt. Eine mit  $BaCO_3$  neutralisirte Lösung der Verbindung giebt, bei freiwilligem Verdunsten, zunächst Krystalle des Dibromakrylates.

**Jodpropionsäure**  $C_3HJO_2 = CJ:C.CO_2H$ . *B.* Der Aethylester entsteht beim Ubergießen der frisch bereiteten Kupferverbindung des Propionsäureäthylesters mit einer Lösung von Jod in KJ (BAEYER, B. 18, 2274). Man erwärmt den gebildeten Aethylester mit (1 Mol.) Natronlauge (von 5%) auf  $60-80^\circ$ , säuert mit  $H_2SO_4$  an und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $140^\circ$ . Das Baryumsalz liefert, beim Kochen mit Wasser, Jodacetylen und  $BaCO_3$ . Verbindet sich, in  $CHCl_3$  gelöst, direkt mit Brom, während mit Bromwasser Dibromjodäthylen resultirt. Verbindet sich mit HBr zu  $\alpha$ -Bromjodakrylsäure  $CHJ:CBr.CO_2H$  und mit HJ zu  $\beta$ -Dijodakrylsäure  $CJ_2:CH.CO_2H$ , verbindet sich aber nicht mit HCl. Liefert mit Bromjod  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -Dijodakrylsäure  $CJ_2:CBr.CO_2H$ .

**Salze:** HOMOLKA, STOLZ, B. 18, 2282. — K.Ä. Kleine, glänzende Nadeln, erhalten durch Neutralisiren einer Lösung der Säure in absol. Alkohol mit alkoholischem Kali und Füllen mit Aether. —  $Ba.A_2$ . Amorph. Leicht löslich in Wasser. —  $Cu.A_2$ . — Ag.Ä. Niederschlag. Scheidet, beim Erwärmen mit Wasser, AgJ aus.

**Aethylester**  $C_6H_5JO_2 = C_3JO_2.C_3H_5$ . Große Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $68^\circ$  (BAEYER, B. 18, 2274). Löst sich unzersetzt in Vitriolöl. Wird durch Kochen mit AgBr (und Alkohol) nicht verändert. Die ätherische Lösung nimmt weder HCl, noch Jod auf (STOLZ, B. 19, 540).

## 2. Tetrolsäure, 2-Butinsäure $C_4H_4O_4 = CH_3.C:C.CO_2H$ .

*B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Chlorcrotonsäure  $CH_3.CCl:CH.CO_2H$  mit überschüssiger Kalilauge (GEUTHER, Z. 1871, 245). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -Crotonsäure mit Kalilauge (von 7%) auf  $125-135^\circ$  (FRIEDRICH, A. 219, 319, 342). Allylnatrium  $C_3H_5Na$  verbindet sich heftig mit  $CO_2$  zu tetrolsaurem Natrium (LAGERMARK, J. 12, 290). Allylchloridnatrium absorbirt langsam  $CO_2$  unter Bildung von Tetrolsäure (PINNER, B. 14, 1081). — *D.* 50 g roher  $\beta$ -Chlorcrotonsäureäthylester (das Einwirkungsprodukt von  $PCl_5$  auf Acetyl-essigäther) werden drei Stunden lang mit 80 g KOH, 480 g Wasser und 100 g Alkohol auf dem Wasserbade, am Kühler, gekocht. Man destillirt den Alkohol ab, säuert den Rückstand mit  $H_2SO_4$  an und destillirt Chlorisocrotonsäure ab. Dem sauren Rückstand



entzieht man, durch alkoholfreien Aether, die Tetrolsäure (KAHLEBAUM, *B.* 12, 2338). Dieselbe wird aus  $CS_2$  umkrystallisirt (FRIEDRICH).

Kompakte, breite Tafeln. Schmelzp.:  $76^\circ$ ; Siedep.:  $203^\circ$ . Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 246. Sublimirt leicht (K.); schwer und unter beträchtlichem Verlust (L.) in Blättern. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ . Zerfällt bei  $211^\circ$  (bei der Dampfdruckbestimmung) glatt in  $CO_2$  und Allylen. Verbindet sich nur mit zwei Atomen Brom. Beim Einleiten von  $HCl$  in eine alkoholische Lösung der Säure entsteht  $\beta$ -Chlorcrotonsäureester. Zerfällt mit concentrirter wässriger Kalilösung, bei  $105^\circ$ , fast völlig in  $CO_2$ , Aceton und etwas Essigsäure (FRIEDRICH, *A.* 219, 365). Liefert mit  $KMnO_4$ :  $CO_2$ , Oxalsäure und Essigsäure. Wird von Natriumamalgam nicht verändert (FITZG, CLUTTERBUCK, *A.* 268, 98). Beim Kochen mit Holzgeist und Natrium entsteht Buttersäure (ARONSTEIN, HOLLEMAN, *B.* 22, 1183).

Die Salze sind, bis auf das Silber- und Quecksilbersalz, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sie reduciren, schon in der Kälte, Gold- und Quecksilberoxydullösungen (LAGERMARK). —  $NH_4C_4H_3O_2$ . Gummi, wird mit der Zeit krystallinisch. Schmelzp.:  $145^\circ$ . —  $Li\cdot\bar{A} + H_2O$ . Zerfließlich. —  $Na\cdot\bar{A}$ . Krystallinisch. —  $K\cdot\bar{A}$  (bei  $100^\circ$ ). Flache Prismen (aus Alkohol), leicht löslich in Alkohol. —  $Mg\cdot\bar{A}_2 + 3H_2O$ . —  $Ca\cdot\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Kleine Nadeln; verpufft beim Erhitzen. —  $Ba\cdot\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Warzen. —  $Zn\cdot\bar{A}_2 + H_2O$ . Besenförmige, kleine Prismen (aus absolutem Alkohol; charakteristisch), leicht löslich in absolutem Alkohol. Krystallisirt auch mit  $2H_2O$  (FRIEDRICH). —  $Cd\cdot\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Nadeln; löslich in 40 Thln. Alkohol (von  $92\%$ ) bei  $15^\circ$ . —  $Pb\cdot\bar{A}_2 + H_2O$ . Kleine Nadeln (aus Alkohol); löslich in 65 Thln. Alkohol (von  $92\%$ ) bei  $20^\circ$ . Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. —  $Cu\cdot\bar{A}_2 + xH_2O$ . Blaue, rhombische Tafeln. — Das Silbersalz zerfällt schon in der Kälte in  $CO_2$  und Allylsilber.

Die Darstellung eines Aethylesters gelingt nicht (LAGERMARK).

Chlorid  $C_4H_3O_2Cl$ . *D.* Durch Behandeln des Natriumsalzes mit einem abgekühlten Gemisch von Aether und  $PCl_5$  (LAGERMARK, *Z.* 12, 297). — Flüssig; raucht an der Luft. Sehr unbeständig; verkohlt beim Erhitzen. Wird durch Wasser leicht zersetzt. Liefert mit Natriumalkoholat Aethylchlorid.  $C_4H_3O_2Cl + C_2H_5ONa = C_2H_5Cl + Na\cdot C_4H_3O_2$ .

### 3. Säuren $C_6H_6O_2$ .

1. *Pentachlorbutencarbonsäure*, 2, 3, 4, 5, 5-Pentachlor-2, 4-Pentadiensäure  $C_6HCl_5O_2 = CCl_2:CCl:CCl.CCl.CO_2H$ . *B.* Beim Auflösen von Hexachlorketopenten in 10procentiger Natronlauge (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 21, 2728).  $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CCl.CCl_2 \end{matrix} > CO + H_2O = C_6HCl_5O_2 + HCl$ . Man fällt die Lösung durch  $HCl$ . — Nadeln oder Prismen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.:  $127^\circ$ . Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin. Wird von Natriumamalgam in Propylenessigsäure  $CH_3\cdot CH_2\cdot CH:CH.CO_2H$  übergeführt. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in Nadeln, die bei  $178-180^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

2. *Pentinsäure*. *B.* Bei der Oxydation von Terpentinöl durch  $HNO_3$ ; findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung der Terebinsäure (ROSER, *B.* 15, 293). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $206^\circ$ . Schwer löslich in Wasser.

### 4. Säuren $C_6H_8O_2$ .

1. *Sorbinsäure*  $C_6H_7\cdot C:CO_2H$  (?). *V.* Im Saft der unreifen Vogelbeeren (HOFMANN, *A.* 110, 129). — *D.* Der Saft unreifer Vogelbeeren wird mit Kalk unvollständig neutralisirt, durch Concentriren der saure äpfelsaure Kalk entfernt und das Filtrat mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat wird mit Soda neutralisirt, eingedampft und mit  $H_2SO_4$  zerlegt. Die rohe ölige Säure erwärmt man gelinde mit festem Kali, um fremde Beimengungen zu zerstören. — Krystallisirt aus einem siedenden Gemenge von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Wasser in zolllangen Nadeln. Schmelzp.:  $134.5^\circ$ . Siedet bei  $228^\circ$  unter Zersetzung; lässt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 274. Neutralisationswärme = 12,9 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 46, 802). Molek. Verbrennungswärme = 728,945 Cal. (OSSIPOW, *Z.* 20, 651). Fast unlöslich in kaltem, mäßig löslich in heissem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bildet mit Natriumamalgam Hydrosorbinsäure  $C_6H_9O_2$ . Eine Lösung von Sorbinsäure in  $CS_2$  nimmt zwei und vier Atome Brom auf. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte zu Dibromcapronsäure (S. 486), mit  $HJ$  entsteht aber Jodecapronsäure  $C_6H_{11}JO_2$ . Wird von  $KMnO_4$  in neutraler Lösung unterhalb  $4^\circ$ , zu Traubensäure, Oxalsäure, Acetaldehyd und  $CO_2$  oxydirt (DÖBNER, *B.* 23, 2376).

$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3)_2$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3)_2$ . Silberglänzende Schuppen. In siedendem Wasser kaum mehr löslich als in kaltem. In Alkohol schwerer löslich.

**Aethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.: 195,5° (HOFMANN, A. 110, 137).

Das Chlorid entsteht aus der Säure und  $\text{PCl}_5$  (HOFMANN, A. 110, 138).

**2. Propylacetylen-carbonsäure, 2-Propinsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei anhaltendem Einleiten von trockner Kohlensäure in, mit Aether übergossenes, Isopropylacetylen-natrium (dargestellt durch Erhitzen von Methyläthylacetylen mit Natrium auf 100°) (FAWORSKY, J. pr. [2] 37, 420). — Federartige Krystalle. Schmelzp.: 27°; Siedep.: 125° bei 20 mm. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Ligroin. Zerfließt an der Luft. Zerfällt, bei starkem Erhitzen, völlig in  $\text{CO}_2$  und Propylacetylen.

$\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2$  (bei 100°). Dünne, wasserhaltige Nadeln, die rasch verwittern. Zersetzt sich bei 110°. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Cu}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Leicht zersetzbar.

**3. Isosorbinsäure, 2-Methyl-3-Pentin-5-Säure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Isopropylacetylen-natrium  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{Na}$  verbindet sich heftig mit Kohlensäureanhydrid (LAGERMARK, ELTEKOW, Z. 11, 125; FAWORSKY, J. pr. [2] 37, 423). — Krystallinisch. Schmelzp.: 38° (F.); die unreine Säure bleibt leicht flüssig. Siedep.: 106–107° bei 20 mm. Siedet an der Luft unter Zersetzung bei 210°. Verbindet sich direkt mit rauchender Bromwasserstoffsäure zu  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_2$ . — Das Silbersalz zerfällt leicht in  $\text{CO}_2$  und Isopropylacetylen-silber.

Salze: FAWORSKY. —  $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2$  (bei 100°). Kleine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Cu}\cdot\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blaue Tafeln. Unbeständig.

**4. Säure aus Brenzterebinsäure.** B. Die Säure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_3$  (aus Brenzterebinsäure und Brom) wird mit alkoholischem Kali gekocht (MELCK, A. 180, 56). — Krystallinische Masse, in Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzp.: 93–96°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. — Das Baryumsalz  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3)_2$  ist amorph.

## 5. Säuren $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ .

**1. Butylacetylen-carbonsäure, 2-Heptinsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Butylacetylen-natrium und  $\text{CO}_2$  (FAWORSKY, J. pr. [2] 37, 428). — Bleibt bei –20° flüssig. Siedep.: 135° bei 20 mm. —  $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2$  (bei 100°). Kleine Nadeln. —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2$  (bei 100°). Seifenartige Masse, die beim Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Schuppen erstarrt.

**2. Benzoleinsäure.** B. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine siedende, gesättigte, wässrige Lösung von Benzoessäure, neben Benzylalkohol und einem krystallisirten Körper  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (HERRMANN, A. 132, 75). Während der Reaktion ist die Lösung durch Salzsäuregas sauer zu erhalten. — Baldrianartig, äußerst widerlich riechende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin wenig löslich. Schwache Säure. Das Na- und K-Salz sind sehr hygroskopisch und zersetzen sich rasch an der Luft.

Der Aethylester  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ist ölig. Er nimmt an der Luft einen sehr unangenehmen Geruch an (HERRMANN, A. 132, 80).

## 6. Säuren $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ .

**1. Diallylessigsäure, 1,6-Heptadien-4-Carbonsäure**  $(\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht, neben  $\text{CO}_2$ , Allylacetone und Essigsäure, beim Kochen von Diallylacetessigsäureäthylester mit concentrirter wässriger Kalilauge (WOLFF, A. 201, 49; REBOUL, Bt. 29, 228). Diallylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und Diallylessigsäure (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 173). Beim Behandeln einer alkoholischen (durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sauer gehaltenen) Lösung von Joddiallylessigsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (SCHATZKY, J. pr. [2] 34, 498). — Unangenehm riechendes Oel. Siedep.: 227–227,5° (kor.); spec. Gew. = 0,95756 bei 12°; 0,95547 bei 15°; 0,94913 bei 25°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 49, 211. Fast unlöslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wird von Kaliumpermanganat zu  $\text{CO}_2$  und Oxalsäure oxydirt und von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu Tricarballysäure. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Verbindet sich mit Bromwasserstoffsäure zu dem Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrO}_2$  der Säure  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}_3$ . Brom, in eine Lösung von Diallylessigsäure eingetragen, erzeugt das Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{O}_2$  der Säure  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br}_3\text{O}_3$  (HJELT, A. 216, 73).

$\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Feine Blättchen, in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem (W.). — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser leicht löslich (W.). —  $\text{Ag}\cdot\bar{\text{A}}$ .



Niederschlag, aus feinen glänzenden Schüppchen bestehend (W.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,41 Thle. und bei Siedehitze 0,754 Thle. Salz (C., B.).

**Aethylester**  $C_{10}H_{16}O_2 = C_8H_{11}O_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.: 195° (REBOUL, *Bl.* 29, 228).

**Joddiallylessigsäure**  $C_8H_9JO_2 = CJ(C_3H_5)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen, in der Kälte, von 17 g Diallyloxalsäure  $OH \cdot C(C_3H_5)_2 \cdot CO_2H$  mit 45 g rauchender Jodwasserstoffsäure (SCHATZKY, *J. pr.* [2] 34, 498). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich rasch.

**2. Suberencarbonsäure.** *B.* Beim Kochen von Chlorsuberonsäure  $C_8H_{13}ClO_2$  mit Natronlauge (SPIEGEL, *A.* 211, 119). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 53 bis 54°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Aeußerst leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Nimmt begierig Brom auf. Wird von Natriumamalgam in Suberonsäure  $C_8H_{14}O_2$  übergeführt.

**7. Lauronolsäure**  $C_9H_{14}O_2$ . *B.* Entsteht, neben dem isomeren Anhydrid der Campholaktensäure  $C_9H_{16}O_3$ , bei wiederholtem Destilliren von Camphansäure (WÖRINGER, *A.* 227, 7).  $C_{10}H_{14}O_4 = C_9H_{14}O_2 + CO_2$ . — *D.* Man erhitzt camphansaures Baryum mit wenig Wasser, im Rohr, auf 200°, säuert das Produkt mit  $H_2SO_4$  an und destillirt. Das Destillat neutralisirt man mit Soda und schüttelt mit Aether aus, um Campholaktone zu entfernen. Die Sodalösung wird dann angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Aether und in heißem Wasser. Wandelt sich bei einigem Stehen, schneller beim Kochen, in das isomere Anhydrid der Campholaktensäure um.

$Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Scheidet sich, beim Eindampfen, auf der Oberfläche der Lösung in dendritisch verzweigten Nadelchen ab. In kaltem Wasser ziemlich löslich, weniger in heißem. —  $Ag\bar{A}$ . Flockiger Niederschlag.

## 8. Säuren $C_{10}H_{16}O_2$ .

**1. Camphinsäure.** *B.* Beim Einleiten von (20–25 l) Luft in eine kochende Lösung von Natriumcampher  $C_{10}H_{15}NaO$  (100 g Campher, 300 g Xylol, 12 g Natrium) in Xylol, neben Camphersäure (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 70).  $C_{10}H_{15}NaO + O = C_{10}H_{15}NaO_2$ . — Zäh Masse, schwerer als Wasser. Löslich in 600 Thln. Wasser von 19°. Sehr leicht löslich in  $CS_2$ , Aether und Alkohol. Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung:  $[\alpha]_D = +15^\circ 45'$ . Wird bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure fest, hart und brüchig. Gibt, bei der Oxydation mit alkalischem Kaliumpermanganat, Camphersäure, neben wenig Essigsäure und Toluylsäure (?). Beim Glühen des Calciumsalzes mit Calciumformiat entsteht Campher  $C_{10}H_{16}O$ , neben Camphren  $C_9H_{14}O$  (MONTGOLFIER, *Bl.* 31, 529).

Das Kupfersalz  $Cu(C_{10}H_{15}O_2)_2$  (bei 140°) ist ein grüner Niederschlag, löslich in starkem Alkohol,  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$ .

Dieselbe (?) **Camphinsäure** entsteht beim Kochen von  $\alpha$ -Chlorbromcampher mit alkoholischem Kali (CAZENEUVE, *Bl.* 44, 117).

**2. Campholensäure (Oxycampher).** *B.* Das Nitril (s. d.) dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Campheroxim.  $C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{15}N + H_2O$  (GOLDSCHMIDT, ZÜRRE, *B.* 17, 2070). — *D.* Man übergießt 15 g  $\beta$ -Dibromcampher mit Alkohol (von 45%) und etwas Aether, giebt 120 g 2-procentiges Natriumamalgam hinzu und kocht. Dann giebt man wieder 120 g Natriumamalgam hinzu, kocht 6 Stunden lang und verdunstet hierauf im Wasserbade. Den Rückstand übersättigt man mit  $H_2SO_4$  und schüttelt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird destillirt (KACHLER, SPITZER, *M.* 3, 216). — Verhalten: KACHLER, SPITZER, *M.* 4, 643. — Gelbliches, dickflüssiges Oel. Riecht terpeninöligartig. Siedep.: 265,5° (kor.) bei 753,5 mm; spec. Gew. = 1,00 bei 20° (K., Sr.). Siedep.: 258–261°; spec. Gew. = 0,992 bei 19°;  $n_D = 1,47125$  (WALLACH, *A.* 269, 338). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. Wird von Chromsäuregemisch zu  $CO_2$  und Essigsäure oxydirt. Mit konc.  $HNO_3$  entstehen Nitrooxycampholensäure und Oxycamphoronsäure und dann Oxalsäure. Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes auf 250° entsteht Campholensäureamid  $C_{10}H_{17}NO$  (KACHLER, SPITZER, *B.* 17, 2400). Bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht eine Säure  $C_{10}H_{18}O_4$ . Beim Glühen des Calciumsalzes entsteht ein Kohlenwasserstoff  $C_9H_{16}$  (GOLDSCHMIDT, *B.* 20, 484). Beim Erhitzen mit HJ (und Phosphor) auf 200° entsteht ein gesättigter Kohlenwasserstoff  $C_9H_{18}$  (W.). —  $Na \cdot C_{10}H_{15}O_2$ . Scheidet sich als Krystallmasse ab, beim Erwärmen einer ätherischen Lösung der Säure mit Natrium (K., Sp., *M.* 4, 643). —  $Ca\bar{A}_2$ . Lange Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in Wasser (ZÜRRE, *B.* 18, 2229). —  $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$ . *D.* Man kocht Campholensäure mit Barytwasser und



fällt den überschüssigen Baryt mit  $\text{CO}_2$  (K., Sp.). — Kleine Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißen Wasser und Alkohol.

**Nitrocarnpholensäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ . B. Entsteht, neben Oxalsäure, beim Erwärmen eines Gemisches aus 2 Thln. Carnpholensäure und 1 Thl. Wasser mit 2 Thln. konc.  $\text{HNO}_3$  (KACHLER, SPITZER, M. 4, 648; ZÜRRER, B. 18, 2228). — Wollige, monokline Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $170^\circ$  (K., Sp.);  $163\text{--}164^\circ$  (Z.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kochendem Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien unter Abspaltung von  $\text{HNO}_2$ .

**Amidocarnpholensäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{15}(\text{NH}_2)\text{O}_2$ . B. Beim Behandeln von Nitrocarnpholensäure mit Zinn und Eisessig (KACHLER, SPITZER, M. 4, 650). —  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ . Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei  $250^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. —  $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

3. **Säure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . B. Das Natriumsalz entsteht, neben vielen anderen Körpern, beim Eintragen von Natrium in Aethylbutyrat (BRÜGGEMANN, A. 246, 132). — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $52,5^\circ$ ; Siedep.:  $305\text{--}307^\circ$ .

4. **Fencholensäure**. B. Entsteht, neben viel Isofenchonoxim, bei mehrtägigem Kochen des entsprechenden Nitrils mit alkoholischem Kali (WALLACH, A. 259, 330; 269, 334). — Flüssig. Siedep.:  $260\text{--}261^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0045 bei  $16^\circ$ .  $[\alpha]_D = 1,4768$ . Verbindet sich leicht mit  $\text{HCl}$ . Beim Erhitzen mit  $\text{HJ}$  (spec. Gew. = 1,96) und Phosphor auf  $200^\circ$  entsteht ein bei  $141^\circ$  siedender Kohlenwasserstoff  $\text{C}_9\text{H}_{18}$ , der direkt kein Brom aufnimmt. — Ag.Ä. Pulveriger Niederschlag.

5. **Geraniumsäure**. B. Durch Oxydation von Geraniumaldehyd mit ammoniakalischem Silberoxyd (SEMMLER, B. 23, 3556). Man fügt Phosphorsäure hinzu und destilliert die Säure im Dampfstrom über. — Oel. — Ag. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ .

## 9. Säuren $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ .

1. **Undekolsäure**. B. Aus Undekylensäurebromid  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{O}_2$  (S. 523) und alkoholischem Kali bei  $180^\circ$  (KRAFFT, B. 11, 1414). — Dünne Blättchen; Schmelzp.:  $59,5^\circ$ . Siedet nur im luftverdünnten Raume unersetzt. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Gibt, beim Schmelzen mit Kali, Oenanthsäure (?) und, beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure, Azelainsäure  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2)_2$ . Warzige Krusten, löslich in 212 Thln. Wasser von  $15,5^\circ$ . — Ag. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2$ .

2. **Diäthenyläthylisopropyllessigsäure** (?). B. Beim Ueberleiten von  $\text{CO}$ , bei  $160^\circ$ , über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat (Loos, B. 202, 324). — Flüssig. Siedep.:  $270\text{--}280^\circ$ .

10. **Myristolsäure**  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$ . B. Man leitet (2 Mol.) Chlor durch, auf  $100^\circ$  erhitzte, Myristinsäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$  und behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali (MASINO, A. 202, 175). — Gelbliches Oel. Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei  $12^\circ$ . Wird durch  $\text{NO}_2$  nicht fest. Gibt mit Zucker und Schwefelsäure die PETTENKOFER'sche Reaktion.

**Dibrommyristolsäure**  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{O}_2$ . B. Das Additionsprodukt von Brom an Myristolsäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{O}_2$  zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in  $\text{HBr}$  und ölige Dibrommyristolsäure, welche, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, wieder in Myristolsäure übergeht (MASINO, A. 202, 177).

11. **Diamenylvaleriansäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$  (?). B. Entsteht, neben Amenylvaleriansäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei  $160^\circ$  über ein Gemenge von Natriumisoamylat  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONa}$  und Natriumisovalerianat  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Na}$  (FRÖLICH, GEUTHER, A. 202, 304). — Flüssig. Siedep.:  $300\text{--}306^\circ$ .

12. **Palmitolsäure**  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ . B. Aus Bromhypogätsäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_2$  (oder aus beiden Dibrompalmitinsäuren  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{O}_2$ ) (S. 488) und alkoholischem Kali bei  $170\text{--}180^\circ$  (SCHRÖDER, A. 143, 27). — Feine, seidglänzende Nadeln. Schmelzp.:  $42^\circ$ . In Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol oder Aether. Verbindet sich direkt mit zwei und vier Atomen Brom. Rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein nach der Gleichung:  $2\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_2 + \text{O}_7 = \text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_4$  (Palmitoxylsäure) +  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$  (Korksäure) +  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$  (Korksäurealdehyd).

$\text{Ba}(\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_2)_2$ . Entsteht beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit einer konzentrierten Lösung von Baryumacetat in verdünntem Alkohol; in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich; scheidet sich, aus kochendem absoluten Alkohol, als glänzende körnig-kristallinische Masse aus. — Ag. $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{O}_2$ . Amorpher Niederschlag. Schwärzt sich sehr leicht am Licht.

**Brompalmitolsäure**  $C_{16}H_{31}BrO_2$ . *B.* Aus Tribromstearinsäure und alkoholischem Kali (SCHRÖDER, *A.* 143, 31). — Fest. Schmelzp.:  $31^\circ$ .

**13. Elaeomargarinsäure**  $C_{17}H_{30}O_2$ . *V.* An Glycerin gebunden, neben Elaeolsäure, im Oel der Samen von *Elaeococca vernicia* (CLOËZ, *Bl.* 26, 286 u. 28, 24). — Rhombische Tafeln, in Aether sehr leicht löslich. Schmelzp.:  $48^\circ$ . Wird an der Luft harzig durch Sauerstoffabsorption. Eine alkoholische Lösung der Säure scheidet am Licht Blättchen der isomeren Elaeostearinsäure aus, die bei  $71^\circ$  schmilzt. War das Elaeococcaöl dem Lichte ausgesetzt, so enthält es elaeostearinsaures Glycerin.

Elaeomargarinsäure und Elaeostearinsäure verwandeln sich beim Erhitzen, in mit Wasserstoff gefüllten Röhren, auf  $175$ – $180^\circ$  in die isomere, flüssige Elaeolsäure (CLOËZ, *J.* 1878, 738).

#### 14. Säuren $C_{18}H_{32}O_2$ .

**1. Stearolsäure.** *B.* Aus Bromölsäure  $C_{18}H_{33}BrO_2$  oder den beiden Dibromstearinsäuren  $C_{18}H_{34}Br_2O_2$  und alkoholischem Kali bei  $100^\circ$  (OVERBECK, *A.* 140, 49). — Krystallisiert (aus Alkohol) in langen Prismen. Schmelzp.:  $48^\circ$ . Destilliert größtentheils unzerlegt. In Wasser unlöslich; in kaltem Alkohol wenig, in heißem leicht löslich. Verbindet sich direkt mit zwei und vier Atomen Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Liefert mit rauchender Salpetersäure Stearoxylsäure  $C_{18}H_{32}O_4$ , Azelainsäure  $C_9H_{16}O_4$  und Azelainsäurealdehyd  $C_9H_{16}O_3$ . LIMPACH (*A.* 190, 297) erhielt bei dieser Reaktion, außer Stearoxylsäure und Azelainsäure, Pelargonsäure und Stickoxydpelargonsäure, aber keinen Azelainsäurealdehyd. Auch bei der Oxydation durch alkalische Chamäleonlösung entsteht Stearoxylsäure; bei längerer Einwirkung von  $KMnO_4$  entsteht Korksäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 953). Beim Schmelzen mit Kali, in niedriger Temperatur, entsteht eine bei  $21^\circ$  schmelzende Säure  $C_{16}H_{30}O_2$  (Hypogäsäure?) und beim Schmelzen bei möglichst hoher Temperatur Myristinsäure  $C_{14}H_{28}O_2$  (MARASSE, *B.* 2, 359). — Die Salze der Stearolsäure krystallisiren gut.

Salze: OVERBECK. —  $Ca(C_{18}H_{31}O_2)_2 + H_2O$ . Nadeln, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. —  $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$  wird aus wässriger Lösung durch Fällung erhalten. Scheidet sich, aus kochendem Alkohol, krystallinisch aus. —  $Ag.C_{18}H_{31}O_2$ . Körniger Niederschlag.

**2. Hanfölsäure (Linolsäure).** *V.* An Glycerin gebunden im Hanföl (BAUER, HAZURA, *M.* 7, 217); in geringer Menge im Olivenöl (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 946). — Flüssig. Nimmt direkt 4 At. Brom auf. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Ameisensäure, Essigsäure, Myristinsäure und wenig Azelainsäure  $C_9H_{16}O_4$ . Azelainsäure entsteht auch bei der Oxydation durch  $H_2O_2$ , durch Braunstein und  $H_2SO_4$  und durch wässrige Chamäleonlösung. Bei der Oxydation durch  $KMnO_4$ , in alkalischer Lösung, erhält man Sativinsäure  $C_{18}H_{36}O_6$ , Azelainsäure, wenig Buttersäure und einen in Wasser unlöslichen Körper  $C_{32}H_{62}O_8$ , der bei  $133^\circ$  schmilzt und sich in Aether löst. — Die Salze der Hanfölsäure sind amorph, oxydiren sich begierig an der Luft und sind alle in Aether löslich, aber (bis auf die Alkalisalze) unlöslich in Wasser.

**Tetrabromid**  $C_{18}H_{33}Br_4O_2$ . *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in eine abgekühlte Eisessiglösung von Hanfölsäure (HAZURA, *M.* 8, 149). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.:  $114$ – $115^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Eisessig und Benzol. Wird durch Sn und HCl, in alkoholischer Lösung, wieder in Hanfölsäure umgewandelt. Nimmt direkt kein Brom auf (HAZURA, *M.* 8, 263). Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich.

**3. Leinölsäure (Linolsäure).** *V.* An Glycerin gebunden im Leinöl (SACC, *A.* 51, 213; SCHÜLER, *A.* 101, 252). Im Mohnöl (OUDEMANS, *J.* 1858, 304). Das Oel der Samen der Sonnenblumen enthält Leinölsäureglycerid, neben wenig Oelsäureglycerid (HAZURA, *M.* 10, 195). Neben Oelsäure u. s. w. im Fette der Hasen (D. KURBATOW, *Z.* 24, 31). — *D.* Man verseift Leinöl mit Natronlauge, löst die ausgesalzene Seife in Wasser und fällt mit  $CaCl_2$ . Dem Niederschlage wird das leinölsäure Salz durch Aether entzogen und daraus die freie Säure abgeschieden. Man löst letztere in Alkohol, fällt mit  $NH_3$  und  $BaCl_2$  und krystallisiert den Niederschlag wiederholt aus Aether um (SCHÜLER). Wird rein erhalten durch Verseifen des Aethylesters (REFORMATZKY, *J. pr.* [2] 41, 534). — Schwach gelbliches Oel; bleibt bei  $-18^\circ$  flüssig; spec. Gew. = 0,9206 bei  $14^\circ$ . Liefert mit salpetriger Säure kein festes Produkt. Oxydirt sich an der Luft (MULDER, *J.* 1865, 324). Die Salze nehmen noch leichter Sauerstoff auf, als die freie Säure (BAUER, HAZURA, *M.* 9, 460). Leinölsäure wird von  $KMnO_4$ , in verdünnter, alkalischer Lösung zu Sativinsäure  $C_{18}H_{36}O_6$  oxydirt, in konzentrierter zu Linusinsäure  $C_{18}H_{36}O_8$  und in ganz konzentrierter, alkalischer Lösung zu Azelainsäure  $C_9H_{16}O_4$  (HAZURA, FRIEDREICH, *M.* 8, 158). Da-

neben entstehen Isolinosinsäure, wenig Dioxystearinsäure (HAZURA, *M.* 9, 185) und bei der trocknen Destillation der Leinölsäure entsteht Sebacinsäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 206). Liefert mit überschüssiger, rauchender Jodwasserstoffsäure Jodstearinsäure. Wird von HJ und Phosphor bei 200° zu Stearinsäure (PETERS, *M.* 7, 553) reducirt. Mit 3 Mol. Brom entstehen Tetrabromstearinsäure und Hexabromstearinsäure. Die Salze der Leinölsäure krystallisiren nicht. Die ätherische Lösung des Bleisalzes hinterlässt an der Luft das Bleisalz der Oxyleinölsäure  $C_{18}H_{26}O_5$  (?). —  $Ba\bar{A}_2$  (PETERS). Löslich in Aether. —  $Zn\bar{A}_2$  (REFORMATZKY). Pulveriger Niederschlag; löslich in Alkohol.

**Aethylester**  $C_{39}H_{36}O_2 = C_{18}H_{31}O_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Leinölsäure mit Alkohol und  $HCl$ -Gas (REFORMATZKY, *J. pr.* [2] 41, 534). Man wäscht das Produkt wiederholt erst mit Wasser, dann mit Alkohol (von 80%) und wieder mit Wasser und destillirt zuletzt im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 270—275° bei 180 mm; spec. Gew. = 0,8865 bei 20°/4°. Oxydirt sich langsam an der Luft.

4. **Säure**  $C_{18}H_{32}O_2$ . *B.* Bei der Destillation von Ricinolsäure bei 250° unter 15 mm Druck (KRAFFT, *B.* 21, 2732).

5. **Taririnsäure**. *V.* An Glycerin gebunden im Fette aus den Früchten einer Picramnia (Tariri) aus Guatemala (ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 233). — Schmelzp.: 50,5°. — K.Ä. 100 Thle. Alkohol (von 98%) lösen bei 15° 2,48 Thle. — Ag.Ä. Amorpher Niederschlag.

**Dibromid**  $C_{18}H_{32}Br_2O_2$ . Schmelzp.: 32° (ARNAUD). Sehr leicht löslich in Alkohol. — K.Ä.

**Tetrabromid**  $C_{18}H_{32}Br_4O_2$ . Schmelzp.: 125° (A.).

6. **Hirseölsäure**  $C_{18}H_{32}O_2$  (?). *V.* Findet sich, an Glycerin gebunden, in der Hirse (Hirseöl) (KASSNER, *B.* 21 [2] 142).

**15. Behenolsäure**  $C_{22}H_{40}O_2$ . *B.* Aus Dibrombehensäure  $C_{22}H_{43}Br_2O_2$  und alkoholischem Kali bei 140—150° (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 41). — *D.* Man kocht (1 Thl.) Dibrombehensäure mit (2 Thln.) festem KOH und (6—8 Thln.) Alkohol von 96% 9 Stunden lang (HOLT, *B.* 25, 964). — Nadeln; Schmelzp.: 57,5°. Molek. Verbrennungswärme = 3249,9 Cal. (STOHMANN, LANGEIN, *J. pr.* [2] 42, 380). Leicht löslich in absolutem Alkohol, nicht in Wasser. Verbindet sich mit zwei und vier Atomen Brom. Wird, beim Kochen mit Natrium und Alkohol, nicht verändert. Wird von Zinkstaub (und Eisessig) zu Brassidinsäure reducirt. Beim Erhitzen mit konc.  $HCl$  entsteht eine Säure  $C_{22}H_{42}O_3$ .  $HBr$  erzeugt bei 100° Brombrassidinsäure. Giebt mit rauchender Salpetersäure Dioxymehenolsäure  $C_{22}H_{40}O_4$ , Brassylsäure  $C_{11}H_{20}O_4$  und den öligen Aldehyd  $C_{11}H_{20}O_3$ .

$Mg(C_{22}H_{39}O_2)_2 + 3H_2O$ . Krystallisirt aus absolutem Alkohol. —  $Ba(C_{22}H_{39}O_2)_2$ . In Wasser und Alkohol unlöslicher Niederschlag.

**Methylester**  $C_{28}H_{42}O_2 = C_{22}H_{39}O_2.CH_3$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: 22° (HOLT, *B.* 25, 964).

## D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_2$ .

**1. Chlorpyromekensäure**  $C_5H_3ClO_2 + H_2O$ . *B.* Beim Erhitzen von Chlormekensäure, schliesslich auf 240° (HILSEBEIN, *J. pr.* [2] 32, 140).  $C_5H_3ClO_6 = C_5H_3ClO_2 + 2CO_2$ . — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 174°. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. —  $Ca\bar{A}_2$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

**2. Terebentilsäure**  $C_8H_{10}O_2$ . *B.* Die Dämpfe von Terpin  $C_{10}H_{16}.2H_2O$  werden bei 400° über Natronkalk geleitet (PERSONNE, *A.* 100, 253). — Aus kleinen Krystallnadeln bestehendes Pulver. Sublimirt in Blättern. Schmelzp.: 90°; Siedep.: 250°. In kaltem Wasser fast unlöslich, löslicher in siedendem. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. — Das Kaliumsalz bildet kleine Nadeln, auch das Silbersalz krystallisirt, das Bleisalz ist ein Gummi.

Diese Säure konnte von HEMPEL (*A.* 180, 86) nicht erhalten werden.

**3. Säure**  $C_9H_{12}O_2$ . *B.* Beim Schmelzen von 1 Thl. sulfocampfersaurem Kalium mit 2 Thln. Kali, bis zum Eintreten einer schwachen Gasentwicklung (DAMSKY, *B.* 20, 2964). Man übersättigt die Schmelze mit verd.  $H_2SO_4$  und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt. — Krystalle. Schmelzp.: 99°. Sehr schwer löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.



Wird von Natriumamalgam nicht reducirt. Brom wirkt substituierend. Beim Glühen des Kalksalzes mit Kalk entsteht ein Kohlenwasserstoff  $C_9H_{12}$ .

$Ca.A_2 + 2H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser. —  $Ba.A_2 + 2H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser. —  $Ag.A$ . Niederschlag, löslich in heißem Wasser.

**Verbindung**  $C_9H_{12}O_2$ . Nach KACHLER (A. 169, 183) entsteht, beim Schmelzen von sulfocamphersaurem Kali mit Kali, ein Körper  $C_9H_{12}O_2$ , der aus Alkohol in stark glänzenden, rhombischen Krystallen anschießt und bei  $148^\circ$  schmilzt. Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber leicht in Alkalien. Derselbe ist indifferent.

**4. Triäthenylbuttersäure**  $C_{10}H_{14}O_2$ . B. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei  $205^\circ$  (GEUTHER, FRÖLICH, A. 202, 309). — Flüssig. Siedep.:  $250-260^\circ$ .

**5. Triäthenyläthylisopropylessigsäure**  $C_{13}H_{20}O_2$ . B. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumisovalerianat bei  $160^\circ$  (Loos, A. 202, 324). — Dickkölig. Siedep.:  $280-300^\circ$ .

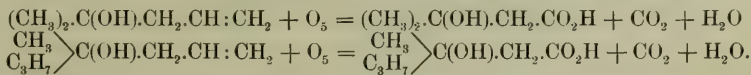
**6. Linolensäure**  $C_{18}H_{30}O_2$ . V. Im Hanföle (HAZURA, M. 8, 268), im Leinöle (HAZURA, FRIEDREICH, M. 8, 158). Im Nussöle, Mohnöle, Baumwollsaamenöle (HAZURA, GÜSSNER, M. 9, 204). — B. Bei 50stündigem Kochen von 1 Thle. der Säure  $C_{18}H_{30}Br_6O_2$  (s. u.) in 30 Thln. Alkohol mit Zn und HCl (HAZURA, M. 8, 267). — Flüssig. Riecht nach Fischthran. Wird von alkoholischer Chamäleonlösung zu Linusäure  $C_{18}H_{36}O_8$  oxydirt. Nimmt direkt 6 Atome Brom auf.

**Säure**  $C_{18}H_{30}Br_6O_2$ . B. Entsteht, neben dem Tetrabromid, beim Eintropfen von Brom in eine eissigsäure Lösung von Linolensäure  $C_{18}H_{30}O_2$  bei etwa  $8^\circ$  (HAZURA, M. 8, 268). Wird von dem Tetrabromid durch Eisessig getrennt. Reine Linolensäure liefert diesen Körper  $C_{18}H_{30}Br_6O_2$  nicht (HAZURA, M. 8, 266). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $177^\circ$ . Sehr schwer löslich in Alkohol,  $CHCl_3$ , Eisessig und Benzol. Wird von Zn und HCl zu Linolensäure  $C_{18}H_{30}O_2$  reducirt.

## X. Säuren mit drei Atomen Sauerstoff.

### A. Einbasisch-zweiatomige Säuren (Oxysäuren) $C_nH_{2n}O_3$ .

Glykole  $C_nH_{2n+2}O_2$ , welche die Gruppe  $CH_2OH$  enthalten, gehen bei der Oxydation zunächst in die Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  über:  $CH_2(OH).CH_2(OH) + O = CH_2(OH).COOH + H_2O$ . Auch bei der Oxydation von sekundären und sekundär-tertiären Glykolen können Oxysäuren gebildet werden, aber natürlich nur mit einer kleineren Anzahl Kohlenstoffatome als im Glykol (S. 259). Eine kohlenstoffreichere Säure entsteht, wenn die Haloäther der Glykole mit KCN behandelt werden und das gebildete Nitril durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerlegt wird:  $CH_2(OH).CH_2Cl + KCN = CH_2(OH).CH_2.CN + KCl$  und  $CH_2(OH).CH_2.CN + 2H_2O = CH_2(OH).CH_2.CO_2H + NH_3$ . — Die tertiären Alkohole  $C_nH_{2n}O$  geben, bei der Oxydation mit verdünnter Chamäleonlösung in der Kälte, Oxysäuren, indem die Kohlenstoffatome an der Stelle der doppelten Bindung gelöst werden.



Aus den Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  entstehen die Oxysäuren: 1. Beim Kochen der halogen substituirten Fettsäuren mit Basen (Kali oder Silberoxyd).  $CH_2Cl.CO_2H + Ag_2O = CH_2(OH).CO_2Ag + AgCl$  oder einfacher durch Kochen mit viel (25 Thln.) Wasser (S. 465). 2. Aus den Amidosäuren durch Behandeln mit salpetriger Säure.  $CH_2(NH_2).CO_2H + HNO_2 = CH_2(OH).CO_2H + N_2 + H_2O$ . Hierbei können, als intermediäre Produkte, Diazosäuren erhalten werden, welche, beim Kochen mit Alkoholen oder organischen Säuren, Derivate der Oxysäuren liefern. I.  $CHN_3.CO_2CH_3 + C_2H_5.OH = C_2H_5O.CH_2.CO_2CH_3 + N_2$ . — II.  $CHN_3.CO_2CH_3 + C_2H_5O.OH = C_2H_5O_2.CH_2.CO_2CH_3 + N_2$ . 3. Durch Oxydation von Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$ , welche tertiär gebundenen Kohlenstoff  $R_3CH$  enthalten, mit alkalischer Chamäleonlösung.  $(CH_3)_2.CH.CO_2H + O = (CH_3)_2.C(OH).CO_2H$ . Es lagert sich hierbei Sauerstoff an das einzelne Wasserstoffatom an.

Ketone und Aldehyde verbinden sich mit genau 1 Mol. Blausäure zu Nitrilen von Oxysäuren.  $\text{CH}_3.\text{CHO} + \text{HCN} = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CN}$ . —  $(\text{CH}_3)_2.\text{CO} + \text{HCN} = (\text{CH}_3)_2.\text{C}(\text{OH}).\text{CN}$ . Diese Nitrile werden, bei vorsichtigem Behandeln mit Salzsäure, in  $\text{NH}_3$  und die Oxsäure zerlegt. Mit (genau) 1 Mol. Ammoniak verbinden sich diese Nitrile leicht zu Nitrilen der Amidosauren  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$ .

$\beta$ -Oxysäuren entstehen bei der Einwirkung von Natrium auf die Ester der höheren Homologen der Essigsäure.  $2(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} = (\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ .

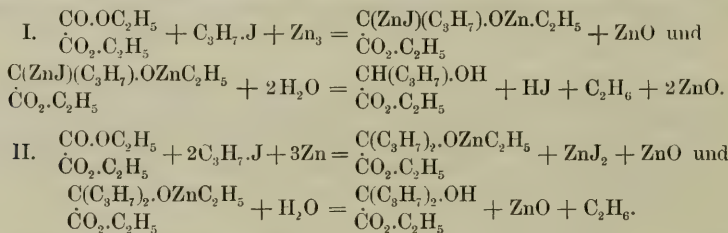
Ester tertiärer  $\beta$ -Oxysäuren bilden sich bei mehrmonatlichem Stehen von Chloroessigester mit Ketonen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  und Zink (REFORMATSKY, *Ж.* 22, 49).  $(\text{CH}_3)_2.\text{CO} + \text{CH}_2\text{Cl}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Zn} = (\text{CH}_3)_2.\text{C}(\text{OZnCl}).\text{CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  und  $(\text{CH}_3)_2.\text{C}(\text{OZnCl}).\text{CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2.\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl} + \text{Zn}(\text{OH})_2$ .

$\gamma$ -Oxysäuren, resp. deren Anhydride, entstehen in kleiner Menge bei der Destillation der  $\gamma$ -Oxysäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_5$  (resp. deren Anhydride).  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CO}_2\text{H}$

$\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Diese Anhydride entstehen auch beim Kochen der Säuren  $\text{R}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  mit verd. Mineralsäuren.

Einbasisch-einatomige Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{O}_3$  nehmen Wasserstoff auf (beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser) und gehen in Oxysäuren über.  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2 = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ .

Bei der Einwirkung von Zinkalkylen oder (eines Gemisches von Zink und Alkyljodid) auf Oxalsäureester wird der Sauerstoff in einer Carboxylgruppe durch Alkyle vertreten.



Die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$  entstehen auch beim Erhitzen von Oxymalonsäure und deren Homologen.  $\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH}).(\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H} + \text{CO}_2$ .

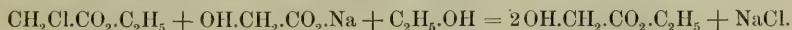
Da in den Oxysäuren das eine Hydroxyl an ein Alkoholradikal gebunden ist, so sind diese Säuren halb Alkohol und halb Säure. Das eine Wasserstoffatom (im Carboxyl) wird leicht durch Metalle vertreten (einbasische Säure), das andere leichter durch Säuren als durch Basen (Alkoholwasserstoff). Die Säuren enthalten zwei verschieden vertretbare Wasserstoffatome; man bezeichnet sie deshalb als zweiatomige Säuren. Bei der Einführung von Alkylen in die Carboxylgruppe entstehen Ester:  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CO}_2.\text{CH}_3$ , welche, schon durch Wasser, in Alkohole und die Oxysäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$  zerlegt werden. Tritt das Alkyl in die Alkoholgruppe ein, so resultieren Aethersäuren, z. B.  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , die sich wie kräftige einbasische Säuren verhalten und nicht durch Wasser, selbst nicht durch Kochen mit Alkalien verseift werden. Von HJ werden sie aber in Oxsäure und Alkyljodid zerlegt.

Sind endlich beide Wasserstoffatome in den zwei Hydroxylen durch Alkyle ersetzt, so erhält man Aethersäureester, z. B.  $\text{CH}_3(\text{OCH}_3).\text{CO}_2.\text{CH}_3$ , welche sich unzersetzt mit Wasser verflüchtigen und von Alkalien nicht leicht verseift werden. Es entstehen in letzterem Falle Alkohole und Aethersäuren.  $\text{CH}_3(\text{OCH}_3).\text{CO}_2.\text{CH}_3 + \text{KHO} = \text{CH}_3(\text{OH}) + \text{CH}_2(\text{OCH}_3).\text{CO}_2\text{K}$ . Die Aetherester absorbieren, in der Kälte, nur 1 Molekül Bromwasserstoff. Dieser Bromwasserstoff bewirkt in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen, die Bildung von Aethersäure (FÖLSING, *B.* 17, 485).  $\text{CH}_3\text{O}.\text{CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HBr} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{CH}_3\text{O}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . Es wird also erst das Alkoholradikal aus der Carboxylgruppe ausgetrieben. Die gebildete Aethersäure absorbiert nun wieder HBr, und jetzt entweicht auch das zweite Alkoholradikal.  $\text{CH}_3\text{O}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} + \text{HBr} = \text{CH}_3\text{Br} + \text{OH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ .

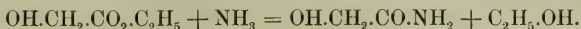
Das Hydroxyl der Alkoholgruppe unterliegt denselben Umwandlungen wie in den Alkoholen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Jodwasserstoff wird das Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt. I.  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H} + \text{HJ} = \text{CH}_2\text{J}.\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . — II.  $\text{CH}_2\text{J}.\text{CO}_2\text{H} + \text{HJ} = \text{CH}_3.\text{CO}_2\text{H} + \text{J}_2$ . Die Oxysäuren werden dadurch in die Fettsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  übergeführt.

Die Ester  $\text{OH}.\text{C}_n\text{H}_{2n}.\text{CO}_2.\text{R}$  der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$  entstehen durch Zusammenbringen von Anhydriden der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$  mit Alkoholen und durch Erhitzen der Natriumsalze

dieser Säuren mit dem Ester der entsprechenden haloïdsubstituirten Fettsäuren  $C_nH_{2n}O_2$  und Alkohol. Um also z. B. Glykolsäureäthylester darzustellen, erhitzt man glykolsaures Natrium mit Chloressigsäureäthylester und Aethylalkohol.



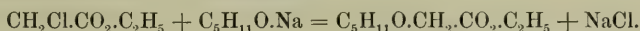
Die gebildeten Ester verhalten sich wie die Ester der einbasischen Säuren: beim Kochen mit fixen Alkalien werden sie verseift, mit  $NH_3$  liefern sie Amide:



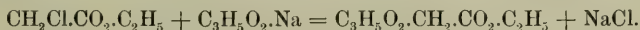
Die Aethersäuren  $RO.C_nH_{2n}.CO_2H$  gewinnt man durch Behandeln der halogen-substituirten Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  mit Natriumalkoholaten:



Verwendet man, statt der gechlorten (gebromten u. s. w.) Säuren, deren Ester, so resultirt natürlich ein Ester der Aethersäure:



Diese Reaktion gelingt auch, wenn man Salze von Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ , statt der Natriumalkoholate, anwendet. Man erhält dann Ester von Säureverbindungen der Säuren  $C_nH_{2n}O_3$ :



Während sich die Aethersäuren, z. B.  $C_2H_5O.CH_2.CO_2H$ , wie kräftige Säuren verhalten und durch Kochen mit Alkalien nicht zerfallen, werden die Ester der Säureverbindungen, durch Alkalien, natürlich leicht zerlegt:



Verbindungen von Estern der Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  mit Salpetersäure entstehen leicht beim Auflösen dieser Ester in einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Vitriolöl.  $OH.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HNO_3 = NO_3.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$ .

Der zweifache Charakter der Oxyssäuren  $C_nH_{2n}O_3$  als Alkohole und als Säuren macht sich auch in dem Verhalten der Chloride dieser Säuren in auffallender Weise geltend. Behandelt man nämlich die Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  mit zwei Molekülen  $PCl_5$ , so entstehen Säurechloride.  $CH_2(OH).CO.OH + 2PCl_5 = CH_2Cl.COCl + 2POCl_3 + 2HCl$ . Diese Chloride regeneriren aber mit Wasser nicht die ursprünglichen Oxyssäuren  $C_nH_{2n}O_3$ , sondern liefern gechlorte Fettsäuren.  $CH_2Cl.COCl + H_2O = CH_2Cl.CO.OH + HCl$ . Ebenso werden bei der Einwirkung von Alkoholen Ester der gechlorten Fettsäuren (und nicht der Oxyssäuren) erhalten.  $CH_2Cl.COCl + C_2H_5.OH = CH_2Cl.CO.C_2H_5 + HCl$ . Der Unterschied ist eben der, dass einmal, neben dem Chlor, sich Wasserstoff, das andere Mal Sauerstoff befindet. Die Gruppe  $-COCl$  ist genau dieselbe, wie in den Chloriden der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ , und die Umsetzungen erfolgen daher ganz wie bei den Säurechloriden  $C_nH_{2n+1}.COCl$ . Die Gruppe  $-CHCl$  entspricht einem Alkylchlorid, welches sich bekanntlich nur schwer mit Wasser oder Alkohol umsetzt, leichter mit Salzen.

Säurechloride von der Formel  $OH.C_nH_{2n}.COCl$  sind fast gar nicht bekannt (siehe Glykolsäure S. 548). Bei der Einwirkung von  $PCl_5$  auf die Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  werden aber beide Hydroxyle auf einmal durch Chlor ersetzt. Nur wenn der Wasserstoff des Hydroxyls in der Gruppe  $OH.C_nH_{2n}$  durch Radikale vertreten ist, können Säurechloride leicht dargestellt werden.  $C_2H_5O.CH_2.CO.OH + PCl_5 = C_2H_5O.CH_2.COCl + HCl + POCl_3$ . Der Chlorphosphor wirkt nur schwer auf Verbindungen von der Form  $C_2H_5O.CH_3$  ein. Die Aethersäuren, wie z. B.  $C_2H_5O.CH_2.CO_2H$ , verhalten sich, in diesem Falle und in manchen anderen Reaktionen, durchaus wie einbasische Säuren.

Bei der Esterbildung der Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  ist zu berücksichtigen, dass diese Säuren sich nicht nur mit Alkoholen, sondern auch mit Säuren direkt verbinden, und dass, in höherer Temperatur, diese Säuren Wasser ausscheiden und Anhydride bilden. Je nach der Art, wie die Carboxylgruppe und das Hydroxyl gebunden sind, werden sich die Säuren wie primäre, sekundäre oder tertiäre Säuren und Alkohole verhalten (MENSCHUTKIN, *Ж.* 14, 62). So ist für die Bildung von Isobutylester bei 155°:

Glykolsäure $OH.CH_2.CO_2H$	der Grenzwert = 67,67
Milchsäure $CH_3.CH(OH).CO_2H$	„ = 68,01
Dimethoxalsäure $(CH_3)_2C(OH).CO_2H$	„ = 64,61.

Während in der Glykolsäure die Carboxylgruppe an primär gebundenem Kohlenstoff haftet und in der Dimethoxalsäure an tertiär gebundenem Kohlenstoff, ändert sich der Grenzwert der Esterbildung doch nur unbedeutend.



Beim Erhitzen mit (1 Mol.) Essigsäure auf 155° beträgt der Grenzwert für:

Glykolsäure	— 49,22% der angewandten Essigsäure
Milchsäure	— 56,48
Dimethoxalsäure	— 12,06 (?).

Weil die Dimethyloxalsäure ein tertiärer Alkohol ist, zeigt sie auch den niedrigsten Grenzwert der Esterbildung.

Durch Erhitzen der Anhydride  $C_nH_{2n-2}O_2$  der Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  mit (1 Mol.) Wasser oder der Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  für sich auf 155° erfolgt nur theilweise Säurebildung einerseits oder nur theilweise Anhydridbildung andererseits. Es beträgt der Grenzwert der Anhydridbildung bei:

Glykolsäure	— 32,40% der Säure
Milchsäure	— 32,16% „
Dimethoxalsäure	— 10,83% „

Durch Anwendung von mehr Wasser (als 1 Mol.) auf (1 Mol.) Anhydrid fällt natürlich der Grenzwert der Anhydridbildung.

Von Chromsäuregemisch werden die Oxsäuren oxydirt. Die Oxydation verläuft wie bei den entsprechenden Alkoholen (LEY, Porow, A. 174, 61).  $CH_3(OH).CH_2.CH_2.CO_2H + O_2 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O$ . —  $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CO_2H + O_2 = (CH_3)_2.CH.CO_2H + H_2O + CO_2$ . —  $(CH_3)_3.C(OH).CO_2H + O = (CH_3)_2.CO + H_2O + CO_2$ . Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Oxybuttersäure  $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$  entsteht nicht bloß Propionsäure, sondern auch Essigsäure (MARKOWNIKOW, A. 176, 309). LEY (Z. 9, 145) beobachtete bei der Oxydation von  $\alpha$ -Oxsäuren außerdem das Auftreten von Aldehyden.  $C_6H_{13}.CH(OH).CO_2H + O = C_6H_{13}.CHO + CO_2 + H_2O$ . Sekundäre Oxsäuren  $R.CH(OH).CO_2H$  liefern, bei der Oxydation mit angesäuertem Chamäleonlösung, Ketonensäuren.  $CH_3.CH(OH).CO_2H + O = CH_3.CO.CO_2H + H_2O$ .

Säuren  $C_nH_{2n}O_3$ , welche das Hydroxyl an der  $\alpha$ -Stelle enthalten, zerfallen, beim Kochen mit konc. Salzsäure, leicht in Ameisensäure und Aldehyde (oder Ketone)  $C_nH_{2n}O$ ; gleichzeitig entsteht nur wenig  $\alpha$ -Halogensäure.  $CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.CHO + HCO_2H$ . Die Alkalisalze der  $\beta$ -halogenisirten  $\alpha$ -Oxsäuren zerfallen, beim Kochen mit Wasser, in derselben Weise. I.  $CH_3.CHCl.CH(OH).CO_2Na = CH_3.CH_2.CHO + NaCl + CO_2$ . — II.  $\frac{CH_3}{CH_2Cl} > C(OH).CO_2Na = CH_3.CO.CH_3 + NaCl + CO_2$ .  $\beta$ -Hydroxylsäuren zerfallen, bei dieser Reaktion, in Wasser und Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ , welche sich dann mit HCl u. s. w. zu  $\beta$ -Halogensäuren  $C_nH_{2n-1}ClO_2$  verbinden (ERLENMEYER, B. 14, 1319).

Eine charakteristische Eigenschaft der Oxsäuren ist, dass sie leicht Wasser verlieren.

Die  $\alpha$ -Oxsäuren zerfallen bei der Destillation in Wasser und Anhydride.  $2CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.CH < \begin{smallmatrix} O.CO \\ CO.O \end{smallmatrix} > CH_2.CH_3 + 2H_2O$ . Es erfolgt diese Spaltung aber nur, wenn das Hydroxyl an ein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom gebunden ist. Befindet sich neben diesem Hydroxyl kein Wasserstoff, so sublimirt die Säure [z. B.  $(CH_3)_2.C(OH).CO_2H$ ] unzersetzt.

Nur in  $\alpha$ -Oxsäuren (oder o-Phenolsäuren) bewirkt der Zusatz von Borsäure, zu einer Lösung der Säuren in wässrigem Alkohol, eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (MAGNANINI, G. 22 [1] 541).

Die  $\beta$ -Oxsäuren zerfallen, bei der Destillation, in Wasser und eine Säure  $C_nH_{2n-2}O_2$ . Das Alkylhydroxyl tritt hierbei mit dem Wasserstoff eines benachbarten Kohlenstoffatoms aus.  $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H = CH_3.CH.CH.CO_2H + H_2O$ . (Das Wasserstoffatom kann von einer Gruppe CH oder  $CH_3$  entnommen werden, nicht aber von  $CH_3$ .) Befindet sich kein hydrogenisirtes Kohlenstoffatom neben der Hydroxylgruppe, oder ist diese an Methyl gebunden, so erfolgt bei der Destillation Spaltung in Aldehyd und eine Säure  $C_nH_{2n}O_2$ .  $CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H = CH_3.CHO + CH(C_2H_5)_2.CO_2H$ .

$\gamma$ -Oxsäuren  $C_nH_{2n}O_3$  sind äußerst unbeständig. Schon in der Kälte, sofort beim Erwärmen mit Wasser, zerfallen sie in Wasser und Anhydrid (Lakton). Einige dieser Anhydride entstehen auch durch molekulare Umwandlung der isomeren einbasischen Säuren  $C_nH_{2n-1}O_2$  (z. B.  $C_6H_9O_2$ ,  $C_8H_{11}O_2$ ). Diese Anhydride sind unzersetzt-siedende Flüssigkeiten, deren wässrige Lösungen neutral reagieren. Durch Kochen mit Wasser werden sie nicht verändert; beim Erhitzen mit Alkalien und Erden (selbst  $CaCO_3$ ) gehen sie in die Oxsäuren  $C_nH_{2n}O_3$  über. Mit  $NH_3$  verbinden sich die Anhydride ausschließlich zu den Amidinen der  $\gamma$ -Oxsäuren. Die Geschwindigkeit der Anhydridbildung (bei 100°) steigt bei zunehmender GröÙe oder Anzahl der Alkyle in den Säuren (HJELT, B. 24, 1237). Die Calcium- und Baryumsalze dieser  $\gamma$ -Oxsäuren sind amorph, firnissartig,

sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; dagegen sind ihre Silbersalze sehr beständig und können leicht in schönen Krystallen erhalten werden (FITTIG, A. 208, 116).

Ueber die Bildung der  $\beta$ -Oxysäuren und die geringe Beständigkeit der  $\gamma$ -Oxysäuren s. WISLICENUS, *Räumliche Ausdehnung der Atome*, S. 68.

$\delta$ -Oxysäuren gehen schwerer in Anhydride über als die  $\gamma$ -Oxysäuren.

Das Anfangsglied der Säurereihe  $C_nH_{2n}O_3$  ist die Kohlensäure. Dieselbe weicht in mancher Hinsicht von den höheren Homologen ab. Sie ist eine echte zweibasische Säure. Das Verhalten ihres Chlorides  $CO.Cl_2$  stimmt aber ganz mit dem der Homologen überein.

**I. Kohlensäure**  $CH_2O_3 = CO(OH)_2$ . Das Hydrat der Kohlensäure  $CH_2O_3$  bildet sich in Form eines Beschlages, wenn man Kohlensäureanhydrid, in Gegenwart von Wasser, bei 0° durch Druck fast verflüssigt und dann den Druck sofort aufhebt (ST. WROBLEWSKI, *Bl.* 37, 398). Abweichend von den homologen Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  verhält sich die Kohlensäure, Basen gegenüber, durchaus wie eine zweibasische Säure. Sie bildet neutrale  $Me_2CO_3$ , saure  $MeH.CO_3$  und Doppelsalze  $Me'Me'.CO_3$ . Die Salze der Kohlensäure pflegen in der Mineralchemie abgehandelt zu werden. Wir haben es hier nur mit den Estern dieser Säure zu thun.

**Kohlensäureester.** Man unterscheidet neutrale Ester  $R_2.CO_3$  und saure Ester  $RH.CO_3$ . Bildung der sauren Ester siehe den Monoäthylester; die sauren Ester existiren nicht im freien Zustande; man kennt nur ihre Salze. Die neutralen Kohlensäureester bilden sich: 1. bei der Einwirkung von Natrium, Kalium (ETTLING, A. 19, 17; LÖWIG, WEIDMANN, A. 36, 301; vgl. LÖWIG, *P.* 37, 400) oder von Natriumalkoholat (GEUTHER, *Z.* 1868, 656) auf Oxalsäureester.  $C_2O_4(C_2H_5)_2 = CO + CO_3(C_2H_5)_2$ . Mit trockenem Natriumalkoholat wird mehr Kohlensäureester erhalten, weil bei Anwendung von alkoholhaltigem Material daneben kohlensaures und oxalsaures Natron, sowie viel Aether, gebildet werden. 1 Mol.  $C_2H_5ONa$  vermag bis zu 4 Mol. Oxalester in  $CO$  und Kohlensäureester zu zerlegen. Mit 1 Mol. trockenem Kaliumäthylat werden sogar bis zu 6 Mol. Oxalester zerlegt (CRANSTON, DITTMAR, *Z.* 1870, 4); — 2. bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercarbonat (CLERMONT, A. 91, 375); — 3. durch Eintropfen von Chlorameisensäureester in Natriumalkoholate (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 353; ROESE, A. 205, 230). Ebenso lassen sich natürlich gemischte Ester darstellen:  $ClCO_2.C_2H_5 + CH_3O.Na = ClCO_2.CH_3 + C_2H_5O.Na = NaCl + CH_3.CO_2.C_2H_5$ . Dabei ist aber zu berücksichtigen, dass wenn ein kohlenstoffreicherer Alkohol auf den Chlorameisensäureester eines kohlenstoffärmeren Alkohols einwirkt, die Reaktion bei niedriger Temperatur zu erfolgen hat, weil sonst der kohlenstoffärmere Alkohol aus der Verbindung verdrängt wird (ROESE, A. 205, 240).  $ClCO_2.C_2H_5 + 2C_4H_9.OH = C_4H_9.CO_2.C_2H_5 + HCl + C_4H_9.OH = CO_3(C_4H_9)_2 + C_2H_5.OH + HCl$ .

Für den Kohlensäureäthylester  $CO_3(C_2H_5)_2$  sind noch folgende Bildungsweisen bekannt, welche gewiss auch bei den homologen Estern ausführbar sein werden: 1. Eine Lösung von Chlorcyan in absolutem Alkohol hält, nach einigen Tagen, Kohlensäureester, Carbaminsäureester und etwas Aethylchlorid; gleichzeitig fällt  $NH_4Cl$  aus (WÜRTZ, A. 79, 286).  $3C_2H_5.OH + CNCl = CO_3(C_2H_5)_2 + C_2H_5Cl + NH_3$ . Nach MULDER (*R.* 5, 83) entsteht bei der Einwirkung von Bromcyan auf Alkohol kein Kohlensäure-Diäthylester. 2. Beim Glühen von ätherschwefelsaurem Kalium mit äthylkohlensaurem Kalium (CHANCELLOR, *J.* 1851, 512).  $C_2H_5.SO_4K + C_2H_5.CO_2K = CO_3(C_2H_5)_2 + K_2SO_4$ . 3. Orthoameisenäther wird vom Brom, schon in der Kälte, zerlegt (LADENBURG, WICHELHAUS, A. 152, 165).  $2CH(OC_2H_5)_2 + Br_2 = CO_3(C_2H_5)_2 + CHO_2.C_2H_5 + 2C_2H_5Br + C_2H_5(OH)$ .

Von ätzenden Alkalien, conc.  $HBr$  und  $HJ$  werden die Kohlensäureester leicht verseift. Mit wässrigem Ammoniak erhitzt, geben sie erst Carbaminsäureester und dann Harnstoff (und Alkohol). (Der Orthokohlensäureäthylester  $C(OC_2H_5)_4$  giebt aber mit wässrigem Ammoniak Guanidin.)  $PCl_5$  wirkt leicht ein und erzeugt Chlorameisensäureester; aus einem gemischten Ester wird hierbei das kohlenstoffärmere Alkoholradikal ausgetrieben (ROESE).  $C_2H_5.CO_2.C_6H_{11} + PCl_5 = C_2H_5Cl + ClCO_2.C_6H_{11} + C_6H_{11}Cl + POCl_3$ .

**Monomethylester**  $C_2H_4O_3 = OH.CO.OCH_3$ . Das Kaliumsalz scheidet sich aus bei der Elektrolyse einer Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat in Holzgeist (HABERMANN, *M.* 7, 549). — Das Kaliumsalz bildet feine Nadelchen. Gleicht ganz dem homologen Salze  $C_2H_5.KCO_3$ .

**Dimethylester**  $C_3H_6O_4 = CO_3(CH_3)_2$ . *D.* Durch Kochen von Chlorameisensäuremethylester mit Bleioxyd (COUNCLER, *B.* 13, 1698). — Erstarrt unter 0° zu eisähnlichen Krystallen, die bei +0,5° schmelzen (R.). Siedep.: 90,6° (kor.) (ROESE, A. 205, 231); 91° bei 732 mm (SCHREINER, *J. pr.* [2] 22, 357). Spec. Gew. = 1,069 bei 22° (C.); 1,065 bei 17° (R.). Molek. Verbrennungswärme = 339,691 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 134). Unlöslich in Wasser.



**Perchlordimethylester**  $C_3Cl_6O_3 = CO_3(CCl_3)_2$ . *D.* Durch Chloriren des Dimethylesters an der Sonne (COUNCLER). — Erstickend riechende Krystalle. Schmelzp.: 78—79°. Destillirt unzersetzt.

**Monoäthylester (Aethylkohlenensäure)**  $C_2H_5O_3 = OH.CO.OCC_2H_5$ . Nicht im freien Zustande bekannt. Man erhält das Kaliumsalz  $C_2H_5.CO_3K$  beim Einleiten von  $CO_2$  in eine Lösung von Kali in absolutem Alkohol (DUMAS, PELIGOT, A. 35, 284). Es entsteht auch bei der Elektrolyse einer kalt gehaltenen Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat in absol. Alkohol (HABERMANN, M. 7, 543).  $2C_2H_5O_3K + 2C_2H_5.OH = 2C_2H_5.KCO_3 + C_2H_6 + H_2$ . Das Kaliumsalz bildet seidglänzende Blättchen von alkalischer Reaktion. Es löst sich mäßig; leicht in absolutem Alkohol; unlöslich in Aether. Von Wasser wird es zerlegt in Alkohol und doppelt kohlen-saures Kali. Entwickelt beim Glühen brennbare Gase [Aether ( $C_2H_5.O?$ )]. — Das Natriumsalz  $C_2H_5.CO_3Na$  erhält man durch Einleiten von  $CO_2$  in Natriumalkoholat (BEILSTEIN, A. 112, 124). Entsteht auch beim Erhitzen von Kohlen-säurediäthylester mit Natriumalkoholat auf 120° (GEUTHER, J. 1868, 513). —  $Ba.A_2$ . Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Einleiten von  $CO_2$  in eine sehr konc. alkoholische Lösung von  $(C_2H_5O)_2Ba$  (DESTREME, A. ch. [5] 27, 10). Ist, nach dem Trocknen, amorph und durchsichtig. Wird von Wasser in Alkohol,  $CO_2$  und  $BaCO_3$  zerlegt.

**Diäthylester**  $C_5H_{10}O_3 = CO_3(C_2H_5)_2$ . Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 125,8° (kor.); spec. Gew. = 0,9998 bei 0°; = 0,9780 bei 20° (KOPP, A. 95, 325). Siedep.: 126—126,4° bei 748,2 mm; spec. Gew. = 0,9762 bei 20°/4° (BRÜHL, A. 203, 23). Brechungsvermögen: SCHRAUF, J. 1868, 117. Molek. Verbrennungswärme = 642,250 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 8, 133). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natriumalkoholat bei 120° in Aether und äthylkohlen-saures Natrium (GEUTHER, Z. 1868, 658).  $3CO_3(C_2H_5)_2 + 2Na = CO + 2C_2H_5.CO_3Na + 2(C_2H_5)_2O$ . Liefert, beim Erwärmen mit Brom, Aethylbromid und Bromal, neben  $CO_2$  (LADENBURG, WICHELHAUS). Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° Urethan und bei 180° Harnstoff  $CO(NH_2)_2$  (NATANSON, A. 98, 287).  $PCl_5$  wirkt nach der Gleichung:  $(C_2H_5)_2CO_3 + PCl_5 = C_2H_5Cl + ClCO_2.C_2H_5 + POCl_3$  (GEUTHER, A. 205, 247).

**$\alpha$ -Chlordiäthylester**  $C_5H_9ClO_3 = C_2H_5O.CO_2.CHCl.CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Chlorameisensäure- $\alpha$ -Chloräthylester  $CClO_2.CHCl.CH_3$  mit Alkohol (MÜLLER, A. 258, 54). — Flüssig. Siedep.: 158—160°; spec. Gew. = 1,136 bei 15°.

**$\alpha\beta$ -Dichlordiäthylester**  $C_5H_8Cl_2O_3 = C_2H_5O.CO.OCHCl.CH_2Cl$ . *B.* Aus  $CClO_2.CHCl.CH_2Cl$  und Alkohol (MÜLLER, A. 258, 58). — Nach Aepfeln riechendes Oel. Siedep.: 195—196°.

**Tetrachlorkohlen-säure-Diäthylester**  $C_5H_6Cl_4O_3 = CO_3(C_2H_3Cl_2)_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorgas in Kohlen-säure-Diäthylester, zuletzt bei 70—80° (CAHOURS, A. 47, 293). — Flüssig. Unlöslich in Wasser; nicht unzersetzt flüchtig.

**Perchlorkohlen-säure-Diäthylester**  $C_5Cl_{10}O_3 = CO_3(C_2Cl_3)_2$ . *B.* Bei anhaltendem Chloriren von Kohlen-säure-Diäthylester im Sonnenlicht (CAHOURS). — Nadeln. Schmelzp.: 85—86° (MALAGUTI, Berz. Jahresber. 26, 759). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in  $CO_2$ , Chlorkohlenstoff und Trichloräthylchlorid.  $C_5Cl_{10}O_3 = CO_2 + C_2Cl_6 + CCl_3.COCl$  (M.). Zerfällt mit wässrigem Kali in  $HCl$ , Ameisensäure und Kohlen-säure (M.).  $C_5Cl_{10}O_3 + 18KOH = 10KCl + 2CHO_2.K + 3K_2CO_3 + 8H_2O$ . Löst sich in Weingeist, dabei theilweise in Kohlen-säureester und Trichloräthylester übergehend (M.).  $C_5Cl_{10}O_3 + 4C_2H_5.OH = CO_3(C_2H_5)_2 + 2C_2Cl_3O_2.C_2H_5 + 4HCl$ . Absorbirt Ammoniakgas unter Bildung von Salmiak und Chlorcarbäthamid; mit wässrigem Ammoniak entstehen Chlorcarbäthamid und chlorcarbäthamsaures Ammoniak.

**Chlorcarbäthamid**  $C_5H_4Cl_2N_3O_2$  (?). *B.* Beim Sättigen von Perchlorkohlen-säure-Diäthylester (oder Perchlornbernsteinsäure-Diäthylester) mit Ammoniakgas, in der Kälte (MALAGUTI, Berz. Jahresb. 26, 760).  $C_5Cl_{10}O_3 + 6NH_3 = C_5H_4Cl_2N_3O_2 + 3NH_4Cl + H_2O$ . — Schuppen. Schmelzp.: 138—140°; Siedep.: 260°. Lässt sich, bei raschem Erhitzen, unzersetzt verflüchtigen. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Kali, nur in der Wärme, Ammoniak.

**Chlorcarbäthamsäure**  $C_5H_4Cl_2NO_5$ . *B.* Man erhält das Ammoniaksalz  $C_5H_4Cl_2NO_5(NH_4)$ , durch Digeriren von Perchlorkohlen-säure-Diäthylester mit wässrigem Ammoniak und Verdunsten der Lösung im Vakuum (MALAGUTI).  $C_5Cl_{10}O_3 + 6NH_3 + 2H_2O = C_5H_4Cl_2NO_5(NH_4)_2 + 3NH_4Cl$ . — Das Salz  $C_5H_4Cl_2NO_5(NH_4)_2$  bildet Schuppen, die bei 35—37° schmelzen und sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen.

**Methyläthylester**  $C_3H_8O_3 = CH_3.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Destilliren von methylkohlen-saurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium (CHANCEL, A. 79, 91). Beim Behandeln von Chlorameisensäureäthylester mit Natriummethylat oder von Chlorameisensäuremethylster mit Natriumalkoholat (SCHREINER, J. pr. [2] 22, 354; ROESE). — Erstarrt bei -16° und schmilzt dann bei -14,5° (R.). Siedep.: 109,2° (kor.); spec. Gew. = 1,002 bei 20°.



**Methylpropylester**  $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CO_3.C_3H_7$ . Siedep.:  $130,8^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,978 bei  $27^\circ$  (ROESE).

**Aethylpropylester**  $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_3H_7$ . B. Durch Eintragen von  $AlCl_3$  in eine Mischung von Chlorameisensäureäthylester und Propylalkohol (PAWLEWSKI, B. 17, 1606). — Flüssig. Siedep.:  $145,6^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,9516 bei  $20^\circ/4^\circ$ .

**Dipropylester**  $C_7H_{14}O_3 = CO_3(C_3H_7)_2$ . Siedep.:  $168,2^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,949 bei  $17^\circ$  (ROESE); = 0,968 bei  $22^\circ$  (CAHOUS, J. 1874, 333).

**Methylisobutylester**  $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CO_3.C_4H_9$ . Siedep.:  $143,6^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,951 bei  $27^\circ$  (ROESE).

**Aethylisobutylester**  $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_4H_9$ . Siedep.:  $160,1^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,931 bei  $27^\circ$  (ROESE).

**Dibutylester**  $C_9H_{18}O_3 = CO_3(C_4H_9)_2$ . 1. **Dinormalbutylester**. Siedep.:  $207^\circ$  (kor.) bei 740 mm; spec. Gew. = 0,9407 bei  $0^\circ$ ; = 0,9244 bei  $20^\circ$ ; = 0,9111 bei  $40^\circ$  (LIEBEN, ROSSI, A. 165, 112).

2. **Diisobutylester**. Siedep.:  $190^\circ$  (WÜRTZ, A. 93, 119);  $190,3^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,919 bei  $15^\circ$  (ROESE).

**Aethylisoamylester**  $C_9H_{18}O_3 = C_2H_5.CO_3.C_5H_{11}$ . Siedep.:  $182,3^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,924 bei  $27^\circ$  (ROESE). Bildet mit  $PCl_5$  Aethylchlorid,  $POCl_3$  und Chlorameisensäureisoamylester.

**Diisoamylester**  $C_{11}H_{22}O_3 = CO_3(C_5H_{11})_2$ . Siedep.:  $226^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9065 bei  $15,5^\circ$  (BRUCE, A. 85, 16). Siedep.:  $228,7^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,912 bei  $15^\circ$  (ROESE).

**Aethylenester**  $C_3H_4O_3 = CO_3.C_2H_4$ . B. Bei mehrstündigem Stehen von Glykol mit  $COCl_2$  (NEMIROWSKI, J. pr. [2] 28, 439). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $38,5-39^\circ$ ; Siedep.:  $236^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und in warmem Aether, schwer in kaltem.

**Diäthyläthylenester**  $C_8H_{14}O_6 = C_2H_4(O.CO_3.C_2H_5)_2$ . B. Beim Uebergießen von Natriumglykol  $C_2H_4(ONa)_2$  mit einer ätherischen Lösung von Chlorameisensäureäthylester (M. WALLACH, A. 226, 82). — Flüssig. Siedep.:  $225-227^\circ$ . Wird durch alkoholisches Kali verseift. Zerfällt, bei längerem Kochen, in Diäthylcarbonat und Aethylencarbonat.  $C_8H_{14}O_6 = CO_3(C_2H_5)_2 + CO_3.C_2H_4$ .

**Kohlenoxyd CO**. B. Beim Verbrennen von Kohle oder von organischen Substanzen an der Luft; beim Glühen vieler organischer, sauerstoffhaltiger Verbindungen bei Luftabschluss (daher im Leuchtgase); beim Glühen reducirbarer Metalloxyde ( $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ...) mit Kohle; Kohlensäure wird in hoher Temperatur von Kohle, Eisen und Zink zu Kohlenoxyd reducirt. Kohlensäure zerfällt bei  $1300^\circ$  zum Theil in CO und Sauerstoff (DEVILLE, J. 1868, 31), und ebenso durch den Induktionsfunken (HOFMANN, BUFF, A. 113, 140; DEVILLE, J. 1865, 61). Beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühende Kohlen entsteht ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure („Wassergas“) wahrscheinlich nach folgenden Gleichungen: I.  $2H_2O + C = CO_2 + H_2$ ; — II.  $CO_2 + C = 2CO$  (LONG, A. 192, 288). Auch beim Durchleiten von  $CO_2$  mit  $H_2S$  durch eine glühende Röhre entsteht Kohlenoxyd (KÖHLER, B. 11, 205).  $CO_2 + H_2S = CO + H_2O + S$ . Oxalsäure zerfällt, beim Erhitzen mit konc.  $H_2SO_4$ , in Kohlenoxyd und Kohlensäure.  $C_2H_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$ . Ameisensäure oder Formiate entwickeln mit konc. Schwefelsäure reines Kohlenoxydgas.  $CH_2O_2 = CO + H_2O$ . Ebenso gelbes Blutlaugensalz:  $4KCN.Fe(CN)_3 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 6CO + FeSO_4 + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$ . Bei der Absorption von Sauerstoff durch Pyrogallol und Kalilauge tritt Kohlenoxyd auf (CALVERT; CLOËZ; BOUSSINGAULT, J. 1863, 389). — D. Man erhitzt 1 Thl. gepulvertes, gelbes Blutlaugensalz mit 8–10 Thln. konc. Schwefelsäure (FOWNES, A. 48, 38). Anfangs tritt hierbei etwas schweflige Säure (und  $CO_2$ ) auf, dann entweicht reines Kohlenoxyd (GRIMM, RANDOHR, A. 98, 128). — Man erwärmt (gleiche Moleküle) Glycerin und krystallisirte Oxalsäure auf  $100^\circ$  und erhitzt dann das gebildete Glycerinmonoformin auf  $135^\circ$ . Das entweichende Gas wird durch Kalilauge gewaschen. — Man leidet (durch Soda gewaschenes) Kohlen-säuregas über schwach erhitzten Zinkstaub und wäscht das gebildete Kohlenoxyd durch Natronlauge (NOACK, B. 16, 75). Man erhitzt ein inniges Gemenge von 2 Thln. Zinkstaub und 3 Thln. Kreide mäÙig stark (H. SCHWARZ, B. 19, 1141).

Gas. Verflüssigung des Kohlenoxyds durch Kompression und darauf folgende Expansion: CALLETET, J. 1877, 68; S. WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, P. [2] 20, 256. Bei  $-136^\circ$  und 150 Atm. Druck wird das Kohlenoxyd noch nicht flüssig. Siedet bei  $-190^\circ$  bei 760 mm; erstarrt bei  $-199^\circ$  und 90–100 mm Druck (S. WROBLEWSKI, M. 6, 237). Siedep.:  $-139,5^\circ$  bei 35,5 Atm.;  $-147,7^\circ$  bei 23,4 Atm.;  $-152^\circ$  bei 18,1 Atm.;  $-155,7^\circ$  bei 14,8 Atm.;  $-168,2^\circ$  bei 6,3 Atm.;  $-172,6^\circ$  bei 4,6 Atm.; wird bei  $-211^\circ$  und im Vakuum fest (OLSZEWSKI, J. 1884, 371). Spec. Gew. = 0,9674. 1 Vol. Wasser absorbiert bei  $t^\circ$   $0,032\ 874-0,0816\ 32.t + 0,0416\ 421.t^2$  Vol. Kohlenoxyd (BUNSEN, A. 93, 17). 1 Vol. Alko-

hol (spec. Gew. = 0,792 bei 20°) absorbiert zwischen 0—25° 0,20443 Vol. CO (CARIUS, A. 94, 135). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 67,960 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 2, 289; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 177). Molekularbrechungsvermögen = 7,48 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Wasserfreie Blausäure absorbiert in niedriger Temperatur lebhaft Kohlenoxyd (BÖTTINGER, *B.* 10, 1122). Zerfällt bei höherer Temperatur zum Theil in Kohle und Kohlensäure (DEVILLE, *J.* 1864, 128; BERTHELOT, *A. ch.* [6] 24, 126), selbst in Gegenwart von Kohle (DEVILLE, *J.* 1865, 61). Die gleiche Zerlegung erfolgt langsam durch den elektrischen Funkenstrom; sie ist vollständig, sobald die gebildete Kohlensäure entfernt wird (DEVILLE, *J.* 1865, 61). Bei Glühhitze wird Kohlenoxyd von Kalium, Natrium und Eisen reducirt.  $3\text{CO} + \text{K}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{C}$ . Bei hoher Temperatur ist das Kohlenoxyd selbst ein kräftiges Reduktionsmittel; es reducirt CuO, PbO, SnO (aber nicht ZnO) zu Metallen; die Sulfate der Alkalien und Erden gehen in Sulfide über u. s. w. (STAMMER, A. 80, 243). Durch eine mäßige concentrirte Lösung von  $\text{CrO}_3$  wird CO, schon bei gewöhnlicher Temperatur, ziemlich rasch zu  $\text{CO}_2$  oxydirt (Trennung des Kohlenoxyds vom Wasserstoff und Sumpfgas in der Gasanalyse) (LUDWIG, A. 162, 47). Beim Erhitzen von Natriumamid in Kohlenoxydgas entsteht Cyannatrium (BEILSTEIN, GEUTHER, A. 108, 91).  $\text{NaNH}_2 + \text{CO} = \text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}$ . Kohlenoxyd verbindet sich direkt mit Chlor, Brom und Schwefel. Verbindet sich mit Kalium zu Hexaoxybenzolkalium  $\text{C}_6\text{O}_6\text{K}_6$ . Kohlenoxyd verbindet sich direkt mit Chlorschwefel, Platinchlorür. Es verbindet sich, beim Erwärmen, mit festem Aetzkali zu Kaliumformiat. Die Gegenwart von Alkohol befördert die Absorption; auch mit den alkalischen Erden verbindet sich Kohlenoxyd zu Formiaten (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 61, 463; vgl. übriges *Bl.* 5, 1). In höherer Temperatur (160—200°) lagert sich CO an Natriumalkoholate an und erzeugt Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2(\text{CH}_3\text{ONa}) + \text{CO} = \text{C}_n\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ . Ist dem Alkoholat noch ein Salz beigemischt (Natriumacetat u. s. w.), so entstehen gleichzeitig kohlenstoffreichere Säuren, ungesättigte Säuren und Ketone (gesättigte und ungesättigte). Natriumäthyl und CO vereinigen sich zu Diäthylketon  $\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Kohlenoxyd verbindet sich mit Hämoglobin. Kohlenoxyd wird von salzsaurem Kupferchlorür leicht absorbiert (LEBLANC, *J.* 1850, 253). Reducirt eine mit  $\text{NH}_3$  versetzte Silberlösung schon in der Kälte (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 24, 132). Sehr giftig.

*Spektrum des Kohlenoxyds:* CIAMICIAN, *M.* 1, 636; WESSENDONCK, *P.* (N. F.) 17, 436.

*Nachweis von Kohlenoxyd.* In der Gasanalyse wird das Kohlenoxyd durch Kupferchlorürlösung absorbiert. Man verwendet hierbei eine frisch bereitete oder wenig gebrauchte Lösung von Kupferchlorür in  $\text{NH}_3$ , weil eine oft gebrauchte, bereits CO enthaltende (namentlich salzsaure) Kupferchlorürlösung hierbei CO entwickelt (DREHSCHMIDT, *B.* 20, 2755; LONATSCHEWSKI, *Z.* 20, 108). — In der Zimmerluft lassen sich kleine Mengen Kohlenoxyd dadurch nachweisen, dass man die Luft durch stark verdünntes Blut leitet, mit der Luft schüttelt und dann im Spektralapparat die charakteristischen Absorptionsstreifen des Kohlenoxydhämoglobins beobachtet. Auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium bleiben die Absorptionsstreifen des Kohlenoxydblutes unverändert, während die Streifen des reinen Blutes dadurch verschwinden (VOGEL, *B.* 10, 792; 11, 235). Bemerkungen zu diesem Verfahren: FODOR, *Fr.* 20, 574; GAGLIO, *Fr.* 26, 669. Bei sehr geringem Kohlenoxydgehalt müssen 10 l Luft angewendet werden. In solcher Luft lässt man eine Maus 2—3 Stunden atmen und untersucht dann das Blut des Thieres spektroskopisch. Es lassen sich auf diese Weise noch 0,03% CO nachweisen (HEMPEL, *Fr.* 18, 399). Apparat dazu: BERTIN, MOITESSIER, *Bl.* [3] 6, 663. — Man leitet die Luft über Jodsäure, die auf 150° erhitzt ist. Hiedurch wird Jod frei, das man durch Stärke nachweist (HARPE, REVERDIN, *Fr.* 28, 391).

*Kohlenoxyd und Metallsalze.*  $3\text{CO} \cdot 4\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (oder  $\text{CO} \cdot \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}?$ ). B. Beim Einleiten von CO in eine gesättigte Lösung von Kupferchlorür in rauchender Salzsäure (BERTHELOT, A. 98, 392). — Perlmutterglänzende Blättchen. Verändert sich rasch an der Luft. Zerfällt mit Wasser unter Abscheidung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

*Carbonylchloroplatinat*  $\text{CO} \cdot \text{PtCl}_4$ . B. Entsteht beim Erhitzen von Di- und Sesquicarbonylchloroplatinat, bei 250°, im Kohlensäurestrom (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 381). — Lange, goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 195°. Lässt sich bei 240° im Kohlensäurestrom sublimiren. Zerfällt bei 300—400° in Platin und  $\text{CO} \cdot \text{Cl}_2$ . Löslich in heissem  $\text{CCl}_4$ . Leicht und unzersetzt löslich in konc. HCl (MYLIUS, FÜRSTER, *B.* 24, 2426). Verbindet sich mit Metallchloriden und Hydrochloriden organischer Basen und auch mit den freien Basen. Wird von Wasser in  $\text{CO}_2$ , HCl und Platin zersetzt. Mit Alkohol entsteht Chlorameisenester  $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Verbindet sich mit CO bei 150° zu Dicarbonyl- und bei 250° zu Sesquicarbonylchloroplatinat. Wird durch Vitriolöl, in der Kälte, nicht zerlegt. Cyanalkaliumlösung entbindet sofort alles CO. Setzt sich mit HBr (oder HI) um zu  $\text{CO} \cdot \text{PtBr}_2$  (resp.  $\text{CO} \cdot \text{PtI}_2$ ). — Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von  $\text{CO} \cdot \text{PtCl}_4$  in  $\text{CCl}_4$ , so scheiden sich hellgelbe Flocken der Verbindung  $\text{CO} \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  aus. Diese zersetzt



sich beim Schmelzen und zerfällt mit Wasser in Salmiak, Platin und Kohlensäure (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

**Dicarbonylchloroplatinat**  $2CO.PtCl_2$ . *B.* Entsteht, neben der Sesquiverbindung, wenn man Platinschwamm bei  $250^\circ$  mit Chlor sättigt und dann Kohlenoxyd darüber leitet. Wird dies Rohprodukt im Strome von Kohlenoxydgas auf  $150^\circ$  erhitzt, so sublimirt langsam das Dicarbonylchloroplatinat (SCHÜTZENBERGER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.:  $142^\circ$ . Geht bei  $210^\circ$ , unter Verlust von CO, in Sesquicarbonylchloroplatinat über. Wird von Wasser in Platin, CO,  $CO_2$  und HCl zersetzt. Wird von konc. HCl in CO und  $CO.PtCl_2$  zerlegt (MYLIUS, FÜRSTER). — Ammoniak, in eine Lösung der Verbindung in  $CCl_4$  geleitet, scheidet einen Niederschlag  $2CO.PtCl_2.2NH_3$  aus (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

**Phosgenplatinchlorür**  $PtCl_2.2COCl_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Platinschwamm auf  $250^\circ$  erst im Chlorstrome und dann in CO (PULLINGER, *B.* 24, 2291). — Kleine, gelbe Krystalle (aus Wasser). Verliert, stark erhitzt, Chlor und  $COCl_2$ . Wenig löslich in Alkohol, unlöslich in  $CCl_4$ .

**Sesquicarbonylchloroplatinat**  $3CO.2PtCl_2$ . *B.* Siehe Dicarbonylchloroplatinat. Behandelt man das Rohprodukt mit  $CCl_4$ , so nimmt dieser das in  $CCl_4$  viel leichter lösliche Sesquicarbonylchloroplatinat zunächst auf (SCHÜTZENBERGER). — Feine, gelbe Nadeln (aus  $CCl_4$ ). Schmelzp.:  $130^\circ$ . Zerfällt bei  $250^\circ$  in CO und  $CO.PtCl_2$ . Zerfällt mit Wasser in Platin, CO,  $CO_2$  und HCl.

**Carbonylchloroplatinat** absorbiert bei  $95^\circ$  Aethylen und bildet einen gelben, festen Körper  $C_2H_4.CO.PtCl_2$  (?). Erhitzt man wenig über  $95^\circ$ , so entweicht HCl, und es hinterbleibt ein dunkel gefärbtes Produkt  $C_2H_3Cl.Pt.CO$ , das in Wasser unlöslich ist und davon nicht zersetzt wird (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1870, 383).

$CO.PtCl_2.P(OC_2H_5)_3$ . *B.* Eine Lösung der Verbindung  $PtCl_2.P(OC_2H_5)_3$  (S. 337) in absolutem Aether oder in Benzol absorbiert langsam Kohlenoxydgas unter Bildung eines hellgelben Oeles, das sich in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Wasser löst. Zersetzt sich mit Wasser langsam in  $CO_2$ , HCl u. s. w. (SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, *Bl.* 18, 104).

**Carbonylbromoplatinat**  $CO.PtBr_3$ . *D.* Wie bei  $CO.PtCl_2$  (PULLINGER, *B.* 24, 2295). Durch Abdampfen von  $CO.PtCl_2$  mit HBr (MYLIUS, FÜRSTER, *B.* 24, 2432). — Rothe Nadeln. Schmelzp.:  $181-182^\circ$ . Löst sich in Wasser, doch tritt rasch Zersetzung ein. Ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, unlöslich in Ligroin.

**Verbindung**  $CO.PtJ_2$ . *B.* Beim Abdampfen von  $CO.PtCl_2$  mit konc. HJ (MYLIUS, FÜRSTER, *B.* 24, 2434). — Chromrothe Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei  $140-150^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in Aether und Benzol.

**Sulfid**  $CO.PtS$ . Braunschwarzer, amorpher Niederschlag, erhalten beim Einleiten von  $H_2S$  in die salzsaure Lösung von  $CO.PtCl_2$  (MYLIUS, FÜRSTER). Unlöslich; unbeständig.

**Rhodanid**  $CO.P(SCN)_2 + KSCN$ . *B.* Aus  $CO.PtJ_2$  und KSCN (MYLIUS, FÜRSTER). — Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

**Ferropentacarbonyl**  $FeC_5O_5$ . *B.* Reines bei  $120^\circ$  getrocknetes Eisenoxyduloxalat wird, bei steigender Hitze, in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrome geglüht, dann verdrängt man, nach dem Erkalten, den Wasserstoff durch CO. Man lässt das Rohr mit dem CO-Gasometer in Verbindung und verschließt das andere Ende des Rohres. Nach 24stündigem Stehen destillirt man im CO-Strome (MOND, LANGER, *Soc.* 59, 1090). — Erstarrt bei  $-21^\circ$  zu Nadeln. Siedep.:  $102,8^\circ$  bei 749 mm; spec. Gew. = 1,4664 bei  $18^\circ$ . Wird von kalten verd. Säuren nicht angegriffen. Löst sich in alkoholischem Kali; die Lösung scheidet bald  $Fe(OH)_3$  aus. Zersetzt sich, am Lichte, nach einigen Stunden in CO und goldglänzende Tafeln von  $Fe_2C_2O_7$ .

**Kohlenoxydnickel**  $Ni(CO)_4$ . *B.* Man leitet bei  $30^\circ$  trocknes CO über Nickel (erhalten durch Erhitzen von NiO im Wasserstoffstrome bei  $400^\circ$ ) (MOND, LANGER, QUINCKE, *Soc.* 57, 751). Nach einiger Zeit hört die Reaktion auf; das Nickel muss dann wieder im Wasserstoffstrome auf  $400^\circ$  erhitzt werden. — Farblose Flüssigkeit. Erstarrt bei  $-25^\circ$  zu Nadeln. Siedep.:  $43^\circ$  bei 751 mm. Spec. Gew. = 1,35613 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; = 1,27132 bei  $36^\circ/4^\circ$ ; Brechungskoeffizient u. s. w.: MOND, NASINI, *Ph. Ch.* 8, 151. Verhalten: BERTHELOT, *Bl.* [3] 7, 431. Löslich in Alkohol, leichter in  $CHCl_3$  und Benzol. Wird von verd. Säuren und Alkalien nicht angegriffen; auch nicht von konc. HCl. Koncentrirte Salpetersäure wirkt oxydirend. Oxydirt sich, bei allmählichem Luftzutritt, zu  $C_2O_3.Ni_3 + 10H_2O$  (BERTHELOT, *Bl.* [3] 7, 434). — Kobalt verbindet sich nicht mit CO.

**Kohlensuboxyd**  $C_2O_3$  (?). *B.* Entsteht, neben einer Verbindung  $C_5O_4$ , bei der dunklen elektrischen Entladung durch Kohlenoxyd (BRODIE, *A.* 169, 271; BERTHELOT, *Bl.* 26, 102). — Amorph, braun, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Verliert im Stickstoffstrome, auf  $300-400^\circ$  erhitzt, Kohlenoxyd und geht in ein dunkelbraunes Oxyd  $C_{16}O_6$  über. Giebt mit Barytwasser, Blei- und Silberlösungen amorphe, braune Niederschläge.



Findet die elektrische Strömung in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff statt, so entsteht ein Kondensationsprodukt  $(C_4H_6O_3)_x$ , neben etwas Aethan (BERTHELOT). BRODIE beobachtete bei dieser Reaktion die Bildung von Sumpfgas,  $CO_2$  und wenig Ameisensäure.

**Chlorkohlenoxyd (Carbonylchlorid, Phosgen)  $CO.Cl_2$ .** Identisch mit Chlorformylechlorid  $CClO.Cl$ . B. Gleiche Volume Chlor und Kohlenoxyd verbinden sich rasch an der Sonne (J. DAVY, *Gilbert's Annalen*, 40, 220; 43, 296). Kohlenoxyd und  $CCl_4$ , bei  $400^\circ$  über Bimsstein geleitet, erzeugen viel  $COCl_2$  (SCHÜTZENBERGER, Z. 1868, 383). Aus  $CCl_4$  und  $P_2O_5$  bei  $200-210^\circ$  (GUSTAVSON, Z. 1871, 615).  $2CCl_4 + P_2O_5 = CO.Cl_2 + CO_2 + 2POCl_3$ . Wendet man überschüssiges Phosphorsäureanhydrid an, so wird immer weniger Phosgen gebildet.  $3CCl_4 + 2P_2O_5 = 3CO_2 + 4POCl_3$ . Auch beim Erhitzen von  $CCl_4$  mit  $ZnO$  auf  $200^\circ$  wird  $COCl_2$  gebildet (SCHÜTZENBERGER). Eine kleine Menge  $COCl_2$  entsteht beim Behandeln von Soda mit  $PCl_5$  (GUSTAVSON, B. 3, 991). Mehr  $COCl_2$  entsteht beim Durchstreichen von  $CO$  durch erhitztes Antimonpentachlorid (HOFMANN, A. 70, 139). Beim Ueberleiten von  $CO$  über glühendes Chlorsilber (GÖBEL, *Berx. Jahresber.* 16, 162). Aus  $CS_2$  und Unterchlorigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, B. 2, 219).  $CS_2 + 3Cl_2O = CO.Cl_2 + 2SO.Cl_2$ . Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr leicht auf  $CCl_4$  ein (SCHÜTZENBERGER, Z. 1869, 631; ARMSTRONG, B. 3, 730).  $CCl_4 + 2SO_3 = CO.Cl_2 + S_2O_5Cl_2$ . Aus Chloroform: a. Durch Erhitzen mit  $SO_3.HCl$  auf  $120^\circ$  (DEWAR, CRANSTON, Z. 1869, 734).  $CHCl_3 + SO_3.HCl = COCl_2 + SO_2 + 2HCl$ . — b. Beim Erwärmen von Chloroform mit Kaliumdichromat und konc. Schwefelsäure (EMMERLING, LENGYEL, B. 2, 547).  $2CHCl_3 + O_3 = 2CO.Cl_2 + H_2O + Cl_2$ . Perchlora-meisensäuremethylester, durch ein auf  $340-350^\circ$  erhitztes Rohr geleitet, zerfällt fast vollständig in Phosgen (CAHOURS, A. ch. [3] 19, 352).  $CClO_2.CCl_3 = 2CO.Cl_2$ . Gegen Alkohol verhält sich Perchlora-meisensäuremethylester wie das Chlorkohlenoxyd, d. h. er erzeugt damit Chlorameisenester.  $CClO_2.CCl_3 + 2C_2H_5.OH = 2Cl.CO_2.C_2H_5 + 2HCl$ . — D. Man leitet Chlor und Kohlenoxyd auf den Boden einer 10 Literflasche aus weissem Glase und führt die Gase von da in einen zweiten, ebenso großen Kolben über (WILM, WISCHIN, Z. 1868, 5). Anfangs ist Sonnenlicht (oder Magnesiumlicht) nöthig; ist die Reaktion einmal im Gange, so geht sie auch im diffusen Tageslicht weiter. Etwa beigemengtes Chlorgas entfernt man durch Ueberleiten des Gases über Antimon. — Man leitet das Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd durch eine 30 cm lange, mit Thierkohle gefüllte Glasröhre. Die Vereinigung erfolgt auch ohne Sonnenlicht (PATERNO, J. 1878, 229).

Erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $8,2^\circ$  (kor.); spec. Gew.: 1,432 bei  $0^\circ$ , = 1,392 bei  $18,6^\circ/4^\circ$  (EMMERLING, LENGYEL, A. Spl. 7, 105). Verbrennungswärme (bei  $18^\circ$ ) = 41,820 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 2, 362). Bildungswärme: BERTHELOT, J. 1878; 98. Sehr löslich in Benzol, Eisessig und den meisten flüssigen Kohlenwasserstoffen (BERTHELOT, A. 156, 228). Wird von kaltem Wasser nur sehr langsam zersetzt, rasch von heissem, unter Bildung von  $CO_2$  und  $HCl$ . Löst sich in absolutem Alkohol, damit Chlorameisensäureester bildend. (Trotz der symmetrischen Formel  $Cl.CO.Cl$  wird doch nur ein Chloratom gegen  $OC_2H_5$  ausgetauscht. In dieser Reaktion stimmt die Kohlensäure ganz mit den homologen Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  überein, z. B. Glykolsäurechlorid:  $CH_2Cl.COCl + C_2H_5.OH = HCl + CH_2Cl.CO_2.C_2H_5$ .) Metalle (K, Zn, Sn, As, Sb) entziehen, in höherer Temperatur, dem Chlorkohlenoxyd das Chlor. Liefert mit  $CdS$  bei  $270^\circ$   $COS$ . Mit Ammoniak liefert Chlorkohlenoxyd: Salmiak, Harnstoff und kleine Mengen von Guanidin, Ammelid und Cyanursäure (BOUCHARDAT, A. 154, 354). Salzsäure Basen der Fettreihe werden, bei  $140^\circ$ , in Chloride von Alkylcarbaminsäuren übergeführt.  $NH_2.C_2H_5 + COCl_2 = NH(C_2H_5).COCl + HCl$ . Mit Anilin entsteht, unter diesen Umständen, Phenylcarbimid  $CO.N.C_6H_5$ . Auf Salmiak wirkt  $COCl_2$  bei  $400^\circ$  unter Bildung von Carbaminsäurechlorid  $NH_2.COCl (= CNOH.HCl)$ . Verbindet sich mit Phenol zu chlorameisensaurem und kohlensaurem Phenylester. Erzeugt mit Bittermandelöl bei  $130^\circ$  Benzylidenchlorid:  $C_6H_5.CHO + COCl_2 = C_6H_5.CHCl_2 + CO_2$  — und mit Essigsäure bei  $120^\circ$  Acetylchlorid:  $COCl_2 + C_2H_3O.OH = C_2H_3OCl + CO_2 + HCl$  (KEMPF, J. pr. [2] 1, 402). In Gegenwart von Choraluminium tritt das Kohlenoxyd in Wechselwirkung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (FRIEDEL, CRAFTS).  $2C_6H_6 + COCl_2 = (C_6H_5)_2CO + 2HCl$ ; —  $C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl$ . Beim Ueberleiten von  $COCl_2$  über erhitzte Natriumsalze von einbasischen Säuren entstehen die Chloride und Anhydride dieser Säuren (S. 461).

**Bromkohlenoxyd  $COBr_2$ :** EMMERLING, B. 13, 873.

## 2. Glykolsäure, Aethanolsäure $C_2H_4O_3 = OH.CH_2.CO_2H$ .

V. In den unreifen Weintrauben (ERLENMEYER, Z. 1866, 639). In den Blättern des wilden Weins (Ampelopsis nederacea) (GORUP, A. 161, 229). Im Waschwasser der rohen Schafwolle (A. u. R. BUTSINE, J. Th. 1888, 160). — B. Aus Glycin und salpetriger Säure oder beim Kochen von Benzoylglykolsäure mit verd.  $H_2SO_4$  (SOKOLOV, STRECKER,

A. 80, 34). Diazoessigsäure-Aethylester zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in Stickstoff und Glykolsäureester; ebenso entsteht, beim Kochen desselben mit Alkohol, Glykoläthyläthersäureester, mit Essigsäure: Essigglykolsäureester u. s. w. (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 423). Beim Erhitzen von Tartronsäure  $C_3H_4O_5$  auf  $180^\circ$  (DESSAIGNES, A. 89, 341). Bei der Oxydation von Weingeist mit Salpetersäure (DEBUS, 100, 1), daher auch in den Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers (CLOËZ, A. 84, 282). Beim Kochen von Chloressigsäure mit Kali oder Silberoxyd (HOFFMANN, KEKULÉ, A. 105, 286). Bei der Oxydation von Glykol (WÜRTZ, A. 103, 366). Beim Reduciren von Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure (SCHULZE, *J.* 1862, 284) oder auch beim achtägigen Erwärmen einer wässerigen Oxalsäurelösung mit Zink (CROMMYDIS, *Bl.* 27, 3). Beim Erhitzen von Kupferacetat mit  $2\frac{1}{2}$  Thln.  $H_2O$  auf  $200^\circ$  entstehen Glykolsäure,  $Cu_2O$  und etwas  $CO_2$  (CAZENÈVE, *J.* 1879, 602). Bei der Oxydation von Inulin durch  $HNO_3$  (KILIANI, A. 205, 168), oder von Glykose und Lävulose durch  $Ag_2O$  (KILIANI). Aus Acetylentetrachlorid und alkalischem Kali bei  $100^\circ$  (BERTHELOT, *Z.* 1869, 683).  $C_2H_5Cl_4 + 5KHO = C_2H_5KO_3 + 4KCl + 2H_2O$ . Aus Dichlorvinyläthyläther  $C_2H_5Cl_2.O_2C_2H_5$  mit Wasser bei  $130^\circ$  (GEUTHER, BROCKHOFF, *J. pr.* [2] 7, 114). — D. Aus Alkohol. Man mischt in einem Cylinder 500 g Alkohol (90%) und 440 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,33) und bringt denselben in Wasser von  $20^\circ$ . Ist die Gasentwicklung beendet, so verdampft man die Flüssigkeit in kleinen Portionen auf dem Wasserbade, löst den zurückbleibenden Syrup in viel Wasser und kocht mit Kalkmilch (DRECHSEL, A. 127, 150). — Die Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers lässt man einige Zeit bei  $25^\circ$  stehen, fällt das gelöste Quecksilber durch  $H_2S$  und kocht das Filtrat mit überschüssigem Aetzkalk (FAHLBERG, *J. pr.* [2] 7, 331). — Aus Chloressigsäure. Man kocht anhaltend 1 Thl. Chloressigsäure mit 24 Thln. Wasser an Kühler und verdunstet im Wasserbade (THOMSON, A. 200, 76). Man kocht 500 g Chloressigsäure mit 41 Wasser und 560 g fein pulverisirtem Marmor 2–3 Tage lang, bis die Entwicklung von  $CO_2$  aufhört, lässt erkalten, wobei 2–3 Schichten von Salz entstehen. Man erwärmt nun wieder, bis die obere Salzschiebt sich gelöst hat, filtrirt und kocht den Rückstand mehrmals mit Wasser aus. Das nach einigen Tagen ausgeschiedene Calciumglykolat wird abgepresst, mit Wasser angerührt und wieder abgepresst. Man zerlegt es genau mit Oxalsäure, dampft ein und befördert die Krystallisation der freien Säure durch eingelegte Kryställchen Glykolsäure (HÖLZER, *B.* 16, 2955). — Aus Zucker: KILIANI, A. 205, 193. — Aus Oxalsäure. Man übergießt 1 Thl. Oxalsäure mit 2–3 Thln. Wasser, giebt  $\frac{1}{3}$  Thl. Zinkpulver hinzu und lässt einige Tage stehen. Man filtrirt, neutralisirt die Lösung mit Kalk, kocht auf und dampft ein. Das ausgeschiedene Calciumglykolat zerlegt man durch Oxalsäure, bindet die freie Säure an Bleioxyd und krystallisirt das Bleisalz um (FORCRAND, *Bl.* 39, 310). — Aus Glycerin. Man erwärmt ein Gemisch aus 10 g Glycerin (spec. Gew. = 1,226), 200 g  $H_2O$ , 6 g  $Ca(OH)_2$  und Silberoxyd (aus 60 g  $AgNO_3$  dargestellt) langsam auf  $60^\circ$ , unterhält diese Temperatur 4 Stunden lang und behandelt dann die filtrirte Lösung mit  $CO_2$ . Beim Koncentriren der Lösung scheidet sich Calciumglykolat ab, gelöst bleibt Calciumformiat (KILIANI, *B.* 16, 2415).

Krystallisirt aus Wasser in Nadeln, aus Aether in Blättern. Aus einer syrupförmigen Lösung krystallisirt einmal große, sodaähnliche, monokline Krystalle (GROTH, A. 200, 77). Krystallisirt rhombisch (HENNIGES, *B.* 16, 2956). Schmelzp.:  $78-79^\circ$  (DRECHSEL, A. 127, 152). Mischt sich mit Alkohol und Aether. Der wässerigen Lösung entzieht Aether nur sehr wenig Säure. Verflüchtigt sich nur spurenweise mit den Wasserdämpfen. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 183. Hält sich in völlig reinem Zustande unverändert an der Luft, zerfließt aber bei Gegenwart von Beimengungen. Geht durch Erwärmen auf  $100^\circ$  oder beim Behandeln mit  $SO_3$ , in der Kälte, in ein Anhydrid  $C_2H_2O_5$  über. Beim Erhitzen auf  $240^\circ$  entstehen Glykolid  $C_2H_2O_2$  und wenig Trioxymethylen (HEINTZ, *J.* 1861, 444). Beim Erhitzen von glykolsaurem Calcium mit viel Vitriolöl auf  $180^\circ$  entsteht viel Trioxymethylen. Beim Erhitzen von glykolsaurem Kalk mit viel gelöschtem Kalk entweichen Wasserstoff und  $CH_4$ , aber kein Holzgeist (HANRIOT, *Bl.* 45, 80). Concentrirte Salpetersäure oxydirt die Glykolsäure zu Oxalsäure. Wird bei genügend langem Behandeln mit Zink und Schwefelsäure völlig zu Essigsäure reducirt (CLAUS, A. 145, 256).

Salze: SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 437. Bildungswärme der Salze: FORCRAND, *Bl.* 39, 311, 401. —  $NH_4.C_2H_3O_3 + C_2H_4O_5$ . Feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1861, 446). —  $Na.C_2H_3O_3 + H_2O$ . Kleine Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in rhombisch-prismatischen Krystallen mit  $\frac{1}{2} H_2O$  (HEINTZ, *J.* 1861, 443). —  $Na.C_2H_3O_3 + C_2H_4O_5$ . Seideglänzende Nadeln (FORCRAND). —  $Na_2.C_2H_3O_3 + 2H_2O$ . D. Man versetzt eine Lösung des Mononatriumsalzes mit 2 Mol.  $NaOH$  und verdunstet im Vakuum über  $H_2SO_4$  (FORCRAND, *Bl.* 40, 104). — Krystalle. —  $K.C_2H_3O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . Seideglänzende Nadeln (FORCRAND). —  $Mg(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$ .



Sehr feine mikroskopische Nadeln. 1 Thl. krystallisirtes Salz löst sich in 12,6 Thln. Wasser von 18° (S.). —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln, verliert über Schwefelsäure 1  $\text{H}_2\text{O}$ ; 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 82 Thln. Wasser bei 10° (DEBUS, A. 166, 117) und in 19 Thln. Wasser bei 100° (FAHLBERG). Nach DEBUS enthält das Salz  $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , nach CROMMYDIS 5  $\text{H}_2\text{O}$ ; doch geht es an der Luft rasch in das Salz mit 4  $\text{H}_2\text{O}$  über. Krystallisiert aus stark eingeeengten und übersättigten Lösungen mit 3  $\text{H}_2\text{O}$  (BÜTTINGER, A. 198, 228). Krystallisiert auch mit 8  $\text{H}_2\text{O}$  (LIEBOWIN, Z. 14, 287). Es löst sich nicht in Alkohol. —  $\text{Cl.Ca.C}_2\text{H}_3\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Oktaëdrische Krystalle (JAZUKOWITSCH, J. 1864, 359; HÜLZER). Hält 1  $\text{H}_2\text{O}$  (BÜTTINGER, A. 198, 210). —  $\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Nadeln, löslich in 29,9 Thln. Wasser bei 19°, unlöslich in Alkohol (S.). —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ . Monokline Prismen (FORCRAND). Löslich in 7,9 Thln. Wasser (SCHULZE). —  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln, löslich in 34 Thln. Wasser bei 15° (DRECHSEL; HEINTZ, J. 1859, 362), unlöslich in Alkohol. —  $\text{ClHg.C}_2\text{H}_3\text{O}_3$ . Entsteht beim Kochen von Chloressigsäure mit  $\text{HgO}$  (S.). Prismatische Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{TiCl}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3$ . Lange Nadeln (FAHLBERG). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ . Monokline Krystalle, löslich in 31–33 Thln. Wasser bei 15° (DRECHSEL). — Basisches Salz  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2 \cdot \text{PbO}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3 \cdot \text{Pb} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?). Das neutrale Salz zerfällt, bei Berührung mit Wasser, in basisches Salz und freie Säure. Aus der Lösung des Kalksalzes wird daher durch Bleizucker (oder noch leichter durch Bleiessig) basisches Salz gefällt (SCHULZE; FAHLBERG). Krystallinischer Niederschlag, löslich in 10000 Thln. kaltem Wasser. —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3 \cdot \text{PbCl}$ . Schwer löslich in Wasser (ENGEL, Bl. 44, 425). —  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)_2$ . Blaue Krystalle, löslich in 134 Thln. kaltem Wasser (HEINTZ, J. 1861, 439; FAHLBERG). —  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Blättchen (NAUMANN, A. 129, 278). Krystallisiert wasserfrei (SCHREIBER). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. Unlöslich in Alkohol (KEKULÉ, A. 105, 291).

**Methylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_3 = \text{OH.CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ . Siedep.: 151,2° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1868 bei 0°, = 1,1677 bei 18°, = 1,1332 bei 51°, = 1,1017 bei 81° (SCHREINER, A. 197, 21).

**Äthylester**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3 = \text{OH.CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Chloressigsäureester und glykolsaurem Natrium bei 150° (HEINTZ, J. 1861, 446). Aus Chloressigsäureäthylester, Natriumacetat und Alkohol bei 150° (HEINTZ, A. 123, 326). Aus Glykolid und absolutem Alkohol bei 200° (NORTON, TSCHERNIAK, Bl. 30, 109). — D. Trockenes Natriumglykolat wird mit (1 Mol.) Chloressigsäureäthylester und absolutem Alkohol auf 160° erhitzt (SCHREINER, A. 197, 5). — Siedep.: 160° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,1078 bei 0°, = 1,0826 bei 23°, = 1,0584 bei 46°, = 1,0180 bei 82° (SCHREINER). Verbindet sich mit Chlorcalcium. Mit  $\text{PCl}_5$  entsteht, in der Kälte, Chloressigsäureäthylester (HENRY, B. 3, 705). Wirkt aber überschüssiges  $\text{PCl}_5$  bei 150° ein, so erhält man  $\text{CH}_2\text{Cl.COCl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  (FAHLBERG).

**Propylester**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_3 = \text{OH.CH}_2\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_7$ . Siedep.: 170,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0640 bei 0°, = 1,0621 bei 18°, = 1,0234 bei 53°, = 0,9896 bei 88° (SCHREINER, A. 197, 21).

**Glykolsäurechlorid**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_3 = \text{OH.CH}_2\text{COCl}$ . B. Aus Glykolsäure (aber nicht aus dem Calciumsalz) und  $\text{PCl}_5$  (FAHLBERG, J. pr. [2] 7, 343). — Nicht flüchtig. Gibt mit  $\text{PCl}_5$  bei 120° Chloracetylchlorid.

**Anhydrid**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 = \text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{H} \\ \text{CO.CH}_2\text{OH} \end{array}$  (?). B. Bei längerem Erhitzen von Glykolsäure auf dem Wasserbade (DRECHSEL, A. 127, 154). Glykolsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur den Dämpfen von  $\text{SO}_3$  ausgesetzt (FAHLBERG, J. pr. [2] 7, 336). — Pulver; unlöslich in Aether, Alkohol und kaltem Wasser. Kochendes Wasser löst unter Bildung von Glykolsäure. Schmelzp.: 128–130°. Geht beim Erhitzen in Glykolid über.

**Glykolid**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{CO} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \text{O}$ . B. Beim Erhitzen von Tartronsäure auf 180° (DESSAIGNES, A. 89, 339), von Glykolsäure auf 250–280° (HEINTZ, J. 1859, 362), von trockenem chloressigsäuren Kalium auf 110–120° (KEKULÉ, A. 105, 288). — D. Man bereitet chloressigsäures Natrium (aus Chloressigsäure und Natriumalkoholat) und trocknet dasselbe erst bei 100° und dann zwei Tage lang bei 150° (NORTON, TSCHERNIAK, Bl. 30, 102). — Pulver; in kaltem Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in heißem. Schmelzp.: 220° (N., G.). Geht, beim Erwärmen mit  $\text{NH}_3$ , in Glykolsäureamid über. Anhaltend mit Wasser gekocht, entsteht Glykolsäure. Wärmewirkung bei der Umwandlung von Glykolid in Glykolsäure: FORCRAND, A. ch. [6] 3, 221.

**Methylätherglykolsäure (Methylglykolsäure, Methoxylessigsäure, Methanoxyäthanolensäure)**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{O.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Chloressigsäure und (2 Mol.) Natriummethylat  $\text{CH}_3\text{ONa}$  (HEINTZ, J. 1859, 358). Man filtrirt vom  $\text{NaCl}$  ab und verdampft die wässrige Lösung des Natriumsalzes mit  $\text{ZnSO}_4$  zur Trockene. Aus dem Rückstande zieht Alkohol methylätherglykolsaures Zink aus, das man durch  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt. — Flüssig. Siedep.: 198°; spec. Gew. = 1,180. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD,



*Ph. Ch.* 3, 183, des Natriumsalzes: O., *Ph. Ch.* 1, 100. Mit Wasser mischbar. Wird beim Kochen mit alkoholischem Natron nicht gespalten.

$Na.C_4H_7O_3$ . Zerfließlich. —  $K.A + 4H_2O$ . Große Prismen. —  $Ca.A_2 + 2H_2O$ . —  $Ba.A_2$ . Unlöslich in Alkohol. —  $Zn.A_2 + 2H_2O$ . Spitze Rhombenoktaeder. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $18,4^\circ$  27,4 Thle. des wasserhaltigen Salzes. Löslich in Alkohol. —  $Pb.A_2$ . Löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. —  $Cu.A_2 + 2H_2O$ . Grünlichblaue, schiefe rhombische Prismen. — Ag.A. Nadeln.

Ester: SCHREINER, A. 197, 21. Die Ester sind mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Von Alkalien werden sie nicht sehr leicht verseift.

**Methylester**  $C_4H_8O_3 = CH_3O.CH_2.CO_2.CH_3$ . Siedep.:  $127^\circ$  (i. D.) (FÖLSING, B. 17, 486). Spec. Gew. = 1,0890 bei  $0^\circ$ , = 1,0562 bei  $25^\circ$ , = 1,0202 bei  $54^\circ$  = 0,9867 bei  $82^\circ$ .

**Aethylester**  $C_6H_{10}O_3 = C_2H_5O_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $131^\circ$  (i. D.) (FÖLSING). Spec. Gew. = 1,0740 bei  $0^\circ$ , = 1,0428 bei  $26^\circ$ , = 1,0061 bei  $58^\circ$ , = 0,9677 bei  $90^\circ$ .

**Propylester**  $C_8H_{12}O_3 = C_3H_7O_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $147^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 1,0552 bei  $0^\circ$ , = 1,0262 bei  $23^\circ$ , = 0,9841 bei  $55^\circ$ , = 0,9596 bei  $81^\circ$  (F.).

**Aethylätherglykolsäure (Aethylglykolsäure, Aethoxylessigsäure, Aethan-oxyläthanolensäure)**  $C_4H_8O_3 = C_2H_5O.CH_2.CO_2.H$ . B. Aus Chloressigsäure, Natriumalkoholat und absolutem Alkohol (HEINTZ, J. 1860, 314). Aus a-Tetrachloräthan und überschüssigem Natriumalkoholat (GEUTHER, BROCKHOFF, J. 1873, 317).  $CH_2Cl.CCl_3 + 3C_2H_5.ONa = CH_2(OC_2H_5).CO_2Na + 2NaCl + 2C_2H_5Cl$ . Um die freie Säure darzustellen, verdampft man das Natronsalz mit der äquivalenten Menge  $CuSO_4$ , zieht aus dem trockenen Rückstande, durch Alkohol, das äthylglykolsäure Kupfer aus und zerlegt es durch  $H_2S$ . — Flüssig. Siedep.:  $206-207^\circ$  (HENRY, B. 2, 276). Zersetzt sich etwas bei der Destillation unter Abscheidung von Trioxymethylen. Zerfällt bei anhaltendem Kochen in Glykolsäure und Aethylglykolsäureäthylester. Wird durch Jodphosphor und Wasser in  $C_2H_5J$  und Glykolsäure gespalten (HEINTZ, J. 1861, 448). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 184, des Natriumsalzes: O., *Ph. Ch.* 1, 100.

$Ca(C_2H_5O_2)_2 + 2H_2O$ . Mikroskopische Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.:  $110$  bis  $120^\circ$  (HEINTZ, A. 129, 41). —  $Ba(C_2H_5O_2)_2$ . Krystallisirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol. — Das Zinksalz ist amorph (HEINTZ, J. 1859, 360). —  $Cu(C_2H_5O_2)_2 + 2H_2O$ . Blaue, schiefe rhombische Prismen. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $14^\circ$  12,34 Thle. wasserfreies und 14,22 Thle. krystallisirtes Salz. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,825) lösen bei  $13,5^\circ$  1,74 Thle. des wasserhaltigen oder 1,53 Thle. des wasserfreien Salzes (HEINTZ, J. 1860, 314).

**Methylester**  $C_5H_{10}O_3 = C_4H_9O_2.CH_3$ . Siedep.:  $148^\circ$  (FÖLSING, B. 17, 486). Spec. Gew. = 1,0145 bei  $0^\circ$ , = 0,9854 bei  $26^\circ$ , = 0,9541 bei  $55^\circ$ , = 0,9234 bei  $82^\circ$  (SCHREINER, A. 197, 21).

**Aethylester**  $C_6H_{12}O_3 = C_4H_9O_2.C_2H_5$ . B. Aus dem Natriumsalz, Aethyljodid und absolutem Alkohol bei  $100^\circ$  (HEINTZ, A. 129, 40). Aus Chloressigsäureäthylester und (2 Mol.) Natriumalkoholat (HENRY, B. 4, 706). — Siedep.:  $152^\circ$  (FÖLSING). Spec. Gew. = 0,9996 bei  $0^\circ$ , = 0,9766 bei  $20^\circ$ , = 0,9445 bei  $50^\circ$ , = 0,9068 bei  $85^\circ$  (SCHREINER). Löst man Natrium in dem Ester und erhitzt das Produkt mit Aethyljodid auf  $100^\circ$ , so entstehen: 1.  $C_{10}H_{18}O_5$  (?); Siedep.:  $251-255^\circ$ ; spec. Gew. = 1,01 bei  $19^\circ$ . — 2.  $C_{12}H_{22}O_5$  (?); Siedep.:  $270^\circ$  (GEUTHER, WACKENRODER, Z. 1867, 708). Vgl. Acetoxylglykolsäure  $C_4H_8O_5$ .

**Propylester**  $C_7H_{14}O_3 = C_4H_9O_2.C_3H_7$ . Siedep.:  $166^\circ$  (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9944 bei  $0^\circ$ , = 0,9624 bei  $25^\circ$ , = 0,9307 bei  $55^\circ$ , = 0,8978 bei  $86^\circ$  (SCHREINER).

**Isoamylester**  $C_8H_{16}O_3 = C_4H_9O_2.C_3H_7$ . Siedep.:  $180-191^\circ$  (SIEMENS, J. 1861, 452).

**Chlorid**  $CH_2(OC_2H_5).COCl$ . B. Aus der Säure und  $PCl_3$  (HENRY, B. 2, 276). — Flüssig. Siedep.:  $127-128^\circ$ ; spec. Gew. = 1,145 bei  $1^\circ$ .

**Trichloräthoxylessigsäure**  $C_4H_5Cl_3O_3 = CCl_3.CH_2O.CH_2.CO_2.H$ . B. Entsteht, neben Chloressigsäure, bei vorsichtigem Erwärmen von Trichloräthylalkohol mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,25) (GARZAROLLI, A. 210, 71).  $2CCl_3.CH_2.OH + 4KOH = K.C_4H_4Cl_3O_2 + 3KCl + 3H_2O$ . Man fügt so lange Kalilauge hinzu, bis die Flüssigkeit, auch nach dem Erwärmen, alkalisch bleibt, und fällt dann durch Salzsäure Trichloräthoxylessigsäure. — Kleine, rhombische Blättchen (aus warmem Wasser). Schmelzp.:  $69,5^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Kräftige Säure; die Salze zersetzen sich bei längerem Kochen ihrer Lösungen. —  $Ca(C_4H_4Cl_3O_2)_2 + 3H_2O$ . Glänzende Nadeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. — Ag.A. Dünne, breite Nadeln, die sich am Lichte sehr rasch schwärzen.

**Propylätherglykolsäure**  $C_6H_{10}O_3 = C_3H_7O.CH_2.CO_2.H$ . Ester: SCHREINER, A. 197, 21.

**Methylester**  $C_6H_{12}O_3 = C_5H_9O_2.CH_3$ . Siedep.:  $178,5^\circ$  (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9850 bei  $0^\circ$ , = 0,9811 bei  $4^\circ$ , = 0,9380 bei  $45^\circ$ , = 0,9018 bei  $80^\circ$ .

**Aethylester**  $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.:  $184,5^{\circ}$  (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9760 bei  $0^{\circ}$ , = 0,9721 bei  $4^{\circ}$ , = 0,9230 bei  $54^{\circ}$ , = 0,8861 bei  $90^{\circ}$ .

**Propylester**  $C_8H_{16}O_3 = C_5H_9O_2 \cdot C_3H_7$ . Siedep.:  $192^{\circ}$  (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9778 bei  $0^{\circ}$ , = 0,9567 bei  $22^{\circ}$ , = 0,9195 bei  $50^{\circ}$ , = 0,8727 bei  $85^{\circ}$ .

**Isomylätherglykolsäure**  $C_8H_{16}O_3 = C_5H_{11}O \cdot CH_3 \cdot CO_2H$  (HEINTZ, *J.* 1859, 360; SIEMENS, *J.* 1861, 449). — Flüssig. Siedep.:  $235^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,003. In Wasser wenig löslich.

Salze: SIEMENS. —  $Na.C_5H_9O_3 + 2H_2O$ . Schmelzp.:  $190-200^{\circ}$ . —  $K.\bar{A} + H_2O$ . Schiefrrhombische Prismen. Schmelzp.:  $200-210^{\circ}$ . — Das Baryumsalz krystallisirt nicht (H.). — Das Zinksalz krystallisirt nicht und löst sich schwer in Wasser (H.). —  $Hg_2.\bar{A}$ . Weißes Pulver. —  $Cu.\bar{A}$ . Blaugüne Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Schmelzp.:  $110^{\circ}$ . —  $Ag.\bar{A}$ . Feine Nadeln, schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei  $110^{\circ}$ .

**Aethylester**  $C_8H_{16}O_3 = C_5H_{13}O_3 \cdot C_2H_5$ . Siedep.:  $212^{\circ}$  (SIEMENS, *J.* 1861, 451).

**Salpeterglykolsäureäthylester**  $C_4H_7NO_5 = NO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Glykol-säureäthylester und Salpeterschwefelsäure (HENRY, *A. ch.* [4] 28, 424). — Flüssig. Siedep.:  $180-182^{\circ}$  bei 752 mm; spec. Gew. = 1,2112 bei  $15^{\circ}$ . Explodirt heftig in höherer Temperatur.

**Essigglykolsäure**  $C_4H_8O_4 = C_2H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von Glykol-säure mit Essigsäureanhydrid auf  $160^{\circ}$  (SENFF, *A.* 208, 277). — Kleine prismatische Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Spaltet sich, beim Kochen mit Aetzkalk, in essigsaures und glykolsaures Salz (HEINTZ, *A.* 123, 338). — Das Baryum-salz ist gummiartig.

**Aethylester**  $C_6H_{10}O_4 = C_3H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und trockenem Natriumacetat bei  $170^{\circ}$  (HEINTZ, *A.* 123, 325) oder aus Monobromessigester und alkoholischem Kaliumacetat (GAL, *A.* 142, 370). Beim Einleiten von Chlor in eine abgekühlte, alkalische Lösung von Acetursäureäthylester ( $NH_4.C_2H_5O$ ),  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (CURTIUS, *B.* 17, 1673). Durch Erhitzen von Diazoessigsäureäthylester mit Essigsäure und Toluol (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 426). — Flüssig. Siedep.:  $179^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,0993 bei  $17^{\circ}$ . Löslich in viel Wasser. Zerfällt mit wenig Aetzkalk, in der Kälte, in Alkohol und essigglykolsaures Calcium [ $CH_3(C_2H_5O_2) \cdot CO_2$ ] $_2Ca + 2H_2O$ . Giebt mit  $NH_3$  Glykol-säureamid und Acetamid. Beim Destilliren über festem Kali zerfällt der Ester in Essig-äther und Glykolsäure; mit  $HBr$  entstehen  $C_2H_5Br$ , Essigsäure und Bromessigsäure (GAL). Jodwasserstoffgas bewirkt, schon in der Kälte, Zerlegung in Aethyljodid, Essigsäure und Aethylacetat (SENFF).

**Propionglykolsäureäthylester**  $C_7H_{14}O_4 = C_4H_9O_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Chlor-essigester und Natriumpropionat bei  $175^{\circ}$  (SENFF, *A.* 208, 270). — Fruchtartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $200-201^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,0052 bei  $22^{\circ}$ . Kaum löslich in kaltem Wasser.

**Butterglykolsäureäthylester**  $C_8H_{14}O_4 = C_4H_9O_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Brom-essigsäureester und alkoholischem Kaliumbutyrat bei  $100^{\circ}$  (GAL, *A.* 142, 372). — Siedep.:  $205-207^{\circ}$  (G.). Spec. Gew. = 1,0288 bei  $22,5^{\circ}$  (SENFF, *A.* 208, 271). Zerfällt, beim Destilliren über festem Kali, in Buttersäureester und Kaliumglykolat.

**Isobutterglykolsäureäthylester**  $C_8H_{14}O_4 = C_4H_9O_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Siedep.:  $197$  bis  $198^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,0240 bei  $22,5^{\circ}$  (SENFF, *A.* 208, 271).

**Carboglykolsäurediäthylester**  $C_7H_{12}O_5 = C_2H_5O \cdot CO \cdot OCH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Glykolsäureäthylester mit Chlorameisensäureester auf  $100^{\circ}$  (HEINTZ, *A.* 154, 264).  $ClCO_2 \cdot C_2H_5 + CH_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = (C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + HCl$ . Daneben entstehen  $HCl$ , Glykolid und Kohlensäureester. — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $240^{\circ}$ . Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Erden, in Alkohol und carboglykolsaure Salze, die aber sehr unbeständig sind und sich leicht in kohlensaures und glykolsaures Salz spalten.

**Carbodiglykolsäurediäthylester**  $C_6H_{10}O_5 = CO(OCH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Bleibt mit  $COCl_2$  gesättigter Glykolsäureäthylester einige Zeit stehen, so scheidet sich Glykolid aus, während Chlorameisenester und Carbodiglykolsäureester gelöst bleiben (HEINTZ, *A.* 154, 258). I.  $CH_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + COCl_2 = ClCO_2 \cdot C_2H_5 + HCl + C_2H_5O$  (Glykolid); II.  $2CH_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + COCl_2 = CO(OCH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + 2HCl$ . — Dickflüssig. Siedep.:  $280^{\circ}$ . Schwerer als Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Verseifen mit Erden entstehen zunächst Salze der Carbodiglykolsäure, doch zerfallen dieselben äußerst leicht in kohlensaure und glykolsaure Salze.

**Diglykolsäure**  $C_4H_8O_5 + H_2O = CO_2H \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O$ . *B.* Bei der Oxydation von Diäthylenalkohol (oder Triäthylenalkohol) mit Platinschwarz oder Salpetersäure (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 342). Beim Kochen von Chloressigsäure mit Aetzkalk (HEINTZ, *J.* 1861, 440), oder mit  $Ba(HO)_2$ ,  $Sr(HO)_2$ ,  $Li(OH)$  (SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 436). Beim



Kochen von Chloressigsäure mit Wasser und unlöslichen, zweisäurigen Basen ( $MgO$ ,  $PbO$ ) entstehen Glykolsäure und Diglykolsäure, mit  $Sn(OH)_2$ ,  $Al(OH)_3$  und  $ZnO$  nur Glykolsäure (SCHREIBER). Beim Erhitzen von Glykolsäure auf  $200-240^\circ$  entsteht sehr wenig Diglykolsäure (HEINTZ). — D. Man kocht 1 Thl. Chloressigsäure mit 3 Thln.  $CaCl_2$ , 10 Thln.  $H_2O$  und überschüssigem Kalk zehn Stunden lang, filtrirt, fällt den gelösten Kalk mit  $CO_2$  und verdunstet zum Syrup. Durch den Zusatz von 3 Vol. Alkohol zum Rückstande werden glykolsaures und diglykolsaures Calcium gefällt. Beim Umkrystallisiren des Niederschlages aus heissem Wasser krystallisirt zunächst diglykolsaures Salz (HEINTZ, A. 144, 91). — Man kocht Chloressigsäure zwölf Stunden lang mit Wasser und überschüssigem  $LiHO$  (vielleicht ist  $Li_2CO_3$  dazu verwendbar). Man fällt die eingedickte Lösung mit  $Cu(NO_3)_2$  und zerlegt den Niederschlag durch  $H_2S$  (SCHREIBER).

Die freie Säure (aus dem Bleisalz mit  $H_2S$  gewonnen) bildet rhombische Prismen. Schmelzp.:  $148^\circ$ . In Wasser und Alkohol leicht löslich. Molekularbrechungsvermögen der wasserfreien Säure = 42,86 (KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 347). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 186). Zerfällt beim Destilliren zum Theil in Glykolsäure, Trioxymethylen,  $CO$ ,  $CO_2$  (HEINTZ, A. 128, 129). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $120^\circ$  entsteht Glykolsäure; beim Erhitzen mit  $HJ$  zunächst Glykolsäure und dann Essigsäure (HEINTZ, A. 130, 257). Wird trockenes, diglykolsaures Calcium mit 6–8 Vol.  $H_2SO_4$  auf  $170-180^\circ$  erhitzt, so entstehen  $CO$  und Trioxymethylen (HEINTZ, A. 138, 40). Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali, in Oxalsäure und Essigsäure (WÜRTZ). Mit  $PCl_5$  erhält man Chloressigsäurechlorid.

Salze: SCHREIBER; HEINTZ, J. 1861, 441. — Von den Salzen der Alkalien krystallisiren die neutralen Salze schwer, lösen sich leicht in Wasser und nicht in Alkohol. Die sauren Salze der Alkalien krystallisiren leicht und sind in Wasser schwerer löslich. —  $NH_4.C_2H_3O_5$ . Monokline Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  3,26 Thle. Salz (HEINTZ, J. 1859, 363). —  $Li_2.C_2H_3O_5 + 5H_2O$ . Löslich in 2,2 Thln. Wasser bei  $18,5^\circ$  (SCHREIBER). —  $Na.C_2H_3O_5$ . Kleine Tafeln (H.). —  $K.C_2H_3O_5$ . Rhombische Krystalle (H.). —  $K.Na.C_2H_3O_5 + 2H_2O$ . Unlöslich in Alkohol (H.). —  $Mg.C_2H_3O_5 + 3H_2O$  (H.). —  $Ca.C_2H_3O_5 + 6H_2O$ . Krystallisirt aus heisser Lösung mit  $3H_2O$  (HEINTZ, A. 130, 267); krystallisirt mit  $1H_2O$ ,  $4H_2O$  und  $5H_2O$  (MOHS, Z. 1866, 497). —  $Sr.C_2H_3O_5 + H_2O$  (H.); hält  $4H_2O$  (S.). —  $Ba.C_2H_3O_5 + H_2O$ . Löslich in 600 Thln. siedendem Wasser (S.). —  $Zn.C_2H_3O_5$ . Blättchen; krystallisirt in der Kälte mit  $3H_2O$  in schiefen, rhombischen Prismen (H.). —  $Pb.C_2H_3O_5$ . In Wasser schwer lösliche, mikroskopische Krystalle (H.). —  $Cu.C_2H_3O_5$ . Blauer Niederschlag, schwer löslich in Wasser (H.). —  $Ag_2.C_2H_3O_5$ . Weisser, körniger Niederschlag.

Diäthylester  $C_6H_{14}O_5 = C_4H_9O_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus dem Silbersalz und  $C_2H_5J$ . Beim Erhitzen von Chloressigester mit trockener Soda auf  $180-200^\circ$  (HEINTZ, A. 144, 95). Aus glykolsaurem Natrium, Chloressigester und absolutem Alkohol bei  $140^\circ$ , neben viel Glykolsäureester (HEINTZ, A. 147, 200). Erhitzt man Chloressigester und Glykolsäureester auf  $200-210^\circ$ , so bildet sich  $C_2H_5Cl$  und ein Ester  $CH_3(OH).CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$  (?), der mit Aetzkalk nur Glykolsäure liefert. — Siedet bei  $240^\circ$  unter einiger Zersetzung. Schwerer als Wasser. Löst sich in kochendem Wasser. Wird durch Basen in Alkohol und Diglykolsäure zerlegt. Der destillierte Ester färbt sich mit alkoholischem  $NH_3$  roth (charakteristisch).

Durch Eintropfen von concentrirter, wässriger Flusssäurelösung in die Lösung von diazoessigsäuren Aethylester in wenig Aether erhielt CURTIUS (J. pr. [2] 38, 431) Diglykolsäurediäthylester, der unzersetzt bei  $243-245^\circ$  bei 710 mm siedete, sich mit alkoholischem  $NH_3$  nicht roth färbte und durch Alkalien leicht verseift wurde.

Anhydrid  $C_4H_4O_4 = O \begin{smallmatrix} \diagup CH_2CO \\ \diagdown CH_2CO \end{smallmatrix} O$ . B. Bei der Destillation von Diglykolsäure im Vakuum oder beim Kochen derselben mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, A. 259, 190). — Seideglänzende spießige Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $97^\circ$ ; Siedep.:  $120^\circ$  bei 12 mm. Schwer löslich in Aether.

Dichlorglykolsäure  $C_2H_2Cl_2O_3 = OH.CCl_2.CO_2H$ . Dialkylderivate dieser Säure entstehen beim Behandeln von Oxalsäureestern mit 1 Mol.  $PCl_5$  (ANSCHÜTZ, SCHÖNFELD, A. 254, 18).  $C_3H_7O.CO.CO.OC_3H_7 + PCl_5 = C_3H_7O.CCl_2.CO_2.C_3H_7 + POCl_3$ . Dieselben lassen sich meist, im Vakuum, unzersetzt überdestilliren; beim Kochen an der Luft zerfallen sie aber in Alkylchlorid und Chlorglyoxalsäureester.  $CH_3O.CCl_2.CO_2.CH_3 = CH_3Cl + CClO.CO_2.CH_3$ . Mit Natriumalkoholaten entstehen Aether einer Säure  $C_2H_4O_6.CH_3O$ .  $CCl_2.CO_2.CH_3 + 2CH_3O.Na = (CH_3O)_2.C.CO_2.CH_3 + 2NaCl$ . Beim Erwärmen mit entwässrer Oxalsäure entstehen Oxalsäureester.  $CH_3O.CCl_2.CO_2.CH_3 + C_2H_2O_4 = C_2O_4.(CH_3)_2 + 2HCl + CO_2 + CO$ .

Dimethylester  $C_6H_{12}O_5 = CH_3O.CCl_2.CO_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.:  $179-181^\circ$ ;  $72^\circ$  bei 12 mm; spec. Gew. = 1,35911 bei  $20^\circ/4^\circ$  (A., SCH.).



**Diäthylester**  $C_6H_{10}Cl_2O_3 = C_2H_5O.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ . Flüssig. Zerfällt, bei der Destillation, an der Luft, in  $C_2H_5Cl$  und das Chlorid  $C_2H_5O.CO.COCl$ . Siedep.:  $85^\circ$  bei 10 mm; spec. Gew. = 1,23155 bei  $20^\circ/4^0$  (A., Sch.).

**Dipropylester**  $C_8H_{14}Cl_2O_3 = C_3H_7O.CCl_2.CO_2.C_3H_7$ . Siedep.:  $107^\circ$  bei 10 mm; spec. Gew. = 1,15226 bei  $20^\circ/4^0$  (A., Sch.).

**Diisobutylester**  $C_{10}H_{18}Cl_2O_3 = C_4H_9O.CCl_2.CO_2.C_4H_9$ . Flüssig. Siedep.  $128^\circ$  bei 14 mm; spec. Gew. = 1,09482 bei  $20^\circ/4^0$  (A., Sch.).

**Disoamylester**  $C_{12}H_{22}Cl_2O_3 = C_5H_{11}O.CCl_2.CO_2.C_5H_{11}$ . Flüssig. Siedep.:  $157^\circ$  bei 14 mm; spec. Gew. = 1,08044 bei  $20^\circ/4^0$  (A., Sch.).

**Bromglykolsäure** (?) siehe dibromessigsäures Silber S. 479.

## 2. Oxypropionsäure, Propanolsäure $C_3H_6O_3$ .

1.  **$\alpha$ -Oxypropionsäure, 2-Propanolsäure (gewöhnliche, inaktive Äthylidenmilchsäure)**  $CH_3.CH(OH).CO_2H$ . V. Im Opium (SMITH, J. 1865, 633; BUCHANAN, B. 3, 182). Im normalen und pathologischen Harn (BERZELIUS u. A.). — B. Bei der „Milchsäuregärung“ von Milch-, Rohr-, Traubenzucker (FRÉMY, A. 31, 188; BOUTRON, FRÉMY, A. 39, 181), daher auch im Sauerkraute, im Magensaft u. s. w. Aus Alanin und salpetriger Säure (STRECKER, A. 75, 27 u. 42). Bei der Oxydation von Propylenglykol (WÜRTZ, A. 105, 206; 107, 192). Durch Kochen von  $\alpha$ -Chlorpropionsäure (oder  $\alpha$ -Brompropionsäure) (FRIEDEL, MACHUCA, A. 120, 285) mit Alkalien (WÜRTZ). Bei der Reduktion von Brenztraubensäure  $C_4H_4O_6$  mit Natriumamalgam, HJ (WISLICIENUS, A. 126, 227), oder mit Zink (DEBUS, A. 127, 332). Auch beim Stehen von Brenztraubensäure mit konzentrierter Blausäure und wenig Salzsäure (BÖTTINGER, A. 188, 327). Aldehydhydrocyanid  $CH_3.CHO + HCN = CH_3.CH(OH).CN$  ist identisch mit dem Nitril der Milchsäure. Daher entsteht diese Säure aus Aldehydäthylechlorid mit  $K(CN)$  bei  $100^\circ$  und Zerlegen des Produktes mit Aetzkali oder beim Stehenlassen eines Gemenges von Aldehyd, Blausäure und Salzsäure, in der Kälte (WISLICIENUS, A. 128, 13 u. 22). Beim Erhitzen von Dichloraceton mit 20 Vol. Wasser auf  $200^\circ$  (LINNEMANN, ZOTTA, A. 159, 247). Beim Kochen von Traubenzucker mit Natronlauge (HOPPE-SEYLER, B. 4, 346) (s. Glykose). Beim Erhitzen von Rohrzucker mit Barythydrat auf  $150^\circ$  (SCHÜTZENBERGER, Bl. 25, 289). Beim Erwärmen von Milchzucker mit Kalilauge auf  $40^\circ$  (NENCKI, SIEBER, J. pr. [2] 24, 503). Bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Invertzucker, schon in der Kälte (KILIANI, B. 15, 701), von Natronlauge oder Baryt auf Lävulose (SOROKIN, Ж. 17, 368). Beim Schmelzen von Glycerin mit Aetzkali (HERTER, B. 11, 1167). Entsteht, neben Ameisensäure und Oxalsäure, beim Kochen von Glycerinsäure mit Kali (DEBUS, A. 109, 229).  $2C_2H_5O_4 + H_2O = C_3H_5O_3 + CH_3O_2 + C_2H_5O_4 + H_4$ . Entsteht, neben Ameisensäure, beim Erhitzen von Saccharin  $C_6H_{10}O_5$  mit Kali auf  $205-220^\circ$  (HERRMANN, TOLLENS, B. 18, 1335). — D. Die Milchsäuregärung des Zuckers geht nur in einer neutralen Lösung vor sich. Daher setzt man dem gährenden Gemisch Kreide oder Zinkweiss zu. 6 Thle. Rohrzucker werden mit  $\frac{1}{144}$  Thl. Weinsäure in 35 Thln. siedendem Wasser gelöst. Nach zwei Tagen fügt man  $\frac{1}{18}$  Thl. faulen Handkäse, 8 Thle. saure Milch und  $2\frac{1}{2}$  Thle. Zinkweiss hinzu. Die Mischung bleibt acht bis zehn Tage lang, unter häufigem Umrühren, bei  $40-45^\circ$  stehen. Dann wird alles zum Kochen erhitzt, filtrirt und das ausgeschiedene Zinksalz aus Wasser umkrystallisirt. Man zerlegt es durch  $H_2S$  und trennt die freie Milchsäure vom beigemengten Mannit durch Ausschütteln mit Aether (BENSCH, A. 61, 174; LAUTEMANN, A. 113, 242). — Man mengt: 3 Thle. Milchzucker mit  $\frac{1}{2}-\frac{3}{4}$  Thl. kleberreichem Mehl, ein bis zwei Esslöffel voll Bierhefe, 6 Thle. krystallisirter Soda und 36 Thln. Wasser. Ist die Gärung im Gange, so wird Rohrzucker nachgegeben (HARZ, J. 1871, 561). Vgl. Darstellung der Buttersäure (S. 421). — Man erhitzt ein Gemenge von 500 g Rohrzucker, 250 g  $H_2O$  und 10 cem Schwefelsäure (3 Thle.  $H_2SO_4$ , 4 Thle.  $H_2O$ ) drei Stunden lang auf  $50^\circ$ , lässt erkalten und setzt, unter Abkühlen, in Portionen von 50 cem 400 cem Natronlauge (1 Thl.  $NaOH$ , 1 Thl.  $H_2O$ ) hinzu. Die Flüssigkeit wird nun auf  $60-70^\circ$  erwärmt, bis sie nicht mehr FEHLING'sche Lösung reducirt, dann abgekühlt und mit der zur Neutralisation des Natrons erforderlichen Menge Schwefelsäure (3 Thle.  $H_2SO_4$ , 4 Thle.  $H_2O$ ) versetzt. Durch Abkühlen, Schütteln und Einwerfen von Glaubersalzkrystallen beschleunigt man die Abscheidung des Natriumsulfates. Nach 12-24 stündigem Stehen fällt man alles Natriumsulfat durch Alkohol (von 93%), sättigt die Hälfte der Flüssigkeit mit  $ZnCO_3$ , filtrirt kochend heiss und giebt zum Filtrate die andere Hälfte der alkoholischen Lösung. Nach 36 stündigem Stehen wird das gefällte Zinklaktat abfiltrirt (KILIANI, B. 15, 699, vgl. B. 15, 136). — Darstellung im Großen: JACQUEMIN, Bl. [3] 5, 295.

Gährungsmilchsäure besteht aus Rechts- und Linksmilchsäure. Durch Krystallisiren des neutralen Strychninsalzes kann dieselbe in Rechts-(+)- und Links-(-)-Milchsäure gespalten werden (PURDIE, WALKER, Soc. 61, 757). Erst krystallisirt das

Salz der — Milchsäure. Vermischt man die Lösungen gleicher Moleküle des + und — milchsauren Zinks, so scheidet sich das schwerer lösliche Salz der inaktiven Gährungsmilchsäure aus (PH., W., *Soc.* 61, 764).

Syrup. Erstarrt nicht bei  $-24^\circ$ . Spec. Gew. = 1,2485 bei  $15^\circ/4^0$  (MENDELEJEV, *J.* 1860, 7). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 191; des Na- und K-Salzes: O., *Ph. Ch.* 1, 100, 103. Mischt sich mit Alkohol und Wasser. Löst sich wenig in Aether. Wandelt sich bei  $140^\circ$ , und auch schon bei längerem Stehen in der Kälte, in das Anhydrid  $C_6H_{10}O_5$  um. Zerfällt beim Destilliren in  $H_2O$ , Laktid, Aldehyd, CO und  $CO_2$ . Beim Erhitzen mit verdünnter  $H_2SO_4$  auf  $130^\circ$  entstehen Aldehyd und Ameisensäure (ERLENMEYER, *Z.* 1868, 343).  $C_3H_5O_3 = C_2H_4O + CH_2O_2$ . Beim Erwärmen mit 5–6 Thln. Vitriölöl entweicht reines Kohlenoxyd (PELOUZE, *A.* 53, 121). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure wird Methandisulfonsäure gebildet. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und  $CO_2$  (DOSSIOS, *Z.* 1866, 451; CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1867, 477); mit Braunstein (oder  $PbO_2$ ) und  $H_2SO_4$  erhält man Aldehyd und  $CO_2$  (LIEBIG); mit Braunstein und HCl: Aldehyd und Chloral (STÄDELER, *A.* 69, 333). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure; mit  $KMnO_4$  entsteht Brenztraubensäure. Bei der Elektrolyse von concentrirter Kaliumlaktatlösung werden Aldehyd und  $CO_2$  gebildet (KOLBE, *A.* 113, 244). Von HJ wird Milchsäure zu Propionsäure reducirt. Verbindet sich mit concentrirter HBr zu  $\alpha$ -Brompropionsäure. Brom wirkt bei  $100^\circ$  völlig zerstörend ein (BEILSTEIN, *A.* 120, 227). Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Milchsäurelösung entsteht Tribrombrenztraubensäureäthylester. Bei der trockenen Destillation des Calciumlaktates entweichen:  $CO_2$ ,  $C_2H_4$  und  $C_3H_6$  (GOSSIN, *Bl.* 43, 49). Bei vorsichtigem Erhitzen von Calciumlaktat mit viel  $Ca(OH)_2$  wird Aethylalkohol gebildet (HANRIOT, *Bl.* 43, 417; 45, 80). Bei raschem Erhitzen von Calciumlaktat mit überschüssigem Natronkalk werden Essigsäure und daneben Propionsäure, Buttersäure, Capronsäure und feste Fettsäuren gebildet. Erhitzt man Calciumlaktat mit (3 Thln.) KHO auf  $280^\circ$ , so entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, wenig Buttersäure und feste Fettsäuren (HOPPE, *H.* 3, 352). Milchsäure wird von Kali bei  $215$ – $220^\circ$  wenig zersetzt; oberhalb  $220^\circ$  entsteht Oxalsäure (HERRMANN, TOLLENS, *B.* 18, 1336).  $PCl_5$  und Calciumlaktat liefern  $\alpha$ -Chlorpropionsäurechlorid. — Milchsaure Kalk geht, mit faulem Käse in Berührung, in Calciumbutyrat über; zugleich entweichen Wasserstoff und Kohlensäure (vgl. PASTEUR, *J.* 1862, 477). Bei Gegenwart von Spaltpilzen entstehen Propionsäure (FITZ, *B.* 11, 1898; *B.* 12, 479; STRECKER, *A.* 92, 80), Essigsäure und zuweilen Normalvaleriansäure (FITZ, *B.* 13, 1309). Bei der Gährung von Calciumlaktat durch das PASTEUR'sche Buttersäureferment erhält man Buttersäure, Propionsäure, Normalvaleriansäure und etwas Aethylalkohol (FITZ, *B.* 13, 1310). Bei der Gährung von milchsaurem Kalk durch Bacillen des malignen Oedems (in einer Wasserstoffatmosphäre) entstehen Propylalkohol, Ameisensäure und Buttersäure (KERRY, FRÄNKEL, *M.* 12, 350). An der Sonne und bei Luftzutritt zersetzt sich Calciumlaktat unter Bildung von Alkohol und Calciumacetat; in Gegenwart von Quecksilbersalzen wird Butyrat gebildet (DUCLAUX, *Bl.* 47, 385).

Nachweis und Bestimmung. Die zu untersuchende Substanz wird mit  $H_2SO_4$  angesäuert und dann wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, behandelt den Rückstand mit Wasser und entfernt aus der filtrirten, wässrigen Lösung, durch wenig Bleiessig, die vorhandene Schwefelsäure. Dann versetzt man mit mehr Bleiessig und fügt so lange alkoholisches Ammoniak (Alkohol von  $90\%$ ,  $10\%$   $NH_3$  haltend) hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Derselbe wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und bei  $100^\circ$  getrocknet. Er hält  $78,5\%$   $PbO$ , entsprechend der Formel  $3 PbO \cdot 2 C_3H_5O_3$  (PALM, *Fv.* 22, 223; 26, 34).

Salze (Laktate): ENGELHARDT, MADDELL, *A.* 63, 88; BRÜNING, *A.* 104, 192. — Das Ammonialsalz ist unkrystallisirbar und verliert in der Wärme  $NH_3$ . —  $Na \cdot C_3H_5O_3$ . Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch Aether gefällt. Amorph, zerfließlich. Trägt man in das geschmolzene Salz (bei  $130$ – $150^\circ$ ) Natrium ein, so entsteht das zweibasische Salz  $C_6H_4Na_2O_3$ , eine zerfließliche Masse, löslich in absolutem Alkohol, welche durch Wasser in  $NaOH$  und  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2Na$  zerfällt (WISLICIENUS, *A.* 125, 49). —  $Mg(C_3H_5O_3)_2 + 3 H_2O$ . Löslich in 28 Thln. kaltem und in 6 Thln. kochendem Wasser. Unlöslich in Weingeist. —  $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5 H_2O$ . Krystallkörner, löslich in 9,5 Thln. kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem. Unlöslich in kaltem Alkohol. Verliert bei  $100^\circ$  das Krystallwasser. Bei  $250$ – $270^\circ$  verliert das trockene Calciumlaktat 1 Mol.  $H_2O$  und geht in  $Ca \cdot C_6H_6O_5 = O(C_2H_4 \cdot CO_2)_2Ca$  (= dilaktylsaures Salz?) über, das in Alkohol viel schwerer löslich ist als Calciumlaktat (FRIEDEL, WÜRTZ, *A. ch.* [3] 63, 114). Bei der trockenen Destillation von Calciumlaktat entstehen Akrylsäure, Phenol u. a. (CLAUS, *A.* 136, 287). —  $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2 C_3H_6O_3 + 2 H_2O$ . Wawellitartige Krystalle. —  $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2 Na \cdot C_3H_5O_3 + 2 H_2O$ . Körner (STRECKER). —  $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2 K \cdot C_3H_5O_3$ . (Monokline?) Oktaeder. Aus der Lösung in warmem Wasser krystallisirt



Calciumlaktat (STRECKER, A. 91, 352). —  $\text{Cl.Ca.C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und kochendem Weingeist (E. M.). — Doppelsalz mit Calciumformiat  $\text{CHO}_2.\text{Ca.C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + \text{CaCl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BÖTTINGER, A. 188, 329). —  $\text{Sr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Körner. —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8$ . Krystalle. —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystallisiert sehr langsam in kleinen Nadeln. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und schmilzt dann bei  $130^\circ$  (H. MEYER, B. 19, 2454). Leicht löslich in Wasser und Glycerin, unlöslich in absol. Alkohol. —  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krusten rhombischer Krystalle (SCHABUS, J. 1854, 405). 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 58,7 Thln. Wasser bei  $8^\circ$  (BUFF, A. 140, 160); in 55,97 Thln. bei  $10^\circ$  (WISLICENUS, A. 126, 228); in 53 Thln. bei  $15^\circ$  (STRECKER, A. 105, 316); in 6 Thln. kochendem Wasser; fast unlöslich in Alkohol. Geht, beim Behandeln mit Alkohol, zum Theil in das amorphe Salz  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  über, das an der Luft zerfließt und wieder das krystallisirte Salz (mit  $3\text{H}_2\text{O}$ ) bildet (KLIMENKO, Ж. 12, 98). —  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 2\text{NH}_3$ . —  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{NH}_3$  (LUTSCHAK, B. 5, 30). —  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 2\text{Na.C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (STRECKER). —  $\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ . Löslich in 10 Thln. kaltem und in 8 Thln. kochendem Wasser (E. M.). —  $\text{Hg}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ . Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (BRÜNING); wird durch Kochen von wässriger Milchsäure mit  $\text{HgO}$  erhalten, wobei Aldehyd entweicht. Durch Versetzen von Natriumlaktat mit  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  erhielten E. und M. rothe Krystalle  $\text{Hg}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ , schwer löslich in Wasser. —  $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3$ . Triklone Oktaeder (aus Alkohol) (H. MEYER, B. 19, 2455). —  $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3 + \text{AlNa}_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Prismen und Tafeln (MEYER). —  $\text{Sn.C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ . Krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser. Wird durch Füllen von  $\text{Na.C}_3\text{H}_5\text{O}_3$  mit  $\text{SnCl}_2$  erhalten. —  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$ . Gummi, leicht löslich in Wasser. —  $\text{Pb.C}_3\text{H}_5\text{O}_3$  (MOLDENHAUER, A. 131, 333). —  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3.\text{Bi.C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ . Körnige Krystalle (ENGELHARDT, A. 65, 367; BRÜNING). —  $(\text{UO})_2.\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ . Hellgelbe, leicht lösliche Krusten. —  $\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle. —  $\text{Fe}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . D. Man löst Eisenfeilspäne in Milchsäure oder giebt dem Milchsäuregemisch, während der Gährung, Eisenfeile zu. — Man versetzt das Baryumsalz mit  $\text{FeSO}_4$  und fällt das Filtrat mit Alkohol. — Hellgelbe Nadeln; löslich in 48 Thln. Wasser bei  $10^\circ$  und in 12 Thln. kochendem. Unlöslich in sehr starkem Alkohol. —  $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Tafeln (SCHABUS). Löslich in 6 Thln. kaltem und in 2,2 Thln. kochendem Wasser; in 115 Thln. kaltem, in 26 Thln. kochendem Alkohol. Zerfällt bei  $200\text{--}210^\circ$  in  $\text{CO}_2$ , Aldehyd und Laktid (ENGELHARDT, A. 70, 249). —  $\text{Cu.C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ . Sehr schwer löslich in Wasser. —  $\text{Ag.C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (KLIMENKO, Ж. 12, 97). Nadeln; löslich in 20 Thln. kaltem Wasser. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem. Schmilzt bei  $100^\circ$ .

Die Ester werden durch Wasser sofort zersetzt. Sie verbinden sich mit Chlorcalcium (SCHREINER, A. 197, 12).

**Methylester**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2.\text{CH}_3$ . Siedep.:  $144,8$  (i. D.) bei  $760\text{ mm}$ ; spec. Gew. =  $1,1180$  bei  $0^\circ$ ; =  $1,0898$  bei  $19^\circ$ ; =  $1,0280$  bei  $80^\circ$ ; =  $1,0176$  bei  $90^\circ$  (SCHREINER).

**Äthylester**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei der Destillation von Calciumlaktat mit ätherschwefelsaurem Kalium (STRECKER, A. 91, 355). Aus Milchsäure, die vorher auf  $140\text{--}150^\circ$  erhitzt wurde (BRÜGGEN, A. 148, 227), und absolutem Alkohol bei  $170^\circ$  (FRIEDEL, WÜRTZ, A. ch. [3] 63, 102). Man leitet den Dampf von absolutem Alkohol in, auf  $170$  bis  $180^\circ$  erhitzte, Milchsäure (WISLICENUS, A. 125, 58). — Flüssig. Siedep.:  $154,5^\circ$  (i. D.) bei  $760\text{ mm}$ ; spec. Gew. =  $1,0546$  bei  $0^\circ$ ; =  $1,0308$  bei  $19^\circ$ ; =  $0,9854$  bei  $60^\circ$ ; =  $0,9531$  bei  $91^\circ$  (SCHREINER). Mit Wasser mischbar. Molek.-Verbrennungswärme =  $656,010\text{ Cal}$ . (LUGININ, A. ch. [6] 8, 136). —  $4(\text{C}_2\text{H}_5.\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3) + \text{CaCl}_2$ . Krystallkörner. Beim Erhitzen entweicht Milchsäureester (STRECKER).

Chloral verbindet sich mit Milchsäureester zu  $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{O}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  (?), einer zähen Flüssigkeit, welche mit  $\text{PCl}_5$  ein nicht flüchtiges Oel **Milchtetrachlor-äthylsäureäthylester**  $\text{CCl}_3.\text{CHClO}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  (spec. Gew. =  $1,42$  bei  $11^\circ$ ) liefert (HENRY, J. 1874, 511).

**Isopropylester**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3.\text{C}_3\text{H}_7$ . Siedepunkt:  $166\text{--}168^\circ$  (SILVA, Bl. 17, 97).

**Milchsäureanhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2.\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von Milchsäure auf  $130\text{--}140^\circ$  (PELOUZE, A. 53, 114; ENGELHARDT, A. 70, 242), und auch schon beim Stehen in der Kälte (WISLICENUS, A. 164, 181). Aus Kaliumlaktat und  $\alpha$ -Brompropionsäure bei  $100\text{--}120^\circ$  (BRÜGGEN, Z. 1869, 338). — Blassgelbe, amorphe Masse, kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Zerfällt bei  $250\text{--}260^\circ$  in  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , Aldehyd, Laktid und Citrakonsäure. Einbasische Säure, deren Salze höchst unbeständig sind. Geht, mit Alkalien in Berührung, sofort in Milchsäure über. Ammoniakgas, in die ätherische Lösung geleitet, giebt einen Niederschlag von Ammoniumlaktat, während Laktamid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2.\text{NH}_2$  in Lösung bleibt.



**Laktid**  $(C_3H_4O_2)_2 = \begin{matrix} CO.O.CH.CH_3 \\ CH_3.CH.O.CO \end{matrix}$ . B. Bei der Destillation von Milchsäure

(J. GAY-LUSSAC, PELOUZE. A. 7, 43; PELOUZE, A. 53, 116; ENGELHARDT, A. 70, 243, 245). — D. Man leitet anhaltend trockene Luft durch, auf 150° erhitzte, Milchsäure (WISLICEUS, A. 167, 318). — Monokline Tafeln. Schmelzp.: 124,5° (WISLICEUS); Siedep.: 255° bei 757 mm (HENRY, B. 7, 755). In kaltem Wasser kaum löslich; geht, lange mit Wasser in Berührung, in Milchsäure über. Sehr schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol. Trockenes Ammoniakgas erzeugt Laktamid.

**Methyläthersäure (Methoxylpropionsäure)**  $C_4H_8O_3 = CH_3.CH(OCH_3).CO_2H$ . B. Der Methyl ester dieser Säure  $CH_3.CH(OCH_3).CO_2.CH_3$  entsteht aus Dinatriumlaktat  $Na_2.C_3H_3O_3$  und  $CH_3J$  (WISLICEUS, A. 125, 53), neben dem Na-Salze  $CH_3.CH(OCH_3).CO_2.Na$ . Der Aethyl ester entsteht aus  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester und  $CH_3.ONa$  (SCHREINER, A. 197, 13). — Die freie Säure bildet einen Syrup, der sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt. — Das Silbersalz  $Ag.C_4H_7O_3$  ist amorph, leicht löslich in Wasser.

**Methylester**  $C_5H_{10}O_3 = C_2H_5O_2.CH_3$ . Siedep.: 135—138° (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, A. 208, 343).

**Aethyl ester**  $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5O_2.C_2H_5$ . Siedep.: 135,5° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9906 bei 0°; = 0,9765 bei 18°; = 0,9280 bei 66°; = 0,8002 bei 94° (SCHREINER, A. 197, 21).

**Aethyläthersäure (Aethoxylpropionsäure)**  $C_7H_{14}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2H$ . B. Der Aethyl ester entsteht aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester und Natriumalkoholat (WÜRTZ, A. ch. [3] 59, 174). Das Natriumsalz entsteht aus Jodoform und Natriumalkoholat, neben  $CH_3J$ , und Akrilsäure (BUTLEROW, A. 114, 204; 118, 325). — Flüssig; siedet nicht ganz unzersetzt bei 195—198°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird aus der wässrigen Lösung durch  $CaCl_2$  u. s. w. ölig abgeschieden. Zerfällt mit konc.  $HJ$ , bei 100°, in  $C_2H_5J$  und Milchsäure, resp. Propionsäure.

Salze: BUTLEROW, A. 114, 207; MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *Ж.* 12, 454; A. 208, 339. Elektrisches Leitungsvermögen des Na- und K-Salzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 100, 103. —  $Ca(C_5H_9O_3)_2 + 2H_2O$ . Flache Prismen oder kugelförmige Aggregate. Ist bei 100° wasserfrei; leicht löslich in Wasser. — Das Zinksalz ist gummiartig. —  $Ag.\bar{A}$  (charakteristisches Salz). Sehr feine, seideglänzende Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem.

**Aethyl ester**  $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5O_2.C_2H_5$ . B. Durch Behandeln von Milchsäureäthylester mit Kalium und  $C_2H_5J$  (WÜRTZ, FRIEDEL). — Flüssig. Siedep.: 155° (i. D.) bei 760 mm. Spec. Gew. = 0,9498 bei 0°; = 0,9326 bei 19°; = 0,8862 bei 64°; = 0,7804 bei 94° (SCHREINER, A. 197, 21). Unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Alkohol und milchäthyläthersaures Salz.

**Tetrachloräthyläthersäure**  $C_5H_4Cl_4O_3$ . **Aethyl ester**  $C_7H_{10}Cl_4O_3 = CH_3.CH(O.C_2HCl_3).CO_2H$ .  $C_2HCl_3.CO_2.C_2H$ , siehe S. 554.

**Isopropyläthersäure**  $CH_3.CH(OC_2H_5).CO_2H$ . **Isopropylester**  $C_9H_{18}O_3 = C_6H_{11}O_2.C_3H_7$ . B. Aus Milchsäureisopropylester, Natrium und Isopropyljodid (SILVA, *Bl.* 17, 97).

**Salpeterminchsäure (Nitromilchsäure)**  $C_3H_5NO_5 = CH_3.CH(O.NO_2).CO_2H$ . B. Beim Lösen von Milchsäure in einem Gemisch von konc.  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  und Füllen mit Wasser (HENRY, B. 3, 532). — Dickes Oel. Spec. Gew. = 1,35 bei 13°. In Wasser wenig löslich, sehr leicht in Aether. Zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Blausäure und Oxalsäure (HENRY, B. 12, 1837).  $C_3H_5NO_5 = HCN + C_2H_2O_4 + H_2O$ .

**Methylester**  $C_4H_7NO_5 = C_3H_4NO_2.CH_3$ . B. Wie der Aethyl ester (VARDA, G. 21 [2] 359). — Flüssig. Siedep.: 85—87° bei 35 mm; spec. Gew. = 1,2488 bei 7°.

**Aethyl ester**  $C_5H_9NO_5 = CH_3.CH(NO_2).CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Milchsäureäthylester und Salpeterschwefelsäure (HENRY). — Flüssig; siedet unzersetzt bei 178°. Spec. Gew. = 1,1534 bei 13°.

**Essigmilchsäure (Acetoxylpropionsäure)**  $C_5H_8O_4 = CH_3.CH(C_2H_3O_2).CO_2H$ . V. Im Fleischextrakt (SIEGFRIED, B. 22, 2712). — B. Das Zinksalz entsteht, in geringer Menge, beim Kochen einer wässrigen Lösung von milchsaurem (oder paramilchsaurem) und essigsaurem Zink (SIEGFRIED). Durch Erhitzen des Aethyl esters (s. d.) mit dem doppelten Volumen Wasser zwei bis drei Stunden lang auf 150° (WISLICEUS, A. 125, 60). — Freie Nadeln. Schmelzp.: 166—167° (S.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Kann nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigt werden. Wird beim Aufbewahren allmählich unlöslich in Alkohol und schmilzt dann auch bei 300° noch nicht. Zerfällt, anhaltend mit Wasser gekocht, schneller beim Behandeln mit Basen, in Essigsäure und Milchsäure. Die Salze zersetzen sich sehr leicht.

$Na.C_5H_7O_4$ . Krystallinisch. —  $Ba(C_5H_7O_4)_2 + 4H_2O$  (im Vakuum getrocknet). Gummiartig; sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei 100°  $2H_2O$ . —  $Zn.\bar{A}_2$ . Gummiartig;

löslich in Alkohol, unlöslich in Aether; zerfällt in wässriger Lösung sehr leicht in milch-saures und essigsäures Zink. — Ag.Ä. Krystallinischer Niederschlag.

**Aethylester**  $C_5H_{12}O_4 = CH_3 \cdot CH(C_2H_5O_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Milchsäureäthylester und Acetylchlorid (WISLICIENUS, A. 125, 58). — Flüssig. Siedep.:  $177^\circ$  bei 733 mm; spec. Gew. = 1,0458 bei  $17^\circ$ . Mit Wasser nicht mischbar.

**Buttermilchsäureäthylester**  $C_7H_{16}O_4 = CH_3 \cdot CH(C_2H_5O_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester und Kaliumbutyrat, in alkoholischer Lösung (WÜRTZ, A. 112, 235). — Siedep.:  $208^\circ$ ; spec. Gew. = 1,024 bei  $0^\circ$ .

**$\beta$ -Chlormilchsäure**  $C_3H_5ClO_3 = CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . A. Aus der Verbindung von Chloraldehyd mit Cyanaldehyd beim Behandeln mit HCl (GLINSKY, Z. 1870, 515; FRANK, A. 206, 344). Durch Addition von HCl an Oxyakrylsäure  $C_3H_4O_3$ , oder von HClO an Akrylsäure (MELIKOW, Z. 13, 157). Bei der Oxydation von Epichlorhydrin  $C_3H_5ClO$  (RICHTER, J. pr. [2] 20, 193) oder von Monochlorhydrin  $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$  mit Salpetersäure. — Glänzende rhombische (HAUSOFER, J. 1880, 775) Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $78^\circ$  (MELIKOW). Verflüchtigt sich weder für sich, noch mit Wasserdämpfen. Äußerst löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Natron Oxyakrylsäure  $C_3H_4O_3$  und mit Silberoxyd Glycerinsäure  $C_3H_6O_4$ . Verbindet sich nicht mit rauchender Salzsäure bei  $100^\circ$ . Liefert mit  $NH_3$   $\beta$ -Amidomilchsäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Aldehyd,  $CO_2$  und HCl (ERLENMEYER, B. 13, 309).

Salze: FRANK. — Die Salze krystallisiren meist gut, bis auf das Baryum- und Bleisalz, die äußerst löslich sind. —  $Ca(C_3H_4ClO_3)_2 + 3H_2O$ . Tafeln oder Blätter, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem; sehr leicht löslich in Alkohol. — Das Baryumsalz ist in Alkohol unlöslich (M.). —  $Zn_2\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Mn_2\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Rosenrothe Blättchen. —  $Cu_2\bar{A}_2$ . Seideglänzende, grüne Blättchen. — Ag.Ä. Seideglänzende Krystallbüschel. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in AgCl,  $CO_2$  und Aldehyd (GLINSKY).

**Methylester**  $C_5H_8ClO_3 = C_3H_4ClO_3 \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (FRANK, A. 206, 347). — Flüssig. Siedep.:  $185$ – $187^\circ$ .

**Aethylester**  $C_6H_9ClO_3 = C_3H_4ClO_3 \cdot C_2H_5$ . Krystallmasse. Schmelzp.:  $37^\circ$ ; Siedep.:  $205^\circ$  (FRANK).

**Dichlormilchsäure**  $C_3H_4Cl_2O_3 = CHCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus Dichloracetaldehyd, HCN und Salzsäure (GRIMAU, ADAM, B. 10, 903). — D. Das Gemenge von Dichloracetaldehyd und Blausäure bleibt 15 Stunden kalt stehen, dann erhitzt man es 8 Stunden lang im Wasserbade, giebt hierauf das doppelte Volumen Salzsäure hinzu und kocht 24 Stunden lang. Die Flüssigkeit wird nun im Vakuum destillirt und der Rückstand durch alkoholfreien Aether ausgezogen (GRIMAU, ADAM, Bl. 34, 29). — Zerfliessliche Tafeln. Schmelzp.:  $76,5$ – $77^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Wasser erfolgt Spaltung in NaCl,  $CO_2$  und Chloracetaldehyd.

**Aethylester**  $C_6H_8Cl_2O_3 = C_3H_4Cl_2O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und HCl (GRIMAU, ADAM, Bl. 34, 30). Entsteht auch bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf eine alkoholische Lösung von Trichlormilchsäureester (PINNER, BISCHOFF, A. 179, 88). — Siedep.:  $219$ – $222^\circ$  (GRIMAU, ADAM). Nach RUDNEW (Z. 7, 162) siedet der so dargestellte Ester bei  $205$ – $206^\circ$  unter starker Zersetzung.

**Trichlormilchsäure**  $C_3H_3Cl_3O_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Digeriren von Chloralhydrocyanid mit konc. Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, A. 179, 79). Trichlormilchsäureäthylidenester s. Chloral. — D. Man übergiebt 1 Thl. rohes Chloralhydrocyanid mit 2 Thln. Salzsäure und leitet, ohne abzukühlen, Salzsäuregas ein, bis klare Lösung erfolgt, dann digerirt man auf dem Wasserbade, bis alle Blausäure verschwindet, verdunstet die Lösung und zieht den Rückstand mit 2 Thln. Aether aus (PINNER, B. 17, 1997). — Prismen. Schmelzp.:  $105$ – $110^\circ$  (P., B.);  $115$ – $118^\circ$  (ANSCHÜTZ, HASLAM, A. 253, 132). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 194. Löst sich in Aether. Wird durch Alkalien in Chloral und Ameisensäure gespalten. Liefert, bei der Einwirkung von Basen, Derivate des Glyoxals. So entsteht bei der Einwirkung von  $NH_3$ : Glykosin  $C_6H_6N_4$ , von  $NH_3O$ : Glyoxin  $C_2H_4N_2O_2$ , von Phenylhydrazin: Glyoxalphenylhydrazin. Beim Erhitzen mit Harnstoff wird Acetylenharnstoff gebildet. Die Salze können nur in der Kälte erhalten werden. Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Wasser erfolgt Spaltung in Dichloracetaldehyd,  $CO_2$  und NaCl.

$NH_4 \cdot C_3H_3Cl_3O_3$ . Krystallrinden. —  $K \cdot C_3H_3Cl_3O_3$ . Prismen.

**Methylester**  $C_4H_5Cl_3O_3 = C_3H_3Cl_3O_3 \cdot CH_3$ . Flüssig. Siedep.:  $98$ – $100^\circ$  bei 12 mm (ANSCHÜTZ, HASLAM, A. 253, 125).

**Aethylester**  $C_5H_6Cl_3O_3 = C_3H_3Cl_3O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von Chloralid mit Alkohol im Rohr (WALLACH, A. 193, 8). Aus der Säure mit Alkohol und HCl (PINNER,



BISCHOFF, A. 179, 83). — D. Man löst 3 Thle. Chloralhydrocyanid in 1 Thl. Alkohol, leitet Salzsäuregas ein und digerirt, solange die Lösung, beim Behandeln mit Natron, noch Blausäurereaktion zeigt. Dann gießt man die Lösung in die vierfache Menge kalten Wasser und saugt den gefällten Trichlormilchsäureester ab. Den Rest des Esters gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (PINNER, B. 18, 754). — Tafeln. Schmelzp.: 66—67°. Siedep.: 233—237°. Siedep.: 110—113° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, HASLAM). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in verdünnter kalter Kalilauge und daraus durch  $CO_2$  fällbar (CLAISEN, ANTWEILER, B. 13, 1940). Beim Erwärmen von Trichlormilchsäureester mit Natron oder Baryt entstehen Tartronsäure  $C_3H_4O_6$  und Dichloressigsäure. Wird in alkoholischer Lösung, durch Zink und Salzsäure, zu Dichlormilchsäureester und Chlorakrylsäureester reducirt (PINNER, BISCHOFF); nach RUDNEW erhält man Chlor- und Dichlormilchsäureester.

**Propylester**  $C_6H_9Cl_3O_3 = C_3H_7Cl_2O_3 \cdot C_3H_7$ . Oel. Siedep.: 248—250°; 115—117° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,51628 bei 20°/4° (ANSCHÜTZ, HASLAM).

**Isobutylester**  $C_7H_{11}Cl_3O_3 = C_4H_9Cl_2O_3 \cdot C_3H_8$ . Dickflüssig. Siedep.: 236—238°; 111 bis 112° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,53216 bei 20°/4° (ANSCHÜTZ, HASLAM).

**Aethyläthertrichlormilchsäure-Aethylester**  $C_7H_{11}Cl_3O_3 = CCl_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Vermischen von Tetrachlorpropionylechlorid  $CCl_3 \cdot CHCl \cdot COCl$  mit Aethylalkohol (ANSCHÜTZ, HASLAM, A. 253, 134). — Flüssig. Siedep.: 128—130° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,34115 bei 20°/4°.

**Essigtrichlormilchsäure**  $C_7H_7Cl_3O_4 = CCl_3 \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Durch Kochen von Trichlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid (PINNER, FÜCHS, B. 10, 1061). — Krystallisiert gut aus Benzol. Schmelzp.: 65°.

**$\beta$ -Brommilchsäure**  $C_3H_5BrO_3 = CH_2Br \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Durch Addition von HBr an Oxyakrylsäure  $C_3H_5O_3$  (MELIKOW, Z. 14, 223; B. 13, 958). — Prismatische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 89—90°. In allen Verhältnissen löslich in Wasser und Aether.

**$\beta$ -Brom- $\alpha$ -Aethyläthermilchsäure**  $CH_2Br \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2 \cdot H$ . **Aethylester**  $C_7H_{13}BrO_3 = CH_2Br \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureäthylester und (1 Mol.) Natriumäthylat (MICHAEL, Ann. 9, 121). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 202—204°.

**Dibrommilchsäure**  $C_3H_3Br_2O_3$ . 1.  **$\alpha\beta$ -Säure**  $CH_2Br \cdot CBr(OH) \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Bei der Oxydation von Akroleinbromid  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CHO$  mit verdünnter  $HNO_3$  in der Kälte, neben einer flüssigen, in  $CS_2$  löslichen Säure (LINNEMANN, PENL, B. 8, 1101). — Krystalle. Schmelzp.: 98°. Unlöslich in  $CS_2$ , leicht löslich in Wasser.

2.  **$\beta\beta$ -Säure**  $CHBr_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Beim Kochen von Dibromaldehydhydrocyanid  $CHBr_2 \cdot CHO \cdot HCN$  mit starker Salzsäure (PINNER, B. 7, 1501). — Nicht krystallisirbar.

Isomere (?) Dibrommilchsäure aus Brenztraubensäure und Brom: s. Dibrombrenztraubensäure.

**$\beta\gamma$ -Tribrommilchsäure**  $C_3H_3Br_3O_3 = CBr_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Aus Bromal, Blausäure und Salzsäure (PINNER, B. 7, 1501). — D.: WALLACH, A. 193, 50. — Krystalle. Schmelzp.: 141—143°. Sehr löslich in Wasser.

**Aethylester**  $C_8H_7Br_3O_3 = C_3H_2Br_3O_3 \cdot C_2H_5$ . Prismen. Schmelzp.: 44—46° (WALLACH, A. 193, 52).

**$\beta$ -Jodmilchsäure**  $C_3H_5JO_3 = CH_2J \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Aus  $\beta$ -Chlormilchsäure und KJ bei 60° (GLINSKY, B. 6, 1257). — Schmelzp.: 84—85°. — Das Zinksalz krystallisirt in Tafeln.

**Dilaktylsäuren**  $C_6H_{10}O_6$ . 1. **Einbasische Säure**  $CO_2 \cdot H \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ .

**Aethylester**  $C_8H_{14}O_6 = C_6H_8O_5 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester und Kaliumlaktat in alkoholischer Lösung bei 100° (WÜRTZ, FRIEDEL, A. ch. [3] 63, 112). — Siedep.: 235°. Spec. Gew. = 1,134 bei 0°. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, in Alkohol und Milchsäure.

2. **Zweibasische Dilaktylsäure**  $O[CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot H]_2$ .

**Diäthylester**  $C_{10}H_{18}O_6 = C_6H_8O_5 \cdot (C_2H_5)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester mit Natriummilchsäureester  $CH_3 \cdot CH(ONa) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bei 110—120° (BRÜGGEN, A. 148, 224). — Siedet im Vakuum bei 190°. Wird von wässrigem concentrirten Kali kaum angegriffen. Mit alkoholischem Kali erhält man Milchsäure und Aethyläthermilchsäure. Aetherisches Ammoniak erzeugt bei 150° ein öliges Amid  $C_8H_{15}NO_4 = (CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$  (?), das sich nicht in Wasser löst und, beim Kochen mit Aetzkali, in Milchsäure und Aethyläthermilchsäure zerfällt.

Der Bildung nach käme diesem Ester folgende Formel zu:  $O[CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$  und mithin dem daraus gebildeten Amid  $C_8H_{15}NO_4$  die oben angegebene Formel. Es ist aber dann sehr eigenthümlich, dass beim Behandeln dieses Esters mit alkoholischem



Kali ein äthyläthermilchsaures Salz entsteht, während man doch die Entstehung eines milchsauren Salzes erwarten sollte.  $\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 2\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{K}$ . Statt dessen erfolgt folgende Spaltung:  $\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{K} + \text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{K}$ . BRÜGGEN ertheilt daher dem Ester die Formel:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{O}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

Dieselbe (?) **Dilaktylsäure** entsteht beim Erhitzen von milchsaurem Kalk auf 280° (WÜRTZ, FRIEDEL, A. ch. [3] 63, 114; TANATAR, TSCHELIBIEV, *Ж.* 22, 107). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 105–107°. Leicht löslich in Wasser, Aether und  $\text{CHCl}_3$ , sehr schwer in Benzol. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6$ . Sehr leicht lösliche Nadeln. —  $\text{Ca}_2\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6$  (bei 130°). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Zn}_2\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei 160°). Amorph.

**Dimethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5(\text{CH}_3)_2$ . Flüssig. Siedep.: 260°; spec. Gew. = 1,1578 bei 20° (I., TSCH.).

**Trilaktylsäurediäthylester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_7 = \begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{CH}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  (?). B. Aus

Laktid und Äthyläthermilchsäureäthylester bei 140° (WÜRTZ, FRIEDEL, A. ch. [3] 63, 101). — Dickflüssig; Siedep.: 270°. Zersetzt durch Kali in Alkohol und Milchsäure.

2. **Paramilchsäure (Rechtmilchsäure, Fleischmilchsäure)**. V. In der Flüssigkeit des Muskelfleisches (LIEBIG, A. 62, 326). Im Blute des Menschen und der Thiere (GAGLIO, J. Th. 1886, 135; BERLINERBLAU, J. Th. 1887, 145). In der Schweinegalle (STRECKER, A. 123, 334). Im Harn bei Phosphorvergiftung (SCHULTZEN, Z. 1867, 138) und nach anstrengendem Marsche (COLASANTI, MOSCATELLI, G. 17, 548). — B. Bei der Gährung des Inosits mit faulem Käse (HILGER, A. 160, 335; vgl. dagegen VOHL, B. 9, 984). Bei der Gährung von Dextrin, Rohr-, Trauben- oder Milchwasser, in Gegenwart der Magenschleimhaut des Schweines entsteht, neben gewöhnlicher Milchsäure, zuweilen Fleischmilchsäure (MALY, B. 7, 1567). Bei der Gährung von Traubenzucker durch den Mikroccoccus acidiparalactici (NENCKI, SIEBER, M. 10, 535). Bei mehrwöchentlichem Stehen von gewöhnlichem milchsauren Ammoniak mit *Penicillium glaucum* (und Nährsalzen) entsteht Rechtmilchsäure (LEWKOWITSCH, B. 16, 2720). Das im Harn vorkommende Amidopropionsäureamid giebt mit salpetriger Säure Fleischmilchsäure. — D. Aus Fleischextrakt. Die Mutterlauge von der Darstellung des Kreatins wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man bindet die rohe Säure an Blei, zerlegt das Bleisalz durch  $\text{H}_2\text{S}$  und neutralisirt mit Zinkoxyd. Die bis zur Krystallhaut verdampfte Lösung des Zinksalzes wird mit dem 4–5fachen Vol. Alkohol gefällt. — Oder: man löst 1 Thl. Fleischextrakt in 4 Thln. warmem Wasser und fällt mit dem doppelten Volumen Alkohol von 90%. Das Filtrat vom zähen Niederschlag verdunstet man zum dünnen Syrup und fällt mit dem drei- bis vierfachen Vol. Alkohol. Man verdunstet nun abermals, säuert dann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an und schüttelt mit Aether aus u. s. w. (WISLICENUS; KLIMENKO, *Ж.* 12, 17).

*Quantitative Bestimmung* der Milchsäure im Fleisch: BÖHM, J. Th. 1880, 88.

Syrup. Drehungsvermögen = +3,5° (W.). Verhält sich gegen Reagenzien wie gewöhnliche Milchsäure. Zersetzt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, in Ameisensäure und Aldehyd. Wird von Chromsäure zu  $\text{CO}_2$  und Essigsäure, aber nicht zu Malonsäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$  oxydirt (WISLICENUS). (DOSSIOS [Z. 1866, 449] erhielt bei der Oxydation von roher Fleischmilchsäure Malonsäure.) Geht bei gewöhnlicher Temperatur, in einer trockenen Atmosphäre, in ein Anhydrid über, welches stark nach links dreht. Beim Erhitzen auf 150° entsteht gewöhnliches Laktid, und es kann daher die Paramilchsäure in gewöhnliche Milchsäure übergeführt werden (STRECKER, A. 105, 313).

Die Salze der Fleischmilchsäure (ENGELHARDT, A. 65, 359) sind in Wasser löslicher als jene der Gährungsmilchsäure. Sie sind sämmtlich linksdrehend.

$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (ENGELHARDT). Hält  $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (WISLICENUS). Krystallisirt aus Wasser mit  $5\text{H}_2\text{O}$ ; die Krystalle mit  $5\text{H}_2\text{O}$  gehen aber, beim Umkrystallisiren aus Wasser, in das Salz mit  $4\text{H}_2\text{O}$  über. Löslich in 12,4 Thln. kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in kochendem Wasser oder Alkohol. —  $\text{Zn}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. 1 Thl. (wasserhaltiges) Salz löst sich in 17,5 Thln. Wasser von 14–15° und in 964 Thln. siedendem Alkohol (von 98%) (W.). Die wässrige Lösung des Zinksalzes giebt mit Alkohol einen Niederschlag  $\text{Zn}_2\text{A}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; durch Umkrystallisiren aus Wasser geht dieses Salz wieder über in das Salz  $\text{Zn}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (KLIMENKO). —  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5)_2 + \text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (PURDIE, WALKER, Soc. 61, 763). —  $\text{Ag}_2\text{A} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Flache Nadeln (K.).

**Äthylester**. Beim Behandeln des Silbersalzes mit Äethyljodid oder durch Erhitzen von Paramilchsäure mit Alkohol auf 170° wird der Äthylester der gewöhnlichen Gährungsmilchsäure erhalten. Nur zeigt derselbe ein Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -14,19^\circ$  (KLIMENKO).

3. **Linksmilchsäure.** B. Bei der Gährung der alkalischen Lösungen von Rohr-, Trauben- oder Milhzucker oder von Glycerin durch den *Bacillus acidilactici* Sch. bei  $36^\circ$  (SCHARDINGER, M. 11, 551). — Flüssig. Linksdrehend. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Vereinigt sich mit Rechtsmilchsäure zu Gährungsmilchsäure. Die wässrigen Lösungen der Salze sind rechtsdrehend. —  $Ca.A_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Warzen. Für eine 11,3procentige Lösung ist bei  $l = 2dm$   $\alpha = +1,49^\circ$ . —  $Zn.A_2 + 2H_2O$ . Mikroskopische Prismen. Für eine 14,96procentige Lösung ist bei  $l = 2dm$   $\alpha = +5,4^\circ$ . —  $Zn(C_3H_5O_3)_2 + NH_4.C_3H_5O_3 + 2H_2O$ . Kurze Prismen (PURDIE, WALKER, Soc. 61, 760). Leicht löslich in Wasser. Rechtsdrehend. Zersetzt sich beim Umrückstallisiren aus Wasser. —  $Ag.A + \frac{1}{2}H_2O$ . Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

4. **Hydrakrylsäure, 3-Propanolsäure**  $OH.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Jodpropionsäure und Silberoxyd in der Wärme (SOKOLOW, A. 150, 167), neben Akrylsäure, Dihydrakrylsäure  $C_6H_{10}O_5$  und Paradipimalsäure  $C_6H_{10}O_5$  (WISLICENUS, A. 166, 10). Beim Kochen von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit 25 Thln. Wasser (THOMSON, A. 200, 81). Beim Kochen von  $\beta$ - $C_3H_5JO_2$  mit Kalkmilch entstehen nur Akryl- und Hydrakrylsäure (HEINTZ, A. 157, 298). Beim Erhitzen von akrylsaurem Natrium mit Aetznatronlösung auf  $100^\circ$  (LINNEMANN, B. 8, 1095; ERLNMEYER). Beim Behandeln von  $CH_2Cl.CH_2.OH$  mit KCN und HCl, neben wenig Gährungsmilchsäure, oder beim Zerlegen von  $CN.CH_2.CH_2.OH$  mit Salzsäure, neben Akrylsäure (WISLICENUS, A. 128, 1; 167, 346; ERLNMEYER, A. 191, 268). — D.  $\beta$ -Jodpropionsäure wird in warmer, wässriger Lösung mit Silberoxyd in geringem Ueberschuss versetzt, das Filtrat mit  $H_2S$  behandelt und dann mit Soda neutralisirt. Man verdampft zur Trockne und zieht das hydrakrylsäure Natrium durch Alkohol von 95% aus. Die rückständigen Salze werden in wenig Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols versetzt, wodurch paradipimalsaures Natrium niederfällt. Man verdampft das Filtrat zur Trockne und kocht den Rückstand mit 90procentigem Weingeist aus. Beim Erkalten krystallisirt dihydrakrylsaures Natrium, gelöst bleibt Natriumakrylat (WISLICENUS).

Syrup. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 191. Zerfällt, beim Destilliren für sich oder beim Sieden mit Schwefelsäure (gleiche Theile  $H_2SO_4$  und  $H_2O$ ), in Wasser und Akrylsäure (WISLICENUS; BEILSTEIN, A. 122, 366). Geht, beim Erhitzen mit  $HJ$ , sehr leicht in  $\beta$ -Jodpropionsäure über. Chromsäuregemisch oder Salpetersäure oxydiren zu  $CO_2$  und Oxalsäure; mit Silberoxyd entsteht ausserdem Glykolsäure. Beim Schmelzen mit Kali werden hauptsächlich Ameisen- und Essigsäure gebildet. Mit Jod und Kalilösung erhält man kein Jodoform (Unterschied von Gährungsmilchsäure). Geht, durch Abdampfen mit HCl, in Parakrylsäure  $C_3H_4O_2$  über.  $PCl_5$  erzeugt ein Chlorid, das mit Alkohol  $\beta$ -Chlorpropionsäureester liefert (KLIMENKO, Ж. 22, 102). Beim Erhitzen von hydrakrylsaurem Blei entweicht Akrylsäure. Beim Erhitzen von hydrakrylsaurem Natrium auf  $250^\circ$  werden akrylsaures und paradipimalsaures Natrium gebildet (WISLICENUS, A. 174, 286).

Das Calcium- und Zinksalz der Hydrakrylsäure krystallisiren nur, wenn die Lösung die erforderliche Menge Wasser enthält. In höherer Temperatur verlieren beide Salze 2 Mol.  $H_2O$ , indem Salze  $Me.C_3H_5O_4$  entstehen.

Salze: WISLICENUS, A. 166, 12. —  $Na.C_3H_5O_3$ . Undeutliche Krystalle; Schmelzp.:  $143^\circ$ . Zerfließlich. In absolutem Alkohol, selbst beim Sieden, schwer löslich, etwas leichter in 95procentigem. Verliert bei  $180-200^\circ$  genau  $1H_2O$ . —  $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$ . Prismen (SOKOLOW) sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmelzp.:  $140-145^\circ$ . — Doppelsalz von akrylsaurem und hydrakrylsaurem Calcium  $C_3H_5O_3.Ca.C_3H_5O_3 + H_2O$ . Entsteht direkt beim Kochen von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Kalkmilch (HEINTZ, A. 157, 298). — Kleine Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol. —  $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$ . Triklone Krystalle. Schmilzt bei  $60^\circ$  und wasserfrei bei  $160^\circ$ . 100 Thle. des wasserhaltigen Salzes lösen sich bei  $16,5^\circ$  in 89 Thln. Wasser. —  $Ca(C_3H_5O_3)_2 + Zn(C_3H_5O_3)_2$ . (Charakteristisch.) Krystallinischer Niederschlag, löslich in 11,5 Thln. Wasser bei  $15^\circ$ . In siedendem Wasser nur wenig löslicher, unlöslich in Alkohol (HEINTZ, A. 157, 291). —  $Ag.C_3H_5O_3$ . Prismen und Nadeln; in kaltem Wasser leicht löslich.

**Methyläthersäure**  $C_4H_7O_3 = CH_3O.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Der Methyl ester entsteht beim Erwärmen von 10 g Akrylsäuremethyl ester mit 15 g Holzgeist und 0,5 g Na (PURDIE, MARSHALL, Soc. 59 174). —  $Ca.A_2$  (bei  $100^\circ$ ). Harzig.

**Methylester**  $C_4H_7O_3 = C_2H_5O_2.CH_2$ . Flüssig. Siedep.:  $140-145^\circ$  (P., M.).

**Aethyläthersäure**  $C_5H_9O_3 = C_2H_5O.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Analog der Methyläthersäure (PURDIE, MARSHALL). —  $Ca.A_2$  (bei  $100^\circ$ ).

$\alpha$ -Chlormilchsäure  $OH.CH_2.CHCl.CO_2H$  oder  $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$  (?). B. Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit rauchender Salzsäure im Rohr (WERIGO, MELIKOW, B.



12, 178). Aus Akrylsäure und unterchloriger Säure; bei der Einwirkung von Wasser auf  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure (MELIKOW, *B.* 12, 2227). Beim Behandeln von Oxyakrylsäure  $C_3H_4O_3$  mit rauchender Salzsäure (MELIKOW, *B.* 13, 273). — Nicht destillirbarer Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Einwirkung von Silberoxyd entsteht Glycerinsäure. Mit alkoholischem Kali wird Oxyakrylsäure gebildet. Liefert mit  $NH_3$   $\beta$ -Amidomilchsäure. Verbindet sich mit höchst concentrirter Salzsäure bei 100° zu  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure (Schmelzp.: 50°). Wird von Zink- und Schwefelsäure oder von Natriumamalgam in Hydrakrylsäure übergeführt (MELIKOW, *Ж.* 13, 164). Die Salze sind höchst unbeständig. —  $Zn(C_3H_4ClO_3)_2$ . Gummiartig, hygroscopisch. Löslich in Wasser und Alkohol (Trennung von  $\beta$ -chlormilchsaurem Zink) (*M.*, *Ж.* 13, 166; *B.* 13, 2154). Fängt bei 70° an sich zu zersetzen.

Der Aethylester siedet nicht unzersetzt und wird durch Basen leicht gespalten. Mit Ammoniak liefert er Amidomilchsäure.

$\alpha$ -Brommilchsäure  $C_3H_5BrO_3 = OH.CH_2.CHBr.CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von  $\alpha\beta$ -dibrompropionsaurem Silber mit Wasser (BECKURTS, OTTO, *B.* 13, 236). — Syrup. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Geht, beim Erwärmen mit  $Ag_2O$  und Wasser, in Glycerinsäure über. —  $Zn.A_2$ . Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, gallertartig gefällt.

Acetat des 1, 2-Dibrom-2-Oxypropionsäureäthylesters  $C_6H_{10}Br_2O_4 = C_2H_5O_2.CHBr.CHBr.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus dem Acetat des  $\beta$ -Oxyakrylsäureäthylesters und Brom (PECHMANN, *B.* 25, 1050). — Dickes Oel. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei 154° bei 34 mm.

Dihydrakrylsäure  $C_6H_{10}O_5 = O(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$ . *B.* Entsteht, neben Akrylsäure u. a. Säuren, beim Kochen von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Wasser und Silberoxyd (WISLICIENUS, *A.* 166, 39; vgl. *B.* 3, 809). Man bindet die gebildeten Säuren an Natron und kocht die Natriumsalze mit Alkohol von 95% aus. Das Ungelöste wird in Wasser gelöst, die Lösung durch etwas mehr als das gleiche Volumen absoluten Alkohols gefällt und die filtrirte Lösung verdampft. Den Rückstand kocht man mit viel Alkohol von 90% aus; beim Erkalten krystallisirt dihydrakrylsäures Natrium aus.

Das Salz  $Na_2C_6H_8O_5$  bildet seideglänzende, krystallinische Massen. Unlöslich in Alkohol von 95%, löslich in heissem Alkohol von 90%. Liefert mit  $HJ$   $\beta$ -Jodpropionsäure. Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch  $BaCl_2$  und  $MgSO_4$ . Gibt mit Bleinitrat einen flockigen Niederschlag, der sich in überschüssigem Bleinitrat löst.

### 3. Oxybuttersäuren $C_4H_8O_3$ .

1.  $\alpha$ -Oxybuttersäure, 2-Butanolsäure  $CH_3.CH_2.CH(OH).CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brombuttersäure und  $Ag_2O$  (NAUMANN, *A.* 119, 115; FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 279). Aus Propionaldehyd  $HCN$  und  $HCl$  (PRZIBYTEK, *Ж.* 8, 335). (Man lässt Propionaldehyd einige Tage bei 0° mit überschüssiger, wasserfreier Blausäure stehen und fügt dann  $[1\frac{1}{2}$  Vol.] Salzsäure [spec. Gew. = 1,185] hinzu. Nach mehrtägigem Stehen bei 16–18° erhitzt man einige Stunden auf 60–70° und schüttelt dann mit Aether aus.) Beim Erhitzen von Aethyltartronsäure  $C(C_2H_5)(OH)(CO_2H)_2$  auf 180° (GUTHZEIT, *A.* 209, 234). — *D.* Man kocht  $\alpha$ -Chlor- oder Brombuttersäure mit überschüssigem Barythydrat, fällt mit  $H_2SO_4$  und schüttelt mit Aether aus. Die freie Säure bindet man an Zinkoxyd und reinigt das Zinksalz durch Umkrystallisiren aus Wasser (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 242).

Krystallinisch, zerfließlich. Schmilzt bei 43–44° (die sublimirte Säure bei 42–42,5°). Sublimirt bei 60–70°. Siedet unter Zersetzung (und Anhydridbildung?) bei 255–260°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 331. Wird von Chromsäuregemisch zu Essigsäure und Propionsäure oxydirt (MARKOWNIKOW, *A.* 176, 311). Nach LEV (*Ж.* 9, 131) entstehen hierbei nur Propionaldehyd und Propionsäure. Beim Behandeln des Aethylesters mit angesäuerter Chamäleonlösung entsteht Propionylameisensäureester.

Salze: MARKOWNIKOW. —  $Ca(C_4H_7O_3)_2 + 6H_2O$ . Warzen, leicht löslich in Wasser. —  $Ba.A_2$ . Fast unlöslich in Alkohol (DUVILLIER, *B.* [3] 2, 140). —  $Zn(C_4H_7O_3)_2 + 2H_2O$ . Warzen, aus dünnen Prismen bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 17–18° 2,35 Thle. wasserhaltiges Salz (Prz.). Unlöslich in Alkohol. —  $Ag.C_4H_7O_3$ . Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser.

Aethylester  $C_6H_{12}O_3 = C_4H_9O_2.C_2H_5$ . Siedep.: 165° (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 1,0044 bei 0°, = 0,9952 bei 10°, = 0,9726 bei 41°, = 0,9098 bei 82° (SCHREINER, *A.* 197, 21).

Methyläthersäure (Methoxybuttersäure)  $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH_2.CH(OCH_3).CO_2H$ . *B.* Die Ester dieser Säure entstehen aus  $\alpha$ -Brombuttersäureestern und Natriummethylalkoholat (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 548). — Flüssig. Löslich in Alkohol, Aether und



Wasser. —  $Ba(C_6H_5O_3)_2$  (bei  $120^\circ$ ). Wachsartig. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. —  $Zn.A_3$  (bei  $120^\circ$ ). Harzartig. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Ag.A$ .

**Methylester**  $C_6H_{12}O_3 = C_6H_5O_3.CH_3$ . Siedep.:  $150-155^\circ$  (Duvillier).

**Aethylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_6H_5O_3.C_2H_5$ . Siedep.:  $148^\circ$  (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9482 bei  $0^\circ$ , = 0,9223 bei  $24^\circ$ , = 0,8854 bei  $60^\circ$ , = 0,8620 bei  $84^\circ$  (Schreiner, A. 197, 16). Siedep.:  $159-161^\circ$  (Duvillier).

**Aethyläthersäure**  $C_6H_{12}O_3 = CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5).CO_2H$ . B. Man erhält den Aethyläther  $C_4H_6(OC_2H_5)_2$ ,  $C_2H_5$  aus  $\alpha$ -Brombuttersäureester und Natriumalkoholat (Duvillier, A. ch. [5] 17, 532). — Die freie Säure ist ölig, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $K.C_6H_{11}O_3$ . Sehr zerfließliche, mikroskopische Nadeln. —  $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$ . Amorph, löslich in Wasser und Alkohol. — Das Zinksalz ist harzig, ziemlich löslich in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol. —  $Ag.C_6H_{11}O_3$ .

**Methylester**  $C_7H_{14}O_3 = C_6H_{11}O_3.CH_3$ . Siedep.:  $156-158^\circ$  (Duvillier).

**Aethylester**  $C_9H_{18}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$ . Siedep.:  $168-174^\circ$  (D.);  $168,5^\circ$  (i. D.) bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9039 bei  $0^\circ$ , = 0,8804 bei  $22^\circ$ , = 0,8376 bei  $63^\circ$ , = 0,8086 bei  $82^\circ$  (Schreiner, A. 197, 16), = 0,930 bei  $19^\circ$  (D.).

**Acetoxylbuttersäureäthylester**  $C_8H_{14}O_4 = CH_3.CH_2.CH(OC_2H_5O).CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Brombuttersäureester und Kaliumacetat (Gal, A. 142, 373). — Siedep.:  $198^\circ$ .

**Butyroxylbuttersäureäthylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = C_4H_6(C_4H_7O)_3.C_2H_5$ . B. Aus Brombuttersäureester und Kaliumbutyrat (Gal). — Siedep.:  $215^\circ$ .

**Chloroxybuttersäure**  $C_4H_7ClO_3$ . 1.  **$\beta$ -Chloroxybuttersäure**  $CH_3.CHCl.CH(OH).$

$CO_2H$ . B. Beim Sättigen von  $\beta$ -Methylglycidsäure  $CH_3.CH.CO_2H$ , bei  $0^\circ$ , mit HCl (Melikow, A. 234, 205). Man verdunstet die Lösung über CaO und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. Aus Isocrotonsäure und HClO (Melikow). — Lange, nicht zerfließliche Prismen. Schmelzp.:  $85-86^\circ$ . In jedem Verhältnisse löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem Kali in HCl und  $\beta$ -Methylglycidsäure zerlegt. Das Natriumsalz liefert, bei der Destillation mit Wasser, Propionaldehyd (Melikow, Petrenko, Z. 21, 395). —  $Ca.A_2 + xH_2O$ . Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei  $75^\circ$ . Zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur. Leicht löslich in Wasser. —  $Zn.A_2 + 2H_2O$ . Rhombische Prismen oder Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **Iso- $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Oxybuttersäure**. B. Aus  $\beta$ -Methylisoglycidsäure  $C_4H_6O_3$  und HCl (bei  $0^\circ$  gesättigt) (Melikow, Petrenko, A. 266, 368). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $125^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Kochen mit (1 Mol.) alkoholischem Kali entsteht  $\beta$ -Methylisoglycidsäure. Das Natriumsalz zerfällt, beim Destillieren mit Wasser, in  $CO_2$ , NaCl und Propionaldehyd. —  $Ca.A_2 + 4H_2O$ . Körner. —  $Zn.A_2$ . Rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

**Bromoxybuttersäure**  $C_4H_7BrO_3$ . B. Beim Kochen von Dibrombuttersäure mit Baryt (Petrieu, Eghis, Z. 7, 179). — Blättchen. Schmelzp.:  $100-102^\circ$ . Geht, beim Erwärmen mit Silberoxyd, in Dioxybuttersäure über. —  $Ba(C_4H_6BrO_3)_2$ . Kleine Warzen. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Wasser. —  $Ag.C_4H_6BrO_3$ . Amorph, sehr leicht löslich in Wasser.

2.  **$\beta$ -Oxybuttersäure, 3-Butanolsäure**  $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$ . V. Im diabetischen Harn (E. Külz, Zeitschr. f. Biolog. 20, 165; Minkowski, Fr. 24, 153). Findet sich auch im Blute der Diabetiker (Hugounenq, Bl. 47, 545). — B. Aus Acetyllessigester und Natriumamalgam, in der Kälte (Wislicenus, A. 149, 205). Das Nitril entsteht aus  $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$  und alkoholischem Cyankalium bei  $100^\circ$  (Markownikow, A. 153, 237). Siehe auch die Methyläthersäure. — Zäher Syrup. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, J. pr. [2] 32, 331. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zersetzt sich beim Destillieren in Wasser und  $\alpha$ -Crotonsäure.

Salze: Wislicenus, A. 149, 210. —  $Na.C_4H_7O_3$ . Krystallisiert aus absolutem Alkohol in Krusten. Äußerst zerfließlich. —  $Ca(C_4H_7O_3)_2$  (bei  $100^\circ$ ). —  $Zn.A_2$ . Amorph, zerfließlich. —  $Cu.A_2$ . Blaugrün, amorph, äußerst leicht löslich. —  $Ag.A$ . Haarfeine Krystalle.

Die Säure im Harn gleicht ganz der  $\beta$ -Oxybuttersäure aus Acetessigsäureester (oder aus  $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$ ), ist aber linksdrehend. Bei der Destillation zerfällt sie in  $\alpha$ -Crotonsäure und Wasser (R. Külz, Arch. f. Path. u. Pharmak. 18, 291). — Das Zinksalz krystallisiert in Nadeln, die sich schwer in Alkohol lösen und auch nicht ganz leicht in Wasser. — Das Cadmiumsalz krystallisiert in Nadeln. —  $Ag.A$ . Nadeln (aus Wasser); für die wässrige Lösung (1,4% Salz enthaltend) ist  $[\alpha]_D = -8,64^\circ$  (E. Külz).

**Methyläthersäure**  $C_5H_{10}O_3 = CH_3.CH(OCH_3).CH_2.CO_2H$ . B. Der Methylester entsteht aus (20 g) Crotonsäuremethylester und 0,5 g Natrium, gelöst in 28 g absol. Holzgeist (Purdie, Marshall, Soc. 59, 476). —  $Na.A$  (bei  $100^\circ$ ).

**Methylester**  $C_6H_{12}O_3 = C_5H_9O_3 \cdot CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 146—148° (P., M.).

**Aethyläthersäure (Aethoxylbuttersäure)**  $C_6H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Analog der Methyläthersäure (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 478). Das Nitril dieser Säure ist identisch mit Cyanallylkoholat (PINNER, B. 12, 2057).  $C_3H_5 \cdot CN + C_2H_5O = CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$ . Durch Behandeln des Nitrils mit rauchender Salzsäure entsteht, in der Kälte, das Amid und beim Erwärmen die freie Aethoxylbuttersäure. — Flüssig. Siedep.: 213—220°. — K.Ä. (bei 105°). Zerfließliche Nadeln (P., M.).

**Aethylester**  $C_8H_{16}O_3 = C_6H_{11}O_3 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 168—173° (PURDIE, MARSHALL).

**Chloroxybuttersäuren**  $C_4H_7ClO_3$ . 1.  **$\alpha$ -Säure**  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHCl \cdot CO_2H$ . B. Aus Crotonsäure und HClO (ERLENMEYER, MÜLLER, B. 15, 49; MELIKOW, A. 234, 198). — D. Man versetzt eine wässrige Lösung von  $\alpha$ -Crotonsäure, unter Abkühlen, mit nicht überschüssiger unterchloriger Säure, konzentriert die Lösung auf dem Wasserbade und schüttelt sie mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird mit  $ZnCO_3$  gesättigt, die Lösung des Zinksalzes bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und das auskrystallisierte Zinksalz mit  $H_2SO_4$  und Aether behandelt (MELIKOW). — Lange, zerfließliche Nadeln. Schmelzp.: 62—63° (M.). Wird von alkoholischem Kali in  $\beta$ -Methylglycidsäure  $C_4H_7O_3$  übergeführt. Natriumamalgam reducirt zu Buttersäure. Mit Schwefelsäure (von 80%) entsteht  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure. Verbindet sich mit HCl zu  $\alpha\beta$ -Dichlorbuttersäure.

Salze: MELIKOW. —  $Ca(C_4H_6ClO_3)_2$ . Krystallpulver, leicht löslich in Wasser. —  $Zn\cdot\bar{A}_2$ . Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. —  $Ag\cdot\bar{A}$ . Prismen. Scheidet beim Erwärmen rasch AgCl ab.

2. **Isomere Säure**. Entsteht, neben der  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Oxybuttersäure (Schmelzp.: 85°) aus Isocrotonsäure und HClO (MELIKOW, PETRENKO, A. 266, 361). Man trennt beide Säuren durch Darstellung der Zinksalze. Das Salz der isomeren Säure ist viel löslicher in Wasser. — Prismen. Schmelzp.: 80,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht  $\beta$ -Methylisoglycidsäure. Beim Destilliren mit Vitriolöl entweicht  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure. —  $Na\cdot\bar{A}$ . Körner. —  $K\cdot\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Seideglänzende Prismen (aus Alkohol von 90%). Unlöslich in absol. Alkohol (Unterschied vom Salz der isomeren Säure). — Das Silbersalz ist amorph; sehr leicht löslich in Wasser.

**$\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -Oxybuttersäure**  $C_4H_5Cl_3O_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 25—40stündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Malonsäure mit (1 Mol.) Chloral und überschüssigem Eisessig (GARZAROLLI, M. 12, 557). Man destillirt den Eisessig und unangegriffenes Chloral ab. — Glasglänzende, rhombische Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 118,5°. Destillirt im Vakuum unzersetzt. Sehr leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, schwerer in Aether und  $CHCl_3$ . Konz. Kalilauge erzeugt inaktive Aepfelsäure. —  $Ca(C_4H_3Cl_3O_3)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Feine Nadelchen. —  $Ag\cdot\bar{A}$ . Lange Nadeln.

**Methylester**  $C_5H_8Cl_3O_3 = C_4H_4Cl_3O_3 \cdot CH_3$ . Grofse, glänzende Tafeln (aus Holzgeist). Schmelzp.: 61,2—61,6° (GARZAROLLI).

**Acetat**  $C_6H_7Cl_3O_4 = CCl_3 \cdot CH(OC_2H_5O) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Kleine, seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 86—87° (GARZAROLLI, M. 12, 563). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ .

**$\alpha$ -Bromoxybuttersäure**  $C_4H_7BrO_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CO_2H$  (?). B. Beim Kochen von  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$  mit 10 Thln. Wasser (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 389). Aus  $\beta$ -Methylglycidsäure  $C_4H_7O_3$  und HBr (MELIKOW, A. 234, 207). — Lange Prismen. Schmelzp.: 90° (M.). Löslich in Aether. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, Dioxybuttersäure.

Dieselbe Säure (?) entsteht beim Kochen von  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure mit ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Sodalösung (ERLENMEYER, MÜLLER, B. 15, 49). — Syrup. —  $Ca\cdot\bar{A}_2$ . Feine Nadeln.

3.  **$\gamma$ -Oxybuttersäure, 4-Butanolsäure**  $OH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Siehe das Anhydrid dieser Säure (SAYTZEW, A. 171, 270; *J. pr.* [2] 25, 63). Beim Kochen von Trimethylenbromhydrin  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  mit KCN (und Alkohol) und Zerlegen des gebildeten Nitrils durch Kali (FRÜHLING, M. 3, 700). Oxyäthylacetessigester zerfällt, beim Kochen mit konc. Barytwasser, in  $\gamma$ -Oxybuttersäure, Essigsäure und Alkohol (CHANLAROW, A. 226, 327).  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH + 2H_2O = C_4H_8O_3 + C_2H_4O_2 + C_2H_6O$ . — Bleibt bei —17° flüssig. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Elektrische Leitfähigkeit: HENRY, *Ph. Ch.* 10, 120. Zerfällt bei 100° zum größten Theile in Wasser und das Anhydrid  $C_4H_6O_3$ . Diese Spaltung erfolgt auch schon, obgleich langsam, bei gewöhnlicher Temperatur; sie ist eine vollständige bei der Destillation. Wird von Chromsäuregemisch zu Bernsteinsäure oxydirt.

Salze: SAYTZEW, *J. pr.* [2] 25, 67. —  $Na \cdot C_4H_7O_3$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Zerfließliche, krystallinische Masse. —  $K\cdot\bar{A}$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Warzen (aus alkoholischer Lösung). —  $Ca\cdot\bar{A}_2$ . Zerfließliches Gummi. Erstarrt beim Reiben mit einem



Glasstabe krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (FRÜHLING). —  $Ba\bar{A}_2$  (bei  $110^\circ$  getrocknet). Krystallinisch erstarrender Syrup. Unlöslich in Alkohol. —  $Zn\bar{A}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Syrup, der zur undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. — Das Kupfersalz ist ein dunkelblaues Gummi. —  $Ag\bar{A}$ . Perlmutterglänzende Blättchen (HENRY, *Ph. Ch.* 10, 111).

**Anhydrid**  $C_4H_6O_2$ . *B.* Bei der Reduktion von Succinylchlorid (gelöst in Eisessig + Aether) mit Natriumamalgam (SAYTZEW, *A.* 171, 261; *J. pr.* [2] 25, 64).  $COCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl + H_2 = C_4H_6O_2 + 2HCl$ . Bei der Destillation von Aethylenmalonsäure  $C_5H_6O_4$  oder von  $\gamma$ -Oxyäthylmalonsäureanhydrid (FITTIG, RÖDER, *A.* 227, 22).  $C_5H_6O_4 = C_4H_6O_2 + CO_2$ . Beim Erhitzen von  $\gamma$ -Chlorbuttersäure auf  $180-200^\circ$  (HENRY, *Bl.* 45, 341). — Bleibt bei  $-17^\circ$  flüssig. Siedep.:  $206^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,441 bei  $0^\circ$ ; 1,1286 bei  $15^\circ/0$  (S.). Mit Wasserdämpfen flüchtig. In jedem Verhältniss mit Wasser mischbar; wird aus der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung durch  $K_2CO_3$  abgeschieden. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht, durch Kochen mit Wasser oder Soda, langsam in die Säure über, rascher durch Kochen mit Baryt. Reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von Chromsäure zu Bernsteinsäure oxydirt.  $PCl_5$  erzeugt eine Verbindung  $C_4H_6Cl_2O$ . Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Jodbuttersäure (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 25, 70). Beim Kochen mit Natriumäthylat und Alkohol entsteht Dibutylakton  $C_8H_{10}O_3$ .

**Äthyläthersäure**  $C_6H_{12}O_3 = C_2H_5O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht, neben Dibutylakton  $C_8H_{10}O_3$  (s. d.), beim Kochen von  $\gamma$ -Oxybuttersäureanhydrid mit alkoholischem Natriumäthylat (FITTIG, STRÖM, *A.* 267, 192). — Bleibt bei  $-18^\circ$  flüssig. Siedep.:  $231^\circ$ . Mischbar mit Wasser. —  $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ag\bar{A}$ . Niederschlag. Leicht löslich in heissem Wasser.

**4. Oxyisobuttersäure, 2-Methyl-2-Propanolsäure (Butyllaktinsäure, Acetonsäure, Dimethyloxalsäure)**  $(CH_3)_2C(OH)\cdot CO_2H$ . *B.* Aus Aceton, Blausäure und Salzsäure (STAEDELER, *A.* 111, 320).  $(CH_3)_2CO + CNH + HCl + 2H_2O = C_4H_8O_3 + NH_4Cl$ . Bei der Oxydation von Amylenglykol mit Salpetersäure (WÜRTZ, *A.* 107, 197). Aus Oxalsäuredimethylester und Zinkmethyl (resp. einem Gemisch von Zink und Methyljodid) (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 133, 80).  $CO\cdot OCH_3 + Zn(CH_3)_2 = CO_2CH_3$  und  $CO\cdot OCH_3 + 2H_2O = C(CH_3)_2\cdot OH + ZnO + 2CH_4O$ . Aus Bromisobuttersäure und Baryt (MARKOWNIKOW, *A.* 153, 228) oder besser mit Soda (FITTIG, *A.* 200, 70). Bei der Oxydation von Isobuttersäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (MEYER, *A.* 219, 240) oder von Mesityloxyd  $(CH_3)_2C\cdot CH\cdot CO\cdot CH_3$  (PINNER, *B.* 15, 591) mit Chamäleonlösung. Beim Versetzen von salzsaurem  $\alpha$ -Amidoisobuttersäure mit Natriumnitritlösung (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1973). Beim Erhitzen von Acetonchloroform mit Wasser auf  $180^\circ$  (WILLGERODT, *B.* 15, 2307) oder Kochen mit Kalilauge (WILLGERODT, SCHIEF, *J. pr.* [2] 41, 519).  $(CH_3)_2C(CCl_3)\cdot OH + 2H_2O = C_4H_8O_3 + 3HCl$ . — *D.* Man übergießt amalgamirte Zinkgranalien mit einem Gemenge von 1 Mol. Oxalsäuredimethylester und 2 Mol. Methyljodid und erhitzt 96 Stunden lang auf  $30-50^\circ$ . Die krystallinisch erstarrte Masse wird allmählich mit Wasser übergossen und mit überschüssigem Aetzbaryt gekocht. Man entfernt das gelöste Jod durch  $Ag_2O$  und den freien Baryt durch  $CO_2$  (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 135, 25). — Eine Mischung von Aceton, Blausäure und verdünnter Salzsäure wird, nach dreiwöchentlichem Stehen, drei Tage lang am Kühler gekocht. Man verdampft das freie Aceton im Wasserbade und schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird abdestillirt und die Säure an Zinkoxyd gebunden (MARKOWNIKOW, *A.* 146, 339).

Hyroskopische Prismen. Sublimirt schon bei  $50^\circ$ . Die frisch sublimirte Säure schmilzt bei  $79^\circ$  (M.). Siedep.:  $212^\circ$  (F., D., *A.* 133, 83). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 195; des Na-Salzes: O., *Ph. Ch.* 1, 101. Molek. Verbrennungswärme = 471,7 Cal. (LUGENIN, *A. ch.* [6] 23, 212). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Oxydiren mit Chromsäuregemisch entstehen  $CO_2$ , Essigsäure und Aceton. Auch beim Schmelzen mit Aetzkali wird Aceton gebildet.

Salze: MARKOWNIKOW, *A.* 153, 232. —  $Ca(C_4H_7O_3)_2$  (bei  $120^\circ$ ). Warzen, sehr leicht löslich in Wasser. Alkohol fällt die concentrirte, wässrige Lösung. —  $Ba\bar{A}_2$ . Prismen, in Wasser noch leichter löslich als das Calciumsalz. —  $Zn\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Mikroskopische, sechsseitige Blättchen. Löslich in 160 Thln. Wasser bei  $15^\circ$  (WÜRTZ), leicht in heissem; fast unlöslich in absolutem Alkohol. —  $Ag\cdot C_4H_7O_3$ . Kleine Schuppen, löslich in 14 Thln. kaltem Wasser, leicht in heissem (M.).

**Äthylester**  $C_6H_{12}O_3 = C_4H_7O_3\cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz und  $C_2H_5J$  bei  $130^\circ$



(FITTIG, A. 188, 54). — Siedep.:  $150^{\circ}$  (i. D.). Wird von Wasser leicht in Alkohol und Säure zerlegt. Geht, beim Behandeln mit  $\text{PCl}_3$ , in Methakrylsäureester  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  über (FRANKLAND, DUPPA, A. 136, 12).

**Aethoxylisobuttersäure**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Bromisobuttersäure und alkoholischem Kali (HELL, WALDBAUER, B. 10, 449). — Siedep.:  $180^{\circ}$  bei 741 mm; spec. Gew. = 1,0211 bei  $0^{\circ}$ , = 1,0101 bei  $16^{\circ}$ . Leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen, löslich in Alkohol und heissem Wasser. —  $\text{Zn}\cdot\text{A}_2$ . Blättchen, leicht löslich in Alkohol und Aether. —  $\text{Pb}\cdot\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Säulen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Ag}\cdot\text{A}$ . Blättchen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Aethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.:  $155^{\circ}$  (WALDBAUER, B. 12, 179).

**Isobutylätheroxyisobuttersäure**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OC}_4\text{H}_9)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht, neben anderen Säuren, bei der Einwirkung von Jodoform auf Natriumisobutylat  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}\cdot\text{Na}$  (GORBOW, KESSLER, ZK. 19, 436). — Flüssig. Siedep.:  $141\text{—}144^{\circ}$  bei 34 mm. Wird von HJ in Isobutyljodid und  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure zerlegt.

**Monochloroxyisobuttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_3 = \frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_2\text{Cl}} > \text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Blausaures

Monochloraceton wird mit starker Salzsäure digerirt (BISCHOFF, B. 5, 866). Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Methakrylsäure  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  mit unterchloriger Säure, bis Gelbfärbung eintritt (MELIKOW, A. 234, 210). Aus  $\alpha$ -Methylglycidsäure

$\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{O})\cdot\text{C}(\text{O}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2$  und höchst konzentrierter Salzsäure (MELIKOW). — Lange, durchsichtige Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $106\text{—}107^{\circ}$ ; Siedep.:  $230\text{—}235^{\circ}$  (M.). Leicht löslich in Wasser Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Kali  $\alpha$ -Methylglycidsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ . Das Natriumsalz liefert, bei der Destillation mit Wasser, Dimethylketon (MELIKOW, PETRENKO, ZK. 21, 396).

Salze: MELIKOW. —  $\text{Ca}\cdot\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Scheidet sich, bei langsamem Verdunsten, krystallinisch ab. Wird bei  $80\text{—}90^{\circ}$  wasserfrei. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Zn}\cdot\text{A}_2$ . Scheidet sich, beim Verdunsten an der Luft, als Krystallpulver ab. Leicht löslich in Wasser.

Der Aethylester ist nicht unzersetzt flüchtig (BISCHOFF).

**Dichloroxyisobuttersäuren**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$ . 1. *Unsymmetrische* ( $\alpha$ -) *Säure*.

$\frac{\text{CH}_3}{\text{CHCl}_2} > \text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Digeriren von blausaurem Dichloraceton mit mäßig starker Salzsäure im Wasserbade (BISCHOFF, B. 8, 1334). — Prismen; Schmelzp.:  $82\text{—}83^{\circ}$ . Nicht destillirbar. Löslich in Aether. — Das Baryumsalz krystallisirt in Prismen; zersetzt sich beim geringsten Erwärmen. —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3$ . Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Erwärmen entsteht sofort  $\text{AgCl}$ .

**Aethylester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Siedet unter Zersetzung bei  $203\text{—}215^{\circ}$  (BISCHOFF).

2. *Symmetrische* ( $s$ -) *Säure*  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Der Aethylester  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{O}_3$ .  $\text{C}_2\text{H}_5$  entsteht beim Behandeln von Dichlorhydrin mit Chlorameisenester und einprocentigem Natriumamalgam (KELLY, B. 11, 2222).  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C}(\text{OH}) + \text{Cl}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{HCl} + (\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Gleichzeitig entstehen Kohlensäureester,  $\text{CO}_2$  und Aethylen. Die letzteren beiden Körper werden wahrscheinlich gebildet infolge einer Zersetzung des Esters:  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = (\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{C}(\text{OH}) + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$ . Das Nitril dieser Säure entsteht bei mehrstündigem Erwärmen auf  $30^{\circ}$  eines Gemisches von 50 g  $s$ -Dichloraceton mit 20 g Blausäure, in konzentrierter, wässriger Lösung und 5—10 cem Alkohol, das man vorher zwölf Stunden hat kalt stehen lassen (GRIMAU, ADAM, Bl. 36, 20). Die Flüssigkeit wird zuletzt mit 2 Vol. Salzsäure vermischt, das Gemenge mit Salzsäuregas gesättigt, dann zwölf Stunden gekocht, hierauf im Vakuum destillirt und dem Rückstande, durch Aether, die freie Dichloroxyisobuttersäure entzogen. — Lange, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.:  $91\text{—}92^{\circ}$ . Zerfließlich; leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit KCN entsteht Citronensäurenitril.

Der Aethylester siedet unzersetzt bei  $225\text{—}230^{\circ}$  (KELLY, B. 11, 2222). Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Brom oder rauchender Bromwasserstoffsäure. Wird von konzentrierter Kalilauge langsam verseift; dabei entsteht Glycerin.

**Trichloroxyisobuttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CCl}_3)(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Trichloracetonhydrocyanid und HCl (BISCHOFF, B. 8, 1339). — Syrup. Aeulserst zersetzbar.

**Aetherisobutryltri-chlorid-isobuttersäure**  $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3 = \text{CCl}_3\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Der Aethylester entsteht bei dreitägigem Kochen von Acetonchloroformäther mit alkoholischem Kali (WILLGERODT, SCHIFF, J. pr. [2] 41, 525). Man destillirt im Dampfstrom und erhitzt den übergegangen Ester mit Kali im Rohr. — Oel. —  $\text{K}\cdot\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3$ .

**Aethylester**  $C_{10}H_{17}Cl_3O_3 = C_8H_{15}Cl_3O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Siehe die Säure (WILLGERODT, SCHIFF). — Schweres Oel. Siedep.:  $166^\circ$ .

**s-Tetrachloroxyisobuttersäure**  $C_4H_4Cl_4O_3 = (CHCl_2)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$ . B. Bei 4 bis 5 tägigem Erhitzen auf  $110-120^\circ$  von 1 Thl. des entsprechenden Amids  $(CHCl_2)_2 \cdot C(OH) \cdot CO \cdot NH_2$  mit 6—8 Thln. Salzsäure (vom spec. Gew. = 1,16) (LEVY, CURCHOD, A. 254, 112). — Breite Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $69-71^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, sehr schwer in Ligroin. — K.Ä. Prismen. Sehr löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**Chloroxybuttersäure** von unbekannter Struktur  $C_4H_7ClO_3$ . B. Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin mit wasserfreier Blausäure auf  $120-150^\circ$  (HÜRMANN, B. 12, 23).  $C_3H_5OCl + HCN = C_3H_5ClO \cdot CN$ . Das Nitril wird durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren verseift. — Leicht löslicher, dicker Syrup. Die Salze sind amorph, in Wasser leicht löslich und leicht zersetzbar. Die freie Säure geht, beim Stehen über Schwefelsäure, in ein in Wasser und Aether lösliches Gummi über — offenbar das Säureanhydrid.

**Bromoxyisobuttersäure**  $C_4H_7BrO_3 = CH_3 \cdot C(CH_2Br)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Dibromisobuttersäure  $CH_3 \cdot CBr(CH_2Br) \cdot CO_2H$  mit 10 Thln. Wasser (C. KOLBE, J. pr.

[2] 25, 376). Aus  $\alpha$ -Methylglycidsäure  $\overset{O}{\text{CH}_2} \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$  und  $HBr$  (MELIKOW, A. 234, 215). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $100-101^\circ$ . Unlöslich in  $CS_2$  und  $CHCl_3$ , leicht löslich in  $H_2O$ , Alkohol und Aether, löslich in heißem Benzol. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Zersetzt sich sehr langsam, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Dioxxybuttersäure (?). Wird, beim Erwärmen mit Alkalien, leicht zersetzt unter Bildung von Brommetall. Wird von Natriumamalgam in Oxyisobuttersäure umgewandelt.

**Dibutyllaktinsäure**  $O[C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$  s. Säuren  $C_8H_{14}O_5$ .

#### 4. Säuren $C_5H_{10}O_3$ .

1.  **$\alpha$ -Oxyvaleriansäure, 2-Pentanolsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Das Nitril dieser Säure entsteht bei 5—6stündigem Digeriren, in Rohr, von Butyraldehyd mit (1 Mol.) Blausäure (von 40%) bei  $50-60^\circ$  und zuletzt bei  $100^\circ$  (MENOZZI, G. 14, 16; JUSLIN, B. 17, 2505). Das gebildete Nitril wird vorsichtig mit konc.  $HCl$  übergossen, dann Wasser hinzugegeben und zwei Stunden lang gekocht. Die freie Säure wird mit Aether ausgeschüttelt, mit Natron neutralisirt und durch  $ZnSO_4$  gefällt. Das Zinksalz zerlegt man durch  $H_2S$ . Entsteht auch beim Kochen von  $\alpha$ -Bromvaleriansäure mit Soda (JUSLIN, B. 17, 2504). — Große Tafeln. Schmelzp.:  $31^\circ$  (M.);  $28-29^\circ$  (J.). Sehr hygroskopisch. Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Geht, schon in der Kälte, in das Anhydrid über.

Salze: MENOZZI. —  $Ca(C_5H_9O_3)_2$ . Kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  3,56 Thle. und bei  $100^\circ$  3,60 Thle. Salz. Weniger löslich in Alkohol. —  $Ba \cdot \bar{A}_2 + \frac{1}{2} H_2O$ . Glänzende Blätter (JUSLIN). —  $Zn \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ . Amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Scheidet sich, aus kochender Lösung, in langen, glänzenden Nadeln ab. 100 Thle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  0,736 Thle. und bei  $100^\circ$  1,011 Thle. wasserfreies Salz. In Alkohol etwas leichter löslich. —  $Cd \cdot \bar{A}_2$ . Kleine, durchsichtige Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  0,832 Thle. und bei  $100^\circ$  0,983 Thle. Salz. Etwas leichter löslich in Alkohol. —  $Cu \cdot \bar{A}_2$ . Blaugrün. Ziemlich schwer löslich in Wasser (J.). —  $Ag \cdot \bar{A}$ . Kleine Schuppen (J.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Aethylester**  $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3 \cdot C_2H_5$ . D. Aus dem Silbersalz und  $C_2H_5J$  (MENOZZI, G. 14, 19). — Flüssig. Siedep.:  $190^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser.

**Trichlor- $\alpha$ -Oxyvaleriansäure (Trichlorvalerolaktinsäure)**  $C_5H_7Cl_3O_3 = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Digeriren von Butyrylchloralhydrocyanid mit starker Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, A. 179, 99). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.:  $140^\circ$ . In kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol oder Aether. Geht, beim Behandeln mit  $Zn$  und  $HCl$ , in eine Säure  $C_5H_7ClO_3$  über.

$Na \cdot C_5H_6Cl_3O_3 + H_2O$  (PINNER, KLEIN, B. 11, 1492).

**Aethylester**  $C_7H_{11}Cl_3O_3 = C_5H_9Cl_3O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und  $HCl$  (PINNER, KLEIN, B. 11, 1492). — Zölllange Prismen. Schmelzp.:  $40^\circ$ . Siedet unter geringer Zersetzung bei  $255^\circ$ . Beim Stehen mit alkoholischem Ammoniak scheidet sich ein Gemenge von Salmiak und dem Körper  $C_5H_7ClN_2O$  aus. Dieser ist in heißem Aether und Benzol schwer löslich, schmilzt unter Zersetzung bei  $118^\circ$ , geht, beim Erwärmen mit Alkohol, in den Körper  $C_5H_7ClN_2O$  über. Letzterer schmilzt, bei raschem Erhitzen, unter Zersetzung, löst sich in Wasser schwerer, in Alkohol leichter als der Körper  $C_5H_7ClN_2O$  und giebt mit  $AgNO_3$  keine Fällung (Unterschied von  $C_5H_7ClN_2O$ ).



**Essigtrichlorvalerolaktinsäure**  $C_5H_5Cl_3O_4 + H_2O = C_5H_5Cl_3(OC_2H_3O).CO_2H + H_2O$ .  
*B.* Aus Trichlorvalerolaktinsäure und Essigsäureanhydrid (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1492).  
 — Feine Nadeln. Schmelzp.: 84°. In kaltem Wasser schwer löslich. Zersetzt sich etwas beim Kochen mit Wasser. Die wasserfreie Verbindung (durch Trocknen bei 160° gebildet) ist ein Syrup.

**Chlordibromvalerolaktinsäure**  $C_5H_5Br_2ClO_3$ . *B.* Aus Chlorangelaktinsäure  $C_5H_5ClO_3$  (in Eisessig gelöst) und Brom (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1497). — Krystalle; Schmelzp.: 169°. Leicht löslich in Aether, fast unlöslich in kochendem Benzol.

2.  **$\gamma$ -Oxyvaleriansäure, 4-Pentanolsäure**  $CH_3CH(OH).CH_2CH_2.CO_2H$ . *V.* Das Anhydrid dieser Säure findet sich im rohen Holzessig (GRODZKI, *B.* 17, 1369). — *B.* Das Anhydrid entsteht: 1. beim Kochen von  $\gamma$ -Bromvaleriansäure (aus Allylessigsäure und HBr gebildet) mit Wasser (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 96); 2. beim Erhitzen von  $\gamma$ -Oxypropylmalonsäure oder deren Anhydrid auf 200° (HJELT, *A.* 216, 56).  $OH.C_3H_6.CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_5H_{10}O_3$ . Beim Behandeln von Lävulinsäure  $CH_3.CO.CH_2.CO_2H$  mit Natriumamalgam (WOLFF, *A.* 208, 104). Entsteht in kleiner Menge, neben anderen Produkten, bei der Destil-

lation von Methylparakonsäure  $CH_3CH.CH(CO_2H).CH_2$  (FRÄNKEL, *A.* 255, 25). — *D.* Man behandelt eine, anfangs auf 0° abgekühlte, Lösung von 1 Thl. Lävulinsäure in 50 Thln. Wasser mit Natriumamalgam (60 g vierprocentigen Amalgams auf 1 g Säure), säuert die Lösung mit  $H_2SO_4$  an und kocht einige Minuten am Kühler. Die erkaltete Flüssigkeit übersättigt man mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Hierbei geht das Anhydrid in den Aether über (WOLFF; vgl. NEUGEBAUER, *A.* 227, 101). — Die freie Säure ist sehr unbeständig; schon bei kurzem Kochen ihrer (angesäuerten) wässrigen Lösung geht sie in das Anhydrid über. Elektrisches Leitungsvermögen: HENRY, *Ph. Ch.* 10, 120.

Salze: MESSERSCHMIDT. —  $NH_4.C_5H_9O_3$ . *B.* Aus  $\gamma$ -oxyvaleriansaurem Baryum und Ammoniumsulfat (FITTIG, RASCH, *A.* 256, 151). Kleine Krystalle. Zerfällt bei 115°, ohne zu schmelzen, in  $NH_3$ , das Anhydrid und  $H_2O$ . Leicht löslich in Wasser. —  $Ca(C_5H_9O_3)_2$  (bei 80°). Porzellanartige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba.A_2$  (bei 100°). Völlig amorphe Masse. Zerfließlich. Leicht löslich in heissem, absolutem Alkohol. —  $Ag.A$ . Krystallinischer Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt, beim Erkalten, in großen, triklinen Nadeln.

**Aethylester**  $C_7H_{11}O_3 = OH.C_4H_9.CO_2.C_2H_5$ . *D.* Aus  $\gamma$ -oxyvaleriansaurem Silber mit Aethyljodid (NEUGEBAUER, *A.* 227, 101). — Flüssig. Mischt sich mit Alkohol und Aether, aber nicht mit Wasser. Zerfällt beim Destilliren größtentheils in Aethylalkohol und  $\gamma$ -Oxyvaleriansäureanhydrid.

**Anhydrid (Lakton)**  $C_5H_8O_2 = CH_3CH(CH_2.CO)CH_2CO$ . Erstarrt nicht bei  $-18^\circ$ . Siedep.: 207—208° (i. D.); spec. Gew. = 1,072 bei 0° (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 97). Mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar zu einer völlig neutral reagirenden Flüssigkeit. Wird aus dieser Lösung durch  $K_2CO_3$  gefällt. Liefert beim Kochen mit Basen, langsamer beim Kochen mit  $CaCO_3$ , Salze der Oxyvaleriansäure. Bei längerem Kochen des Anhydrids mit (6 Thln.) Wasser gehen nur 6,6% desselben in  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure über (RÜHLMANN, FITTIG, *A.* 226, 343). Wird von Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und Phosphor erst bei 220 bis 250° angegriffen und dabei in normale Valeriansäure umgewandelt. Bei der Oxydation durch verdünnte Salpetersäure wird Bernsteinsäure gebildet. Liefert, beim Kochen mit Natriumalkoholat, das Anhydrid  $C_{10}H_{14}O_3$  der Divalonsäure  $C_{10}H_{16}O_4$ . Verbindet sich bei 280° mit KCN zu  $\gamma$ -cyanvaleriansaurem Kalium.

**$\gamma$ -Chloroxyvaleriansäure**  $CH_3.CCl(OH).CH_2CH_2.CO_2H$ . Das Chlorvalerolakton  $C_5H_7ClO_2$  (S. 600) ist als das Anhydrid der  $\gamma$ -Chloroxyvaleriansäure zu betrachten.

**Bromoxyvaleriansäure**  $C_5H_7BrO_3 = CH_3CH(OH).CHBr.CH_2.CO_2H$  (?). *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei zweistündigem Kochen von  $\beta\gamma$ -Dibromvaleriansäure  $CH_3CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$  mit Wasser (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 102). Wird leichter rein erhalten durch Uebergießen von  $\beta\gamma$ -Dibromvaleriansäure mit der Lösung von ( $\frac{3}{4}$  Mol.) Soda (FITTIG, URLAUB, *A.* 268, 61). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Nicht destillirbar. Reagirt neutral. Schwer löslich in Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch  $K_2CO_3$  gefällt. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Dioxyvaleriansäure  $C_5H_{10}O_4$  über. Zerfällt, bei 20 stündigem Sieden mit Wasser, in HBr,  $\beta\gamma$ -Dioxyvaleriansäureanhydrid und Lävulinsäure.

**Dibromvalerolakton**  $C_5H_7Br_2O_2$  (S. 600) ist als das Anhydrid der **Dibromoxyvaleriansäure**  $CH_3.CBr(OH).CHBr.CH_2.CO_2H$  zu betrachten.

3. **2-Methyl-1-Butanol-4-Säure**  $OH.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ . *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Brenzwein-



säurechlorid  $CH_3CH(CO.Cl)CH_2COCl$  mit Natriumamalgam und Eisessig (HJELT, B. 16, 2624). —  $Ba(C_5H_9O_3)_2$  (bei 100°). Gummiartig.

Anhydrid  $C_5H_8O_3$ . Flüssig. Siedep.: 203–205° (HJELT). Löslich in 5–6 Thln. Wasser.

4. **Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäure (Methoäthoxalsäure, 2-Methyl-2-Butanol-säure)**  $C_5H_8O_3$  ( $CH_3)_2C(OH)CO_2H$ . B. Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Behandeln von Oxalsäurediäthylester mit Methyljodid, Äthyljodid und granulirtem Zink bei 35–40°, neben etwas des Zinksalzes (FRANKLAND, DUPPA, A. 135, 37). Bei der Oxydation von Methyläthyllessigsäure mit verdünnter Chamäleonlösung (MILLER, A. 200, 282). Durch Erhitzen von Methyläthylketon mit wasserfreier Blausäure im Rohre auf 70–80° und Zerlegen des gebildeten Nitrils  $CH_3C(OH)(CN)C_2H_5$  durch Salzsäure (BÖCKING, A. 204, 18). Durch Kochen von Methyläthylbromessigsäureester  $CH_3CBr(C_2H_5)CO_2C_2H_5$  mit Sodalösung (BÖCKING, A. 204, 24). — Krystallinisch; Schmelzp.: 66–68°. Sublimirt bei 90° in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu  $CO_2$  und Methyläthylketon (resp. Essigsäure) oxydirt (CHAPMAN, SMITH, Z. 1867, 440). Wird von HJ langsam zu Methyläthyllessigsäure reducirt. Giebt, bei 200 stündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 115–130°, Methylcrotonsäure.

$Ba(C_5H_8O_3)_2$  (bei 100°). Strahlig-krystallinisch; sehr leicht löslich in Wasser. —  $Zn\bar{A}_2$ . Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol (BÖCKING). —  $Ag\bar{A}$ . Warzige Aggregate, ziemlich löslich in Wasser.

Aethylester  $C_7H_{14}O_3 = C_5H_9O_3.C_2H_5$ . Siedep.: 165,5°, spec. Gew. = 0,9768 bei 13° FRANKLAND, DUPPA, A. 135, 39). Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Giebt mit  $PCl_3$  Methylcrotonsäureester  $CH_3CH:C(CH_3)CO_2C_2H_5$ .

Säuren  $C_5H_8ClO_3$ . 1. **Säure**  $CH_3CHClC(CH_3)_2OH.CO_2H$ . B. Siehe  $\alpha$ -Chlor- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxybuttersäure. Entsteht auch aus dem Anhydrid  $C_5H_8O_3$  der Dimethylglycerinsäure  $C_5H_{10}O_4$  und konc. HCl (MELIKOW, A. 234, 226). Entsteht, neben einer isomeren Säure, aus Angelikasäure und  $HClO$  (MELIKOW, PETRENKO, A. 257, 117). — Dünne Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 75°. Löst sich in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit alkoholischem Kali das Salz  $K.C_5H_7O_3$  (s. Dimethylglycerinsäure  $C_5H_{10}O_4$ ). Das Natriumsalz liefert, bei der Destillation mit Wasser, Methyläthylketon (MELIKOW, PETRENKO, Z. 21, 396). —  $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Seideglänzende Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 4,44 Thle. Salz (MELIKOW, PETRENKO, A. 257, 124). —  $Zn\bar{A}_2$ . Mikroskopische Prismen oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

2. **Säure**  $C_5H_8ClO_3$ . B. Entsteht, neben  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäure, aus Angelikasäure und  $HClO$  (MELIKOW, PETRENKO, A. 257, 119). Man trennt beide Salze durch Darstellung der Zinksalze; das Salz der Säure  $C_5H_8ClO_3$  (Schmelzp.: 103°) ist viel leichter löslich. — Quadratische Prismen. Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Kali eine flüssige Säure, deren Salze amorph sind. —  $K\bar{A}$ . Kurze Prismen (aus Alkohol von 90%). Schwer löslich in absol. Alkohol. —  $Ca\bar{A}_2$ . Amorph, leicht löslich in Wasser. —  $Zn\bar{A}_2$ . Amorph. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung nicht gefällt durch Alkohol. —  $Ag\bar{A}$ . Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Scheidet, beim Erwärmen mit Wasser,  $AgCl$  ab.

3.  **$\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Oxyvaleriansäure**. B. Die Chloroxyvaleriansäure Nr. 2 (Schmelzp.: 103°), dargestellt aus Angelikasäure und  $HClO$ , liefert mit alkoholischem Kali eine Dimethylglycerinsäure, welche, durch Abdampfen mit überschüssiger, höchst concentrirter Salzsäure, in eine Chloroxyvaleriansäure übergeht (MELIKOW, PETRENKO, A. 257, 123). — Große Platten (aus Aether). Schmelzp.: 92°. Das Natriumsalz liefert, bei der Destillation mit Wasser, Methyläthylketon (MELIKOW, PETRENKO, Z. 21, 396). —  $Ca\bar{A}_2 + 3H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 7,58 Thle. Salz. —  $Zn\bar{A}_2$ . Mikroskopische Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

5.  **$\beta$ -Oxyisovaleriansäure ( $\beta$ -Oxyisobutylameisensäure, 2-Methyl-2-Butanol-3-Säure)**  $(CH_3)_2C(OH)CH_2CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Dimethylallylcarbinol mit Chromsäuregemisch, in der Kälte (M. u. A. SATZEW, A. 185, 163). Bei der Oxydation von Isobutylameisensäure  $(CH_3)_2CH.CH_2CO_2H$  mit verdünnter, alkalischer Chamäleonlösung (MILLER, A. 200, 273). Der Aethylester entsteht beim 2–3 monatlichen Stehen eines Gemenges von Chloressigsäureäthylester und Aceton mit Zink (REFORMATSKY, Z. 22, 47). — D. Man behandelt (je 20 g) Dimethylallylcarbinol mit Chamäleonlösung (8½ g  $KMnO_4$ , 2100 g  $H_2O$ ) (SCHIROKOW, J. pr. [2] 23, 206). — Syrup, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von Chromsäuregemisch zu  $CO_2$ , Essigsäure und Aceton oxydirt. Liefert mit HJ  $\beta$ -Jodisovaleriansäure.

Salze: SATZEW. —  $Ca(C_5H_8O_3)_2 + 12H_2O$ . Amorph, in Wasser leicht löslich. Das wasserfreie Salz krystallisirt in kleinen Nadeln. —  $Ba\bar{A}_2$  (bei 100°). Prismen, leicht

löslich in Wasser. —  $\text{Zn}\cdot\bar{\text{A}}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Prismen, leicht löslich in Wasser. —  $\text{Cu}\cdot\bar{\text{A}}_2$ . Hexagonale Tafeln, in Wasser leicht löslich; krystallisiert auch rhombisch mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (MILLER). —  $\text{Ag}\cdot\bar{\text{A}}_2$ . Monokline Prismen oder Nadeln, sehr beständig, in Wasser schwer löslich.

**Aethylester**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . D. Aus dem Silbersalz und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (SEMLIANZIN, SAYTZEW, A. 197, 73). — Siedep.:  $180^\circ$ . Geht, beim Behandeln mit  $\text{PCl}_3$ , in Dimethylakrylsäureester  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  über.

6.  **$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxybuttersäure, 2-Methyl-3-Butanolsäure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Reduktion von Methylacetessigester  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung (ROHRBECK, A. 188, 229). Man operiert in der Kälte und neutralisiert von Zeit zu Zeit mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; vgl. WISLICENUS, PÜCKERT, A. 250, 244. — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig; geht, beim Destillieren oder Erhitzen mit HJ auf  $110^\circ$ , in Methylcrotonsäure über (RÜCKER, B. 10, 1954). Bei langem Stehen über Schwefelsäure entsteht ein Esteranhydrid  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$ .

$\text{Na}\cdot\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$  (bei  $100^\circ$ ). Krystallpulver; Schmelzp.:  $210^\circ$  (MILLER, A. 200, 269). —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln, äußerst löslich in Wasser (MILLER). —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$ . Blättchen, in kochendem Wasser sehr schwer löslich.

Beim Kochen von Bromvaleriansäure (aus aktiver Valeriansäure) mit Baryt erhielt LEY (Z. 9, 133) eine syrupförmige Säure, die er für identisch mit  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxybuttersäure hält. Nur war das Silbersalz amorph. Das Kupfersalz bildete schwer lösliche, sechsseitige, grüne Tafeln.

**$\alpha$ -Chlormethyloxybuttersäure**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{ClO}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CCl}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). B. Entsteht, neben der Säure  $\text{CH}_3\cdot\text{CHClC}(\text{CH}_3\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , beim Schütteln von Tiglinsäure mit einer wässrigen Lösung von  $\text{HClO}$ , unter Abkühlen (MELIKOW, A. 234, 224). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in Wasser und neutralisiert mit  $\text{ZnCO}_3$ . Das Zinksalz der  $\alpha$ -Säure ist leicht, jenes der  $\beta$ -gechlorten Säure schwer löslich in Wasser. — Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $111,5^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert mit alkoholischem Kali das Salz  $\text{K}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$  (s. Dimethylglycerinsäure  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ ). —  $\text{K}\cdot\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ . Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in glänzenden Prismen gefällt (M., A. 257, 121). Leicht löslich in heißem absol. Alkohol. Wird durch freies Kali sofort zersetzt unter Bildung von  $\text{KCl}$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3)_2$ . Amorph. —  $\text{Zn}\cdot\bar{\text{A}}_2$ . Amorph. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wässrigen Lösung nicht gefällt durch Alkohol.

7.  **$\alpha$ -Oxyisovaleriansäure, 2-Methyl-3-Butanol-4-Säure**  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen von Bromisovaleriansäure mit Silberoxyd (FITTIG, CLARK, A. 139, 206), oder mit Aetzkali (SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 106). Aus Chlorisovaleriansäure und Baryt (SCHLEBUSCH, A. 141, 322). Der Aethylester entsteht, neben Oxyisocaprylsäureester, aus Oxalsäurediäthylester, Isopropyljodid und Zink (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 517). Das Nitril der Säure entsteht leicht aus  $\text{HCN}$  und Isobutyraldehyd. Kocht man dasselbe  $\frac{3}{4}$  Stunden lang mit dem dreifachen Volumen konzentrierter Salzsäure, so erhält man die freie Säure, welche der Lösung, durch Aether, entzogen werden kann (LIPP, A. 205, 28). — Rhombische Tafeln (HAUSHOFER, J. 1880, 809). Schmelzp.:  $82^\circ$  (SCHMIDT, SACHTLEBEN);  $83^\circ$  (LIPP);  $86^\circ$  (LEY, POPOW, A. 174, 64). Verflüchtigt sich schon bei  $100^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf  $100^\circ$  oder mit verdünnter Schwefelsäure auf  $130$ – $140^\circ$ , in Ameisensäure und Isobutyraldehyd. Wird von Chromsäuregemisch zu  $\text{CO}_2$ , Isobuttersäure (LEY, POPOW) und Isobutyraldehyd (LEY, Z. 9, 131) oxydiert.

Salze: FITTIG, CLARK; LIPP. —  $\text{Na}\cdot\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3$ . Warzen. —  $\text{Mg}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Verwachsene Prismen; in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz; in heißem Wasser nicht viel mehr als in kaltem (L.). —  $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Verwachsene Nadeln. In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; unlöslich in Alkohol. Das direkt auskrystallisierte Salz hält  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (SCHMIDT, SACHTLEBEN),  $4\text{H}_2\text{O}$  (LIPP), von denen aber  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  an der Luft entweichen. —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2$ . Krystallisiert bei freiwilligem Verdunsten undeutlich. —  $\text{Zn}\cdot\bar{\text{A}}_2$ . Krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser, in heißem nicht viel leichter. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  scheidet sich das Salz mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in glänzenden Blättern ab (L.). —  $\text{Cu}\cdot\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine, hellgrüne Prismen, in kaltem Wasser sehr wenig löslich. —  $\text{Ag}\cdot\bar{\text{A}}_2$ . Federförmige Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem.

**Aethylester**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Silbersalz und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 110). — Siedep.:  $175^\circ$ .

**Anhydrid (Valerolaktid)**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure im Rohre auf  $200^\circ$  (SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 112). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol); Schmelzp.:  $136^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Sublimierbar. Wird von verdünnten Alkalien und Ammoniak kaum angegriffen.



$\alpha$ -Aethoxyisovaleriansäure  $C_7H_{14}O_3 = (CH_3)_2CH.CH(OC_2H_5).CO_2H$ . B. Man erhält den Aethylester  $C_7H_{14}(OC_2H_5)O_2$  aus  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester und Natriumalkoholat (Duvillier, *Bl.* 30, 506). — Das Zinksalz ist harzig, löst sich wenig in siedendem Wasser und schmilzt darin. Es löst sich in Aether.

8. Eine bei  $97^\circ$  schmelzende Säure  $C_5H_{10}O_3$  entsteht, neben anderen Säuren, beim Behandeln von Palmitinsäure mit ammoniakalischer Chamäleonlösung (Gröger, *M.* 8, 495).

Isonitrosoxyvaleriansäure s.  $\beta$ -Hydroxylävinlinsäure.

Chloroxyvaleriansäure  $C_5H_9ClO_3$ . B. Bei der Oxydation von Chlorhexenylalkohol  $C_6H_{11}ClO$  mit Chromsäuregemisch (Lopatkin, *J. pr.* [2] 30, 396). — Krystalle. —  $Na.\bar{A} + H_2O$ . Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba.\bar{A}_2 + 8H_2O$ . Kugelförmige Aggregate. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert über  $H_2SO_4$   $6H_2O$ , den Rest bei  $100^\circ$ .

## 5. Säuren $C_6H_{12}O_3$ .

1. *Leucinsäure*, 2-*Hexanolsäure*  $CH_3(CH_2)_3CH(OH).CO_2H$ . B. Aus Leucin und salpetriger Säure (Strecke, *A.* 68, 55; vgl. Gössmann, *A.* 91, 135). — D. Man leitet in eine kochende, wässrige Lösung von Leucin, die mit Salpetersäure angesäuert ist, salpetrige Säure, schüttelt die Lösung mit Aether aus, fällt die rohe Leucinsäure, in der Siedehitze, mit Zinkacetat und krystallisirt das Zinksalz aus Alkohol um (Waage, *A.* 118, 297). — Säulen oder Nadeln; Schmelzp.:  $73^\circ$ . In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; sublimirt schon bei  $100^\circ$ . Beim Erhitzen auf  $225^\circ$  und auch bei längerem Erhitzen auf  $100^\circ$  entsteht ein syropförmiges, in Wasser unlösliches Anhydrid.

Salze: Waage; Thudichum, *J.* 1861, 780. —  $Ca(C_6H_{11}O_3)_2$ . Nadeln. —  $Ba.\bar{A}_2$ . Blätterige Krystalle (aus Alkohol). —  $Zn.\bar{A}_2 + H_2O$ . Schuppen: 1 Thl. löst sich bei  $16^\circ$  in 300 Thln. Wasser und in 204 Thln. kochendem Wasser, leichter in kochendem Weingeist (W.). Krystallisirt aus absolutem Alkohol mit  $1H_2O$  und aus Wasser mit  $2H_2O$  (Körner, Menozzi, *G.* 13, 356). —  $Co.\bar{A}_2$ . Rothe Krusten. —  $Cu.\bar{A}_2$ . Schwach blau gefärbte Schüppchen (aus Weingeist). —  $Ag.\bar{A}$ . Krystalle, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

2.  $\alpha$ -Oxycapronsäure, 2-*Hexanolsäure*  $CH_3(CH_2)_3CH(OH).CO_2H$ . B. Durch Kochen von  $\alpha$ -Bromcapronsäure (dargestellt durch Erhitzen von Gährungscapronsäure mit Brom auf  $110$ — $115^\circ$ ) mit Sodalösung (Jelisafo, *Z.* 12, 367; vgl. Ley, *Z.* 9, 139). — D. Die aus dem Reaktionsprodukt, durch Ansäuern mit  $H_2SO_4$  und Ausschütteln mit Aether, ausgezogene Säure wird mit Wasser gekocht, um flüchtige Beimengungen zu entfernen. Dann bindet man die Säure an Baryt und krystallisirt das Baryumsalz um. — Strahlig oder kugelförmig vereinigte Nadeln. Schmelzp.:  $60$ — $62^\circ$  (J.). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Bei längerem Erhitzen auf  $100^\circ$  sublimirt ein Theil der Säure, der Rest verwandelt sich in ein syropförmiges Anhydrid, das sich leicht in Alkohol, Aether und Alkalien, aber nicht in Wasser löst. Mit Alkalien oder Erden erhitzt, geht es in Oxycapronsäure über. Oxycapronsäure wird von Chromsäuregemisch zu  $CO_2$ , Valeraldehyd und Valeriansäure oxydirt (L.). — Die Salze krystallisiren; sie lösen sich in heissem Wasser leichter als in kaltem, in absolutem Alkohol sind sie gar nicht oder nur sehr wenig löslich (J.).

Das Natrium- und Kaliumsalz sind seifenartig, zerfließlich. Sie schmelzen bei  $100^\circ$  und lösen sich leicht in Alkohol. —  $Mg(C_6H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$ . Blättchen, ziemlich löslich in kaltem Wasser. —  $Ca.\bar{A}_2$ . —  $Ba.\bar{A}_2$ . Längliche, perlmutterglänzende Blättchen, löslich in 110 Thln. Wasser von  $16^\circ$ . Hält  $\frac{1}{2}H_2O$  (Duvillier, *Bl.* [3] 6, 92). —  $Zn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Flockiger Niederschlag, löslich bei  $16^\circ$  in 681 Thln. Wasser und in 470 Thln. siedendem Wasser; krystallisirt aus kochendem, wässrigem Alkohol mit  $2H_2O$  in sehr feinen, seideglänzenden Nadeln. Beim Einkochen einer wässrigen Lösung scheiden sich Nadeln des wasserfreien Salzes ab. —  $Cu.\bar{A}_2$ . Mikroskopische, grüne Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser. —  $Ag.\bar{A}$ . Krystalldrüsen (aus kochendem Wasser).

Aethylester  $C_8H_{16}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$ . Flüssig; leichter als Wasser (Jelisafo).

Kommt der  $\alpha$ -Oxycapronsäure obige Formel zu, so müsste sie mit Leucinsäure identisch sein.

3.  $\gamma$ -Oxycapronsäure, 4-*Hexanolsäure*  $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Kochen von Bromcapronsäure (gebildet aus Hydrosorbinsäure und HBr) mit Wasser oder leichter durch Stehenlassen mit Sodalösung (Fittig, Helt, *A.* 208, 67; vgl. *A.* 200, 52). Bei kurzem Erwärmen von Hydrosorbinsäure  $C_6H_{10}O_2$  mit Schwefelsäure (gleiche Volume  $H_2O$  und  $H_2SO_4$ ) (Fittig, *B.* 16, 373). Beim Kochen von Glykonsäure  $C_6H_{12}O_7$  mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Kilian, Klee-



MANN, B. 17, 1300). Entsteht, neben Hydrosorbinsäure, bei der Destillation von Aethyl-

parakonsäure  $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  (DELISLE, A. 255, 61). Aus Metasaccharinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (KILIANI, B. 18, 642) oder Galaktonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$  (KILIANI, B. 18, 1555) und Jodwasserstoffsäure. — Die freie Säure ist äußerst unbeständig: aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie, namentlich beim Erwärmen, in Wasser und Anhydrid.

Salze: FITTIG, A. 200, 52. Die Salze sind syrupdicke oder gummiartige Massen, sehr leicht löslich in Wasser oder Alkohol. —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$ . B. Aus  $\gamma$ -oxycapronsäurem Baryum und Ammoniumsulfat (FITTIG, DUBOIS, A. 256, 155). Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung bei  $90^\circ$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$ . Glasartig; zerfließt an der Luft. —  $\text{Ba}_2\text{A}_2$ . Zerfließliches Gummi, leicht löslich in absolutem Alkohol (F., H.). —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Farbloser Niederschlag.

Anhydrid (Caprolakton)  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Man erwärmt 1 Thl. Hydrosorbinsäure mit 5 Thln. Schwefelsäure (1 Vol. Vitriolöl, 1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ), bis Lösung erfolgt, verdünnt dann mit Wasser, kocht einige Minuten lang und schüttelt dann 6–8 Mol. mit Aether aus (DUBOIS, A. 256, 134). — Erstarrt nicht bei  $-18^\circ$ . Siedet unzersetzt bei  $220^\circ$  (FITTIG, HJELT, A. 208, 68). Löslich bei  $0^\circ$  in 5–6 Vol. Wasser; die Lösung scheidet bei  $30$ – $50^\circ$  einen Theil des gelösten Anhydrids ab, wird aber oberhalb  $80^\circ$  wieder klar.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  scheidet aus der wässerigen Lösung das Anhydrid ab. Durch Kochen mit Alkalien oder Erden wird es in Oxycapronsäure übergeführt. Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Bernsteinsäure. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Wird von alkoholischem Ammoniak bei  $150^\circ$  nicht verändert (HJELT, B. 15, 617). Wird von Jodwasserstoffsäure sehr schwer zu Normalcapronsäure reducirt (KILIANI, B. 17, 1300; 18, 643). Natriumäthylat erzeugt das Anhydrid  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$  der Dihexonsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$ .

4.  $\delta$ -Oxycapronsäure, 5-Hexanolsäure  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von  $\gamma$ -Acetobuttersäure  $\text{CH}_3\text{CO}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  mit Natriumamalgam (WOLFF, A. 216, 133). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt in wässriger Lösung, schon bei gewöhnlicher Temperatur, theilweise in Wasser und Anhydrid. Doch ist diese Umwandlung, selbst bei  $100^\circ$ , keine vollständige. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$  (bei  $110^\circ$ ). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heissem, absolutem Alkohol. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Das Baryumsalz erstarrt beim Versetzen mit  $\text{AgNO}_3$  zur steifen Gallerte. Das Silbersalz ist ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, und die heisse Lösung erstarrt beim Erkalten zu Gallerte. Beim Absaugen der Mutterlauge wird aber das Salz langsam krystallinisch und bildet dann seidenglänzende Büschel.

Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Bei  $230$ – $231^\circ$  siedende Flüssigkeit. Erstarrt unter  $0^\circ$  zu langen, dünnen Nadeln, die bei  $17$ – $19^\circ$  schmelzen (WOLFF, A. 216, 134). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasser mischbar. Zieht an der Luft Wasser an, dabei in Oxycapronsäure übergehend, doch ist diese Umwandlung, selbst bei langem Stehen der wässerigen Lösung, keine vollständige.

5.  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Oxybuttersäure, 2-Pentanol-3-Methylsäure  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Aethylacetessigester  $\text{CH}_3\text{CO}\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  und Natriumamalgam (WALDSCHMIDT, A. 188, 240). Aus Aethylenacetessigsäure und Natriumamalgam (MARSHALL, PERKIN, Soc. 59, 872). — Syrup. Geht beim Stehen im trockenen Vakuum in ein Esteranhydrid über. Zerfällt beim Destilliren in Wasser und Aethylcrotonsäure. —  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$ . Krystallinisch, zerfließlich. —  $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Blaues Pulver, unlöslich. —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$ . Blättchen, in kaltem Wasser fast unlöslich.

6.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxyvaleriansäure, 2-Methyl-3-Pentanol-3-Methylsäure  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von Propionylpropionsäureester  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  mit Natriumamalgam (HANTZSCH, WOHLBRÜCK, B. 20, 1321). — Syrup. Wird von  $\text{HJ}$  zu Methylpropylessigsäure reducirt. — Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. —  $\text{Na}_2\text{A}$ . Kleine Blättchen (aus Alkohol).

7. Diäthoxalsäure (Oxydiäthylelessigsäure, 3-Pentanol-3-Methylsäure)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ . B. Der Methylester entsteht aus Oxalsäuredimethylester, Aethyljodid und Zink bei  $30$ – $50^\circ$  (FRANKLAND, DUPPA, A. 135, 26). Aethyloxalsäurechlorid  $\text{Cl}\text{C}_2\text{O}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  und Zinkäthyl geben Diäthoxalsäureäthylester (HENRY, B. 5, 949). Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digeriren von Diäthylketon  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$  mit wässriger Blausäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, B. 14, 1974). — D. Trockenes, fein gekörntes, nur wenig amalgamirtes Zink (FITTIG, A. 200, 21) wird mit 409 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und 191 g Oxaläther übergossen und 5 g Zinkäthyl und 10 g Aether zugefügt. Man leitet die Reaktion durch gelindes Erwärmen ein und giebt, nach einigen Stunden, heisses Wasser hinzu. Man destillirt und entzieht dem Destillat den Diäthoxalsäureester durch Ausschütteln mit Aether. Ohne

Zinkäthyl ist die Ausbeute geringer, mehr Zinkäthyl steigert dieselbe nicht (CHAPMAN, SMITH, *J.* 1867, 451). — Triklone Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1877, 719). Schmelzp.:  $80^\circ$ . Sublimirt bei  $50^\circ$ . Löslich in 2,85 Thln. Wasser bei  $17,5^\circ$  (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 705). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu  $CO_2$  und Diäthylketon oxydirt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $150^\circ$  entstehen Diäthylketon und Aethylcrotonsäure  $C_6H_{10}O_2$ .  $PCl_5$  erzeugt zunächst das Chlorid  $C_6H_{11}O_2Cl$ , das beim Destilliren in Aethylcrotonsäurechlorid  $C_6H_9O_2Cl$  übergeht (G., W.).

Salze: GEUTHER, WACKENRODER. —  $NH_4.C_6H_{11}O_3$ . Blätter. —  $Ba.\bar{A}_2$  (F., D.). Krystallinisch; in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich; krystallisirt mit  $5H_2O$  in rhombischen Tafeln (HAUSHOFER). —  $Zn.\bar{A}_2$ . Schuppen, löslich in 301 Thln. Wasser bei  $16^\circ$  (F., D., *Z.* 1866, 490); Nadeln, in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (G., W.). —  $Cu.\bar{A}_2$ . Grünes Gummi. —  $Ag.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln.

Methylester  $C_7H_{14}O_3 = C_6H_{11}O_3.CH_3$ . Siedep.:  $165^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9896 bei  $16,5^\circ$  (FRANKLAND, DUPPA).

Aethylester  $C_{10}H_{20}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_2H_5$ . D. Aus Oxaläther,  $C_2H_5J$  und Zink (FRANKLAND, A. 126, 109). — Siedep.:  $175^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9613 bei  $18,7^\circ$ . Wird durch Basen leicht verseift, ebenso durch rauchende Salzsäure bei  $110^\circ$ .  $PCl_5$  (oder  $P_2O_5$ ) erzeugt Aethylcrotonsäureester. Mit  $PCl_5$  erhält man  $\alpha$ -Chlordiäthyleessigsäureester  $C_6H_{10}ClO_3.C_2H_5$ . Zinkäthyl erzeugt mit dem Aethylester eine Masse, welche durch Wasser in  $Zn(HO)_2$ , Diäthoxalsäureester und  $C_2H_6$  zerfällt (FRANKLAND, DUPPA, A. 135, 29).  $(C_2H_5)_2C(OH).CO_2.C_2H_5 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2C\begin{smallmatrix} \nearrow OZnC_2H_5 \\ \searrow CO_2.C_2H_5 \end{smallmatrix} + C_2H_6$  und  $(C_2H_5)_2C\begin{smallmatrix} \nearrow OZnC_2H_5 \\ \searrow CO_2.C_2H_5 \end{smallmatrix} + H_2O = (C_2H_5)_2C(OH).CO_2.C_2H_5 + ZnO + C_2H_6$ . Jod wirkt auf die ätherische Lösung der Zinkverbindung ein und erzeugt  $C_2H_5J$  und  $(C_6H_{10}O_3.C_2H_5)_2Zn + ZnJ_2$  — eine gummiartige Masse.

Isomylester  $C_{11}H_{22}O_3 = C_6H_{11}O_3.C_3H_7$ . B. Aus Oxalsäurediisomylester,  $C_3H_7J$  und Zink (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 15). — Siedep.:  $225^\circ$ ; spec. Gew. = 0,93227 bei  $13^\circ$ .

8.  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure, 3-Methyl-4-Pentanolsäure  $CH_3.CH(OH).CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ . B. Beim Behandeln von  $\beta$ -Acetobuttersäure  $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$  mit Natriumamalgam (GOTTSTEIN, A. 216, 36). — Die freie Säure ist sehr unbeständig. — Das Anhydrid ( $\beta$ -Methylvalerolakton)  $C_6H_{10}O_2$  bleibt bei  $-22^\circ$  flüssig und siedet bei  $209-211^\circ$ .

9.  $\alpha$ -Aethyl- $\gamma$ -Oxybuttersäure, 5-Pentanol-3-Methylsäure  $OH.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ . B. Durch Kochen von Oxyäthyl-Aethylacetessigester (dargestellt durch 30-stündiges Kochen von 40 g Aethylacetessigester mit der Lösung von 5,8 g Natrium in 70 g absolutem Alkohol und 20,4 g Chloräthylalkohol  $CH_2Cl.CH_2.OH$  mit concentrirtem Barytwasser (CHANLAROW, A. 226, 335).  $CH_3.CO.C(C_2H_5)\begin{smallmatrix} \nearrow CH_2.CH_2.OH \\ \searrow CO_2.C_2H_5 \end{smallmatrix} + 2H_2O = C_6H_{12}O_3 + CH_3.CO_2H + C_2H_5.OH$ . Man entfernt den überschüssigen Baryt durch  $CO_2$ , verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockene, löst den Rückstand in  $H_2O$ , versetzt mit  $H_2SO_4$  und schüttelt wiederholt mit neuen Mengen Aether aus. Das in den Aether übergegangene Produkt wird fraktionnirt, wobei bei  $214-218^\circ$  das Anhydrid der Aethyl-oxybuttersäure überdestillirt. — Dicke Flüssigkeit, die bei  $-17^\circ$  nicht fest wird. Geht, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, rasch in das Anhydrid über, ebenso bei der Destillation. —  $Ca(C_6H_{11}O_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. —  $Ba.\bar{A}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Feine Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in absolutem Alkohol. Zersetzt sich etwas beim Eindampfen der wässerigen Lösung, unter Abscheidung von  $BaCO_3$ . —  $Ag.\bar{A}$ . Feine Nadeln (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.

Anhydrid ( $\alpha$ -Aethylbutyrolakton)  $C_6H_{10}O_2$ . Aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei  $-17^\circ$  nicht erstarrt. Siedep.:  $215^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0348 bei  $16^\circ$  (CHANLAROW, A. 226, 335). Löslich bei  $0^\circ$  in 10–11 Vol. Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die kaltesättigte wässerige Lösung trübt sich bei  $80-90^\circ$ . Wird aus der wässerigen Lösung durch  $K_2CO_3$  abgeschieden. Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser oder Soda, langsam in die Säure um, rasch beim Kochen mit Baryt.

10.  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure, 2-Methyl-4-Pentanolsäure  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Beim Behandeln von  $\beta$ -Acetisobuttersäure  $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$  mit Natriumamalgam (GOTTSTEIN, A. 216, 32). Beim Kochen von Saccharin (Anhydrid der Säure  $C_6H_{12}O_6$ ) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (KILIANI, A. 218, 371; LIEBERMANN, SCHEIBLER, *B.* 16, 1822). Ebenso aus Isosaccharin (KILIANI, *B.* 18, 635). —



Die freie Säure ist sehr unbeständig und wandelt sich, schon beim Aufkochen der wässerigen Lösung, völlig in ihr Anhydrid um. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$  (bei  $60^\circ$ ). Amorph. Löslich in absolutem Alkohol.

Anhydrid ( $\alpha$ -Methylvalerolakton,  $\gamma$ -Caprolakton)  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Bleibt bei  $-17^\circ$  flüssig. Siedep.:  $206^\circ$  (GOTTSTEIN, A. 216, 34). Löst sich in 20–25 Vol. Wasser; die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen, wird aber bei  $80^\circ$  wieder klar. Wird von  $\text{HJ}$  zu Methylpropylelessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$  reducirt.

11.  $\gamma$ -Oxyisocaproonsäure, 2-Methyl-2-Pentanol-5-Säure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Brenzterebinsäure, bei der Destillation von Terebinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (FITTIG, BREDT, A. 200, 58 u. 259). Das Anhydrid entsteht auch beim Kochen von Terebinsäure mit verdünnter Schwefelsäure (2 Thle.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$ ) (ERDMANN, A. 228, 181). Bei der Oxydation von Isobutylelessigsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$  mit  $\text{KMnO}_4$  (BREDT, A. 208, 59). Brenzterebinsäure wandelt sich bei längerem Sieden völlig in Oxyisocaproonsäureanhydrid um, und ebenso beim Stehenlassen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure (GEISLER, A. 208, 43). — Die freie Säure krystallisirt, ist aber sehr unbeständig; schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen, zerfällt sie in Wasser und das Anhydrid. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Undeutlich-krystallinisch. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser; löslich in kochendem, absolutem Alkohol, fast gar nicht in kaltem (FITTIG, BREDT). —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3$ . Dicker Niederschlag; löst sich leicht in heißem Wasser und krystallisirt daraus in breiten Nadeln.

Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}_2\text{H}_4 \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$ . D. Man destillirt möglichst langsam Terebinsäure und destillirt das erhaltene Produkt nochmals über. Das mit dem mehrfachen Volumen Wasser vermischte Destillat wird mit Soda neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man entwässert die ätherische Lösung über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und destillirt (BREDT, A. 208, 55). — Erstarrt bei  $0^\circ$  und schmilzt bei  $7-8^\circ$ . Siedep.:  $207^\circ$  (i. D.). Schwerer als Wasser. Löst sich bei  $0^\circ$  in 2 Vol. Wasser. Die Lösung trübt sich schon beim Erwärmen; bei  $30-40^\circ$  ist sie milchweifs von ausgeschiedenen Tropfen des Anhydrids, und bei  $80^\circ$  wird die Lösung wieder klar. Wird aus der wässerigen Lösung durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  abgeschieden. Geht, beim Kochen mit Baryt, in  $\gamma$ -Oxyisocaproonsäure über; diese Umwandlung erfolgt, aber langsam, beim Kochen mit Wasser und  $\text{BaCO}_3$ . Bei 44-stündigem Kochen des Anhydrids mit Wasser werden nur 9,3% desselben in Oxyisocaproonsäure umgewandelt (FITTIG, RÜHLMANN, A. 226, 345). Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure,  $\alpha$ -Methyloxyglutarsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Beim Kochen von Oxyisocaproanhydrid mit Natriumalkoholat entstehen Pseudobrenzterebinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  und das Anhydrid  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$  der Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$ . Wird durch wässrige oder gasförmige  $\text{HCl}$  nicht verändert; leitet man aber  $\text{HCl}$  in eine alkoholische Lösung des Anhydrids, so entsteht der Ester der Chlorisocaproonsäure. —  $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2$ . D. Durch Versetzen einer Lösung des Anhydrids in absolutem Aether mit Natriumamalgam (BREDT). — Flockige Masse. Zerfällt rasch an feuchter Luft; wird durch Wasser zersetzt.

12.  $\alpha$ -Oxyisobutylelessigsäure, 2-Methyl-4-Pentanol-5-Säure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus blausaurem Isovaleraldehyd und rauchender Salzsäure (ERLENMEYER, SIGEL, B. 7, 1109). Beim Erhitzen von Isobutyltartronsäure auf  $180^\circ$  (GUTHZEIT, A. 209, 239).  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3 + \text{CO}_2$ . — Blätter. Wird von Chromsäuregemisch zu  $\text{CO}_2$ , Isovaleraldehyd und Isovaleriansäure oxydirt. Schmelzp.:  $54-55^\circ$  (LEY, Z. 9, 136);  $56^\circ$  (GUTHZEIT). —  $\text{Zn}\cdot\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  0,121 Thle. Salz (GUTHZEIT). — Das Kupfersalz krystallisirt aus Alkohol, in Wasser ist es sehr wenig löslich. — Das Silbersalz krystallisirt in Nadeln (LEY).

13. Trimethylglutidenmilchsäure, 2, 2-Dimethyl-3-Butanol-4-Säure  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Reduktion von Trimethylbrenztraubensäure  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  durch Natriumamalgam (GLÜCKSMANN, M. 10, 779; 12, 356). — Glasglänzende, monokline (?) (HOCKAUF, M. 10, 779) Prismen. Schmelzp.:  $87-88^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Aether. Beim Erwärmen mit 3 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (von 90%) auf  $50^\circ$  entsteht  $\text{CO}$  und ein bei  $90-92^\circ$  siedender Aldehyd  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  (?).

14. Propylmilchsäure (?)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben dem Anhydride der  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure, beim Kochen von Isosaccharin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (KILIANI, B. 18, 636). Beim Destilliren des Gemenges mit Wasser bleibt dieses nicht flüchtige Anhydrid zurück. Durch Barytwasser wird das Anhydrid in die Säure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$  übergeführt. —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Glänzende Nadelchen.

Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $137^\circ$  (KILIANI). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether. Sublimirt leicht.



**6. Säuren  $C_7H_{14}O_3$ .**

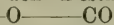
1.  *$\alpha$ -Oxyönanthsäure, 2-Heptanolsäure*  $CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -bromönanthsauren Kalium mit Wasser auf  $140^\circ$  (HELMS, B. 8, 1169). — Prismen; Schmelzp.:  $59-60^\circ$ . Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Nur das Kupfer- und Silbersalz krystallisiren.

Nach LEY (Z. 9, 141) schmilzt die Säure bei  $65^\circ$  und giebt beim Behandeln mit Chromsäuregemisch:  $CO_2$ , Capronsäure und Capronaldehyd.

Methylester  $C_8H_{16}O_3 = C_2H_5O_2 \cdot CH_3$ . Siedep.:  $160-165^\circ$  (HELMS, B. 8, 1170).

Hexachloroxyönanthsäure  $C_7H_5Cl_6O_3$ . B. Beim Erhitzen von Normal-Heptansulfonsäure und  $JCl_3$  auf  $167-170^\circ$  (SPRING, WINSSINGER, Bl. 49, 71). — Oel. Unlöslich in Wasser.

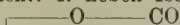
2.  *$\gamma$ -Oxyönanthsäure, 3-Heptanolsäure*  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Dextrosecarbonsäure  $C_7H_{14}O_8$  (KILIANI, B. 19, 1128) oder Galaktosecarbonsäure (KILIANI, B. 21, 918) mit konc. HJ und Phosphor. Das Anhydrid findet sich unter den Destillationsprodukten der Propylparakonsäure (SCHMIDT, A. 255, 76).



$C_3H_7 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot \dot{C}H_2 = C_3H_7O_2 + CO_2$ . Das Anhydrid entsteht bei  $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von  $\gamma$ -Bromönanthsäure mit Wasser (SCHMIDT, A. 255, 80). — Bleibt bei  $-16^\circ$  flüssig. Geht sehr leicht in das Anhydrid über. —  $Ba \cdot \dot{A}_2$  (bei  $50^\circ$  getrocknet). Kleine, zerfließliche Warzen (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei  $100^\circ$ . —  $Ag \cdot \dot{A}$  (bei  $60^\circ$ ). Käsiges Niederschlag. Löst sich leicht, aber nicht unzersetzt, in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in moosförmigen Gebilden.

Anhydrid  $C_7H_{12}O_3$ . Bleibt bei  $-18^\circ$  flüssig. Siedep.:  $234,5-235,5^\circ$  (i. D.) (SCHMIDT). Sehr schwer löslich in Wasser.

3.  *$\gamma$  Oxyisoönanthsäure, 2-Methyl-3-Hexanol-6-Säure*  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das Anhydrid entsteht: 1. neben Isoheptylsäure, bei der Destil-



lation von Isopropylparakonsäure  $C_3H_7 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot \dot{C}H_2$  (ZANNER, A. 255, 94); 2. beim Kochen von Isoheptylsäure mit HCl oder von  $\gamma$ -Bromisoheptylsäure mit Wasser (ZANNER). — Die freie Säure zerfällt sofort in Wasser und das Anhydrid. —  $Ba \cdot \dot{A}_2$ . Amorph. —  $Ag \cdot \dot{A}$ . Niederschlag.

Anhydrid  $C_7H_{12}O_3$ . Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig. Siedep.:  $224-225^\circ$  (ZANNER). Löslich in 35 Thln. kalten Wassers.

4.  *$\beta$ -Methylpropyläthylenmilchsäure, 3-Methyl-3-Hexanolsäure*  $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagup \\ C_3H_7 \end{array}$

$C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Methylallylpropylcarbinol (10 g) mit Kaliumpermanganatlösung (42 Thle.  $KMnO_4$ , 840 cem  $H_2O$ ) in der Kälte (SEMELIANZIN, J. pr. [2] 23, 267; Z. 11, 403).  $(CH_3)_2(C_3H_7)C(OH)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) + O_5 = C_7H_{14}O_3 + CO_2 + H_2O$ . Der Aethylester entsteht bei 2-3 Monate langem Stehen von 50 g Methylpropylketon mit 72 g Chloressigsäureäthylester und gekörntem Zink (REFORMATSKY, Z. 22, 49). — Syrup. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. —  $Ca(C_7H_{13}O_3)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Krystallinisch. —  $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Wie das Calciumsalz. —  $Ag \cdot C_7H_{13}O_3$ . Kurze Prismen.

5. *Isoamyldihydroxalsäure, 2-Methyl-5-Hexanol-6-Säure*  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Oxalsäurediäthylester und Isoamyljodid mit granulirtem Zink auf  $100^\circ$  und Zerlegen des Produktes mit Wasser entstehen Isoamyldihydroxalsäureäthylester  $C_7H_{13}O_3 \cdot C_2H_5$  (Siedep.:  $200-205^\circ$ ), Aethylisoamyloxalsäureäthylester  $C_9H_{17}O_3 \cdot C_2H_5$  (Siedep.:  $222-226^\circ$ ) und Diisoamyloxalsäureäthylester  $C_{12}H_{23}O_3 \cdot C_2H_5$  (Siedep.:  $260-264^\circ$ ) (FRANKLAND, DUPPA, Z. 1866, 490). In der wässrigen Lösung bleibt isoamyldihydroxal-säures Zink gelöst. — Die Säure, aus dem Zinksalz abgeschieden, krystallisirt in Schuppen, die bei  $60,5^\circ$  schmelzen. —  $Ba(C_7H_{13}O_3)_2$ . Große Schuppen in Wasser ziemlich löslich. —  $Cu(C_7H_{13}O_3)_2$ . Kleine hellblaue Schuppen, in Wasser sehr wenig löslich.

Aethylester  $C_9H_{18}O_3 = C_2H_5O_2 \cdot C_7H_{13}O_3$ . Siedep.:  $203^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9449 bei  $13^\circ$  (FRANKLAND, DUPPA, Z. 1866, 491). Zerlegt man den Aethylester mit Baryt, so erhält man eine Amyldihydroxalsäure von öligem Konsistenz, deren Calciumsalz krystallinisch und in Wasser löslich ist.

6.  *$\alpha$ -Aethyl- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure, 5-Hexanol-3-Methylsäure*  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Acetopropionsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$  mit Natriumamalgam (YOUNG, A. 216, 40). — Die freie Säure ist äußerst

unbeständig; sie wandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Aufkochen, in das Anhydrid um. —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$  (bei  $60^\circ$ ). Gummi, das allmählich zu einer porcellanartigen Masse erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$ . Käsiges Niederschlag. Löst sich leicht in heißem Wasser und krystallisiert daraus beim Erkalten.

**Anhydrid ( $\alpha$ -Aethylvalerolakton)**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Erstarrt nicht bei  $-18^\circ$ . Siedep.:  $219,5^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,992 bei  $16^\circ$  (Young, A. 216, 41). Ziemlich schwer löslich in Wasser; die bei  $0^\circ$  gesättigte Lösung trübt sich von  $17^\circ$  an immer mehr, wird aber oberhalb  $90^\circ$  wieder klar.

**7.  $\alpha$ -Aethyl- $\delta$ -Oxyvaleriansäure, 6-Hexanol-3-Methylsäure**  $\text{CH}_3(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ . B. Man erhitzt Nitroso- $\beta$ -Aethylpiperidon auf  $115$ – $117^\circ$  und löst den Rückstand in heißem Wasser (W. ASCHAN, B. 24, 2446). —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$ . Krystallinischer Niederschlag.

**8.  $\beta$ -Diäthyläthylmilchsäure, 3-Aethyl-3-Pentanol-1-Säure**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht, neben Oxalsäure, bei der Oxydation von (je 10 g) Diäthylallylcarbinol  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2)$  mit Chamäleonlösung (40 g  $\text{KMnO}_4$ , 800 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ), in der Kälte (SCHROKOW, J. pr. [2] 23, 201). Der Aethylester entsteht bei 3 Monate langem Stehen eines Gemenges von Chloressigester, Diäthylketon und Zink (REFORMATSKY, Z. 22, 54). — Dünne Nadeln. Schmelzp.:  $38$ – $39^\circ$ . In Alkohol und Aether leichter löslich als in Wasser.

$\text{Li}_2\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. —  $\text{Ca}_2\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (SCH.). Krystallisiert auch mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (R.). Glänzende Krusten. —  $\text{Ba}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Nadeln. —  $\text{Pb}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Große, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $18,5^\circ$  6,49 Thle. des wasserfreien Salzes (SCH.). Krystallisiert mit  $1\text{H}_2\text{O}$ ; Schmelzp.:  $119$ – $120^\circ$  (R.). —  $\text{Cu}_2\text{A}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Sechskantige Prismen. —  $\text{Ag}_2\text{A}_2$ . Mikroskopische Nadeln.

**9. 2-Methyl-4-Pentanol-2-Methylsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Dimethylävinylsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  mit Natriumamalgam (ANSCHÜTZ, GILLET, A. 247, 107). — Wandelt sich, beim Kochen mit saurehaltigem Wasser, in das Anhydrid um.

**Anhydrid**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Krystalle. Schmelzp.:  $52^\circ$ ; Siedep.:  $86^\circ$  bei 15 mm.

**10.  $\alpha$ -Methyläthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure, 3-Methyl-4-Pentanol-3-Methylsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Methyläthylacetessigester  $\text{CH}_3\text{CO}\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  mit Natriumamalgam (SAUR, A. 188, 266). — Syrup; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Salzlösungen. —  $\text{Na}_2\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Krystallwarzen. —  $\text{Cu}_2\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$ . Hellblauer krystallinischer Niederschlag. —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3$ . Blättchen, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

**11. Oxyheptylsäure.** B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei mehrstündigem Stehen von Terakrylsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  mit rauchender Bromwasserstoffsäure (FITTIG, KRAFFT, A. 208, 86). Die klar gewordene Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, aufgekocht, mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, entwässert den Rückstand über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und destilliert. — Die freie Säure zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Erwärmen, in Wasser und das Anhydrid. —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3)_2$ . Amorph; äußerst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. Entwickelt schon bei  $100^\circ$  Oxyheptylsäureanhydrid. —  $\text{Ag}_2\text{A}_2$ . Niederschlag; löst sich schwer in siedendem Wasser und krystallisiert daraus, nach längerem Stehen, in dicken Prismen.

**Anhydrid (Heptolakton)**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Erstarrt bei  $0^\circ$  krystallinisch und schmilzt dann bei  $+11^\circ$ . Siedep.:  $220^\circ$  (i. D.) (FITTIG, KRAFFT). Löslich in 12 Vol. Wasser von  $0^\circ$ ; die Lösung trübt sich bei  $30$ – $50^\circ$  milchig und wird bei  $80^\circ$  wieder klar.

## 7. Säuren $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ .

**1.  $\alpha$ -Oxycaprylsäure, 2-Oktanolsäure**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ . B. Man lässt gleiche Volume reines, trockenes Oenanthol und wasserfreie Blausäure 24 Stunden in der Kälte stehen und kocht dann  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit dem anderthalbfachen Gewicht Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 103). Aus  $\alpha$ -Bromcaprylsäure und Baryt (LEY, Z. 9, 143). — Große Platten. Schmelzp.:  $69,5^\circ$ . In Wasser sehr schwer löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Spaltet sich, beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $120^\circ$ , in Oenanthol und Ameisensäure. Chromsäuregemisch oxydirt zu  $\text{CO}_2$ , Oenanthol und Oenanthsäure (LEY). — Die Salze sind meist schwer löslich, krystallinisch. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3$ . In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem.

**Aethylester**  $C_{10}H_{20}O_3 = C_8H_{15}O_3 \cdot C_2H_5$ . Siedep.: 229–230° bei 715 mm (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 106).

**2. Oxydipropylelessigsäure, 2-Heptanol-4-Methylsäure**  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

**Bromoxydipropylelessigsäure**  $C_8H_{15}BrO_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Fällen einer Lösung von Diallylessigsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure mit Wasser (HJELT, A. 216, 73).  $(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot CO_2H + 2HBr = (CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2)_2 \cdot CH \cdot CO_2H = C_8H_{13}BrO_3 + HBr$ .

Das Anhydrid  $C_8H_{13}BrO_3$  ist ein neutral reagirendes, nicht destillirbares Oel. Erstarrt nicht bei –13°. Spec. Gew. = 1,394 bei 15°. Unlöslich in kaltem Wasser; wenig löslich in warmem. Wird von warmer Natronlauge langsam angegriffen. Liefert, bei längerem Kochen mit Wasser, das flüssige Anhydrid  $C_8H_{13}O_3$  einer Säure  $C_8H_{14}O_3$ .

**Tribromoxydipropylelessigsäure**  $C_8H_{13}Br_3O_3 = CH_3 \cdot Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot Br \cdot CH(OH) \cdot CH_3] \cdot CO_2H$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Diallylessigsäure in  $CHCl_3$  (HJELT, A. 216, 76).

Das Anhydrid  $C_8H_{11}Br_3O_3$  bildet ein dickflüssiges Oel, das bei –13° nicht erstarrt und neutral reagirt. Unlöslich in Wasser und in kalter Natronlauge. Liefert, beim Kochen mit Baryt, das Anhydrid der Säure  $C_8H_{10}O_3$ .

**3. Dipropylloxalsäure, 4-Heptanol-4-Methylsäure**  $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$ . B. Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Diäthylloxalat mit Propyljodid und Zink (RAFALSKY, Z. 13, 237). — Kleine Nadeln; bei langsamem Verdunsten einer wässrigen Lösung werden lange Prismen erhalten. Schmelzp.: 80–81°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether; in Wasser löslicher als Diisopropylloxalsäure. —  $K \cdot C_8H_{15}O_3$ . Prismen. — Das Zinksalz ist in kaltem Wasser wenig löslich. — Ag.Ä. Niederschlag; krystallisirt aus warmem Wasser in Prismen. Zersetzt sich theilweise beim Erhitzen mit Wasser.

**Aethylester**  $C_{10}H_{20}O_3 = C_8H_{15}O_3 \cdot C_2H_5$ . Ziemlich dicke Flüssigkeit. Siedep.: 208 bis 210° (kor.) (RAFALSKY). Riecht aromatisch. Wird von wässriger Kalilauge sehr schwer verseift, leicht durch alkoholische.

**Dichlordipropylloxalsäure**  $C_8H_{14}Cl_2O_3 = (C_2H_5Cl)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$ . B. Bei dreistündigem Erhitzen von Diallyloxalsäure mit concentrirter Salzsäure auf 120° (SCHATZKY, Z. 17, 73). — Dicker Syrup.

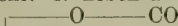
**Tetrabromdipropylloxalsäure**  $C_8H_{12}Br_4O_3 = (CH_2 \cdot Br \cdot CHBr \cdot CH_2)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Addition von Brom an Diallyloxalsäure  $C_8H_{12}O_3$  (SAYTSEV, A. 185, 189). — Krystallinisch erstarrendes Oel. Zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, beim Stehen über  $CaO$ , in  $HBr$  und ein krystallisirtes Anhydrid  $C_8H_{11}Br_4O_3$  (SCHATZKY, Z. 17, 75).

**Aethylester**  $C_{10}H_{16}Br_4O_3 = C_8H_{11}Br_4O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Eintropfen von (vier Atomen) Brom in eine eiskalte, ätherische Lösung von Diallyloxalsäureäthylester (SCHATZKY, Z. 17, 73). — Dickflüssig.

**4. Dipropylglykolsäure**  $(C_3H_7)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Butyrolin  $C_8H_{17} \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7$  mit konc. Kalilauge im Luftstrome (KLINGER, SCHMITZ, B. 24, 1273). — Lange Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 72–73°. —  $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$  (bei 110°) Schuppen.

Ist wahrscheinlich identisch mit Dipropylloxalsäure.

**5.  $\gamma$ -Oxyisooktylsäure, 2-Methyl-4-Heptanol-7-Säure**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das Anhydrid entsteht: 1. neben anderen Körpern, bei der Destil-



lation von Isobutylparakonsäure  $C_8H_{16} \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot \dot{C}H_2$  (SCHNEEGANS, A. 255, 102); 2. beim Stehen von  $\gamma$ -Bromisooktylsäure mit einer verd. Sodalösung (SCHNEEGANS). —  $Ba \cdot \dot{A}_2$ . Gummiartig.

**Anhydrid**  $C_8H_{14}O_2$ . Flüssig (SCHN.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

**6.  $\gamma$ -Aethyl- $\delta$ -Oxycaprinsäure, 3-Aethyl-2-Hexanol-1-Säure**  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Behandeln von 3-Aethyl-2-Hexanon-6-Säure mit Natriumamalgam (FITTIG, CHRIST, A. 268, 122). — Bleibt bei –20° flüssig, Geht, schon in der Kälte, beim Aufkochen mit salzsäurehaltigem Wasser, in das Anhydrid über. —  $Ca \cdot \dot{A}_2$ . Warzen. Löslich in 5 Thln. siedenden Wassers; sehr schwer löslich in Alkohol. —  $Ba \cdot \dot{A}_2$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Ag.Ä. Niederschlag; leicht löslich in heissem Wasser.

**Anhydrid**  $C_8H_{14}O_2$ . Bleibt bei –20° flüssig. Siedep.: 254–255°; spec. Gew. = 1,0804 bei 20°/4° (FITTIG, CHRIST). Mischbar mit Alkohol und Aether. 1 Vol. löst sich in 28 Vol.  $H_2O$ .



7.  *$\alpha$ -Methylpropyl- $\beta$ -Oxybuttersäure, 3-Methyl-2-Hexanol-3-Methylsäure*  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln des Aethylesters der Methylpropylacetessigsäure  $\text{CH}_3\text{CO}\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  mit wässerigem Alkohol und Natriumamalgam (JONES, A. 226, 288). Man zieht die gebildete Säure mit Aether aus und bindet sie an Zink. — Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Acetaldehyd und Methylpropylessigsäure. —  $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$ . Krusten. In heißem Wasser viel weniger löslich als in kaltem.

8.  *$\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Aethyl- $\gamma$ -Oxyvaleriansäure, 3-Methyl-2-Hexanol-4-Methylsäure*  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methylacetylpropionsäure  $\text{CH}_3\text{CO}\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$  (dargestellt durch Kochen von Methyl- $\beta$ -Aethylacetbernsteinsäureäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_5\text{C}_2\text{H}_5$  mit HCl) mit Natriumamalgam (YOUNG, A. 216, 43). — Die freie Säure zerfällt, beim Abscheiden aus den Salzen, in Wasser und das Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$  —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$  (bei 60°). Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Silbersalz krystallisiert aus warmem Wasser.

Anhydrid ( $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Methylvalerolakton)  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Siedep.: 226—227°.

9.  *$\gamma$ -Diäthoxybuttersäure, 3-Aethyl-3-Hexanol-6-Säure*  $\text{OH}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht aus Succinylehlorid und Zinkäthyl (WISCHIN, A. 143, 262). —  $\text{CaA}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus Wasser). Verliert alles Krystallwasser über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Aufserst löslich in Alkohol; scheidet sich aus dieser Lösung amorph ab. —  $\text{BaA}_2$ . Amorph. Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Flüssig. Siedet unzersetzt bei 228—233° (EMMERT, FRIEDRICH, B. 15, 1852). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  einen bei 260—270° siedenden Kohlenwasserstoff (E. F.).

10.  *$\alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -Oxybuttersäure, 3-Aethyl-2-Pentanol-3-Methylsäure*  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln einer kaltgehaltenen Lösung von Diäthylacetessigester  $\text{CH}_3\text{CO}\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  in verdünntem Alkohol, mit Natriumamalgam entsteht das Natriumsalz der Diäthoxybuttersäure. Das freie Alkali neutralisirt man von Zeit zu Zeit mit verdünnter Schwefelsäure (SCHNAPP, A. 201, 65). — Erstarrt nicht im Kältgemisch. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Wasser. Bildet bei längerem Stehen im Vakuum Esteranhydride. Zerfällt bei der Destillation fast glatt in Acetaldehyd und Diäthylelessigsäure. Liefert, beim Behandeln mit  $\text{PCl}_5$ , Diäthylelessigsäurechlorid  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OCl}$ . Mit rauchender Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure entsteht, in der Kälte, Diäthylelessigsäure (BURTON, Am. 3, 395).

$\text{NaC}_8\text{H}_{15}\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Syrup, erstarrt im Exsiccator zu Blättchen. Fast in jedem Verhältniss löslich in Wasser und absolutem Alkohol. —  $\text{CuC}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Das Natriumsalz giebt mit  $\text{CuSO}_4$  einen apfelgrünen, amorphen Niederschlag  $[\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2]$ , der sich in Wasser löst. Die wässrige Lösung scheidet, beim Kochen, das basische Salz als dunkelblaues Pulver ab. —  $\text{AgC}_8\text{H}_{15}\text{O}_3$ . Flockiger, amorpher Niederschlag.

11. *Oxyoktylsäure, 2, 4, 4-Trimethyl-2-Pentanol-3-Methylsäure*  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht, neben Oknotenol  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$  (S. 270) und Trimethylelessigsäure, bei der Oxydation von Isodibutylen durch  $\text{KMnO}_4$  (BUTLEROW, Z. 14, 205). — D. Siehe Oknotenol. Das alkalische Filtrat, vom Oknotenol durch Destillation befreit, wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man entwässert die ätherische Lösung durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und destillirt, bis das Thermometer auf 260° gestiegen ist. Der Rückstand erstarrt nach einigem Stehen; er wird abgepresst und einige Male aus Wasser umkrystallisirt. — Kleine Nadelchen oder (bei langsamem Krystallisiren) Prismen. Schmelzp.: 107°. Destillirt theilweise unzersetzt oberhalb 300°. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Geruchlos.

Die Alkalisalze krystallisiren, die Salze der alkalischen Erden schwer oder gar nicht. — Das Bleisalz ist schwer löslich und krystallisirt in Prismen. —  $\text{AgC}_8\text{H}_{15}\text{O}_3$ . Niederschlag; scheidet sich aus der Lösung in heißem Wasser als Krystallpulver ab.

12. *Diisopropyltoxalsäure (Oxyisocaprylsäure, 2, 3-Dimethyl-3-Pentanol-3-Methylsäure)*  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Diäthylloxalat, Isopropyljodid und Zink, neben  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäureäthylester (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 516). — Nadeln. Schmelzp.: 110—111°. Sublimirbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Chromsäuregemisch zu Diisopropylketon oxydirt. Mit HJ entsteht Isopropyljodid (?). Beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 160° erhält man eine bei 85° siedende Flüssigkeit ( $\text{C}_8\text{H}_{14}$ ?).

$\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Nadeln. — Das Zinksalz ist ein flockiger Niederschlag.

13.  **$\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Oxyisocaproensäure, 2,2,4-Trimethyl-3-Pentanol-1-Säure**  $(CH_3)_2.CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$ . B. Beim Eintragen von Natrium in eine alkoholische Lösung von Dimethylisobutyrylessigester  $(CH_3)_2.CH.CO.C(CH_3)_2.CO.C_2H_5$  (WOHLBRÜCK, B. 20, 2334). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzpt.: 111–112° (HANTZSCH, A. 249, 59). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Aether. Reducirt, in der Wärme, Silberlösung mit Spiegelbildung. —  $Ba.\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Leicht lösliche, mikroskopische Blättchen. Hält  $4\frac{1}{2}H_2O$  (HANTZSCH).

**Aethyläthersäure**  $(CH_3)_2.CH.CH(OC_2H_5).C(CH_3)_2.CO_2H$ . **Aethylester**  $C_{12}H_{24}O_3 = C_6H_{12}O_3.C_2H_5$ . B. Entsteht, neben  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Oxyisocaproensäure, beim Eintragen von 20 g Natrium in die Lösung von 100 g Isobuttersäureäthylester in 100 g absol. Alkohol (HANTZSCH, A. 249, 56; vgl. WOHLBRÜCK, B. 20, 2333; BRÜGGEMANN, A. 246, 149).  $2(CH_3)_2.CH.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = (CH_3)_2.C(OH, OC_2H_5).C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5 + Na_2 = C_{12}H_{24}O_3 + Na_2O = C_8H_{14}O_3.Na_2 + (C_2H_5)_2O$ . — Aetherisch riechendes Öl. Siedep.: 181–181,5° (kor.). Liefert, schon mit alkoholischem Kali,  $\alpha$ -Dimethyl- $\beta$ -Oxyisocaproensäure.

14. **2,2,5-Trimethyl-4-Pentanol-1-Säure**  $(CH_3)_2.C(OH).CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$  (?). B. Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von Jod oder Jodoform auf Natriumisobutylat  $C_4H_9O.Na$  (GORBOW, KESSLER, Z. 19, 437). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren; beim Zerlegen ihrer Salze durch Mineralsäuren scheidet sich sofort das Anhydrid aus. —  $Ba(C_8H_{15}O_3)_2$  (bei 80°). Glasartig. Aeufserst löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

**Anhydrid**  $C_8H_{14}O_3$ . Flüssig. Siedep.: 132–134° bei 36 mm (GORBOW, KESSLER). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Barytwasser, beim Erwärmen.

15. **Säure**  $C_8H_{16}O_3$ . B. Entsteht in kleiner Menge, neben Isobuttersäure und dem Glykol  $C_6H_{16}(OH)_2$ , bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isobutyraldehyd (FOSSEK, M. 4, 676). — Krystalle. Schmelzpt.: 92°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser und Aether. —  $Ca.\bar{A}_2$ . Kaum krystallinisch. Löslich in Wasser und Alkohol.

## 8. Säuren $C_9H_{18}O_3$ .

1.  **$\gamma$ -Oxyisononylsäure, 2,6-Dimethyl-4-Heptanol-1-Säure**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht in sehr kleiner Menge bei der Destillation von  $\alpha$ -Methylisobutylparakonsäure  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CHO$ . —  $CH.CH(CO_2H).CH.CH_3$  (FEIST, A. 255, 117). —  $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$  (bei 100°). Langsam (über  $H_2SO_4$ ) erstarrender Syrup.

2. **Aethylisoamyloxalsäure, 5-Methyl-2-Aethyl-2-Hexanol-1-Säure**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CH_2CH_3).C(OH).CO_2H$ . B. Der Aethylester entsteht aus Oxalsäurediäthylester, Isoamyljodid und Zink (siehe Isoamylhydroxalsäure S. 573) (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 6). — Allmählich krystallinisch erstarrendes Öl. —  $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$  und  $Ag.C_9H_{17}O_3$  sind in Wasser löslich.

**Aethylester**  $C_{11}H_{22}O_3 = C_9H_{17}O_3.C_2H_5$ . Siedep.: 224–225°; spec. Gew. = 0,9399 bei 13° (F., D.).

FRANKLAND und DUPPA halten diese Säure für einen Aethyläther der Isoamylhydroxalsäure  $C_5H_{11}.CH(OC_2H_5).CO_2H$ .

3.  **$\beta$ -Dipropyläthylenmilchsäure, 4-Heptanol-4-Aethylsäure**  $(C_3H_7)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von (je 10 g) Allyldipropylcarbinol  $(CH_3.CH_2.CH_2)_2.C(OH)(CH_2.CH:CH_2)$  mit Chamäleonlösung (27 g  $KMnO_4$ , 540 g  $H_2O$ ) (SCHIROKOW, J. pr. [2] 23, 197). Der Aethylester entsteht bei 3 Monate langem Stehen von Chloressigester mit Butyron und Zink (REFORMATSKY, Z. 22, 58). — Syrup, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Das Calciumsalz ist in starker Essigsäure löslich (Unterschied und Trennung von Oxalsäure). —  $Ca(C_9H_{17}O_3)_2 + H_2O$ . Glänzende Krusten. —  $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$ . Krusten. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 8,54 Thle. wasserfreies Salz. —  $Pb.\bar{A}_2$ . Pflasterartig; 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 19,5° 1,59 Thle. Salz. —  $Cu.\bar{A}_2$ . (bei 100°). Grüne, zähe Masse; sehr schwer löslich in Wasser. —  $Ag.\bar{A}$ . Prismatische Krystalle.

4.  **$\beta$ -Diisopropyläthylenmilchsäure, 2,4-Dimethyl-3-Pentanol-3-Aethylsäure**  $(CH_3)_2.CH(CH_3).C(OH).CH_2.CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Allyldiisopropylcarbinol  $C_{10}H_{20}O$  mit  $KMnO_4$  (LEBEDINSKY, Z. 13, 38; J. pr. [2] 23, 24). — Syrup. — Die Salze  $Ba(C_9H_{17}O_3)_2$  und  $Ag.C_9H_{17}O_3$  scheiden sich in Rinden ab.



## 9. Säuren $C_{10}H_{20}O_3$ :

1.  $\gamma$ -Oxydekylsäure, 4-Dekanolsäure  $C_6H_{13} \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht in kleiner Menge bei der Destillation des Anhydrids  $C_{11}H_{18}O_4$  der Hexitamalsäure (SCHNEEGANS, A. 227, 89).

$$C_6H_{13} \cdot \overset{O}{\underset{||}{C}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H = C_{10}H_{18}O_2 + CO_2$$
Das Anhydrid entsteht in größerer Menge beim Erwärmen von  $\gamma$ -Bromdekylsäure mit Sodalösung (SCHNEEGANS).  $C_6H_{13} \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H = C_{10}H_{18}O_2 + HBr$ . Beim Erwärmen mit Baryt geht das Anhydrid in die Oxydekylsäure über. Dekylensäure  $C_6H_{13} \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  wandelt sich, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in das isomere Oxydekylsäureanhydrid um (SCHNEEGANS). — Krystalle. Wandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure, rasch beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser, in das Anhydrid um.

$Ba.A_2 + H_2O$ . Bleibt beim Verdampfen der wässerigen Lösung bei 100° gummiartig zurück. Bei langsamem Verdunsten scheidet es sich in kleinen, rhombischen Tafeln aus, die 1  $H_2O$  enthalten. Löslich in heißem Wasser. —  $Ag.A$ . Niederschlag. Krystallisiert aus heißem Wasser in Nadeln.

Anhydrid (Hexylbutyrolakton)  $C_{10}H_{18}O_2$ . Erstarrt nicht im Kältgemisch. Siedep.: 281° (SCHNEEGANS, A. 227, 92). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr wenig löslich in Wasser.

2.  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutylhydrakrylsäure, 2, 6-Dimethyl-4-Heptanol-3-Methylsäure  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von der Aethyläthersäure  $C_{16}H_{33}O_3 \cdot C_2H_5$  (s. u.) mit Natrium; entsteht daher auch beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Isovaleriansäureester  $C_6H_9O_2 \cdot C_2H_5$  (WOHLBRÜCK, B. 20, 2337; HANTZSCH, A. 249, 65). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 120°. Sublimierbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser. —  $Ba.A_2$ . Prismen. —  $3 Ag \cdot C_{10}H_{19}O_3 + Ag.OH$ . Amorpher Niederschlag, der aus heißem Wasser krystallinisch ausfällt.

Aethyläthersäureester  $C_{14}H_{28}O_3 = C_4H_9 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_2H_5$ . B. Beim Eintragen von 38 g Natrium in 100 g Isovaleriansäureäthylester, verdünnt mit dem gleichen Volumen absol. Aether (HANTZSCH, A. 249, 64; WOHLBRÜCK, B. 20, 2336; vgl. GREINER, Z. 1866, 461).  $2 C_6H_9O_2 \cdot C_2H_5 - O = C_{14}H_{28}O_3$ . — Flüssig. Siedep.: 216—216,5° bei 720 mm (H.). Kaum löslich in Alkalien. Wird von alkoholischem Kali sehr schwer zu  $\alpha$ -Isopropyl- $\beta$ -Isobutylhydrakrylsäure verseift.

## 10. Säure $C_{12}H_{24}O_3$ .

Diisoamyloxalsäure, 2, 8-Dimethyl-5-Nonanol-5-Methylsäure  $[(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$ . B. Oxalsäurediäthylester, Isoamyljodid und Zink (siehe Isoamylhydroxalsäure) geben Diisoamyloxalsäureäthylester (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 8). — Seidenartige Fasern. Schmelzp.: 122°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol oder Aether. —  $Ba(C_{12}H_{23}O_3)_2$ . Kleine Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

Äthylester  $C_{14}H_{28}O_3 = C_{12}H_{23}O_3 \cdot C_2H_5$ . Siedep.: 262°; spec. Gew. = 0,9137 bei 13° (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 9).

Isoamylester  $C_{17}H_{34}O_3 = C_{12}H_{23}O_3 \cdot C_5H_{11}$ . B. Werden äquivalente Mengen von Oxalsäurediisoamylester, Isoamyljodid und Zink gelinde erwärmt und das Produkt mit Wasser destilliert, so entsteht Diisoamyloxalsäureisoamylester, neben einem bei 215 bis 220° siedenden Ester  $C_6H_{11}O_2 \cdot C_5H_{11}$  (?) (FRANKLAND, DUPPA, A. 142, 17). — Siedep.: 280 bis 290°.

## II. Säure $C_{14}H_{28}O_3$ .

Oxymyristinsäure. V. Frei (?) im ätherischen Oele der Früchte von Angelica Archangelica L. (RUD. MÜLLER, B. 14, 2480). — B. Bei 20—24stündigem Kochen am Kühler von Monobrommyristinsäure mit überschüssiger Natronlauge (HELL, TWERDOMEDOW, B. 22, 1746). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 51°. Nicht destillierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

$K.C_{14}H_{27}O_3 + H_2O$ . Warzen (aus Alkohol). In kaltem Wasser etwas schwer löslich. Verhält sich wie eine Seife. —  $Ca.A_2$  (bei 110°). Niederschlag; krystallisiert aus heißem Wasser in mikroskopischen Nadeln. —  $Ba.A_2$  (bei 100°). Flockiger Niederschlag, schwer löslich in heißem Wasser. —  $Pb.A_2$  (bei 110°). Flockiger Niederschlag, unlöslich in kaltem Wasser. —  $Cu.A_2$ . Grüner Niederschlag, unlöslich in Wasser. —  $Ag.A$ . Voluminöser Niederschlag; schwärzt sich am Licht.



**12. Säuren  $C_{16}H_{32}O_3$ .**

1.  *$\alpha$ -Oxyalmitinsäure, 2-Hexadekanolsäure*  $C_{14}H_{29}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Brompalmitinsäure mit alkoholischem Kali (HELL, JORDANOW, B. 24, 939). — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $82-83^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol u. s. w. —  $Ba.(C_{16}H_{31}O_3)_2$ . Niederschlag. —  $Pb.A_2$ . Pulveriger Niederschlag. —  $Cu.A_2$ . Grüner Niederschlag.

Acetylderivat  $C_{18}H_{34}O_4 = C_{16}H_{31}O_3\cdot C_2H_3O$ . Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $62,5^\circ$  (HELL, JORDANOW, B. 24, 941).

2. *Tampicolsäure*. Siehe Tampicin (Glykoside).

**13. Säure  $C_{17}H_{34}O_3$ .**

*Oxymargarinsäure*. V. Frei, neben Palmitin- und Margarinsäure, im Leichenwachs (EBERT, B. 8, 775). Man entfernt die beigemengten Säuren durch Fällen, in alkoholischer Lösung, mit Magnesiumacetat und schlägt dann die Oxymargarinsäure durch alkoholisches Bleiacetat nieder. — Nadelartige Blättchen. Schmelzp.:  $80^\circ$ . — Das Magnesiumsalz krystallisiert aus Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, in Körnern. —  $Ag.C_{17}H_{33}O_3$ . Amorphe Flocken.

**14. Säuren  $C_{18}H_{36}O_3$ .**

1.  *$\alpha$ -Oxystearinsäure, 2-Oktodekanolsäure*  $CH_3(CH_2)_{14}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ . B. Bei der Einwirkung von (1 Thl.) Vitriolöl auf 3 Thle. Isoölsäure (Schmelzp.:  $44^\circ$ ) bei höchstens  $45-50^\circ$  (M., K. u. A. SAYTZEW, J. pr. [2] 37, 284). Man lässt einen Tag stehen, kocht dann mit  $H_2O$  und erhitzt das ausgeschiedene Produkt 10 Stunden lang mit alkoholischem Kali auf  $150^\circ$ . Entsteht auch aus Jodstearinsäure (aus Isoölsäure) und  $Ag_2O$  (M., K. u. A. S., J. pr. [2] 37, 277). Beim Kochen von  $\alpha$ -Bromstearinsäure mit alkoholischem Kali (HELL, SADOMSKY, B. 24, 2392). — Sechseckige Täfelchen (aus Alkohol); Pulver aus heissem Aether. Schmelzp.:  $77-79^\circ$ ; destilliert unter 100 mm Druck unzersetzt (M., K. u. A. S.). Schmelzp.:  $84-85^\circ$  (H., S.). In Alkohol und Aether leichter löslich als die  $\beta$ -Oxystearinsäure. 100 Thle. der Lösung in absol. Alkohol enthalten bei  $20^\circ$  0,58 Thle. Säure (HELL, SADOMSKY).

Salze: HELL, SADOMSKY. —  $Ba.(C_{18}H_{35}O_3)_2$ . Krystallpulver. —  $Cd.A_2$ . Pulveriger Niederschlag. —  $Pb.A_2$ . Pulveriger Niederschlag. —  $Cu.A_2$ . Grüner Niederschlag. —  $Ag.A$ . Körniger Niederschlag.

2.  *$\beta$ -Oxystearinsäure, 3-Oktodekanolsäure*  $CH_3(CH_2)_{14}\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ . B. Entsteht, neben ihrem Anhydrid, beim Kochen von  $\alpha$ -Sulfostearinsäure  $C_{15}H_{31}\cdot CH_2\cdot CH(SO_3H)\cdot CO_2H$  mit verd. HCl (FRÉMY, A. ch. [2] 65, 113; SABANEJEW, Z. 18, 41; M., K. u. A. SAYTZEW, J. pr. [2] 35, 369; GEITEL, J. pr. [2] 37, 81; vgl. LIECHTI, SUIDA, B. 16, 2458; MÜLLER-JACOBS, D. 251, 499). Beim Behandeln von Jodstearinsäure (aus Oelsäure bereitet) mit  $Ag_2O$  (SAYTZEW, Z. 17, 426; J. pr. [2] 35, 384). — D. Man mischt 88 Thle. (durch Ausfrieren von festen Antheilen befreites) Olivenöl mit 32 Thln. Vitriolöl, lässt einige Zeit stehen, verseift dann durch Kalilauge und zerlegt die Seife durch HCl. Die ausgeschiedene Säure wird wiederholt aus Aether umkrystallisiert. — Sechseckige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $83-85^\circ$  (SAYTZEW);  $81-81,5^\circ$  (GEITEL). 100 Thle. der Lösung in absol. Alkohol halten bei  $20^\circ$  8,78 Thle. Säure; 100 Thle. der Lösung in Aether halten bei  $20^\circ$  2,3 Thle. Säure (SAYTZEW). Geht, beim Erhitzen mit rauch. Salzsäure oder Schwefelsäure (von 50%) auf  $100^\circ$ , in das Anhydrid  $C_{18}H_{34}O_2$  über. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen wasserärmere Anhydride. Beim Erhitzen auf  $200^\circ$  entsteht ein syrupartiges Anhydrid. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure entsteht  $\beta$ -Jodstearinsäure. —  $Na.C_{18}H_{35}O_3$ . Warzen (aus Alkohol) (SAYTZEW). —  $Ca.A_2 + H_2O$ . Niederschlag (SAYTZEW). —  $Ba.A_2$ . Niederschlag (SAYTZEW). Unlöslich in Alkohol und Aether (SABANEJEW). —  $Zn.A_2$ . Niederschlag, löslich in Alkohol (SAYTZEW). —  $Cu.A_2$ . Hellblauer, flockiger Niederschlag; löslich in Alkohol (S.). Grünes Pulver (GEITEL). —  $Ag.A$ . Pulver.

Aethylester  $C_{20}H_{40}O_3 = C_{18}H_{35}O_2\cdot C_2H_5$ . Schmelzp.:  $44^\circ$  (SABANEJEW, Z. 18, 44). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Anhydrid  $C_{18}H_{34}O_2$  (?). B. Entsteht, neben Oxystearinsäure, bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Oelsäure; beim Erhitzen von Oxystearinsäure auf  $130-150^\circ$  (SABANEJEW, Z. 18, 47). — Flüssig. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in kalten, wässrigen Alkalien. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Oxystearinsäure über.

Anhydrid  $C_{18}H_{34}O_2$ . B. Bei 12stündigem Erhitzen von Oxystearinsäure mit rauch. HCl auf  $100^\circ$  (M., K. u. A. SAYTZEW, J. pr. [2] 35, 378). Man fällt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Alkohol gewaschen. — Syrup. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol,

leicht in Aether. Sehr beständig gegen  $\text{KMnO}_4$ . Wird von alkoholischem Kali bei  $150^\circ$  in Oxystearinsäure umgewandelt.

3.  $\gamma$ -Oxystearinsäure, 4-Oktodekanolsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Beim Kochen des  $\gamma$ -Oxystearinsäureanhydrides (s. u.) mit Alkalien (GEITEL, *J. pr.* [2] 37, 85). — Beim Zersetzen der Salze mit Säuren entsteht wieder das Anhydrid. —  $\text{Ca}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_3)_2$ . Feine Krystalle (aus Alkohol). —  $\text{Pb}\cdot\bar{\text{A}}_3$ . Gelbliche Flocken.

Anhydrid  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{29}-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2}}-\text{CO}$ . B. Bei der Einwirkung von

Vitriolöl auf Oelsäure (GEITEL, *J. pr.* [2] 37, 84). Man neutralisirt das Produkt mit Natrium, löst in Alkohol und schüttelt die Lösung mit Ligroin aus. — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $47-48^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Säuren  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_3$ . 1. **Ricinölsäurebromid**. B. Aus Ricinölsäure und Brom (ULRICH, *Z.* 1867, 545). — Oel. unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und besonders in Aether. Das Brom kann darin nicht gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Zersetzt sich beim Erwärmen. Geht durch alkoholisches Kali in Bromricinölsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BrO}_3$  über. — Das Kalium- und Ammoniumsalz sind in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Die anderen Salze sind zähe, klebrige Massen.

2. **Ricinelaidsäurebromid**. B. Aus Ricinelaidsäure und Brom (ULRICH, *Z.* 1866, 545). — Dickflüssiges Oel. Zerfällt mit alkoholischem Kali in HBr und Monobromricinelaidsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{BrO}_3$ .

Säure  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{Br}_3\text{O}_3$ . B. Aus Monobromricinölsäure und Brom (ULRICH). — Dickflüssiges, äußerst unbeständiges Oel. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $120^\circ$ , Ricinsteearölsäure.

Säure  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Br}_4\text{O}_3$ . B. Aus Ricinsteearölsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_3$  und Brom (ULRICH). — Sehr dickflüssiges Oel. Unbeständig. Giebt, mit alkoholischem Kali, Oktylalkohol und Ricinsteearölsäure (?).

## 15. Säure $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_3$ .

V. An Alkohole gebunden im Carnaubawachs (STÜRCKE, *A.* 223, 310). — Die freie Säure existirt nicht; versetzt man die Lösung ihrer Salze mit HCl, so fällt sofort das Anhydrid  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2$  aus. —  $\text{Pb}\cdot\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_3$  (bei  $103^\circ$ ). Niederschlag. Unlöslich in siedendem Ligroin und Toluol, löslich in siedendem Eisessig.

Anhydrid  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2$ . Krystallpulver (aus hochsiedendem Ligroin). Schmelzp.:  $103,5^\circ$  (STÜRCKE). Schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Benzol, ziemlich leicht in heißem, hochsiedendem Ligroin. Löst sich in kochendem, alkoholischem Kali, dabei in das Salz der Säure  $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_3$  übergehend.

16. **Cocerinsäure**  $\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}_3$ . V. An Cocerylalkohol  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}_2$  gebunden in der Cochenille (LIEBERMANN, *B.* 18, 1980). — D. S. S. 267. — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmelzp.:  $92-93^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Eisessig. Liefert, bei der Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  (und Essigsäure), Pentadekylsäure  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$  (Schmelzp.:  $59-60^\circ$ ). —  $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2$ . —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2$ .

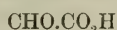
Aethylester  $\text{C}_{33}\text{H}_{66}\text{O}_3 = \text{C}_{31}\text{H}_{61}\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Schmelzp.:  $70^\circ$  (LIEBERMANN, *B.* 18, 1980).

Cocerylester  $\text{C}_{92}\text{H}_{182}\text{O}_6 = \text{C}_{30}\text{H}_{60}(\text{C}_{31}\text{H}_{61}\text{O}_3)_2$ . V. In der Cochenille (LIEBERMANN, *B.* 18, 1979). — Atlasglänzende, dünne Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.:  $106^\circ$ . Fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Aether, sehr schwer löslich in kaltem Benzol oder Eisessig.

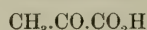
## B. Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$ .

Ebenso wie es ein- und zweiatomige Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  giebt, zerfallen auch die korrespondirenden Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$  in einbasisch-einatomige und einbasisch-zweiatomige. In den ersteren ist ein Sauerstoffatom (außer der Carboxylgruppe) entweder an ein Kohlenstoffatom (Aldehyd- und Ketonsäuren) oder an zwei Kohlenstoffatome gebunden (Anhydrosäuren).

Aldehydsäure

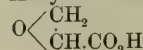


( $\alpha$ )-Ketonsäure



Brenztraubensäure

Anhydrosäure



Epiphydrincarbonsäure.

Die einbasisch-zweiatomigen Säuren, wie z. B. Allyloxybuttersäure  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ , kann man sich entstanden denken durch den Eintritt von ungesättigten Alkoholradikalen  $C_nH_{2n-1}$  in ein Molekül einer Oxyssäure  $C_nH_{2n}O_3$  oder durch den Austausch von Wasserstoff gegen Hydroxyl in den Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ .

Die Aldehydsäuren sind einbasische Säuren, die aber gleichzeitig alle typischen Reaktionen der Aldehyde zeigen.

$\alpha$ -Ketonsäuren entstehen beim Behandeln der Säurecyanide  $C_nH_{2n-1}O \cdot CN$  (s. d.) mit HCl, in der Wärme.  $CH_3 \cdot CO \cdot CN + 2H_2O + HCl = CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H + NH_4Cl$ . Beim Operiren in der Kälte bilden sich zunächst die Amide dieser Säuren.  $CH_3 \cdot CO \cdot CN + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ .

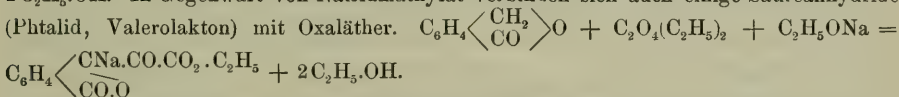
Die  $\beta$ -Ketonsäuren (von der Form  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , mit CO an der  $\beta$ -Stelle) entstehen beim Behandeln der (gesättigten) Fettsäureester mit Natrium (GEUTHER).



Diese Reaktion gelingt nur mit Essigsäureester und Propionsäureester. Die Ester der höheren Homologen der Essigsäure liefern mit Natrium Aethersäuren der  $\beta$ -Oxyssäuren  $C_nH_{2n}O_3$ .

Die Einwirkung erfolgt wahrscheinlich nicht durch Natrium, sondern durch Natriumäthylat. Verwendet man völlig alkoholfreien Essigäther, so erzeugt Natrium überhaupt keinen Acetessigester (LADENBURG, B. 3, 305).  $2CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5ONa = CH_3 \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2C_2H_5OH$ .

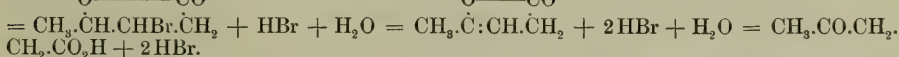
Die Bildung von  $\beta$ -Ketonsäuren gelingt auch durch Behandeln eines Gemenges verschiedener Ester mit Natriumäthylat. Doch ist dazu erforderlich, dass der eine Ester die Gruppe  $-CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  besitzt, und muss das entstehende Produkt ein Natriumsalz bilden können (W. WISLICIENUS, A. 246, 312).  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_2O_4(C_2H_5)_2$  (Oxaläther)  $+ C_2H_5ONa = C_2H_5O \cdot CO \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2C_2H_5OH$ . Es können sogar 2 Mol. Essigäther sich mit (1 Mol.) Oxaläther vereinigen.  $2C_2H_5O_2 \cdot C_2H_5 + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_6H_4O_6(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5OH$ . In Gegenwart von Natriumäthylat verbinden sich auch einige Säureanhydride



Ester der  $\beta$ -Ketonsäuren entstehen beim Einleiten von (2 Mol.) Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der entsprechenden Nitrile  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$  (s. d.).

Nitrosoderivate der  $\beta$ -Ketonsäuren entstehen beim Behandeln von Säureradikale enthaltendem Malonsäureester mit salpetriger Säure (LANG, B. 20, 1328).  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + HNO_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CO_2 + C_2H_5OH$ .

$\gamma$ -Ketonsäuren entstehen, neben Anhydriden der Dioxyssäuren  $C_nH_{2n}O_4$ , beim Kochen von  $\beta\gamma$ -Dibromsäuren  $C_nH_{2n-2}Br_2O_2$  mit viel Wasser.  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O$



Ketonsäuren entstehen ferner: a. beim Kochen der Ester der zweibasischen Keton-säuren  $C_nH_{2n-4}O_5$  mit Salzsäure (1 Thl. konzentrierter Salzsäure, 2 Thle. Wasser).  $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H + 2C_2H_6O + CO_2$ .

b. Bei der Oxydation sekundärer Alkoholsäuren  $C_nH_{2n}O_3$  durch angesäuerte Chamäleon-lösung.  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H + O = CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H + H_2O$ .

c. Beim Zerlegen der Einwirkungsprodukte von  $AlCl_3$  auf Säurechloride durch Alkohol (COMBES, A. ch. [6] 12, 254).  $C_6H_7O_3AlCl_4 + 2C_2H_6O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5OH + HCl + AlCl_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + CH_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + HCl + AlCl_3$ .

Ähnlich erfolgt die Zersetzung der Einwirkungsprodukte von Eisenchlorid auf einige Säurechloride durch Alkohol (HAMONET, Bl. [3] 2, 341).  $2C_2H_7COCl + FeCl_3 = C_6H_7CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCl \cdot FeCl_3 + HCl$  und  $C_6H_7CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot COCl \cdot FeCl_3 + C_2H_5OH = HCl + C_6H_7CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + FeCl_3$ .

$\alpha$ - und  $\gamma$ -Ketonsäuren, d. h. solche, in denen CO und  $CO_2H$  entweder direkt zusammenhängen (Brenztraubensäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CO_2H$ ) oder durch zwei (oder mehrere) Methylengruppen ( $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ ) [oder durch ein aromatisches Alkyl ( $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ )] getrennt sind, sind beständig.

$\beta$ -Ketonsäuren, in denen CO (Carbonyl) und  $CO_2H$  (Carboxyl) durch ein Methylene  $CH_2$  (oder ein alkyliertes Methylene) getrennt sind, sind, im freien Zustande, sehr unbe-



ständig. Viel beständiger sind deren Ester:  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

Zur Darstellung dieser Ketonsäuren behandelt man deren Ester, in der Kälte, 1–2 Tage lang mit einer 2½ procentigen, wässrigen Kalilösung. Die erhaltene Lösung wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung vorsichtig, behandelt den Rückstand mit  $\text{BaCO}_3$  und schüttelt die Lösung des Baryumsalzes mit Aether aus. Dann wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übersättigt und die freie Säure in Aether aufgenommen (CERESOLE, B. 15, 1872). Die freien Säuren (und ebenso deren Salze) zerfallen, beim Erhitzen mit Wasser, in  $\text{CO}_2$  und Ketone.  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ .

Durch die beiderseits befindlichen sauren Gruppen ( $\text{R}\cdot\text{CO}-$  und  $-\text{CO}_2\text{R}$ ) ist der Wasserstoff an dem dazwischen befindlichen Kohlenstoffatome leicht vertretbar. Im Acetessigsäureester  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  können beide Wasserstoffatome gegen Metalle oder Alkyle ausgetauscht werden, aber nur stufenweise, ein Atom nach dem anderen. Mit Natrium erhält man  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , und es kann direkt nicht mehr als ein Natriumatom eingeführt werden. Aus dem Natriumsalz lassen sich durch doppelte Umsetzungen Salze der anderen Basen gewinnen, und beim Behandeln mit Alkyljodiden wird das Natrium durch Alkyle vertreten.  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\text{J} = \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . In diesen substituirten Ketonsäuren lässt sich nun abermals ein Natriumatom oder ein Alkyl einführen: man erhält zweifach-substituirte Ketonsäuren.  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Na}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Auf Letztere ist Natrium ohne Wirkung. In Gegenwart von Alkylbromiden  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\cdot\text{Br}$ , und genügend Natriumalkoholat können sofort beide Wasserstoffatome durch ein zweiertheiges Alkoholradikal vertreten werden.  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{Br} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{Na} = \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{NaBr} + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ . Beim Behandeln von Acetessigsäureäthylester mit Allyljodid und Zink entstehen Allyl- und Diallylacetessigester.

In den Natriumsalzen der Ketonsäureester kann das Natrium auch gegen Säureradikale und Säureester ausgetauscht werden. So entsteht aus Natriumacetessigester und Chloressigester Acetbernsteinsäureester  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . Aus Letzterem kann wieder ein Natriumsalz dargestellt werden, welches mit Chloressigester Acettricarallylsäureester  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}\begin{matrix} \text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 \\ (\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{matrix}$  liefert. Die Ester dieser mehrbasischen Ketonsäuren zerfallen mit verdünntem Alkali wesentlich in  $\text{CO}_2$  und Ketonsäuren und mit concentrirten Alkalien in Essigsäure und zweibasische Säuren. Jod entzieht den Natriumverbindungen direkt das Natrium.  $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{J}_2 = \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + 2\text{NaJ}$ .

Die Ester der Ketonsäuren zerfallen beim Behandeln mit Baryt (oder sehr verdünnter Kalilauge) in  $\text{CO}_2$ , Alkohol und Ketone:  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Mit Natriumalkoholat geben die freien, sowie monosubstituirten Ketonsäureester zunächst das Natriumsalz:  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Na}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ . Beim Erhitzen mit überschüssiger, sehr concentrirter, alkoholischer Kalilauge tritt Spaltung ein in Alkohol und 2 Mol. Fettsäure (WISLICHENUS, A. 190, 257).  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{KHO} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{K} + \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ .

Ketonsäuren von der Formel  $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  verhalten sich gegen ein Gemisch von Salzen der Fettsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  und deren Anhydride wie Aldehyde, d. h. sie liefern Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ . So entsteht aus Brenztraubensäure  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid  $\alpha$ -Crotonsäure  $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

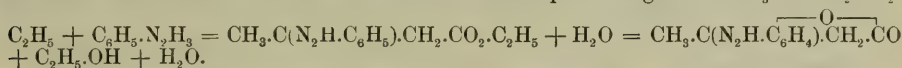
Chlor ersetzt leicht den Wasserstoff der  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{R}$ -Gruppe. Aus  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  entsteht  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ; aus  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  entsteht  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CCl}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

Die monoalkylirten Acetessigäther liefern mit Brom leicht Substitutionsprodukte. Aus Methylacetessigäther entstehen:  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Beim Erhitzen der zweifach gebromten Ester mit Alkalien entstehen zweibasische, ungesättigte Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$ . Eine analoge Bildungsweise von Säuren, durch Behandeln von dialkylirten Acetessigäthern mit Brom und alkoholischem Kali, gelingt nicht (DEMARÇAY, Bl. 33, 577).

Phosphorsuperchlorid wirkt nicht nur auf die Carboxylgruppe, sondern auch auf das CO ein. Mit Acetyllessigäther z. B. erhält man zunächst (wahrscheinlich):  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{PCl}_5 = \text{CH}_3\text{CCl}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCl} + 2\text{POCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Das entstandene Chlorid verliert aber, im Momente der Bildung, sofort Salzsäure:  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCl} - \text{HCl} = \text{CH}_2\text{CCl}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCl}$  und  $= \text{CH}_2\text{CCl}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{COCl}$  (GEUTHER). Ebenso verhalten sich die Ester der substituirten Ketonsäuren (DEMARÇAY, B. 10, 732).

Ammoniak reagirt, schon in der Kälte, mit Ketonsäureestern, unter Bildung von (in Wasser leicht, in Aether schwer löslichen) Amiden und von (in Wasser unlöslichen, in Aether leicht löslichen) Amidosäureestern.  $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = CH_3.CO.CH_2.CO.NH_2 + C_2H_5.OH$  und  $= CH_3.C(NH_2).CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O$ . Mit wässerigem Ammoniak entsteht mehr des Amids, als wie mit gasförmigem. Die Ketonsäureester verbinden sich mit Hydroxylamin zu Estern von Isonitrosäuren.  $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_2(OH) = CH_3.C(N.OH).CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O$ .

Ganz wie die Ketone verbinden sich auch die Ketonsäuren mit primären und sekundären Hydrazinen, unter Wasseraustritt. Die gebildeten Verbindungen krystallisiren und eignen sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit zum Nachweis der Ketonsäuren. Es wird hierbei der Sauerstoff der Gruppe  $-C.CO.C-$  gegen  $N_2H.C_6H_5$  ausgetauscht.  $CH_3.CO.CO_2H + C_6H_5.N_2H_3 = CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CO_2H + H_2O$ . Die gleiche Reaktion gelingt mit den Monoalkylderivaten des Phenylhydrazins. Verwendet man Ester von Ketonsäuren, so entstehen natürlich leicht Ester von Phenylhydrazinsäuren, die aber mehr oder weniger leicht Alkohol verlieren und dabei in Chinizinkörper übergehen.  $CH_3.CO.CH_2.CO_2.$



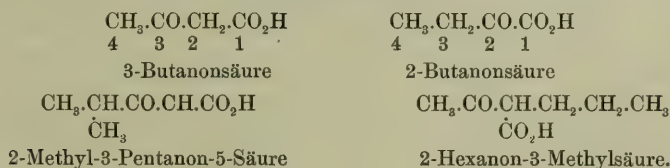
Von verdünnter Salpetersäure werden die Ketonsäuren derart oxydirt, dass sich vom Ketonrest R.CO die Alkylgruppe lostrennt und für sich der Oxydation unterliegt, während das CO in  $CO_2H$  übergeht (BISCHOFF, A. 206, 316).  $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H + O_2 = CO_2 + H_2O + CO_2.H.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ . Alkylirte Ketonsäuren liefern mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) Dinitrocarbure. So entsteht aus dem Methylacetessigsäureester  $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$  Dinitroäthan  $CH_3.CH(NO_2)_2$ . Es werden also das Carboxyl und das Acetyl abgelöst. Salpetrige Säure zerlegt die ketonsauren Salze unter Bildung von Nitrosoketonen.  $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H + HNO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CH_3 + CO_2 + H_2O$ . Acetessigester (und in ähnlicher Weise Methylacetessigester) verbindet sich mit Blausäure zum Nitril der Oxybrenzweinsäure  $C_5H_5O_5$ .

Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in schwach alkoholischer Lösung, gehen alle Ketonsäuren in Oxyssäuren  $C_nH_{2n-1}O_3$  über. Die Anhydrosäuren scheinen schwerer reducirt zu werden. Die Epihydrincarbonsäure wird z. B. von Natriumamalgam nicht angegriffen.

Die zweiatomigen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  verlieren, in der Wärme, Wasser und gehen in Anhydride über, ganz wie es bei den Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  der Fall ist. Die Anhydride  $C_nH_{2n-2}O_2$  werden von starken Basen wieder in die Säuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  umgewandelt. Die Keton- und Aldehydsäuren (bis auf die  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Acetopropionsäure) verlieren, unter diesen Umständen, gewöhnlich kein Wasser und bilden keine Anhydride. Auch dadurch unterscheiden sich die zweiatomigen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  von den einatomigen Ketonensäuren u. s. w., dass sie direkt leicht Brom aufnehmen.

$\alpha$ -Ketonsäuren verbinden sich direkt mit 1 Mol. Thiophenol und, in Gegenwart von etwas HCl, mit 2 Mol. Thiophenol.  $CH_3.CO.CO_2H + C_6H_5.SH = CH_3.C(OH, S.C_6H_5).CO_2H$ .  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ketonsäureester verbinden sich, in Gegenwart von etwas HCl, nur mit 2 Mol. Thiophenol (s. d.).

**Nomenklatur:** Die Ketonsäuren werden wie die Ketone (s. d.) benannt, unter Zufügung der Endung: „Säure“. Wo keine Seitenkette vorhanden ist, zählt man vom  $CO_2H$  aus; sonst wie bei den Kohlenwasserstoffen.



**I. Chloräthanalssäure**  $C_2HClO_3 = CClO.CO_2H$ . Die Ester dieser Säure entstehen bei der Destillation von  $\alpha$ -Dichlorglykolsäuredialkylestern an der Luft (ANSCHÜTZ, A. 254, 26).  $CH_3O.CCl_2.CO_2.CH_3 = CClO.CO_2.CH_3 + CH_3Cl$ .

**Methylester (Methyloxalsäurechlorid)**  $C_2H_2ClO_3 = C_2ClO_3.CH_3$ . Penetrant riechende Flüssigkeit. Siedep.: 118–120°; spec. Gew. = 1,33163 bei 20°/4° (A.).

**Aethylester**  $C_2H_4ClO_3 = C_2ClO_3.C_2H_5$ . B. Aus dem Kaliumsalz des Oxalsäuremonoäthylesters und  $POCl_3$  (HENRY, B. 4, 599; vgl. ANSCHÜTZ, B. 19, 2159). Man erhitzt 100 g Oxaläther mit 150 g  $PCl_5$  6 Stunden lang am Kühler auf dem Wasserbade und destillirt dann im Vakuum. Der oberhalb 90° (bei 20–25 mm) übergelende Antheil



wird 3 Stunden lang auf 160—170° erhitzt und dann wiederholt fraktioniert (PERATONER, STRAZZERI, *G.* 21, 301). — Flüssig. Siedep.: 135—136°; 30° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,22234 bei 20°/4° (A.). Liefert mit Phenylharnstoff: Phenylallophan säureester  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  und Phenyloxalylharnstoff  $\text{CO}\begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}\text{C}_2\text{O}_2$ ; mit *s*-Diphenylharnstoff

entsteht glatt Diphenylparabansäure  $\text{CO}\begin{matrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}\text{C}_2\text{O}_2$ . Phenylthioharnstoff erzeugt Oxalyl-diphenyl-dithiobiuret  $\text{NH}\begin{matrix} \text{CS}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CS}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{matrix}\text{C}_2\text{O}_2$ . Mit *s*-Diphenylthioharnstoff entsteht Thiocarbanilidthiooxanilid  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CS}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ .

**Propylester**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{ClO}_3 = \text{C}_2\text{ClO}_3\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ . Flüssig. Siedep.: 153—154°; 50° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,16697 bei 20°/4° (A.).

**Isobutylester**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_3 = \text{C}_3\text{ClO}_3\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ . Flüssig. Siedep.: 163—165°; 52° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,11532 bei 20°/4° (A.).

**Isoamylester**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ClO}_3 = \text{C}_3\text{ClO}_3\cdot\text{C}_5\text{H}_{11}$ . Flüssig. Siedep.: 183—185; 68° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,09312 bei 20°/4° (A.).

## 2. Säuren $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ .

1. **Akrylmilchsäure**  $\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} = \text{CHO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Chlorakrylsäureester mit Baryt, neben Malonsäure (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 91). — Sehr unbeständige Säure, geht leicht in Malonsäure über.  $2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$  (Aethylenmilchsäure?).

**$\beta$ -Oxyakrylsäure (Formylessigsäure)**  $\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . **Aethylester**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 = \text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Man lässt ein Gemisch aus gleichen Theilen Ameisensäure-äthylester und Essigäther zu der doppelten Menge Aether tropfen, unter welchem sich 1 Mol. Natrium befindet, und behandelt den Niederschlag mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (W. WISLICIENUS, *B.* 20, 2931; PECHMANN, *B.* 25, 1047). — Geht, beim Aufbewahren seiner Lösung, in Trimessinsäureäthylester über. Liefert ein Acetylderivat. Verbindet sich mit Anilin zu  $\beta$ -Anilidoakrylsäureester. — Das Kupfersalz krystallisiert (aus Alkohol) in gelbgrünen Nadeln, die bei 168° schmelzen.

**Acetat**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{CH}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Natriumformylessigester, vertheilt in Aether, und Acetylchlorid (PECHMANN, *B.* 25, 1050). — Oel. Siedep.: 126° bei 46°. Nimmt direkt 2 At. Brom auf.

2. **Oxyakrylsäure (Glycidsäure)**  $\text{CH}_2\text{=CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Schütteln von  $\alpha$ -Chlormilchsäure  $\text{CH}_3(\text{OH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  mit alkoholischer Kalilösung in der Kälte (MELIKOW, *B.* 13, 271; *Ж.* 13, 211) und ebenso aus  $\beta$ -Chlormilchsäure  $\text{CH}_3\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (ERLENMEYER, *B.* 13, 458). — *D.* Eine Lösung von  $\alpha$ -Chlormilchsäure in 4—5 Vol. Alkohol (von 98%) wird allmählich mit einer Lösung von Kali in Alkohol (von 98%) versetzt, bis die Lösung, auch nach einigem Stehen, eine alkalische Reaktion behält. Dann filtrirt man den Niederschlag ab, übergießt ihn mit Alkohol, leitet  $\text{CO}_2$  ein und kocht. Beim Erkalten scheidet sich glycidsaures Kalium aus, das man aus heissem Alkohol umkrystallisiert (MELIKOW, *Ж.* 13, 212). — Die freie Säure ist flüssig, stark sauer. In allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Ihr Dampf riecht stechend und greift die Schleimhäute an. Sie verbindet sich direkt mit Wasser — schon beim Stehen an der Luft — zu Glycerinsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_4$ . Verbindet sich sehr leicht mit rauchender Salzsäure zu  $\beta$ -Chlormilchsäure, mit  $\text{NH}_3$  zu Amidomilchsäure. Die im Wasser leicht löslichen Salze der Glycidsäure gehen, beim Erwärmen mit Wasser, in glycerinsäure Salze über.

Salze: MELIKOW. —  $\text{NH}_4\cdot\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ . Große Prismen (aus Alkohol). —  $\text{Na}\cdot\text{A} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (über Schwefelsäure) (E.). —  $\text{K}\cdot\text{A} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Warzenförmig vereinigte, prismatische Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in heissem Alkohol, sehr schwer in kaltem Alkohol. Zerfällt. Fängt oberhalb 80° an sich zu zersetzen. — Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich und wird durch Alkohol in amorphen Flocken gefällt. —  $\text{Zn}\cdot\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (über Schwefelsäure). Wird aus der wässrigen Lösung, durch Aetheralkohol, in zähen Flocken gefällt. —  $\text{Ag}\cdot\text{A}$ . Ziemlich große rhombische Tafeln (aus heissem Wasser). Verpufft beim Erhitzen; zersetzt sich theilweise, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung eines Silberspiegels.

**Aethylester**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Flüssig. Siedep.: 161—163°; spec. Gew. = 1,0933 bei 21,6°/4° (MELIKOW, ZELINSKY, *B.* 21, 2052).

**Aethyläthersäure**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (1 Mol.)  $\alpha$ -Dibrompropionsäure (MERZ, *B.* 23, 1108) oder  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure mit einer Lösung von (4 Mol.) KOH in Alkohol (von 95%) (ORTO, *B.* 23, 1109). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 110°.



**Chlorbromoxyakrylsäure**  $C_3H_2ClBrO_3$ . B. Beim Stehen, im Dunkeln, von Brompropionsäure mit einer wässrigen Lösung von unterchloriger Säure (MABERY, SMITH, B. 22, 2660). — Krystalle (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 104–105°. Leicht löslich in heissem Wasser.

3. **Brenztraubensäure, Propanonsäure**  $CH_3CO.CO_2H$  (BERZELIUS, Pogg. 36, 1; BÜTTINGER, A. 188, 293). B. Bei der Destillation von Traubensäure, Weinsäure (BERZELIUS) oder Glycerinsäure (MOLDENHAUER, A. 131, 338). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure-äthylester mit Wasser auf 130° (KLIMENKO) oder beim Kochen von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure mit  $Ag_2O$  (BECKURTS, OTTO, B. 10, 264; 18, 228).  $CH_3.CCl_2.CO_2H + Ag_2O = CH_3CO.CO_2H + 2AgCl$ . Ebenso aus  $\alpha$ -Dibrompropionsäure und  $Ag_2O$  (BECKURTS, OTTO, B. 18, 235). Beim Behandeln von Acetylenid mit Salzsäure (CLAISEN, SHADWELL, B. 11, 620, 1563). Beim Kochen von Bromphenyleystin oder Bromphenylmerkaptursäure mit Natronlauge (BAUMANN, PREUSSE, H. 5, 322). Bei der Oxydation von milchsäurem Calcium mit  $KMnO_4$  (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 17, 840). Beim Kochen von Isonitrosodiacetonnitrat mit Wasser (SANDMEYER, B. 20, 641). — D. Man erhitzt im Oelbade auf 230° ein inniges Gemisch von je 150 g Weinsäure mit 300 g  $KHSO_4$  (ERLENMEYER, B. 14, 321; DÖBNER, A. 242, 269). Das Destillat wird (nicht zu oft) fraktionnirt.

Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 165°. Spec. Gew. = 1,288 bei 18° (VÖLCKEL, A. 89, 65). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, J. pr. [2] 32, 330. Riecht nach Essigsäure. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether. Bei anhaltendem Erhitzen auf 170° werden Brenzweinsäure, Essigsäure,  $CO_2$ , Uvinsäure  $C_6H_8O_4$  und Citrakonsäure gebildet (BÜTTINGER, B. 9, 837, 1823). Brenztraubensäure, mit HCl auf 100° erhitzt, zerfällt in  $CO_2$ , Brenzweinsäure (CLERMONT, B. 6, 72) und wenig Citrakonsäure (BÜTTINGER). Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung (BEILSTEIN, WIEGAND). Zerfällt, beim Kochen mit Silberoxyd, glatt in  $CO_2$  und Essigsäure (aus vorher gebildetem Aldehyd entstanden). Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150°, in  $CO_2$  und Acetaldehyd  $C_2H_4O$  (BEILSTEIN, WIEGAND). Selbst stark verdünnte wässrige Brenztraubensäurelösungen geben mit Phenylhydrazin einen Niederschlag von Phenylhydrazinbrenztraubensäure (charakteristisch). Wird von Natriumamalgam oder von Zink und Salzsäure in Milchsäure übergeführt. HJ reducirt zu Propionsäure. Zink, mit einer alkoholischen Lösung von Brenztraubensäure in Berührung, erzeugt Milchsäure und Dimethylweinsäure  $C_6H_{10}O_6$ . Lässt man Brenztraubensäure mit concentrirter Blausäure und wenig HCl stehen, so wird Milchsäure gebildet. Brenztraubensäure auf Cyankalium getropft, erzeugt ein Nitril  $(CH_3.C(OH)(CN).CO_2H)$ , das beim Behandeln mit HCl in Methyltartronaminsäure  $CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$  übergeht. Verhalten gegen Chlor und  $PCl_5$ : SEISSL, A. 249, 298. Brom wirkt substituierend. Salpetersäure oxydirt die Brenztraubensäure zu  $CO_2$  und Oxalsäure; Chromsäure zu  $CO_2$  und Essigsäure. Schwefelwasserstoff in Brenztraubensäure geleitet, scheidet ein Pulver  $C_6H_8SO_6$  ab (BÜTTINGER). Beim Sättigen von wässriger Brenztraubensäure mit  $H_2S$  entsteht  $\alpha$ -Thiomilchsäure  $C_3H_6O_3S$ . Giebt man zu dieser Lösung conc. HCl und lässt stehen, so wandelt sich die anfangs ölig gefällte  $\alpha$ -Thiomilchsäure theilweise in einen krystallinen Körper  $C_6H_{10}S_3O_4$  (?) um, der sich schwer in Wasser, aber äußerst leicht in Alkohol und Aether löst. Von Zn + HCl wird dieser Körper glatt in  $H_2S$  und  $\alpha$ -Thiomilchsäure zerlegt (LOVÉN, J. pr. [2] 29, 376). Brenztraubensäure verbindet sich sehr leicht mit Thiophenolen.  $C_3H_4O_3 + C_6H_5.SH = CH_3.C(S.C_6H_5)(OH).CO_2H$ . Brenztraubensäure und  $P_2S_5$ : BÜTTINGER, B. 11, 1352. Beim Glühen von brenztraubensaurem Calcium mit  $Ca(OH)_2$  entstehen Aceton und etwas Acetaldehyd (HANRIOT, Bl. 43, 417; 45, 81). Beim Erhitzen von Brenztraubensäure auf 110° mit bernsteinsaurem Natrium entsteht Uvinsäure, mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid entsteht Pyrocinchonsäureanhydrid. Beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 140° entsteht Methyläthylmaleinsäureanhydrid. In Gegenwart von viel Vitriolöl (und bei niedriger Temperatur) verbindet sich Brenztraubensäure mit Kohlenwasserstoffen  $C_nH_{2n-6}$ , direkt und unter Wasseraustritt, zu Säuren  $C_nH_{2n-16}O_2$  (BÜTTINGER, B. 14, 1595).  $C_3H_4O_3 + 2C_6H_6 = CH_3.C(C_6H_5)_2.CO_2H + H_2O$ . In gleicher Weise kondensirt sich Brenztraubensäure mit Phenolen (in Gegenwart von  $H_2SO_4$ ) (BÜTTINGER, B. 16, 2071).  $C_3H_4O_3 + 2C_6H_6O = C_{15}H_{14}O_4 + H_2O$ . Beim Kochen eines Gemisches aus Brenztraubensäure, Aldehyden und Acetbaryt resultiren s-Alkylderivate der Isophtalsäure, neben Oxalsäure. Brenztraubensäure verbindet sich mit  $NH_3$  zu Imidobrenztraubensäure und Pikolindicarbonsäure.  $N_2H_4$  erzeugt methylhydrazinmethylencarbonsaures Hydrazin  $C_4H_8N_2O_2.N_2H_4$  (s. u.). Liefert mit Hydroxylamin  $\alpha$ -Nitrosopropionsäure (Nachweis von Brenztraubensäure). Brenztraubensäure, in Aether gelöst, liefert mit Anilin Anilbrenztraubensäure  $C_9H_9NO_3$ , während beim Erhitzen von Brenztraubensäure direkt mit Anilin der Körper  $C_{14}H_{16}N_2O$  (s. Anilin) gebildet wird. Beim Erhitzen von Brenztraubensäure

mit Aldehyden und Anilin entstehen Py-2-alkylierte Chinolin-Py-4-Carbonsäuren. Brenztraubensäure verbindet sich mit  $\text{PH}_3$  zu dem Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{P}$  (s. Phosphorverbindungen).

Ueberschüssiges Barytwasser erzeugt in Brenztraubensäure einen Niederschlag von basisch-hydrurinsaurem Baryum. Wird derselbe, in Wasser vertheilt, mit  $\text{CO}_2$  zerlegt, so geht hydrurinsaures Baryum  $\text{Ba.C}_6\text{H}_5\text{O}_6$  in Lösung. Bei dreitägigem Kochen einer neutralen Lösung von Brenztraubensäurem Baryum entstehen  $\text{CO}_2$ , Essigsäure, Oxalsäure, Brenzweinsäure, Uvinsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6$  und Üvitisäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$  (BÖTTINGER). Beim Kochen von Brenztraubensäure mit einer zur Neutralisation ungenügenden Menge Baryt werden  $\text{CO}_2$ , Essigsäure, Brenzweinsäure und Uvinsäure gebildet (BÖTTINGER, A. 172, 241, 253; 188, 313; 208, 129; vgl. FENCKH, A. 122, 182).

Die Salze der Brenztraubensäure krystallisiren, sobald sie in der Kälte bereitet worden sind. Erhitzt man ihre Lösungen zum Kochen, so gehen sie in amorphe, gummiartige Modifikationen über. Auch die Brenztraubensäure geht beim Stehen in der Kälte, rascher beim Erhitzen, in einen Syrup über, der nicht flüchtig ist und nur amorphe Salze bildet. Die aus den Salzen der normalen Brenztraubensäure abgeschiedene Säure ist syrupartig. Vielleicht entsteht hierbei eine polymere Modifikation  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3)_2$  (?). Die Salze der Brenztraubensäure werden durch Eisenvitriol roth gefärbt.

Salze: BERZELIUS. —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2$ . Monokline (BREZINA, M. 6, 471) Krystalle. Unlöslich in Alkohol (JOWANOWITSCH, M. 6, 441). —  $\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schuppen. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Schuppen. Geht bei gelindem Erwärmen in ein Gummi  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  über. —  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Schwerlösliches Pulver. —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag; wird bei  $120^\circ$  braungelb (vergl. MOLDENHAUER, A. 131, 338).

— Das Kupfersalz ist farblos und schwerlöslich, wird aber beim Trocknen über Schwefelsäure hellblau und ist dann  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ag.C}_6\text{H}_5\text{O}_3$ . Grobse Schuppen, sehr wenig löslich in Wasser.

**Methylester**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3.\text{CH}_3$ . D. Aus dem Silbersalz und  $\text{CH}_3\text{J}$  (OPPENHEIM, B. 5, 1051). — Siedep.:  $134-137^\circ$ ; spec. Gew. = 1,154 bei  $0^\circ$ .

**Aethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5$ . D. Ein Gemisch gleicher Volume Brenztraubensäure und Alkohol wird allmählich mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Vitriol versetzt und, nach dem Erkalten, in ein Gemenge von Aether und Wasser gegossen. Der Brenztraubensäurester geht in den Aether über und bleibt, nach dem Verdunsten desselben, zurück (BÖTTINGER, B. 14, 317). — Flüssig. Siedet, nicht unzersetzt, bei  $145-146^\circ$  bei 710 mm (STEUDE, A. 261, 25). Zerfällt mit Wasser rasch in Säure und Alkohol. Liefert mit  $\text{PCl}_5$  ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorpropionsäureäthylester (SEISSL, A. 249, 300).

**Glycerinester**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3.\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$ . B. Metallsalze dieses Esters entstehen beim Versetzen von Brenztraubensäureglycidester (Schmelzp.:  $82^\circ$ ) (s. u.) mit Basen, in der Kälte (ERHART, M. 6, 513).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3.\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 + \text{KHO} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3.\text{C}_3\text{H}_6\text{KO}_2$ . —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3.\text{C}_3\text{H}_6\text{KO}_2$ . Seideglänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol. —  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)_2.\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4)_2.\text{Cu}(\text{OH})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Tiefblaue, glänzende Krusten. Löslich in kaltem Wasser. —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3.\text{Ag}$ . Nadeln.

**Glycidester (Pyruvin)**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3.\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ . B. Beim Erhitzen von 10 Thln. Glycerin mit 8 Thln. Weinsäure (SCHLAGDENHAUFFEN, Z. 1871, 701; JOWANOWITSCH, M. 6, 468). Beim Destilliren von 5 Thln. krystallisirter Citronensäure mit 7,5 Thln. Glycerin (CLERMONT, CHAUTARD, J. 1887, 1779). Bei der Destillation gleicher Moleküle Glycerin und Glycerinsäure (ERHART, M. 6, 511; vgl. BÖTTINGER, A. 196, 94). Bei kurzem Erhitzen von 2,5 ccm Brenztraubensäure mit 2,5 ccm Glycerin und (5 g)  $\text{KHSO}_4$  (BÖTTINGER, A. 263, 247). — Nadeln (aus Weingeist), Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $82^\circ$ ; Siedep.:  $240$  bis  $241^\circ$  (E.). Wenig löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, völlig in Glycerin und Brenztraubensäure. Diese Verseifung erfolgte theilweise auch schon beim Stehen mit Wasser in der Kälte. Verbindet sich leicht mit Basen zu Brenztraubensäureglycerinester. Mit Brom entsteht Dibrombrenztraubensäure.

**Verbindungen mit Sulfiten.** Die Brenztraubensäure verbindet sich direkt mit Sulfiten zu krystallisirten Salzen, die in Wasser leicht löslich und ziemlich beständig sind. Man erhält sie durch Hinzufügen von Brenztraubensäure zu den Lösungen der Sulfite oder durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in die Lösung von brenztraubensäuren Salzen. Die Verbindungen werden durch  $\text{BaCl}_2$  nicht gefällt und scheiden, auf Zusatz starker Mineralsäuren, schweflige Säure aus (CLEWING, J. pr. [2] 17, 241).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3.\text{NaHSO}_3$ . Entwickelt, beim Kochen mit Wasser,  $\text{SO}_2$ . —  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3.\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ( $= \text{C}_6\text{H}_5\text{NaO}_3.\text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ?). Bläht sich beim Erhitzen schlangenförmig auf. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 26,6 Thle. trockenes Salz. Krystallisirt auch mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ein isomeres Salz (?) entsteht beim Zusammenreiben von Brenztraubensäure mit Natriumhyposulfit und etwas Wasser (BÖTTINGER, B. 15, 892). Dasselbe krystallisirt, löst sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. —  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3.\text{KHSO}_3$ . B. Aus concentrirten



Lösungen von Brenztraubensäure und  $K_2SO_3$  (oder  $KHSO_3$ ) und bei überschüssiger Brenztraubensäure. — Oktaeder. 100 Thle. Wasser von  $17^\circ$  lösen 44,9 Thle. —  $C_3H_5O_3$ .  $K_2SO_3 + H_2O$ . B. Aus verdünnten Lösungen. 100 Thle. Wasser von  $17,5^\circ$  lösen 32,6 Thle. trockenen Salzes. —  $C_3H_5O_3 \cdot CaSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Feine Nadeln; sehr beständig. —  $Ca(C_3H_5O_3)_2 \cdot 4[C_3H_5O_3 \cdot Ca(HSO_3)] + 24H_2O$ . 100 Thle. Wasser von  $17^\circ$  lösen 4,1 Thle. —  $Ca(HSO_3)_2 \cdot 4[C_3H_5O_3 \cdot Ca(HSO_3)] + 15H_2O$ . 100 Thle. Wasser von  $17^\circ$  lösen 143 Thle. —  $2[C_3H_5O_3 \cdot Sr(HSO_3)] + 5H_2O$ . —  $C_3H_5O_3 \cdot Ba(HSO_3)$ . 100 Thle. Wasser von  $17^\circ$  lösen 1,7 Thle. und bei  $100^\circ$  7,5 Thle. Salz.

$\alpha$ -Dichlorpropion-Brenztraubensäureanhydrid  $C_6H_6Cl_2O_4 = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von trockenem  $\alpha$ -dichlorpropionsaurem Silber auf  $60^\circ$  (BECKURTS, OTTO, B. 18, 233).  $2C_3H_3Cl_2AgO_2 = C_6H_6Cl_2O_4 + 2AgCl$ . — Dickliche, stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $160-170^\circ$ . Zieht schon an der Luft rasch Wasser an und zerfällt dann in  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure und Brenztraubensäure. Liefert mit Alkohol  $\alpha$ -Dichlorpropionsäureäthylester und Brenztraubensäure.

#### Ammoniakderivate der Brenztraubensäure.

1. Imidobrenztraubensäure  $C_3H_3NO_3$ . B. Aus Dibrombrenztraubensäure und wässrigem Ammoniak bei  $100^\circ$  (WICHELHAUS, A. 152, 270). — Krystallisiert undeutlich; sehr schwache Säure. —  $C_3H_2AgNO_3 \cdot AgNO_3$ . Käsiger Niederschlag.

2. Imidobrenztraubensäure  $C_3H_3NO_3 = CH_3 \cdot C(NH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Versetzen einer alkoholischen oder ätherischen Brenztraubensäurelösung mit alkoholischem Ammoniak wird imidobrenztraubensaures Ammoniak gefällt, neben wenig Imidobrenztraubensäureamid  $C_3H_4NO_3NH_2$ . Dasselbe Salz entsteht auch beim Behandeln von Brenztraubensäureäthylester mit  $NH_3$  (BÜTTINGER, A. 208, 135). — Das (rohe) Ammoniaksalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung reducirt FEHLING'sche Lösung. Mit Eisenchlorid entsteht eine bräunliche Fällung, die bald verschwindet, und dann eine intensiv grünblaue Färbung. Wird die Lösung mit verdünnter  $H_2SO_4$  angesäuert und destillirt, so entweicht Acetaldehyd. Beim Stehen zersetzt sich die wässrige Lösung von imidobrenztraubensaurem Ammoniak ziemlich schnell, rasch beim Kochen; dabei entstehen  $CO_2$ ,  $NH_3$ , Uvitonsäure und Uvitaminsäure. —  $Pb(C_3H_3NO_3)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Feinpulveriger Niederschlag, löslich in heißem Wasser. —  $Ag \cdot \bar{A}$ . Weißer Niederschlag, der sich am Lichte gelb färbt; scheidet, beim Kochen mit Wasser, Silber aus.

3. Uvitaminsäure  $C_9H_{13}NO_7$ . B. Beim Kochen von imidobrenztraubensaurem Ammoniak mit Wasser (BÜTTINGER, A. 208, 138).  $6C_3H_4O_3 + 2NH_3 = C_9H_{13}NO_7 + C_8H_7NO_4$  (Pikolindicarbonsäure) +  $CO_2 + 5H_2O$ . — Zerfließlicher Syrup. Die Salze sind amorph. —  $Ba \cdot C_9H_{11}NO_7 + H_2O$  (bei  $120^\circ$ ). Spröde Masse; entwickelt bei der trockenen Destillation  $NH_3$ , viel Pyrrol und hochsiedende Basen. —  $Zn \cdot \bar{A}$ . Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol.

#### Hydrazinderivate der Brenztraubensäure.

Methylhydrazimethylensäure (Hydrazipropionsäure)  $C_3H_6N_2O_2 = CH_3 \cdot C(CO_2H) \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ . B. Das Hydrazinsalz entsteht bei kurzem Kochen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Brenztraubensäure mit (2 Mol.) Hydrazinhydrat (CURTIUS, LANG, J. pr. [2] 44, 555). —  $N_2H_4 \cdot C_3H_6N_2O_2$ . Krystallpulver. Schmelzp.:  $115-117^\circ$ . Mälig löslich in Wasser.

Methylester  $C_4H_8N_2O_2 = C_3H_5N_2O_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Brenztraubensäuremethylester,  $N_2H_4$  und etwas Holzgeist (CURTIUS, LANG). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $82^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether.  $HgO$  erzeugt Diazopropionsäuremethylester.

Aethylester  $C_5H_{10}N_2O_2 = C_3H_5N_2O_2 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht, neben Hydrazipropionylhydrazin (s. u.) aus gleichen Mol. Brenztraubensäureäthylester und  $N_2H_4$  (CURTIUS, LANG, J. pr. [2] 44, 558). Man löst das Produkt in heißem Alkohol; beim Erkalten scheidet sich nur Hydrazipropionylhydrazin aus. — Nadeln (aus Alkohol).

Hydrazipropionylhydrazin  $C_3H_6N_4O = CH_3 \cdot C(N_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Siehe Hydrazipropionsäureäthylester (CURTIUS, LANG). — Blättchen (aus Alkohol). Schwerer löslich in Alkohol, als Hydrazipropionsäureäthylester.

Dichlorbrenztraubensäure  $C_3H_2Cl_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O = CHCl_2 \cdot CO \cdot CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$ . B. Beim Stehen einer Lösung von 2 Mol. Tetrachlordiacetylgyloxyssäure  $C_6H_2Cl_4O_5$  oder (1 Mol.) Trichlordiacetylgyloxyssäure  $C_6H_3Cl_3O_5$  in Soda mit (2 Mol.) Natriumhypochlorit (HANTZSCH, B. 22, 2851). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmelzp.:  $78-79^\circ$ .

Brombrenztraubensäure  $C_3H_3BrO_3 = CH_2Br \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Aus Brenztraubensäure, (1 Mol.) Brom und etwas Wasser bei  $100^\circ$  (WICHELHAUS, B. 1, 265). — Syrup; zersetzt sich selbst im Vakuum. Zerfällt mit  $Ag_2O$  in  $CO_2$  und Essigsäure.

Eine isomere (?) Brombrenztraubensäure entsteht bei der Zersetzung des Brenz-



traubensäurebromids (Dibrommilchsäure)  $C_3H_4O_3.Br_2$  an feuchter Luft (WISLICENUS, A. 148, 218). Die Säure krystallisiert, ist aber sehr unbeständig.

**Dibrombrenztraubensäure**  $C_3H_2Br_2O_3 + 2H_2O = CHBr_2.CO.CO_2H + 2H_2O$ . Wasserfreie Brenztraubensäure absorbiert bei 0° 1 Mol. Brom und bildet Dibrommilchsäure  $C_3H_4Br_2O_3$ , einen krystallinischen Körper, der schon durch Wasser in Brombrenztraubensäure und HBr gespalten wird. Mit Natriumamalgam geht er in Milchsäure über (WISLICENUS, A. 148, 208). Leitet man Chlorgas in Dibrommilchsäure, so entsteht Dibrombrenztraubensäure (CLERMONT, Bl. 19, 103). Dibrombrenztraubensäure entsteht, neben etwas Pentabromaceton, beim Erhitzen von Brenztraubensäure mit (2 Mol.) Brom und etwas Wasser auf 100° (WICHELHAUS, A. 152, 265). — D. 15 g Brenztraubensäure, 10 g  $H_2O$  und 45 g Brom werden in ein Rohr eingeschlossen und dieses in siedendes Wasser eingetaucht. Ist der Röhreninhalt homogen und roth geworden, so wird er in flachen Schalen bei 70° verdunstet. Durch Umkrystallisiren aus Wasser befreit man die Dibrombrenztraubensäure von einer kleinen Menge der in Wasser schwerer löslichen Tribrombrenzweinsäure (BÜTTINGER, B. 14, 1236; vgl. GRIMAU, B. 21, 391).

Monokline Tafeln (BODEWIG, J. 1879, 609), die an der Luft verwittern. Schmilzt wasserfrei bei 89–91° (WICHELHAUS), 93° (CLERMONT). Wird von Silberoxyd, in der Kälte, in Mesoxalsäure (?) übergeführt;  $NH_3$  erzeugt Imidobrenztraubensäure. Die wässrige Lösung der Dibrombrenztraubensäure bleibt auf Zusatz von  $NH_3$  klar. (Unterschied von Tribrombrenzweinsäure) (BÜTTINGER).  $NH_3O$  erzeugt zwei isomere Dioximidopropionsäuren. Mit Baryt entsteht Tartronsäure  $C_3H_4O_5$  (GRIMAU, B. 10, 903). Beim Vermischen von Dibrombrenztraubensäure mit Benzol und Vitriolöl entsteht Dibromatrolaktinsäure  $C_3H_2Br_2O_3$ , ebenso mit Toluol die Säure  $C_{10}H_{10}Br_2O_3$ . Trägt man Phenylecyanid oder Benzylecyanid in ein kaltes Gemisch von Brenztraubensäure und Vitriolöl ein, so entstehen Dibenzoyldiamidobrenztraubensäure (siehe Benzamid), resp. Ditolyldiamidobrenztraubensäure (BÜTTINGER, B. 14, 1599).

**Tribrombrenztraubensäure**  $C_3HBr_3O_3 + 2H_2O = CBr_3.CO.CO_2H + 2H_2O$ . B. Bei der Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von Brenztraubensäure (oder Milchsäure) bei 100° (GRIMAU, B. 21, 393). Beim Eintragen von Brom in eine ätherische Milchsäurelösung entsteht Tribrombrenztraubensäureäthylester (KLIMENKO, Z. 8, 125; vgl. WICHELHAUS, A. 143, 10). — Blättchen, Schmelzp.: 104°; die wasserfreie Säure schmilzt bei 90°. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem; leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit Ammoniak oder Bleizucker sofort in Bromoform und Oxalsäure.  $C_3HBr_3O_3 + H_2O = CHBr_3 + C_2H_2O_4$ . Dieselbe Zersetzung tritt beim Kochen mit Wasser ein.

**Aethylester**  $C_5H_5Br_3O_3 = C_3Br_3O_3.C_2H_5$ . Grofse, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 95–97° (KLIMENKO). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heissem, leicht in Aether.

**Dichlorbrombrenztraubensäure**  $C_3HCl_2BrO_3 + 3H_2O = CCl_2Br.CO.CO_2H + 3H_2O$ . B. Beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von Dichlorbrenztraubensäure mit Brom auf 120° (HANTZSCH, B. 22, 2852). — Glänzende Spießse (aus Wasser). Zerfällt durch Alkalien sofort in  $CHCl_2Br$  und Oxalsäure.

**Aethylenmerkaptandibrenztraubensäure**. B. Beim Vermischen von Brenztraubensäure mit Dithioglykol (FASBENDER, B. 21, 1477). — Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 96°. Geht, durch Kondensation, in Aethylenmerkaptolbrenztraubensäure  $C_5H_8S_2O_3 = C_2H_4 \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C(CH_3).CO_2H$  über, die bei 102° schmelzende Krystalle bildet.

### 3. Säuren $C_4H_6O_3$ .

1. **Oxycrotonsäure (Oxymethakrylsäure)**  $OH.CH_2.C(CH_3).CO_2H$  (?). B.  $\alpha$ -Epichlorhydrin  $CH_2.CCl.CH_2Cl$  wird mit KCN und Alkohol gekocht und die gebildeten Cyanüre durch Aetzkali zerlegt. Man erhält Tricarballysäure neben wenig Oxycrotonsäure, welche man durch Fällen ihrer neutralen Lösung mit Bleizucker trennt. Tricarballysäure fällt aus, Oxycrotonsäure bleibt in Lösung (CLAUS, A. 170, 126).  $C_3H_4Cl_2 + KCN = C_3H_2Cl.CN + KCl$  und  $C_3H_4Cl.CN + 3H_2O = C_4H_6O_3 + NH_3 + HCl$ . — Syrup. — Das Baryumsalz ist ein Syrup; das Bleisalz krystallisiert in breiten Nadeln. —  $Ag.C_4H_6O_3$ . Käsiges Niederschlag.

**Methoxymethakrylsäure**  $C_5H_8O_3 = CH_3O.CH_2.C(CH_3).CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Dimethoxyldimethylmalonsäure (KLEBER, A. 246, 104).  $(CO_2H)_2C(CH_3).OCH_3)_2 = C_5H_8O_3 + CO_2 + CH_3.OH$ . — Flüssig. Siedep.: 235–240°. Mischbar mit Wasser. Wird von Jodwasserstoffsäure zu Isobuttersäure reducirt.

**Aethylester**  $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5O_3.C_2H_5$ . B. Aus Epichlorhydrin, Chlorameisensäure-

äthylester und (einprocentigem) Natriumamalgam (KELLY, B. 11, 2225).  $C_3H_5ClO + Cl$ .  $CO_2.C_2H_5 + 2Na = 2NaCl + C_4H_5O_3.C_2H_5$ . — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 145–150°; spec. Gew. = 0,9931 bei 21,5°. Zerfällt durch concentrirte Kalilauge in  $CO_2$ , Weingeist und Allylalkohol.

2. **Aethenylglykolsäure, 1-Buten-3-ol-4-Säure**  $CH_2:CH.CH(OH).CO_2H$ . B. Bei mehrtägigem Stehen des Nitrils dieser Säure mit (etwas mehr als 1 Mol.) Salzsäure (von 20–25%) (LOBRY, R. 4, 226). Man schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und sättigt den Rückstand mit  $ZnCO_3$ . Die Lösung des Zinksalzes wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Man löst das Zinksalz in verd. Schwefelsäure und schüttelt anhaltend mit Aether aus. — Syrup, der bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt und dann gegen 40° schmilzt. Sehr zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ , unlöslich in  $CS_2$ . Entwickelt oberhalb 190°  $CO_2$ . Nimmt direkt 2 Atome Brom auf. —  $Ba.A_2$ . Amorph. —  $Zn.A_2 + 3H_2O$ . Krystalle. 100 Thle. Wasser von 24° lösen 16 Thle. Salz. Fast unlöslich in kaltem Alkohol. —  $Cu.A_2$ . Blaugrünes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

3.  **$\beta$ -Oxyisocrotonsäure, 2-Buten-3-ol-1-Säure**  $CH_3.C(OH):CH.CO_2H$ .

Methyläthersäure  $C_6H_8O_3 = CH_3O.C_3H_4.CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -Crotonsäure und Natriummethylat (FRIEDRICH, A. 219, 334). — Krystalle. Schmelzp.: 128,5°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Methylester  $C_6H_{10}O_3 = C_5H_7O_3.CH_3$ . Oel. Siedep.: 175,8° (kor.); spec. Gew. = 1,0235 bei 15° (ENKE, A. 256, 207).

Aethylester  $C_7H_{12}O_3 = C_6H_7O_3.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 178,4° (kor.); spec. Gew. = 1,039 bei 15° (ENKE).

Propylester  $C_8H_{14}O_3 = C_6H_7O_3.C_3H_7$ . Oel. Siedep.: 180–182° (ENKE).

Isobutylester  $C_9H_{16}O_3 = C_5H_7O_3.C_4H_9$ . Flüssig. Siedep.: 184,5° (ENKE).

Aethyläthersäure  $C_6H_{10}O_3 = C_2H_5O.C_3H_4.CO_2H$ . B. Beim Behandeln von  $\beta$ -Chlorcrotonsäure oder  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure mit alkoholischem Kali oder besser mit Natriumalkoholat (FRIEDRICH, A. 219, 328). Man destillirt den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser, giebt genau so viel  $H_2SO_4$  hinzu, als nöthig ist, um alles Natron (oder Kali) zu neutralisiren, und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird an der Luft verdunstet, die ausgeschiedene Säure abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. — Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 137,5°. Sublimirt unterhalb des Schmelzpunktes in langen Nadeln. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Sehr beständig gegen Alkalien, doch scheiden die Lösungen des Calcium- und Baryumsalzes beim Erwärmen  $CaCO_3$ , resp.  $BaCO_3$  ab. Beim Erhitzen mit Kalilauge auf 230° werden Alkohol und Essigsäure gebildet.  $C_6H_{10}O_3 + 2H_2O = C_2H_6O + 2C_2H_4O_2$ . Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100°, in  $CO_2$ , Alkohol und Aceton.  $C_6H_{10}O_3 + H_2O = CO_2 + C_2H_6O + C_3H_6O$ . —  $K.A + 3H_2O$ . Lange, spiefsige Nadeln (aus Wasser).

Methylester  $C_6H_{10}O_3 = C_6H_9O_3.CH_3$ . Krystalle. Schmelzp.: 12°; Siedep.: 195,7° (kor.); spec. Gew. = 0,999 (ENKE, A. 256, 208).

Aethylester  $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5O.C_3H_4.CO_2.C_2H_5$ . D. Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (FRIEDRICH, A. 219, 333). Beim Versetzen einer Lösung von 1,9 g Natrium in absol. Alkohol mit 10 g  $\beta$ -Chlorisocrotonsäureäthylester (KOLL, A. 249, 324). — Große, wasserhelle Tafeln. Schmelzp.: 30–30,5° (Fr.). Schmelzp.: 29,5°; Siedep.: 195° (kor.) (K.).

Propylester  $C_8H_{16}O_3 = C_6H_9O_3.C_3H_7$ . Schmelzp.: 18°; Siedep.: 205,3° (kor.); spec. Gew. = 0,985 bei 16° (ENKE).

Isobutylester  $C_{10}H_{18}O_3 = C_6H_9O_3.C_4H_9$ . Große Tafeln. Schmelzp.: 11°; Siedep.: 206,4° (kor.); spec. Gew. = 0,975 bei 15° (ENKE).

Propyläthersäure  $C_7H_{12}O_3 = C_3H_7O.C_3H_4.CO_2H$ .

Methylester  $C_6H_{10}O_3 = C_7H_{11}O_3.CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 230,4° (kor.); spec. Gew. = 0,961 (ENKE).

Aethylester  $C_8H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$ . Oel. Siedep.: 228,6° (kor.); spec. Gew. = 0,938 bei 15° (ENKE).

Propylester  $C_{10}H_{18}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_3H_7$ . Oel. Siedep.: 229,7° (kor.); spec. Gew. = 0,971 (ENKE).

Isobutylester  $C_{11}H_{20}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_4H_9$ . Oel. Siedep.: 228,5° (kor.); spec. Gew. = 0,955 bei 15° (ENKE).

Isobutyläthersäure  $C_8H_{14}O_3 = C_4H_8O.C_3H_4.CO_2H$  (ENKE, A. 256, 208).

Methylester  $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_3.CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 253,7° (kor.); spec. Gew. = 0,930 (ENKE).



**Aethylester**  $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 247,3° (kor.); spec. Gew. = 0,933 bei 15° (ENKE).

**Propylester**  $C_{11}H_{20}O_3 = C_8H_{13}O_3 \cdot C_3H_7$ . Flüssig. Siedep.: 251,4° (kor.); spec. Gew. = 0,962 bei 15° (ENKE).

**Isobutylester**  $C_{12}H_{22}O_3 = C_8H_{13}O_3 \cdot C_4H_9$ . Flüssig. Siedep.: 249,8° (kor.); spec. Gew. = 0,927 bei 15° (ENKE).

4.  **$\alpha$ -Methylglycidsäure**  $\overline{CH_2} \cdot \overline{C(CH_3)} \cdot CO_2H$ . B. Bei allmählichem Zusatz von alkoholischem Kali zu einer Lösung von 1 Vol. Chloroxyisobuttersäure in 5 Vol. absolutem Alkohol (MELIKOW, A. 234, 212). Man kühlt fortwährend und fällt, sobald die Lösung bleibend alkalisch wird, mit Aether. Das Kaliumsalz behandelt man mit Aether und  $H_2SO_4$ . — Dickflüssig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich lebhaft mit konc. HCl zu Chloroxyisobuttersäure, mit  $NH_3$  zu Amidooxyisobuttersäure und mit Wasser — viel leichter als die  $\beta$ -Methylglycidsäure — zu  $\alpha$ -Methylglycerinsäure  $C_4H_8O_4$ . Löst man gleiche Mengen  $\alpha$ - und  $\beta$ -methylglycidsaures Kalium in der gleichen Menge Wasser und erwärmt auf 96°, so ist das Salz der  $\alpha$ -Säure schon nach einer Stunde, jenes der  $\beta$ -Säure erst nach sechzehn Stunden völlig in das entsprechende Methylglycerinsäuresalz übergegangen. —  $K\cdot\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ . Glänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird bei 75° wasserfrei. — Ag. $\bar{A}$ . Dünne Nadeln (aus heissem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Scheidet, beim Kochen mit Wasser, einen Silber Spiegel ab.

**Aethylester**  $C_8H_{10}O_3 = C_4H_5O_3 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 162–164°; spec. Gew. = 1,0686 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient = 0,000 885 (MELIKOW, ZELINSKY, B. 21, 2054).

5.  **$\beta$ -Methylglycidsäure (Propylenoxydcarbonsäure)**  $CH_3 \cdot \overline{CH} \cdot \overline{CH} \cdot CO_2H$ . B. Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Oxybuttersäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali (MELIKOW, A. 234, 204). Man unterbricht den Zusatz von Kali, sobald die Lösung nach einigen Minuten langem Stehen alkalisch bleibt, und fällt mit Aether, nöthigenfalls (sobald ein öliger Niederschlag erfolgt) unter Zusatz von absolutem Alkohol. Das Kalisalz behandelt man mit Aether und  $H_2SO_4$ . — Rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 84°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu  $\beta$ -Chloroxybuttersäure (Schmelzp.: 85°), mit  $NH_3$  zu  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -Oxybuttersäure. Verbindet sich langsam mit Wasser zu  $\beta$ -Methylglycerinsäure. —  $K\cdot\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Perlmutterglänzendes Pulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Verliert das Krystallwasser über  $H_2SO_4$ . — Ag. $\bar{A}$ . Krystallpulver; schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisiert aus heissem Wasser in dünnen Prismen.

**Aethylester**  $C_8H_{10}O_3 = C_4H_5O_3 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 172–174°. Spec. Gew. = 1,0658 bei 0°. Ausdehnungskoeffizient 0,000 785 (MELIKOW, ZELINSKY, B. 21, 2054).

6.  **$\beta$ -Methylisoglycidsäure**  $CH_3 \cdot \overline{CH} \cdot \overline{CH} \cdot CO_2H$ . B. Beim Eingießen einer heißen Lösung von KOH in absol. Alkohol in eine Lösung von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Oxybuttersäure (Schmelzp.: 80,5°) in absol. Alkohol (MELIKOW, PETRENKO, A. 266, 365). — Flüssig. Verbindet sich mit HCl zu  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Oxybuttersäure (Schmelzp.: 125°). —  $K\cdot\bar{A} + H_2O$ . Prismen. Schmelzp.: 82°. Leicht löslich in Wasser und in absol. Alkohol. — Ag. $\bar{A}$ . Seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

7. **Epiphydrincarbonsäure**  $(C_4H_5O_3)_2$  (?). B. Das Nitril entsteht aus Epichlorhydrin  $C_3H_5ClO$  und KCN (PAZSCHKE, J. pr. [2] 1, 82). — D. Man gießt 30 g Epichlorhydrin in die Lösung von 15 g (alkalifreiem) Cyankalium in 60 g Wasser und kühlt ab. Das ausgeschiedene Epiphydrin cyanid kocht man mit roher, rauchender Salzsäure (HARTENSTEIN, J. pr. [2] 7, 295). — Lange Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem. Schmelzp.: 225°. Verbindet sich nicht mit Acetylchlorid,  $NaHSO_3$  oder HCl. Natriumamalgam, sowie Zinn und Salzsäure, sind ohne Wirkung. Mit HJ entsteht bei 160° Buttersäure. — Das Bleisalz wird durch Fällung in breiten Blättchen erhalten. — Ag. $C_4H_5O_3$ . Niederschlag.

8. **Itabrenztraubensäure**. B. Bei der Destillation von Itaweinsäure  $C_5H_8O_6$  (WILM, A. 141, 37). — Zähflüssig, unzersetzt flüchtig, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba(C_4H_5O_3)_2$  (bei 100°). Amorph, glasig. —  $Pb(C_4H_5O_3)_2$ . Amorph; ist nach dem Trocknen sehr schwer löslich in Wasser.

9. **Propionylameisensäure, 2-Butanonsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Entsteht beim Behandeln von Propionylcyanid mit Salzsäure (CLAISEN, MORITZ, B. 13, 2121).  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CN + 2H_2O + HCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H + NH_4Cl$ . Der Aethylester entsteht



beim Behandeln von  $\alpha$ -oxybuttersaurem Aethylester mit angesäuerter Chamäleonlösung (ARISTOW, DEMIANOW, *Z.* 19, 267). Beim Kochen von Methyloxalessigester mit verd.  $H_2SO_4$  (ARNOLD, A. 246, 333).  $C_4H_5O.CO.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = CO_2 + C_2H_5.OH + C_4H_6O_3$ . — *D.* Gut gekühltes Propionylcyanid wird mit der 1 Mol.  $H_2O$  entsprechenden Menge höchst concentrirter Salzsäure versetzt und das nach einiger Zeit erstarrte Gemisch  $\frac{1}{2}$ –1 Stunde lang mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) erwärmt. Die freie Säure wird durch Aether ausgezogen und von etwas beigemengter Propionsäure, durch Fraktionniren im Vakuum, befreit. — Eigenthümlich riechendes Oel. Siedet unzersetzt bei  $74-78^\circ$  (bei 25 mm); spec. Gew. = 1,200 bei  $17,5^\circ$ . Wird von Natriumamalgal in  $\alpha$ -Oxybuttersäure übergeführt. — Die Salze sind meist in Wasser löslich. —  $Ba(C_4H_5O_3)_2 + H_2O$ . Kleine, flache Prismen; in Wasser nicht leicht löslich. — Ag.Ä. Nadeln; mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Scheidet, beim Kochen mit Wasser, Silber ab.

**Aethylester**  $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5O_3.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $74-77^\circ$  bei 25 mm; spec. Gew. = 1,0087 bei  $20^\circ$  (ARISTOW, DEMIANOW).

**10. Acetylessigsäure, 3-Butanonsäure**  $CH_3.CO.CH_2.CO_2H = CH_3.C(OH).CH.CO_2H$  (GEUTHER, *J.* 1863, 323; *Z.* 1866, 5; WISLICENUS, A. 186, 161). — *V.* Im Harn bei Diabetes mellitus (GEUTHER; RUPSTEIN, *Fr.* 14, 419), im freien Zustande (DEICHMÜLLER, A. 209, 30; TOLLENS, A. 209, 36; JAKSCH, *H.* 7, 487). — *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Essigsäureäthylester (GEUTHER). Um die Reaktion einzuleiten, ist, wie es scheint, die Gegenwart einer Spur Alkohol notwendig. Völlig alkoholfreier (mit  $SiCl_4$  behandelter) Essigäther wird von Natrium kaum angegriffen (LADENBURG, *B.* 3, 305). Aus Methylacetat und Natrium entsteht  $CH_3.CO.CHNa.CO_2.CH_3$  u. s. w. Durch Zerlegen der Natriumverbindung mit Essigsäure gewinnt man den freien Acetessigester. Beim Eintragen der Verbindung  $C_6H_7O_3AlCl_4$  (aus Acetylchlorid und  $AlCl_3$ , S. 459) in Alkohol (COMBES, A. *ch.* [6] 12, 255).  $C_6H_7O_3AlCl_4 + 2C_2H_5.OH = CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + HCl + AlCl_3 + C_2H_5.OH = C_4H_6O_3.C_2H_5 + CH_3.CO_2.C_2H_5 + HCl + AlCl_3$ . Die freie Säure erhält man durch 24 stündiges Stehenlassen einer Lösung von  $4\frac{1}{2}$  Thln. des Aethylesters in 2,1 Thle. KOH und 80 Thln.  $H_2O$ , Ansäuern der Lösung mit  $H_2SO_4$  und Ausschütteln mit Aether (CERESOLE, *B.* 15, 1327, 1872). — Dickliche Flüssigkeit. Mit Wasser mischbar. Reagirt stark sauer. Zerfällt schon unter  $100^\circ$  stürmisch in  $CO_2$  und Aceton. Zerfällt mit salpetriger Säure sofort in  $CO_2$  und Nitrosoaceton. Beim Einleiten von Chlor oder Brom in die abgekühlte, wässrige Lösung erfolgt sofort Zerlegung in  $CO_2$  und Chloraceton oder Bromaceton (OTTO, *B.* 21, 94). —  $Ba.\bar{A}_2 + H_2O$  (?) (CERESOLE). Amorph, in Wasser äußerst leicht löslich. Giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung; giebt mit  $AgNO_3$  keinen Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Aceton,  $BaCO_3$  und  $CO_2$ . —  $Cu.\bar{A}_2 + 2H_2O$  (exsiccator-trocken). Amorph (JAKSCH).

Die Hauptreaktionen der Acetylessigsäure sind bei deren Aethylester (und der Natriumverbindung desselben) beschrieben. Übergang von der Acetylessigsäure zur Succinylbernsteinsäure und Chinondihydrärcarbonsäure s. Brom- und Dibromacetessigester.

**Methylester**  $C_5H_8O_3 = C_4H_5O_3.CH_3$ . Siedep.:  $169-170^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,037 bei  $9^\circ$  (BRANDES, *Z.* 1866, 454). Färbt sich mit Eisenchlorid dunkelkirschroth. —  $CH_3.CO.CHNa.CO_2.CH_3$ . Leicht löslich in Wasser; zersetzt sich beim Kochen damit in  $CO_2$ , Aceton und Holzgeist. In Aether schwer löslich, leichter in alkoholhaltigem. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom auf  $170^\circ$  destilliren Methylacetat und Acetessigsäuremethylester über. —  $Cu(C_5H_8O_3)_2 + 2H_2O$  wird durch Lösen von acetessigsäurem Methylester in Barytwasser und Hinzufügen von Kupferacetat erhalten. — Blassgrüne Krystalle, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Aethylester**  $C_6H_{10}O_3 = C_4H_5O_3.C_2H_5$ . *D.* Zu 1 Kilo reinem (wiederholt über Natrium destillirtem) Essigäther giebt man 100 g Natrium in erbsengroßen Stücken. Lässt die Wärmeentwicklung nach, so erhitzt man (noch  $2-2\frac{1}{2}$  Stunden lang) im Wasserbade (am Kühler) bis zur völligen Lösung des Metalls. In die noch warme Masse werden 550 g 50 procentiger Essigsäure und, nach dem Erkalten,  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser zugegossen. Man schüttelt, hebt die obere Schicht ab, wäscht sie mit wenig Wasser und destillirt zunächst aus dem Wasserbade und dann über freiem Feuer. Man fängt von  $100-130^\circ$ ,  $130-165^\circ$ ,  $165-175^\circ$ ,  $175-185^\circ$ ,  $185-200^\circ$  auf und fraktionnirt dreimal. Ausbeute: höchstens 175 g von  $175-185^\circ$  siedendes Produkt. Das unter  $100^\circ$  Siedende, durch Kochsalzlösung vom Alkohol befreit und über  $CaCl_2$  entwässert, liefert 350–400 g reinen Essigäther zurück (CONRAD, A. 186, 214). — Völlig reinen Acetessigester erhält man durch Schütteln desselben mit konc. Natriumdisulfatlösung. Man entfernt durch Aether diejenigen Beimengungen, welche sich nicht mit  $NaHSO_3$  verbinden, und zerlegt dann das Sulfidopalsalz durch  $K_2CO_3$  (ELION, *R.* 3, 246).

Flüssig. Siedep.:  $180,6-181,2^\circ$  bei 754 mm; spec. Gew. = 1,0256 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, A. 203, 27). Siedep.:  $180-180,3^\circ$  bei 754,5 mm; spec. Gew. = 1,0465 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; 1,0375

bei  $8^{\circ}/4^{\circ}$ ; 0,9880 bei  $55,8^{\circ}/4^{\circ}$ ; 0,9644 bei  $79,2^{\circ}/4^{\circ}$ ; 0,8458 bei  $180^{\circ}/0^{\circ}$  (R. SCHIFF, B. 19, 561). Siedep.:  $71^{\circ}$  bei 12,52 mm;  $73,9^{\circ}$  bei 14,26 mm;  $78,4^{\circ}$  bei 17,68 mm;  $87,8^{\circ}$  bei 29,32 mm;  $93,9^{\circ}$  bei 45 mm;  $97^{\circ}$  bei 58,8 mm;  $100,2^{\circ}$  bei 80 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, S. 93). — Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Bildet mit  $\text{NaHSO}_3$  eine krystallisierte Verbindung (Unterschied von Aethylacetessigester, Diacetessigester und Aethyldiacetessigester). Zerfällt, bei längerem Kochen oder beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr, in Dehydracetsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , Aceton und Alkohol. Mit alkoholfreiem Natriumäthylat entsteht zunächst das Natriumsalz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ . Beim Erhitzen damit erfolgt Zersetzung in Essigäther, Alkohol, Natriumacetat (WISLIGENUS, A. 186, 193),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und resacetsaures Natrium (ISBERT, A. 234, 161). Dieselben Produkte entstehen auch mit alkohalhaltigem Natriumäthylat (ISBERT). Resacetsaures Natrium wird auch gebildet, neben Methylacetat, Aethylalkohol und wenig Aethylacetat, bei der Einwirkung eines Gemenges von Natriumäthylat und Holzgeist auf Acetessigsäureäthylester. Ebenso erhält man Propylacetat, Aethylalkohol, etwas Aethylacetat und Resacetsäuresalz aus Acetessigester, alkoholfreiem Natriumäthylat und Propylalkohol. Aus Acetessigester, Natriumpropylat und Holzgeist entstehen Methylacetat, Propylalkohol, wenig Propylacetat und Resacetsäuresalz (ISBERT). Beim Erhitzen von Acetessigester mit absol. Alkohol und etwas Natrium auf  $180^{\circ}$  entsteht wesentlich Aethylacetat, neben  $\text{CO}_2$  und Aceton. Reiner Alkohol wirkt bei  $180^{\circ}$  nicht auf Acetessigester ein (J.). Natriumamalgam reducirt den Acetessigester zu  $\beta$ -Oxybuttersäure. Hydroxylamin erzeugt, in alkalischer Lösung,  $\beta$ -Oximidobuttersäure; in neutraler oder saurer Lösung einen Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_7$  (siehe  $\beta$ -Oximidobuttersäure). Mit  $\text{PCl}_5$  erhält man die Chloride zweier Chlorcrotonsäuren:  $\text{CH}_3\text{CClCH}_2\text{COCl}$  und  $\text{CH}_3\text{CClCHCOCl}$ . Verdünnte Kaliumpermanganatlösung oxydirt zu Essigsäure und Oxalsäure (EMMERLING, OPPENHEIM, B. 9, 1098). Mit Brom entstehen Mono- bis Perbromacetessigester; ähnlich wirkt Chlor. Mit  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  entsteht Chloracetessigester. Ähnlich wirkt  $\text{COCl}_2$  auf Natriumacetessigester (BUCHKA, B. 18, 2093).  $\text{CH}_3\text{COCHNaCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{COCl}_2 = \text{CH}_3\text{COCHClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaCl} + \text{CO}$ . Das Kupfersalz des Acetessigesters liefert mit  $\text{COCl}_2$  Dehydrodiacetondicarbonensäureester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Aus Acetessigester,  $\text{CS}_2$  und  $\text{PbO}$  entsteht bei  $100^{\circ}$  Thiocarbacetessigsäureäthylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{S.C}_2\text{H}_5$ . Mit  $\text{CS}_2$  und Natriumäthylat wird Thiorufinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4$  gebildet. Aus Natriumacetessigester und  $\text{Cl}_2\text{S}$  oder  $\text{Cl}_2\text{S}_2$  entsteht das Sulfid  $\text{S}(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (s. Thioderivate der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{O}_3$ ). Bei mehrtägigem Stehen von Acetessigester mit Vitriolöl entsteht Isodehydracetsäure und deren Aethylester. Beim Stehen von Acetessigester, der in der Kälte mit  $\text{HCl}$  gesättigt ist, entsteht Carbacetessigsäureester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{C}_2\text{H}_5$ . Beim Eintröpfeln von rauchender Salpetersäure in Acetessigester entsteht das Derivat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_6$  des Nitrosoessigsäureäthylesters. Aus Chloracetessigsäure und  $\text{HNO}_3$  erhält man Chlornitrosoessigester, während rauchende Salpetersäure ohne Wirkung auf Dichloracetessigester ist (PRÖPPER, A. 222, 46). Aus Natriumacetessigester und Aethylenbromid entstehen Aethylenacetessigester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und Aethyldiacetessigester  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Beim Erhitzen von Acetessigester mit Acetylchlorid auf  $120$ — $125^{\circ}$  entstehen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , Aceton, Essigester und Carbacetessigester (WEDEL, A. 219, 116). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $200^{\circ}$  entsteht Dehydracetsäure. Mit Oxalsäure entstehen bei  $120^{\circ}$ :  $\text{CO}_2$ , Aceton und Oxalsäurediäthylester. Mit Bernsteinsäure werden bei  $180^{\circ}$ :  $\text{CO}_2$ , Aceton, Bernsteinsäureanhydrid und Bernsteinsäureester erhalten. Beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Natriumacetat resultieren Tribenzoylenbenzol  $\text{C}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3$  und Phtalaconcarbonsäureester  $\text{C}_{22}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{C}_2\text{H}_5$ . Beim Erhitzen von Acetessigester erst mit wasserfreier Blausäure auf  $110^{\circ}$  und dann mit Salzsäure entsteht Oxybrenzweinsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$ . Verbindet sich mit Aldehyden, unter Wasseraustritt, wenn in das Gemenge von Acetessigester und Aldehyd Salzsäuregas eingeleitet wird.  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CO.C}(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Dieselbe Kondensation erfolgt, wenn man das Gemisch von Acetessigester und Aldehyd mit Essigsäureanhydrid auf  $150^{\circ}$  erhitzt. In beiden Fällen wird hierbei der Wasserstoff der Gruppe  $-\text{CO.CH}_2-$  durch ein zweierthiges Alkyl vertreten. Lässt man auf ein Gemenge eines Aldehyds und eines alkylirten Acetessigesters  $\text{HCl}$  einwirken, so erfolgt auch hier, obgleich viel langsamer, Kondensation; es tritt aber jetzt der Wasserstoff aus dem Acetyl  $\text{CH}_3\text{CO}$  aus.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCOCHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  und ebenso  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CO.C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCO.C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Der zweite Ester entsteht auch aus dem ersten durch Behandeln mit Natrium und Aethyljodid. Bei der Einwirkung von Chloraceton  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$  auf Acetessigester entsteht der Ester  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Mit Bromacetophenon und Natriumalkoholat entsteht Acetophenonacetessigester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Acetessigester verbindet sich, in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit Phenolen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_2$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_3$ , unter Wasseraustritt, zu ungesättigten Oxyssäuren.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{OH.C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHCO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Da aber hierbei der Kohlenstoff des Carbonyls stets



neben ein Hydroxyl im Phenol tritt, so resultiren o-Säuren, die nicht im freien Zustande existiren und sofort in Wasser und in Anhydrid zerfallen.  $OH.C_6H_4.C(CH_3):CH.CO_2H = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown C(CH_3):CH \end{smallmatrix} CO + H_2O$ . Kondensationsprodukte aus Acetessigester und Resorcin (siehe Resorcin), Pyrogallol (siehe Pyrogallol).

Acetessigester absorbiert bei 0° trockenes Ammoniakgas, offenbar unter Bildung eines sehr unbeständigen Additionsproduktes  $C_6H_{10}O_3.NH_3$ , das aber oberhalb 0° rasch Wasser verliert und in Amidocrotonsäureester  $C_6H_{11}NO_2$  übergeht (COLLIE, A. 226, 298). Wendet man überschüssiges Ammoniak an, so entsteht ein Oel  $C_6H_9NO_2$  (Acetessigsäureamid?), das bei 80° in  $CO_2$  und einen Körper  $C_6H_9NO$  (?) zerfällt. Dieser krystallisiert aus heissem Alkohol, in welchem er nicht sehr leicht löslich ist, in Nadeln und zersetzt sich bei 280°, ohne zu schmelzen (DUISBERG, A. 213, 173). Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 100° entsteht Oxylutidinäthyläther  $(CH_3)_2.C_6H_9N.OC_2H_5$ . Hydrazin  $N_2H_4$  erzeugt Methylpyrazolon  $C_4H_6N_2O$ . Acetessigester verbindet sich, in der Kälte, mit primären und sekundären Basen zu Derivaten der Crotonsäure. Acetessigester verbindet sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Amidinen zu Oxypyrimidinen  $NO_2.C_2H_5.O.CH_2.CH_2.C_2H_5 + CH_3.C(NH).NH_2 = C_6H_8N_2O + C_2H_5.OH + H_2O$ . Beim Erhitzen von Acetessigester mit Formamid und  $ZnCl_2$  auf 100° entstehen Lutidincarbonsäureester  $C_6H_9NO_2$ ,  $C_6H_9$  und zuweilen eine bei 77° schmelzende Base  $C_{12}H_{16}NO_2$  (CANZONERI, SPICA, G. 14, 499; 15, 173; 16, 452). Liefert, beim Kochen mit Acetamid, Acetamidocrotonsäureester  $C_6H_9NO_3.C_2H_5$ . Verbindet sich mit Harnstoff zu  $\beta$ -Uramidocrotonsäureäthylester  $C_6H_9NO_3.C_2H_5$  (s. Harnstoff). Methylacetessigsäureester, Dimethylacetessigsäureester und Dichloracetessigsäureester verbinden sich nicht mit Harnstoff. Aus Monochloracetessigsäureäthylester und Harnstoff entsteht ein bei 218° schmelzender Körper  $C_6H_{10}N_2O_3$ , der aus Alkohol in rhombischen Tafeln krystallisiert (BEHREND, A. 229, 16). Thioharnstoff bildet mit Acetessigester ein unbeständiges Additionsprodukt. Mit Phenylharnstoff entsteht ein Kondensationsprodukt  $C_3H_6N_2O_3$ , mit s-Diphenylharnstoff aber ein Additionsprodukt. Mit primären, einsäurigen Basen der aromatischen Reihe (Anilin, Toluidin, Naphtylamin) verbindet sich Acetessigester, in der Wärme, zu Imidosäuren, welche, durch Schütteln mit Vitriolöl, in Oxychinoline  $C_nH_{2n-10}N.OH$  übergehen.  $C_6H_5.NH_2 + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5.N:C(CH_3).CH_2.CO_2H + C_2H_5.OH$  und  $C_6H_5.N:C(CH_3).CH_2.CO_2H = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(OH):CH \\ \diagdown N \end{smallmatrix} C(CH_3) + H_2O$ . Verbindet sich mit Aethylendiamin zu dem Ester  $C_2H_4[(N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5)]_2$ . Mit o-Phenylendiamin erfolgt eine ähnliche Reaktion, nur ist das erhaltene Reaktionsprodukt keiner weiteren Kondensation fähig.  $C_6H_4(NH_2)_2 + 2CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_4[N:C(CH_3).CH_2.CO_2H]_2 + 2C_2H_5.OH$ . Liefert mit o-Toluylendiamin die Verbindung  $CH_3.C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C(CH_3).CO_2.C_2H_5$  (s. Toluylendiamin).

Mit primären (aromatischen) Hydrazinen verbindet sich Acetessigester, schon in der Kälte unter Wasseraustritt, zu Hydrazinessigester (s. Hydrazine  $C_nH_{2n-4}N_2$ ). Diazobenzolchlorid erzeugt Mesoxalaldehyd-Bisphenylhydrazon. Beim Stehen von Acetessigester mit Phenylhydrazinhydrochlorid, absol. Alkohol und  $CaCO_3$  entstehen 3-Methyl-1-Phenyl-5-Pyrazolon und ein isomerer Körper  $C_{10}H_{16}N_2O$ . Acetessigester (2 Mol.) liefert, beim Erwärmen mit (1 Mol.) Aldehydammoniak, Hydrocollidindicarbonsäureester  $C_{10}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$  (siehe Dicarbonsäuren der Pyridinbasen). Erwärmt man aber ein Mol. Acetessigester mit 1 Mol. Aldehydammoniak und 1 Mol. freiem Aldehyd, so resultiert  $\beta$ -Lutidincarbonsäureester  $C_7H_8N.CO_2.C_2H_5$ . Ebenso resultiren aus Acetessigester, Furfuro oder Benzaldehyd und  $NH_3$  die Verbindungen: Hydrofurfuryldicarbolutidinsäureester  $C_{11}H_{11}ON(CO_2.C_2H_5)_2$ , resp. Hydrophenyldicarbolutidinsäureester  $C_{13}H_{13}N(CO_2.C_2H_5)_2$ . Beim Kochen von Acetessigester mit Zimmtaldehyd (Alkohol) und Basen (Methylamin, Anilin, Aethylendiamin) entsteht ein bei 160–161° schmelzender Körper  $C_{21}H_{26}O_6$  (BIGINELLI, G. 19, 213). Beim Kochen von Acetessigester mit Glykose und alkoholischem  $NH_3$  entsteht ein bei 189 bis 190° schmelzender Körper  $C_{16}H_{25}NO_6$ ; erhitzt man dieses Gemisch auf 110°, so entsteht ein bei 130–131° schmelzender Körper  $C_{10}H_{16}NO_5$  (BIGINELLI, G. 19, 216). Liefert mit o-Amidophenol das Kondensationsprodukt  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C(CH_3).CO_2.C_2H_5$  (s. o-Amidophenol). Acetessigester verhält sich gegen Basen wie eine einbasische Säure. Acetessigester löst sich in verd. Natronlauge (Aethylacetessigester aber nicht) und wird daraus durch  $CO_2$  gefällt; er treibt bei 60–70° aus wässriger Cyankaliumlösung alle Blausäure aus (GEUTHER, A. 244, 195). Aus diesen Reaktionen und ebenso daraus, dass Acetessigester sich gegen Eisenchlorid,  $PCl_5$  und Alkalien anders als die homologe Brenztraubensäure verhält, folgert GEUTHER, dass dem Acetessigester die Konstitution  $CH_3.C(OH).CH.CO_2.C_2H_5$  zukommt.



**Metallsalze:** CONRAD, A. 188, 269. —  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Essigäther und Natrium; entsteht auch aus Essigäther und Natriumalkoholat bei  $130^\circ$  (GEUTHER, Z. 1868, 652); oder aus Acetyllessigester und Natrium oder Natriumalkoholat.  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Na}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ . Acetessigester nimmt nur ein Atom Natrium auf (WISLICENUS). — D. Man löst 10 Thln. Natrium in 100 Thln. absolutem Alkohol, gießt das gleiche Volumen wasserfreien Aethers hinzu und hierauf allmählich ein Gemisch von 56,5 Thln. Acetessigester und 56,5 Thln. trocknen Aethers. Man schüttelt nun heftig mit 2 Thln. Wasser und saugt die gefällte Natriumverbindung ab. Dieselbe wird im Vakuum getrocknet. Das Filtrat versetzt man mit verdünnter Essigsäure und gewinnt daraus durch Destillation wieder Acetessigester (HARROW, A. 201, 143). Darstellung nach ELION: B. 3, 240. — Lange Nadeln, wenig löslich in Aether. Beim Versetzen der ätherischen Lösung des Salzes mit Wasser fällt ein Hydrat  $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (?) nieder, das sich beim Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt (ELION). Durch Schütteln mit trockenem Aether und festem Natron geht es wieder in das wasserfreie Salz über. Zersetzt sich an feuchter Luft; zerfällt, beim Erhitzen für sich oder mit Natriumalkoholat, in Aceton, Soda, Acetessigester, Natriumacetat und dehydracetsaures Natrium. Beim Erhitzen im Kohlensäureströme auf  $100-200^\circ$  werden Acetessigester und Essigester gebildet. Mit  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  u. s. w. entstehen Methylacetessigester u. s. w. Mit Chlorameisensäureäthylester entstehen Acetessigester-Carbonsäureester  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Acetylmalonsäurediäthylester und freier Acetessigsäureäthylester. Mit Chloressigester erhält man Acetylbernsteinsäureester  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Jod erzeugt Diacetylbernsteinsäureester  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Chloroform liefert m-Oxyvitinsäureester  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . — Viele Körper, die auf Acetessigester nicht einwirken, reagieren sehr leicht mit Natriumacetessigester (MICHAEL, J. pr. [2] 35, 349, 449). So erhält man aus Natriumacetessigester und Phtalsäureanhydrid den Ester  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ; mit Resorcin entsteht  $\beta$ -Methylumbelliferon (Anhydrid der Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ ); mit Aldehydammoniak entsteht ein Salz  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}_2\cdot\text{Na}$ . —  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$ . Entsteht beim Fällen von Acetessigester mit Magnesiumsulfat, Salmiak und Ammoniak. Krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Aether in Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $240^\circ$  (CONRAD). — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser löslich. —  $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$  wird aus dem Natriumsalz und Sublimat gewonnen. Amorph, unlöslich (LIPPMANN, Z. 1869, 29; vgl. HELLON, OPPENHEIM, B. 10, 701). —  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_3$ . Krystallnadeln, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei  $76^\circ$  und sublimirt unzersetzt. —  $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$ . Rosenrother Niederschlag, löslich in heißem Benzol und Aether. —  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$ . Grüner, schwammiger Niederschlag. —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3)_2$ . D. Man fällt eine alkoholische Acetessigesterlösung mit überschüssigem, neutralem Kupferacetat (DUISBERG, B. 16, 297). Man versetzt eine stark verdünnte wässrige Lösung von  $\text{CuSO}_4$  mit einer Mischung gleicher Volume Acetessigester und Weingeist und fügt, unter Umschütteln, die titrirte Menge  $\text{NH}_3$  hinzu (CONRAD, GUTHZEIT, B. 19, 21). Schmilzt bei  $182^\circ$  und sublimirt theilweise bei  $178^\circ$  (CONRAD). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether,  $\text{CS}_2$ , Alkohol und daraus in grünen Nadeln krystallisirend. Löslich in 10 Thln. kochendem Benzol (C., G.). Jod erzeugt Jodacetessigsäureester. Beim Kochen mit Phosphor und absol. Alkohol resultiren Acetessigester, Triäthylphosphit und Phosphorkupfer (SCHÖNBRODT, A. 253, 201).

$\alpha$ -Chloracetessigsäureäthylester  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Acetessigsäureäthylester und 1 Mol.  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (ALLIHN, B. 11, 568).  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl} + \text{SO}_2$ . Man leitet Chlor in je 10 g Acetessigester, bis eine Gewichtszunahme um 7 g erfolgt (MEWES, A. 245, 59). Beim Einleiten von Chlor in einen dünnen Brei von Kupferacetessigester und  $\text{CHCl}_3$  (SCHÖNBRODT, A. 253, 171). — Siedet nicht unzersetzt bei  $193^\circ$ ; spec. Gew. = 1,19 bei  $14^\circ/17,5^\circ$  (ALL.). Siedep.:  $108-110^\circ$  bei 20 bis 25 mm (HALLER, HELD, Bl. 47, 889). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von  $\text{FeCl}_3$  intensiv violett gefärbt. Mit Natriumäthylat entstehen Essigester, Chloressigester und Aethoxylessigester  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (MEWES, A. 245, 66). Geht durch  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in Dichloracetessigester über. Liefert mit alkoholischem Cyankalium das Kaliumsalz des Cyanacetessigesters  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Liefert mit Rhodan ammonium Oxymethylthiazolcarbonsäureester  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}_3\cdot\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (s. Rhodansäuren) und mit Thioharnstoff Amidomethylthiazolcarbonsäureester  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Mit Phenylhydrazin entsteht Isonitrosomethylphenylpyrazolon ( $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}\cdot\text{OH}\cdot\text{O} = 1:3:4:5$ ); in Gegenwart von Aether resultirt aber  $\beta$ -Phenylazocrotonsäureester  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Verhalten gegen Harnstoff s. S. 593.

**Metallsalze.** Man stellt sie dar durch Schütteln von Acetmonochloressigester mit ammoniakalischen Metallsalzlösungen. Das Kupfersalz ist am beständigsten. Das Metall vertritt in diesen Salzen das neben dem Chlor noch vorhandene Wasserstoffatom: Acetdichloressigester liefert keine Metallsalze (ALLIHN, B. 12, 1298). —  $\text{Na}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{ClO}_3$ . Krystallpulver, leicht löslich in Alkohol (CONRAD, GUTHZEIT, B. 16, 1554). Sehr beständig;

scheidet, beim Erwärmen, kein NaCl ab. Spaltet, beim Erhitzen mit Alkohol auf 150 bis 170°, Essigester ab. —  $Mg(C_6H_5ClO_3)_2$ . Weißes Pulver, leicht löslich in heißem Alkohol und daraus in Nadeln krystallisierend. —  $Co(C_6H_5ClO_3)_2$ . Hellrosenrothes Pulver. —  $Ni(C_6H_5ClO_3)_2$ . Hellgrünes Pulver. —  $Cu(C_6H_5ClO_3)_2$ . Grünes Pulver, krystallisiert aus  $CS_2$  in grünen, vierseitigen Blättchen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol,  $CS_2$ ,  $CHCl_3$  und Aceton.

**Dichloracetessigsäureäthylester**  $C_6H_5Cl_2O_3$ . 1.  $\alpha$ -**Derivat**  $CH_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Entsteht, neben dem  $\gamma$ -Derivat, beim Einleiten von Chlor in Acetessigsäureester (CONRAD, A. 186, 232; vgl. SCHÖNBRODT, A. 253, 173). Aus Acetessigester und  $SO_2Cl_2$  (ALLIHN, B. 11, 569; GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 74). — Siedep.: 205–207°; spec. Gew. = 1,293 bei 16°/17,5°. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 170–180°, in  $CO_2$ , Alkohol und Dichloraceton  $CH_3.CO.CHCl_2$ . Aetzkali spaltet in Essigsäure und Dichloracetessigester. Wird von Ammoniakgas bei 0° zerlegt in Acetamid und Dichloracetessigsäureester (CONRAD, EPSTEIN, B. 20, 3057). Alkoholisches KCN wirkt nach der Gleichung:  $C_4H_5Cl_2O_3.C_2H_5 + KCN + H_2O = CHCl_2.CO_2K + CH_3.CO_2.C_2H_5 + HCN$  (JAMES, A. 240, 64). Mit Rhodanbaryum entsteht der Ester  $C_{14}H_{16}N_4S_2O_8$  (s. Rhodansäuren). Liefert keine Metallsalze und verhält sich indifferent gegen Aldehyde (Unterschied vom Dibromacetessigester).

2.  $\gamma$ -**Derivat**  $CHCl_3.CO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlor in abgekühlten Chloracetessigester (GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 68). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 203–205°. Spec. Gew. = 1,31 bei 0°. Beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 170° entsteht  $\alpha$ -Dichloraceton. Wird von Ammoniakgas in Dichloracetamid, Essigäther und etwas Acetamid zerlegt. —  $Cu(C_6H_5Cl_2O_3)_2 + 3H_2O$ . Grünes Krystallpulver.

**Dichloracetessigsäureisoamylester** siehe S. 597.

**Trichloracetessigsäureäthylester**  $C_6H_5Cl_3O_3$ . 1.  $\gamma$ -**Derivat**  $CCl_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Chloracetessigsäureäthylester (GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 53, 77; vgl. MEWES, A. 245, 60). — Flüssig. Siedep.: 145–150° bei 40 mm; siedet nicht unzersetzt bei 217–219°; spec. Gew. = 1,45 bei 0°. Beim Erhitzen mit verd. HCl auf 170° entsteht  $\alpha$ -Trichloraceton,  $CO_2$  und Alkohol.

2.  $\alpha$ , $\gamma$ -**Derivat**  $CH_2Cl.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Durch Einleiten von Chlor in Chloracetessigester (GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 62). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 221 bis 223°. Beim Erhitzen mit verd. HCl auf 170° entsteht  $CH_2Cl.CO.CHCl_2$ .

**Tetrachloracetessigsäureäthylester**  $C_6H_5Cl_4O_3$ . 1.  $\alpha$ , $\gamma$ -**Derivat**  $CCl_3.CO.CHCl.CO_2.C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlor bei 170° in Chloracetessigester (GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 79). — Flüssig. Siedep.: 153–155° bei 35 mm. Beim Erhitzen mit verd. HCl auf 170° entsteht  $CH_2Cl.CO.CCl_3$ .

2.  $\alpha$ , $\gamma$ , $\gamma$ -**Derivat**  $CHCl_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlor bei 170° in Chloracetessigester (GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 80). — Flüssig. Siedep.: 150–152° bei 20 mm. Beim Erhitzen mit verd. HCl auf 170° entsteht  $CO(CHCl_2)_2$ .

**Pentachloracetessigsäureäthylester**  $C_6H_5Cl_5O_3 = CCl_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Wie  $\alpha$ , $\gamma$ , $\gamma$ -Tetrachloracetessigester (GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 82). — Siedet nicht unzersetzt bei 240 bis 244°; bei 164–166° bei 35°. Spec. Gew. = 1,9 bei 0°. Mit verd. HCl entsteht bei 170° Pentachloraceton.

**Heptachloracetessigsäureäthylester**  $C_6H_5Cl_7O_3 = CCl_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_3Cl_2$ . B. Bei 14tägigem Einleiten von Chlor bei 150–220° in Acetessigester (GENVRESSE). — Bleibt bei –23° flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 220–223° bei 11 mm; spec. Gew. = 2,1 bei 0°.

**Oktochloracetessigsäureäthylester**  $C_6H_5Cl_8O_3 = CCl_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2H_2Cl_3$ . B. Wie das Heptachlorderivat (GENVRESSE). — Flüssig. Siedep.: 210–212° bei 20 mm. Spec. Gew. = 2,11 bei 0°.

**Enneachloracetessigsäureäthylester**  $C_6H_5Cl_9O_3 = CCl_3.CO.CCl_2.CO_2.C_2HCl_4$ . — Flüssig. Siedep.: 225–230° bei 40 mm; spec. Gew. = 2,15 bei 0° (G.).

**Bromacetessigsäureäthylester**  $C_6H_5BrO_3$ . 1.  $\alpha$ -**Derivat**  $CH_3.CO.CHBr.CO_2.C_2H_5$ . B. Entsteht, neben dem  $\gamma$ -Derivat (HALLER, HELD, B. 25 [2] 324), aus Kupferacetessigester und (1½ Mol.) Brom (gelöst in  $CHCl_3$ ) (SCHÖNBRODT, A. 253, 175). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 210–215°; siedet unzersetzt bei 125° bei 51 mm. Liefert mit Phenylhydrazin Isonitrosomethylphenylpyrazolon ( $C_6H_5.CH_2.N.OH.O = 1:3:4:5$ ); in Gegenwart von Aether entsteht aber  $\beta$ -Phenylazocrotonsäureester  $C_{10}H_8N_2O_5.C_2H_5$ . Rauchende Salpetersäure erzeugt bei 0° Bromisonitrosoessigäther (NEF, A. 266, 80). —  $Cu.A_2$ . Grüne Nadeln (aus Alkohol).

2.  $\gamma$ -**Derivat**  $CH_2Br.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Entsteht, neben dem  $\alpha$ -Derivat (NEF, A. 266, 77; HALLER, HELD, B. 25 [2] 325), beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine abgekühlte, ätherische Lösung von Acetessigester (DUISBERG, A. 213, 138). — Braungelbes,



heftig riechendes Oel. Spec. Gew. = 1,511 bei 28°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch verdünntes Eisenchlorid hellroth gefärbt. Wird von alkoholischem Ammoniak in HBr und Succinylbernsteinsäureester  $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$  zerlegt; ebenso durch Natrium oder trockenes Natriumalkoholat. Liefert mit Thiacetamid erst Thiacetamidacetessigsäureäthylester  $CH_3.C(NH).S.CH_3.CO.CH_3.CO_2.C_2H_5$ , dann Methylthiazylessigsäureäthylester  $CH_3.C_3HNS.CH_3.CO_2.C_2H_5$ . Mit Thioharnstoff entsteht  $\mu$ -Amidothiazylessigester  $C_3H_5N_2O.S.C_2H_5$ . —  $Cu(C_6H_5BrO_3)_2$ . Saftgrüner, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Bromacetessigester mit überschüssigem, neutralem Kupferacetat (D., B. 16, 297). Kaum löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol oder  $CS_2$ . Zersetzt sich bei 100°; das lufttrockene Salz entwickelt, bei der Destillation, Alkohol und Bromacetessigester.

**Dibromacetessigsäureäthylester**  $C_6H_5Br_2O_3 = CH_3.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Durch Eintragen von (2 Mol.) Brom in eine ätherische Lösung von Acetessigester (DUISBERG, A. 213, 143). Aus Kupferbromacetessigester mit (1½ Mol.) Brom, (gelöst in  $CHCl_3$ ) (SCHÖNBRODT, A. 253, 177). — Hellgelbes, stechend riechendes Oel. Siedet fast unzersetzt bei 180° bei 51 mm (SCH.). Spec. Gew. = 1,884 bei 25°. Sehr wenig löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid eine hellrothe Färbung. Bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung des Esters in absolutem Aether entsteht Chinondihydrädicarbonsäureester  $C_8H_4O_6(C_2H_5)_2$ . Ebenso wirkt trockenes Natriumamalgam auf Dibromacetessigester. Mit Natriumäthylat entsteht Bromessigsäureäthylester und Chinondihydrädicarbonsäureester (MEWES, A. 245, 75). —  $Cu(C_6H_5BrO_3)_2$ . Saftgrüner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung des Esters mit konc. wässriger Kupferacetatlösung (WEDEL, A. 219, 99). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln.

**Tribromacetessigsäureäthylester**  $C_6H_5Br_3O_3 = CH_3Br.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Durch Eintragen von (3 Mol.) Brom in eine abgekühlte Lösung von Acetessigester in  $CHCl_3$  (DUISBERG, A. 213, 144). — Hellgelbes, wenig stechend riechendes Oel. Spec. Gew. = 2,144 bei 22°. Kaum löslich in Wasser. Giebt mit Eisenchlorid, nach einiger Zeit, einen sehr geringen, hellrothen Niederschlag. Verbindet sich nicht mit  $CuO$ .

**Tetrabromacetessigsäureäthylester**  $C_6H_5Br_4O_3 = CHBr_2.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Tribromacetessigester und Brom, an der Sonne (DUISBERG, A. 213, 146). — Gelbrothes, dickes Oel. Spec. Gew. = 2,29 bei 24°. Unlöslich in Wasser.

**Pentabromacetessigsäureäthylester**  $C_6H_5Br_5O_3 = CBr_3.CO.CBr_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Tribromacetessigester und (2 Mol.) Brom, an der Sonne, bei 60° (DUISBERG, A. 213, 147). — Bräunlichgelbes Oel.

**Perbromacetessigsäureäthylester**  $C_6Br_{10}O_3$ . B. Beim Erwärmen von Tetrabromacetessigester mit stark überschüssigem Brom auf 60–80° (WEDEL, A. 219, 97). — Krystallinische Masse (aus Alkohol). Schmelzp.: 69–70°. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Giebt kein Kupfersalz.

**Chlorbromacetessigsäureäthylester**  $C_6H_5ClBrO_3$ . B. Aus Chloracetessigsäureäthylester und Brom (MEWES, A. 245, 62). — Flüssig. Liefert mit Natriumäthylat  $NaBr$ ,  $C_2H_5Br$ , Äthylbromacetat und Chinondihydrädicarbonsäureester.

**Dichlordibromacetessigsäureäthylester**  $C_6H_5Cl_2Br_2O_3 = C_4HCl_2Br_2O_3.C_2H_5$ . B. Aus Dichloracetessigsäureäthylester und Brom, an der Sonne (CONRAD, GUTHZEIT, B. 16, 1551). — Gelbliche Flüssigkeit. Nicht destillirbar. Spec. Gew. = 1,956 bei 19°/14°. Giebt mit  $NH_3$  eine krystallinische Verbindung. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure, in  $CO_2$ , Alkohol und Dichlordibromaceton.

**Jodacetessigsäureäthylester**  $C_6H_5JO_3$ . 1.  $\alpha$ -Derivat  $CH_3.CO.CHJ.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Chloracetessigester, gelöst in absol. Alkohol, und KJ (GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 65). Aus (5 g) unter Aether befindlichem Kupferacetessigester und (17 g) Jod, gelöst in Aether (SCHÖNBRODT, A. 253, 178). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 125° bei 20 mm. Spec. Gew. = 1,7053 bei 14°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von  $FeCl_3$  intensiv blutroth gefärbt. KCN wirkt nicht ein, mit Cyansilber entsteht aber Succinylbernsteinsäureäthylester. Liefert mit Phenylhydrazin Isonitrosomethylphenylpyrazolon ( $C_6H_5:CHN_2$ ,  $N.OH:O = 1:3:4:5$ ). Mit Natriumacetessigester entsteht Diacetylbernsteinsäureäthylester. Beim Kochen mit Silber wird Diacetylfumarsäureäthylester gebildet.

2.  $\gamma$ -Derivat (?)  $CH_3J.CO.CH_3.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus  $\gamma$ -Chloracetessigester, gelöst in absol. Alkohol, und KJ (GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 59). — Flüssig. Siedep.: 120–122° bei 20 mm.

**Nitrosoacetessigsäureäthylester**  $C_6H_5NO_3$ . B. Beim Behandeln von Acetessigester mit salpetriger Säure (V. MEYER, B. 10, 2076). Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Acetylmalonsäureäthylester mit (1 Mol.)  $KNO_2$  und dann mit verd.  $H_2SO_4$



(LANG, *B.* 20, 1927). — *D.* Man trägt allmählich 50 g Acetessigester in eine Lösung von 16 g NaOH in 500 ccm Wasser ein und fügt dann die Lösung von 29 g  $NaNO_2$  in 200 ccm  $H_2O$  hinzu. Das gut gekühlte Gemisch versetzt man sofort mit 200 ccm 20 procentiger Schwefelsäure. Dann übersättigt man mit Natron und entfernt, durch Aether, den unveränderten Acetessigester. Man säuert hierauf mit verdünnter  $H_2SO_4$  an, zieht durch Aether den Nitrosoester aus und verdunstet die ätherische Lösung im Vakuum über  $H_2SO_4$  (WLEÜGEL, *B.* 15, 1050; CERESOLE, *B.* 15, 1326). — Säulen (aus Chloroform). Schmelzp.: 52–54°. Außerst leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ; schwieriger in Wasser; löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Reagirt sauer; wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Mit Phenol und konc.  $H_2SO_4$  entsteht eine intensiv rothe Lösung (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 320). Wird von  $SnCl_2$  zu Ketindicarbonsäureester  $C_8H_8N_2O_4(C_2H_5)_2$  (s. Basen  $C_8H_8N_2$ ) reducirt. Bei der Reduktion eines Gemisches aus Nitrosoacetessigester und Acetessigester entsteht Dimethylpyrrolidicarbonsäureester  $C_5H_7NO_4(C_2H_5)_2$ . Verbindet sich mit Hydroxylamin zu  $\alpha\beta$ -Diisonitrosobuttersäureester  $C_3H_3(N.OH)_2.CO_2.C_2H_5$ .

**$\beta$ -Diäthylsulfonbuttersäureäthylester**  $C_{10}H_{20}S_2O_6 = (C_2H_5.SO_2)_2.C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln der Verbindung  $(C_2H_5S)_2.C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$  (dargestellt aus Acetessigsäureäthylester, Merkaptan und Salzsäuregas) mit  $KMnO_4$ , in Gegenwart von etwas  $H_2SO_4$  (BAUMANN, *B.* 19, 2810). — Sehr lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Natronlauge; die Lösung zersetzt sich beim Kochen.

**Acetessigsäureisobutylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_4H_9O_2.C_4H_9$ . *B.* Aus Essigsäureisobutylester und Natrium (EMMERLING, OPPENHEIM, *B.* 9, 1097). — Siedep.: 202–206°; spec. Gew. = 0,979 bei 0°, = 0,932 bei 23°. Siedep.: 198–202° (PETERS, *A.* 257, 357).

**Acetessigsäureisoamylester**  $C_9H_{16}O_3 = C_5H_9O_2.C_4H_9$ . *B.* Aus Essigsäureisoamylester und Natrium (CONRAD, *A.* 186, 229). — *D.*: Aus dem Äthylester, Isoamylalkohol und etwas Natrium (PETERS, *A.* 257, 258). — Siedep.: 223°; spec. Gew. = 0,954 bei 10°/17,5° (C.). Siedep.: 217–219° (P.). Geht beim Behandeln mit Chlor in

**Dichloracetessigsäureisoamylester**  $C_9H_{14}Cl_2O_3 = C_2H_3O.CCl_2.CO_2.C_5H_{11}$  über (CONRAD, *A.* 186, 243). — Oelig.

**Kondensationsprodukt**  $C_{18}H_{22}O_9 = CO_2.H.C_6H_7(OH).CO.O.C_6H_7(CO_2H).CO_2.C_2H_5$  (?). *B.* Bei 10–14tägigem Stehen von 100 g Acetessigester mit 250 g Vitriolöl (HANTZSCH, *A.* 222, 4).  $4C_4H_8O_2.C_2H_5 = C_{18}H_{22}O_9 + 3C_2H_5.OH$ . Entsteht auch bei längerem Stehen von, bei –6° mit Salzsäuregas gesättigtem, Acetessigester (DUISBERG, *A.* 213, 177; POLONOWSKA, *B.* 19, 2402). Hat sich das Gemisch in ein Magma von Nadeln verwandelt, so gießt man es vorsichtig in das dreifache Volumen Wasser, lässt 24 Stunden stehen und saugt dann den erhaltenen Niederschlag ab. Er wird in Aether gelöst und die Lösung an der Luft verdunstet. Das saure Filtrat schüttelt man mit Aether, dem etwas  $CHCl_3$  zugesetzt ist, aus, verdunstet den Aether und krystallisiert den Rückstand aus siedendem Aether um. — Asbestähnliche Nadelchen. Schmelzp.: 61–62°. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas reichlicher in heißem Wasser und in Aether, sehr leicht in kaltem Alkohol, noch leichter in  $CHCl_3$ . Destillirt nicht unzersetzt. Reagirt sauer. Zerfällt durch (1 Mol.) alkoholischen Kalis, schon in der Kälte, in das Anhydrid  $C_8H_8O_4$  einer Säure  $C_8H_{10}O_5$  und den Anhydroester dieser Säure. Beim Erwärmen mit wässriger Kalilauge erfolgt sofort Spaltung in  $CO_2$ , Essigsäure, Aceton und Mesityloxyd; beim Erhitzen mit Kalk entsteht nur Mesityloxyd.

**10. Isoacetessigsäureäthylester**  $C_6H_{10}O_3$ . *B.* Man übergießt 1 g Natrium mit absol. Aether, fügt überschüssiges Aceton und dann 4,7 g Chlorameisensäureester hinzu (FREER, HIGLEY, *Am.* 13, 322). — Flüssig. Siedep.: 128–129°. Wird durch  $FeCl_3$  nicht gefärbt. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird durch Kochen mit  $HCl$  in Aceton,  $CO_2$  und Alkohol zerlegt.

**11. Methylformylessigsäure, Methylpropanalsäure**  $CHO.CH(CH_3).CO_2H$ .

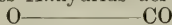
**Äthylester**  $C_6H_{10}O_3 = C_4H_9O_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Eintropfen eines Gemisches von Ameisensäureester und Propionsäureester in, mit absol. Aether übergossenes, Natriumäthylat (WISLICENUS, *B.* 20, 2934).  $CH_3.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CHO.O_2C_2H_5 = C_4H_9O_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH$ . — Flüssig. Siedep.: 160–162°. Wird von Eisenchlorid intensiv röthlichviolett gefärbt.

**Acetat des Äthylesters**  $C_8H_{12}O_4 = C_4H_9O_2.CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedepunkt: 132° bei 48 mm (PECHMANN, *B.* 25, 1051).

#### 4. Säuren $C_5H_8O_3$ .

**1. Butyrylameisensäure, 2-Pentanonsäure**  $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CO_2H$ . *B.* Beim Zerlegen von Butyrylcyanid mit Salzsäure (MORITZ, *Soc.* 39, 17). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 180–185° und unzersetzt bei 115° bei 82–84 mm.

2.  **$\beta$ -Acetylpropionsäure (Lävulinsäure, 4-Pentanonsäure)**  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$  (?). B. Beim Kochen von Acetylbernsteinsäurediäthylester mit dem doppelten Volumen verdünnter Salzsäure, neben wenig Bernsteinsäure (CONRAD, A. 188, 222).  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Bei anhaltendem Kochen von Lävulose, Inulin, Rohrzucker (GROTE, TOLLENS, A. 175, 181), Filtrirpapier, geschliffenem Tannenholz, Carrageenmoos (BENTE, B. 8, 416), oder linksdrehendem, arabischem Gummi (BENTE, B. 9, 1157), Stärke, Chondrin (WEHMER, TOLLENS, A. 243, 333) mit sehr verdünnter Schwefelsäure.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$  (Lävulose)  $= \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{CH}_2\text{O}_2$  (Ameisensäure)  $+ \text{H}_2\text{O}$ . Glykose giebt mit konc. Salzsäure eine kleine Menge Lävulinsäure (GROTE, TOLLENS, A. 206, 231), mit verd. HCl aber ebenso viel wie mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (CONRAD, GUTHZEIT, B. 19, 2572). Ebenso verhält sich Milchzucker (RODEWALD, TOLLENS, A. 206, 231; C., G., B. 19, 2575). Auch beim Kochen von Galaktose mit verd. Salzsäure entsteht Lävulinsäure, neben Ameisensäure (KENT, TOLLENS, A. 227, 228). Beim Erhitzen des Anhydrids der  $\gamma$ -Methyloxyglutarsäure mit Vitriolöl (TOLLENS, BLOCK, B. 19,



707).  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 + \text{CO}$ . Entsteht, neben viel Dioxyvaleriansäureanhydrid, mit längerem Kochen von  $\gamma$ -Dibromvaleriansäure mit viel Wasser (FITTIG, URBAN, A. 268, 64). — D. Ein Gemisch von 500 g Rohrzucker, 1 l Wasser und 250 cm roher Salzsäure wird so lange auf dem Wasserbade erwärmt, als noch braune, flockige Absätze sich bilden. [Nach CONRAD, GUTHZEIT (B. 18, 442) erwärmt man 20 g Rohrzucker mit 50 g  $\text{H}_2\text{O}$ , enthaltend 9,43 g HCl, 17 Stunden lang im Wasserbade.] Dann verdunstet man die filtrirte Flüssigkeit im Wasserbade und schüttelt den Rückstand wiederholt mit Aether. Der Aether wird abgedunstet und der Rückstand im Vakuum (KENT, TOLLENS, A. 227, 229) destillirt (CONRAD, B. 11, 2178; vgl. TOLLENS, GROTE, KEHRER, A. 206, 210; NEUGEBAUER, A. 227, 99). — Man erhitzt 500 g Rohrzucker mit 300 g roher Salzsäure und 1 l Wasser 36 Stunden lang auf dem Wasserbade (SEISSEL, A. 249, 275). Man erhitzt 3 Kilo Kartoffelstärke mit 3 l Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) 20 Stunden lang, auf dem Wasserbade, am Kühler, destillirt dann die Salzsäure, durch Erhitzen auf dem Wasserbade und im Vakuum, ab und destillirt den Rückstand auf dem Oelbade im Vakuum (RISCHBIETH, B. 20, 1774).

Blättchen; Schmelzp.: 32,5–33°. Siedep.: 239°; spec. Gew. = 1,135 bei 15° (C.). Siedep.: 148–149° bei 15 mm (MICHAEL, J. pr. [2] 44, 114). Die reine Säure destillirt bei raschem Erhitzen größtentheils bei 245–246°; erhält man aber die Säure in gelindem Sieden, so zerfällt sie in Wasser und zwei isomere Anhydride  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  (S. 599), etwas Essigsäure, einen nicht flüchtigen Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$  (Schmelzp.: 208° u. a. (WOLFF, A. 229, 276). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 193. Lösungswärme = –3,591 Cal.; Neutralisationswärme durch Kali = +13,137 Cal. (TANATAR, Z. 23, 246). Zerfließlich. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen hauptsächlich  $\text{CO}_2$  und Essigsäure. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure werden  $\text{CO}_2$ , Essigsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure, neben Blausäure, erhalten (TOLLENS, A. 206, 257). Liefert, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150–200°, Normalvaleriansäure, neben Kohlenwasserstoffen ( $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ? u. a.) (KEHRER, TOLLENS, A. 206, 236). Diese Säure entsteht auch beim Behandeln von Lävulinsäure mit Natriumamalgam in sauer gehaltener Lösung, während in alkoholischer Lösung  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure entsteht (WOLFF, A. 208, 106). Brom erzeugt mit Lävulinsäure leicht Mono-, Di- und Tribromlävulinsäure. Mit  $\text{PCl}_5$  entsteht Chlorlävulinsäurechlorid. Mit Essigsäureanhydrid entsteht bei 100° das Derivat  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$  und bei 220° die Säure  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Liefert mit Acetylchlorid Lävulinsäurechlorid; das Silbersalz liefert mit Acetylchlorid Acetylävulinsäure. Lävulinsäure liefert mit Jod und Natronlauge, schon in der Kälte, Jodoform (TOLLENS, B. 14, 1950). Beim Kochen mit wässriger Jodsäurelösung entsteht Dijodoacetylakrylsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_3$ . Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Isonitrosovaleriansäure. Liefert mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  Thiotenol  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_4\text{H}_8\cdot\text{S}\cdot\text{OH}$ , mit  $\text{P}_2\text{S}_3$   $\alpha$ -Thiotenol  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_4\text{H}_8\cdot\text{S}$ . Verbindet sich mit HCN. Verbindet sich, unter Umständen, mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  zu der Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_{11}$  (S. S. 601).

Salze: Nöldecke, A. 149, 228; TOLLENS, GROTE, KEHRER. —  $\text{Na}\cdot\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3$ . Zerfließliche Nadelchen (aus absolutem Alkohol) (T., G., K.). —  $\text{K}\cdot\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3$  (über Schwefelsäure). Sehr zerfließliche Warzen. —  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln, sehr löslich in Wasser (TOLLENS, GROTE; CONRAD). —  $\text{Sr}\cdot\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen; leicht löslich in Wasser (BLOCK, TOLLENS, A. 238, 302). —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht lösliche Nadelchen (BL., T.). —  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3)_2$  (bei 97° getrocknet). Nadeln oder Blättchen, leicht löslich in Wasser und Nilkohl. —  $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3)_2$ . Krystallinisch. —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3$  (charakteristisch). Krystallinischer Aederschlag, krystallisirt aus Wasser in Blättchen; löslich in 150 Thln. Wasser bei 17° (T., G.). (Lösungskoeffizient = 0,87 bei 20° = 0,89 bei 22°) (CONRAD, B. 11, 2179).

Methylester  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3\cdot\text{CH}_3$ . Flüssig. Siedep.: 191–191,5° bei 743 mm;



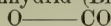
spec. Gew. = 1,0684 bei 0°; = 1,0519 bei 20°. Brechungsexponent für D bei 15° = 1,4240 (TOLLENS, GROTE, KEHRER).

**Aethylester**  $C_7H_{12}O_3 = C_5H_7O_3 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 200–201° (kor. = 205,2°) bei 756 mm; spec. Gew. = 1,0325 bei 0°; = 1,0156 bei 20°; Brechungsexponent für D bei 15° = 1,4234 (T., G., K.). Wird von salpetriger Säure kaum angegriffen.

**Propylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_5H_7O_3 \cdot C_3H_7$ . Flüssig. Siedep.: 215–216°; spec. Gew. = 1,0103 bei 0°; = 0,9937 bei 20°; Brechungsexponent für D bei 15° = 1,4270 (T., G., K.).

**Acetat**  $C_7H_{10}O_4 = CH_3 \cdot \overbrace{C(O \cdot C_2H_5O) \cdot CH_2 \cdot CH_2}^O \cdot CO$  (?). B. Bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr, auf 100° von 1 Thl. Lävulinsäure mit 1½ Thln. Essigsäureanhydrid (BREDT, A. 236, 228). Beim Stehen gleicher Theile Lävulinsäure und Essigsäureanhydrid (BREDT, A. 256, 321). Aus  $\alpha$ -Angelikalakton (s. u.) und Essigsäure bei 100° (BREDT). Aus lävulinsäurem Silber und Acetylchlorid oder aus essigsäurem Silber und Lävulinsäurechlorid (BREDT). — Monokline (Fock, A. 256, 339) Prismen (aus kaltem Alkohol). Schmelzp.: 78–79°; Siedep.: 140° bei 15 mm. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in  $CHCl_3$ , schwer in Lignoïn. Zerfällt bei der Destillation an der Luft in Essigsäure und die Anhydride  $C_5H_6O_2$  (s. u.). Wird durch kalte Sodalösung nicht verändert. Phenylhydrazin erzeugt Lävulinsäurephenylhydrazid-Phenylhydrazon  $CH_3 \cdot C(N_2H \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_2H_2 \cdot C_6H_5$ . Phenylhydrazin wirkt nicht auf die eisessigsäure Lösung des Acetates (AUTENRIETH, B. 20, 3191).

**Anhydride (Angelikalaktone)**  $C_5H_6O_2$ . B. Bei schwachem Sieden der Lävulinsäure wird zunächst ihr  $\beta$ -Anhydrid gebildet. Dieses wandelt sich bei der Destillation in das  $\alpha$ -Anhydrid um (WOLFF, A. 229, 250). Bei der Destillation von Acetylävulinsäure entstehen das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anhydrid (BREDT, A. 256, 322).



1.  **$\alpha$ -Anhydrid**  $CH_3 \cdot \dot{C} : CH \cdot \dot{C}H_2$ . D. Man unterwirft 15–20 g Lävulinsäure einer 3–4 Stunden dauernden Destillation, schüttelt die im Destillat befindliche Schicht mit einer konc. Lösung von  $K_2CO_3$ , dann wiederholt mit Wasser und fraktionnirt dieselbe hierauf. Hierbei geht zuerst das  $\alpha$ -Anhydrid und dann das  $\beta$ -Anhydrid über. Die im Filtrat und den Waschwässern enthaltenen Mengen der Anhydride gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether. — Erstarrt bei 0° zu langen Nadeln, die bei 18–18,5° schmelzen und sich an der Luft sehr rasch verflüchtigen. Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 167°. Löst sich bei 15° in 20–22 Thln. Wasser und wird aus dieser Lösung durch  $K_2CO_3$  gefällt. Wird von kaltem Wasser langsam, beim Kochen damit schon in 5 Stunden, in Lävulinsäure umgewandelt. Dieselbe Umwandlung erfolgt auch rasch durch kaltes Barytwasser oder wässrige Salzsäure. Nimmt direkt (2 At.) Brom und (1 Mol.) HCl auf. Essigsäure und Eisen bewirken keine Wasserstoffanlagerung. Verbindet sich mit  $NH_3$  zu Lävulinsäureamid. Verbindet sich mit Essigsäure zu Acetylävulinsäure.

*Additionsprodukte des  $\alpha$ -Anhydrids.*

**Chlorvalerolakton**  $C_5H_7ClO_2 = CH_3 \cdot CCl \cdot CH_2 \cdot \overbrace{CH_2}^{\dot{O}} \cdot \dot{C}O$ . B. Beim Einleiten von Salz-

säuregas in, auf 0° abgekühltes,  $\alpha$ -Anhydrid (WOLFF, A. 229, 271). — Bleibt bei –17° flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 80–82° bei 10 mm. Zerfällt bei der Destillation, sogar unter einem Druck von 300–360 mm, in HCl und  $\beta$ -Anhydrid  $C_5H_6O_2$ . Zersetzt sich mit Wasser heftig in HCl und Lävulinsäure. Die Lösung von Chlorvalerolakton in  $CS_2$  entwickelt mit (4 At.) Brom sofort HBr und liefert ein Oel ( $C_5H_7ClO_2 \cdot Br_2$ ?), das mit Wasser sofort Dibrom- und wenig Monobromlävulinsäure liefert.

**Dibromvalerolakton**  $C_5H_7Br_2O_2$ . B. Beim Vermischen, im Kältegemisch, der Lösungen von  $\alpha$ -Anhydrid  $C_5H_6O_2$  und (2 At.) Brom (WOLFF, A. 229, 264). — Dicke, äußerst hygroskopische Nadeln (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.: 78–81°. Zerfällt an feuchter Luft sofort in HBr und Bromlävulinsäure.



2.  **$\beta$ -Anhydrid**  $CH_2 \cdot \dot{C} \cdot CH_2 \cdot \dot{C}H_2$ . D. Man destillirt 25–30 g 1½–2 Stunden lang, so dass die Hälfte der Säure sich unverändert im Destillate befindet, und verfährt dann wie bei der Darstellung des  $\alpha$ -Anhydrides, nur destillirt man im Vakuum. Was bei 72–90° bei 25 mm destillirt, wird 4 Stunden lang mit 3–4 Thln. Wasser gekocht. Die erhaltene Lösung neutralisirt man mit  $CaCO_3$ , schüttelt mit Aether aus und destillirt das vom Aether aufgenommene Anhydrid im Vakuum. — Hellgelbes Oel, das bei –17° nicht erstarrt. Siedep.: 83–84° bei 25 mm. Destillirt an der Luft bei 208–209°, dabei theilweise in das  $\alpha$ -Anhydrid übergehend. Spec. Gew. = 1,1084 bei 0°. Löslich in 5–6 Thln. Wasser; die Lösung geht, selbst beim Kochen, nur sehr langsam in Lävulinsäure über. Die Umwandlung ist sogar nach 5-tägigem Kochen noch sehr unvollständig. Wird von



kalttem Barytwasser, nach 12 Stunden, völlig (blos?) in Lävulinsäure umgewandelt. Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Verbindet sich viel langsamer mit (2 At.) Brom als das  $\alpha$ -Anhydrid.

**Chlorlävulinsäure**  $C_5H_7ClO_3 = CH_3.CO.CHCl.CH_2.CO_2H$ . *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erwärmen von 10 g Lävulinsäure mit 80 g  $PCl_5$  (SEISSL, A. 249, 282). Beim Einleiten von Chlor in Lävulinsäure (SEISSL). — Hellgelbes Oel. Nicht flüchtig.

**Aethylester**  $C_7H_{11}ClO_3 = C_5H_6ClO_3.C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in Lävulinsäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, B. 17, 2286). — Flüssig. Siedep.: 225–230°. Spec. Gew. = 1,196 bei 21°/15°. Der Dampf reizt die Augen zu Thränen. Liefert mit Natriummalonsäurediäthylester  $\alpha$ -Carboxyl- $\beta$ -Acetylglutarsäure-Triäthylester  $C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$ .

**Dichlorlävulinsäure**  $C_5H_6Cl_2O_3$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in Lävulinsäure (SEISSL, A. 249, 290). — Krystalle. Schmelzp.: 77°.

**Bromlävulinsäure**  $C_5H_7BrO_3$ . 1.  $\alpha$ -Säure  $CH_3.CO.CH_2.CHBr.CO_2H$ . *B.* Entsteht, neben  $\beta$ -Dibromlävulinsäure, bei mehrstündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von 1 Thl. Acetylakrylsäure mit 6 Thln. Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (WOLFF, A. 264, 257). — Glänzende Täfelchen (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$  (Trennung von  $\beta$ -Dibromlävulinsäure), schwer in  $CS_2$  und Ligroin.

2.  $\beta$ -Säure  $CH_3.CO.CHBr.CH_2.CO_2H$ . *B.* Man versetzt Dibromvalerolakton (s. S. 599) mit Wasser, schüttelt die Lösung mit Aether und krystallisiert die vom Aether aufgenommene Bromlävulinsäure aus  $CS_2$  um (WOLFF, A. 229, 268). Beim Eintröpfeln von 4 Thln. Brom in eine eiskalte Lösung von 3 Thln. Lävulinsäure in 12 Thln. konc.  $HCl$  (WOLFF, A. 264, 233). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 59°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, etwas schwieriger in kaltem  $CS_2$ . Liefert mit (1 Mol.) Sodaaflösung, schon in der Kälte, Acetakrylsäure  $C_5H_7O_3$  und Hydroxylävulinsäure  $C_5H_8O_4$ . Beim Erhitzen mit konc.  $NH_3$  auf 120° entsteht Dimethylketon  $C_5H_{12}N_2$ . Mit Anilin entsteht Py-2,3-Dimethylindol  $C_{10}H_{11}N$ .

**Aethylester**  $C_7H_{11}BrO_3 = C_5H_6BrO_3.C_2H_5$ . *B.* Beim Eintragen von 16 g Brom in eine abgekühlte Lösung von 14,4 g Lävulinsäureäthylester in 25 ccm Aether (CONRAD, GUTHZEIT, B. 17, 2285). — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei 240°. Spec. Gew. = 1,439 bei 15°. Liefert mit Natriummalonsäurediäthylester  $\alpha$ -Carboxyl- $\beta$ -Acetylglutarsäure-Triäthylester  $C_8H_7O_7(C_2H_5)_3$ .

**Dibromlävulinsäure**  $C_5H_6Br_2O_3$ . 1.  $\beta$ -Säure  $CH_3.CO.CBr_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Beim Eintröpfeln von 4,7 ccm Brom in eine Lösung von 5 g Lävulinsäure in 10 g Aether (HELL, KEHRER, B. 17, 1981) oder in  $CHCl_3$  (WOLFF, A. 229, 266). Man lässt das Produkt an der Luft verdunsten, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisiert ihn wiederholt aus Wasser um. Man reduciert Acetyldibromakrylsäure mit Natriumamalgam (und Schwefelsäure) und behandelt das Produkt, gelöst in  $CHCl_3$ , mit Brom (CIAMICIAN, ANGELI, B. 24, 1347). — Nadeln; monokline (LIXCK, A. 260, 83) Prismen (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 114–115°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Aceton, schwer in kaltem Wasser,  $CHCl_3$  und Benzol, fast unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin. Beim Kochen mit Wasser entstehen Glyoxylpropionsäure  $C_5H_6O_4$  und etwas Diacetyl.

2.  $\alpha\beta$ -Säure  $CH_3.CO.CHBr.CHBr.CO_2H$ . *B.* Aus Acetylakrylsäure  $C_5H_7O_3.C_2H_5.CO_2H$ , gelöst in  $CHCl_3$ , und Brom bei 0° (WOLFF, A. 264, 254). — Starkglänzende Nadelchen (aus  $CS_2$  + Benzol). Schmelzp.: 108°. Schwer löslich in Wasser und  $CS_2$ , sehr leicht in Alkohol, Aether und in heißem Benzol.

**Tribromlävulinsäure**  $C_5H_5Br_3O_3$ . *B.* Man erwärmt eine Lösung von Lävulinsäure in  $CHCl_3$  mit Hrom (WOLFF, A. 229, 266). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 81,5–82°. In Lösungsmitteln viel leichter löslich als Dibromlävulinsäure. Giebt an Alkalien sofort alles Brom ab.

**Trichloracetyl- $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure**  $C_5H_5Cl_3Br_2O_3 = CCl_3.CO.CHBr.CHBr.CO_2H$ . *B.* Aus Trichloracetylakrylsäure  $C_5H_3Cl_3O_3$  (gelöst in  $CHCl_3$ ) und Brom in der Wärme (KEKULÉ, O. STRECKER, A. 223, 188). — Triklone (?) Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 97,5°. Sublimierbar. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Zerfällt, beim Kochen mit Kalkwasser, in Chloroform und inaktive Weinsäure.

$\beta$ -Isonitrosolävulinsäure  $C_5H_7NO_4 = CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.CO_2H$ . *B.* Man lässt 5 g Acetbernsteinsäurediäthylester mit 5 g KOH und 100 g  $H_2O$  12 Stunden lang kalt stehen, fügt dann 2 g  $NaNO_2$  (gelöst in 50 g  $H_2O$ ) hinzu, säuert bei 0° mit verd.  $H_2SO_4$  an und schüttelt sofort und wiederholt mit Aether aus (THAL, B. 25, 1718). — Nadeln (aus absol. Aether). Schmilzt bei 119°, dabei in  $CCl_4$  und Methyl- $\beta$ -Isonitrosoäthylketon zerfallend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung in Natron ist intensiv gelb. Beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  entsteht Diacetyl. Bei längerem Stehen mit

$NH_3O.HCl$  und Stehenlassen des gebildeten, wasserlöslichen Körpers über  $KHO$  resultirt eine Verbindung  $C_5H_6N_2O_3$ , die (aus  $CHCl_3$ ) in Blättchen krystallisirt und bei  $85^0$  schmilzt. —  $Ba(C_5H_7NO_4)_2 + 3H_2O$  (im Vakuum getrocknet).

**Verbindung**  $C_{10}H_{14}N_4O_{11} = CH_3.C(OH)_2.C(N.OH).C(N.OH).CO.O.C(OH.CH_3).C(N.OH).C(N.OH).CO_2H$  (?). *B.* Bei kurzem Einleiten von  $N_2O_3$  in eine ätherische Lösung von mehrfach und frisch destillirter Lävulinsäure (HANTZSCH, WOHLBRÜCK, *B.* 20, 1923. Die reine, krystallisirte Lävulinsäure liefert diese Verbindung nicht. — Amorphes Pulver. Unlöslich in kalten Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Erwärmen. Explodirt beim Eintragen in Vitriolöl. Löst sich in alkoholischem Natron unter Bildung von Hydroxylamin und einer Säure, deren Silbersalz  $Ag_3C_{10}H_{12}O_{12}$  aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirt.

3. **Propenylglykolsäure (Angelaktinsäure, 2-Penten-4-ol-5-Säure**  $CH_3.CH:CH.CH(OH).CO_2H$ . *B.* Bei dreiwöchentlichem Digeriren gleicher Volume Crotonaldehyd und Blausäure auf  $40-80^0$  und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit Salzsäure (LOBRY, *Bl.* 42, 159). — Nimmt direkt Brom auf. —  $Ba.A_2$ . Krystallinisch.

**$\gamma$ -Chlorpropenylglykolsäure (Chlorangelaktinsäure)**  $C_5H_7ClO_3 = CH_3.CCl:CH.CH(OH).CO_2H$ . *B.* Aus Trichlorvalerolaktinsäure  $C_5H_7Cl_3O_3$  (S. 565) mit Zink und Salzsäure (PINNER, BISCHOFF, A. 179, 100). — Krystallinisch; Schmelzp.:  $116-116,5^0$ . Leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, schwer in  $C_6H_6$ ,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ . Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1496). Beim Behandeln von Chlorangelaktinsäure mit 2 Mol.  $PCl_5$  entsteht das Chlorid der Dichlorangelikasäure  $C_5H_5Cl_2O.Cl$ .

Salze: PINNER, KLEIN. —  $Zn.A$ . In Wasser leicht löslich. —  $Cu.A_2$ . Hellblaues Pulver, in Wasser und Alkohol fast unlöslich. —  $Ag.A$ . Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser.

**Aethylester**  $C_7H_{11}ClO_3 = C_5H_7ClO_3.C_2H_5$ . Oel, siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $230^0$  (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1497).

**Isobutylester**  $C_9H_{15}ClO_3 = C_5H_7ClO_3.C_4H_9$ . Oel; Siedep.:  $235-240^0$  (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1497).

4. **Methylacetessigsäure ( $\alpha$ -Acetylpropionsäure, 2-Methyl-3-Butanon-1-Säure)**  $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2H$ . *B.* Die Ester entstehen aus Natriumacetessigester und Alkyljodiden. — Die freie Säure ist dickflüssig, mit Wasser mischbar (CERESOLE, *B.* 15, 1874). Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in  $CO_2$  und Methyläthylketon. — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung. Mit salpetriger Säure entsteht Nitrosomethylacetone  $CH_3.CO.CH(NO).CH_3$ .

**Methylester**  $C_6H_{10}O_3 = C_5H_7O_3.CH_3$  (BRANDES, *Z.* 1866, 458). *D.* Die substituirt Acetessigester werden am zweckmäßigsten so dargestellt, dass man die theoretische Menge Natrium in der 10–12fachen Menge (käuflichen) absoluten Alkohols löst, nach eingetretener Abkühlung den Acetessigester und unmittelbar darauf die organische Halogenverbindung ( $CH_3J$  u. s. w.) zuzügelt. Man giebt von letzterer bis zu neutraler Reaktion hinzu, destillirt den meisten Alkohol im Wasserbade ab und fügt zum Rückstande Wasser, bis alles Natriumhaloid gelöst ist (CONRAD, LIMPACH, A. 192, 153). — Siedep.:  $177,4^0$  (kor.); spec. Gew. = 1,020 bei  $9^0$ . Giebt mit Eisenchlorid eine violettrothe Färbung.

**Aethylester**  $C_8H_{12}O_3 = C_5H_7O_3.C_2H_5$ . Siedep.:  $186,8^0$ ; spec. Gew. = 1,009 bei  $6^0$ . Färbt sich mit Eisenchlorid tief blau (GEUTHER, *J.* 1865, 303). Zerfällt mit Kali in Alkohol,  $CO_2$  und Methyläthylketon  $CH_3.CO.CH_2.C_2H_5$ . Giebt, in überschüssiger, verdünnter, wässeriger Kalilauge gelöst, mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure Nitrosomethyläthylketon. Wendet man alkoholisches Kali (nur 1 Mol.) an, so wird  $\alpha$ -Nitrosopropionsäureester gebildet. Mit  $PCl_5$  entstehen das Chlorid der Chlortiglinsäure  $C_5H_6ClO.Cl$ , Chlormethylacetessigester und wenig Dichlormethylacetessigester (ISBERT, A. 234, 189). Der gebromte Methylacetessigsäureester zersetzt sich, beim Erhitzen auf  $100^0$ , unter Bildung von Tetrinsäure  $C_6H_6O_3$ .

**Chlormethylacetessigsäure**  $C_5H_7ClO_3$ . **Aethylester**  $C_7H_{11}ClO_3 = C_5H_7ClO_3.C_2H_5$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Methylacetessigsäureäthylester (ISBERT, A. 234, 190). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.:  $179-181^0$ ; spec. Gew. = 1,093 bei  $15^0$ . Liefert mit 1 Mol. Natriumäthylat Aethoxymethylacetessigester  $C_7H_{10}O.C_2H_5O_3.C_2H_5$ .

**$\alpha$ -Chlormethylacetessigsäure**  $C_5H_7ClO_3 = CH_3.CO.CCl(CH_3).CO_2H$ . **Aethylester**  $C_7H_{11}ClO_3 = C_5H_7ClO_3.C_2H_5$ . *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.)  $SO_2Cl_2$  in (1 Mol.) gekühlten Methylacetessigsäureäthylester (RUBLEW, A. 259, 254). — Flüssig. Siedep.:  $192$  bis  $194^0$  (kor.) bei 711 mm. Spec. Gew. = 1,0591 bei  $16,5^0$ . Schwefelsäure von  $40\%$  spaltet in Methylchloräthylketon,  $CO_2$  und  $C_2H_5.OH$ .

**Dichlormethylacetessigsäure**  $C_5H_6Cl_2O_3$ . **Aethylester**  $C_7H_{10}Cl_2O_3 = C_5H_6Cl_2O_3.C_2H_5$ . *B.* Entsteht in kleiner Menge aus Methylacetessigsäureäthylester und  $PCl_5$  (Is-



BERT, A. 234, 191). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 210–220°; spec. Gew. = 1,2250 bei 17°.

**$\alpha$ -Brommethylacetessigsäure-Aethylester**  $C_7H_{11}BrO_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CBr(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Natriummethylacetessigester, vertheilt in absol. Aether, und Brom (NEF, A. 266, 91). — Flüssig. Siedep.: 107° bei 30 mm; 121° bei 50 mm. Zerfällt bei 100° (im Rohr) glatt in  $C_2H_5Br$  und Tetrinsäure  $C_6H_6O_3$ .

5. **Isobutyrylameisensäure, 2-Methyl-3-Butanon-4-Säure**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von Diisobutyrylcyanid mit Salzsäure erst in der Kälte und dann in der Wärme (MORITZ, Soc. 39, 14). — Flüssig. Siedep.: 92–93° bei 45 mm (?).

6.  **$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Oxycrotonsäure, 2-Methyl-2-Buten-3-ol-Säure**  $CH_3 \cdot C(OH) \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . **Aethyläthersäure**  $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C(OC_2H_5) \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der Chlortiglinsäure mit Natriumalkoholat (FRIEDRICH, A. 219, 357; AUTENRIETH, A. 254, 243). — *D.* Wie bei  $\beta$ -Oxyisocrotonsäure (S. 589). — Undeutliche Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 137,5°. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd.  $H_2SO_4$ , unter Abgabe von  $CO_2$ .

**Methylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot O_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von (2,1 g) Natrium in (25 g) absol. Alkohol mit (10 g)  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Methyltetrakrylsäuremethylester (S. 514) (KOLL, A. 249, 311). — Siedep.: 203–204°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether.

**Propyläthersäure**  $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C(OC_2H_5) \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ . **Methylester**  $C_9H_{16}O_3 = C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot O_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1,6 g) Natrium in (25 g) Propylalkohol mit (10 g)  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Methyltetrakrylsäuremethylester (KOLL, A. 249, 313). — Siedep.: 215–216°.

7. **Säure aus Muconsäure** (?). *B.* Beim Kochen von Muconsäure  $C_6H_6O_4$  mit Baryt, neben  $CO_2$ , Essigsäure und Bernsteinsäure (LIMPRICHT, A. 165, 276).  $C_6H_6O_4 + H_2O = C_5H_8O_3 + CO_2$ .



8.  **$\alpha$ -Oxytetramethylen-carbonsäure**  $\dot{C}H_2 \cdot \dot{C}(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ -Bromtetramethylen-carbonsäure mit (etwas über 2 Mol.) verd. Kalilauge (PERKIN, SINCLAIR, Soc. 61, 44). — Dicker Syrup. Siedep.: 205–210° bei 50 mm. Mischbar mit Wasser. Löst sich in Vitriolöl unter Entbindung von  $CO$ .

**Aethyläthersäure**  $C_7H_{12}O_3 = C_3H_7 \cdot C(OC_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Bromtetramethylen-carbonsäure und alkoholischem Kali (PERKIN, SINCLAIR, Soc. 61, 46). — Dickflüssig. Siedep.: 164–165° bei 60 mm. Leicht löslich in Wasser.

**Acetat**  $C_7H_{10}O_4 = C_3H_7 \cdot C(O \cdot C_2H_5O) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Bromtetramethylen-carbonsäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PERKIN, SINCLAIR). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 72–74°. Leicht löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin.

## 5. Säuren $C_6H_{10}O_3$ .

1. **Butyrylessigsäure, 3-Hexanonsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . **Nitrosobutyrylessigsäureäthylester**  $C_8H_{13}NO_4 = C_4H_7O \cdot \dot{C}H(NO) \cdot \dot{C}O_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Butyrylmalonsäurediäthylester mit  $KNO_3$  und verd.  $H_2SO_4$  (LANG, B. 20, 1328). — Flüssig.

2.  **$\beta$ -Propionylpropionsäure (Homolävulinsäure, 4-Hexanonsäure)**  $C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen des entsprechenden Aldoxims  $C_2H_5 \cdot C(N.OH) \cdot C_2H_4 \cdot CH:N.OH$  mit Kalilauge (ZANETTI, G. 21 [2] 169). — Entsteht, in kleiner Menge, bei mehrstäbigem Kochen von Dibromacpronsäure (aus Hydrosorbinsäure und Brom) mit viel Wasser (FITTIG, A. 200, 5; HILLERT, A. 268, 69). — Schmelzp.: 32–33°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch  $FeCl_3$  violett gefärbt. —  $Ca \cdot \dot{A}_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Blättchen. — Ag.Ä. Niederschlag.

3.  **$\gamma$ -Acetylbuttersäure, 5-Hexanonsäure**  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei acht- bis zehnstündigem Kochen von (10 g) Acetylglutarsäureäthylester mit (dem doppelten Volumen) Salzsäure (1 Thl. concentrirte Säure, 2 Thle. Wasser (WOLFF, A. 216, 129).  $C_2H_5O \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2HCl = 2C_2H_5Cl + CO_2 + C_6H_{10}O_3$ . Das Produkt wird direkt destillirt und der bei 270–278° übergehende Antheil für sich aufgefangen und fraktionirt. Entsteht auch bei der Oxydation von Acetobutylalkohol  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  mit Chromsäuregemisch (LIPP, B. 18, 3281). — Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die bei +13° schmelzen. Siedet unter geringer Zersetzung bei 274–275°.



Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zieht begierig Wasser an und bildet ein Hydrat  $C_6H_{10}O_3 + H_2O$ , das aus Wasser in monoklinen Prismen krystallisiert, bei  $35-36^\circ$  schmilzt und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. —  $Ca.A_2 + H_2O$ . Faserige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. —  $Zn.A_2$ . Kleine Blättchen. Leicht löslich in Wasser. —  $Ag.A$ . Voluminöser Niederschlag. Leicht löslich in heissem Wasser und daraus in kleinen Nadeln krystallisierend.

**Trichloracetylpentachlorbuttersäure**  $C_6H_2Cl_8O_3 = CCl_3.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.CO_2H$ .  
 B. Beim Behandeln von Heptachlor-m-diketo-R-hexylen, gelöst in Eisessig, mit wässrigem  
 $CCl_3.CO.CCl_2$   
 Chlor (ZINCKE, B. 24, 913; 25, 2224).  $CHCl.CCl_2.CO + Cl_2 + H_2O = C_6H_2Cl_8O_3 + HCl$ .

— D. Man sättigt eine Lösung von (1 Thl.) Resorcin in (10 Thln.) Eisessig, ohne abzukühlen, wiederholt mit Chlor, lässt die meiste Essigsäure an der Luft verdunsten und gießt dann in Chlorkalklösung (5 l einer Lösung mit 1,2%  $HClO$  auf 100 g Resorcin). Hierbei fällt das Kalksalz aus; man übergießt es ohne weiteres mit verd.  $HCl$ . — Dicke glänzende Nadeln. Schmelzp.:  $139-140^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol, viel weniger in Ligroin. Spaltet sich, beim Erwärmen mit Wasser, in Tetrachlor-diketo-R-penten  $C_5Cl_4O_3$ ,  $CO_2$  und  $HCl$ . Beim Lösen in Natronlauge entstehen Pentachlorglutarsäure  $C_5HCl_5O_4$  und  $CHCl_3$ . Scheidet aus  $KJ$  Jod ab. —  $Ca.A_2$ . Fettglänzende Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

**Methylester**  $C_7H_4Cl_8O_3 = C_6HCl_5O_3.CH_3$ . Perlmutterglänzende Blättchen (aus verd. Essigsäure). Schmelzp.:  $68^\circ$  (ZINCKE). Schwer löslich in Ligroin und Benzol.

**Dichlorbromacetylpentachlorbuttersäure**  $C_6H_2Cl_7BrO_3 = CCl_2Br.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.CO_2H$ .  
 B. Man zersetzt eine Lösung von (1 Thl.) Heptachlor-m-diketo-R-hexylen in (4–5 Thln.) Eisessig mit überschüssigem Brom und fügt allmählich das mehrfache Vol. Wasser hinzu (ZINCKE, B. 24, 915). — Glänzende Prismen (aus Benzol). Schmelzp.:  $149^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin. Wird von Natron (oder Soda) in  $CHCl_2Br$  und Pentachlorglutarsäure  $C_5H_3Cl_5O_4$  zerlegt.

4. **Aethylacetessigsäure, 2-Pentanon-3-Methylsäure**  $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO_2H$ .  
**Methylester**  $C_7H_{12}O_3 = C_6H_{10}O_3.CH_3$ . B. Aus Natriumacetessigsäuremethylester und Aethyljodid (BRANDES, Z. 1866, 457), in Gegenwart von Holzgeist (PETERS, A. 257, 342). — D.: PETERS, A. 257, 356. — Siedep.:  $189,7^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,995 bei  $14^\circ$ . Verbindet sich mit gasförmigem Ammoniak zu Amidoäthylcrotonsäuremethylester, bei mehrtägigem Stehen mit konc. wässrigem Ammoniak zu Aethylacetessigsäureamid und Amidoäthylcrotonsäure.

**Aethylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$  (GEUTHER, J. 1863, 324; FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 215; WISLIZENUS, A. 186, 187). — D.: MILLER, A. 200, 281; WEDEL, A. 210, 100. — Siedep.:  $195-196^\circ$  (kor.  $198^\circ$ ); spec. Gew. = 0,998 bei  $12^\circ$  (G.); = 0,9834 bei  $16^\circ$  (F., D.). In Wasser fast unlöslich. Färbt sich mit Eisenchlorid blau. Zerfällt mit Baryt oder alkoholischem Kali leicht in Alkohol,  $CO_2$  und Methylpropylketon. Natrium löst sich unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von  $C_6H_9O.CO.C(C_2H_5)Na.CO_2.C_2H_5$ . Liefert kein Kupfersalz (WEDEL). Erhitzt man Aethylacetessigester mit trockenem Natriumalkoholat, so tritt Spaltung in Essigäther und Buttersäureester (Aethyllessigsäureäthylester) ein. Daneben werden kohlen-saures, essig-saures und buttersaures Natrium erhalten, aber kein dehydracetsaures Salz (W.). Giebt, in Kali gelöst, mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure, Nitrosomethylpropylketon. Mit  $PCl_5$  entstehen: das Chlorid der Chloräthylquartenylsäure  $C_6H_9ClO.Cl$ , Monochloräthylacetessigsäureäthylester und eine kleine Menge Dichloräthylacetessigsäureäthylester (ISEBET, A. 234, 181). Aus Aethylacetessigsäureäthylester und (3–4 Vol.) konzentriertem wässrigem Ammoniak entstehen, in der Kälte, der in Wasser unlösliche Amidoäthylcrotonsäureester  $C_6H_9NO_3.C_2H_5$  und das in Wasser lösliche Amid  $C_6H_{11}NO_2 (= C_6H_9O_3.C_2H_5 + NH_3 - C_2H_5.OH)$ . Erhitzt man Aethylacetessigester mit 3–5 Vol. konzentriertem Ammoniak auf  $100-120^\circ$ , so erhält man  $CO_2$ , Methylpropylketon und Diäthylacetessigester  $C_{10}H_{18}O_3$ . Da dieselben Produkte beim Erhitzen vom (unlöslichen) Amidosäureester entstehen, so hat man wahrscheinlich:  $C_6H_9O_3.C_2H_5 + NH_3 = C_6H_9NO_2 + H_2O$ ;  $C_6H_9NO_2 + C_6H_9O_3.C_2H_5 = C_6H_9(C_2H_5)O_3.C_2H_5 + C_6H_{11}NO_2$  und  $C_6H_{11}NO_2 + H_2O = CO_2 + CH_3.CO.C_2H_5 + NH_3$ .

$Na.C_8H_{13}O_3$ . D.: Man versetzt die Lösung von 1 Vol. Aethylacetessigester in 3–4 Vol. absolutem Aether (oder Benzol) mit (1 At.) Natrium (JAMES, A. 226, 204). Dasselbe Natriumsalz entsteht aus Aethylacetessigester und Natriumalkoholat, in der Kälte. Man schüttelt eine Lösung des Esters in viel wasserfreiem Aether bei  $0^\circ$  mit völlig trockenem Aetznatron (ELRON, R. 3, 234). — Amorph. Leicht löslich in Aether. Versetzt man die ätherische Lösung des Natriumsalzes mit 1 Mol. Wasser, so fällt das Salz  $Na.C_8H_{11}O_3 + H_2O$  aus. Es ist unlöslich in Aether und Benzol, löslich in Wasser und Alkohol

(ELION). Löst sich beim Schütteln mit trockenem Aether und festem Natron, dabei wieder in das wasserfreie Salz übergehend.

**Isobutylester**  $C_{10}H_{18}O_3 = C_6H_5O_3.C_4H_9$ . *B.* Aus dem Aethylester mit Isobutylalkohol und etwas Natrium (PETERS, A. 257, 357). — Siedep.: 211–215°.

**Isoamylester**  $C_{11}H_{20}O_3 = C_6H_5O_3.C_5H_{11}$ . Siedep.: 233–236°; spec. Gew. = 0,937 bei 26°/17,5° (CONRAD, A. 186, 228). Siedep.: 226–230° (PETERS, A. 257, 358).

**Monochloräthylacetessigsäure**  $C_6H_5ClO_3$ . **Aethylester**  $C_8H_9ClO_3 = C_2H_5O.CCl(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in Äthylacetessigsäureäthylester (CONRAD, A. 186, 241), oder beim Versetzen dieses Esters mit  $PCl_5$  (ISBERT, A. 234, 187). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 192,5° (kor.), spec. Gew. = 1,0523 bei 15° (I.). Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180°, in  $CO_2$ , Alkohol und Methylchlorpropylketon  $C_3H_5.CHCl.CO.CH_3$  (C.).

**Isoamylester**  $C_{11}H_{19}ClO_3 = C_6H_5O.CCl(C_2H_5).CO_2.C_5H_{11}$ . Flüssig (CONRAD, A. 186, 243).

**Dichloräthylacetessigsäure**  $C_6H_5Cl_2O_3$ . **Aethylester**  $C_8H_7Cl_2O_3 = C_6H_5Cl_2O_3.C_2H_5$ . *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Vermischen von 10 Thln. Äthylacetessigsäureäthylester mit 27 Thln.  $PCl_5$  (ISBERT, A. 234, 188). — Flüssig. Siedep.: 220–225°; spec. Gew. = 1,183 bei 15°.

**Bromäthylacetessigsäureäthylester**  $C_8H_{13}BrO_3 = C_6H_5BrO_3.C_2H_5$ . 1. *α-Derivat*  $CH_3.CO.CBr(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Äthylacetessigester und Brom (WEDEL, A. 219, 102). Wird rein erhalten aus Natriumäthylacetessigester, vertheilt in absol. Aether, und Brom (NEF, A. 266, 94). — Flüssig. Siedep.: 110° bei 22 mm; 131° bei 30 mm. Zerfällt bei 100°, im Rohr, glatt in  $C_2H_5Br$  und Pentinsäure  $C_6H_5O_3$ .

2. *ω-Bromäthylacetessigester*  $CH_3.CO.CH(C_2H_5.Br).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Auflösen von 1 Vol. Äthylacetessigester in 3 Vol. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85), unter starker Abkühlung (PERKIN, FREER, Soc. 51, 833).  $CH_3.CO.C(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + HBr = C_6H_5BrO_3.C_2H_5$ . Man lässt 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und gießt dann in Eiswasser. Man schüttelt das Produkt mit Aether aus. — Campherähnlich riechendes Oel. Nicht destillierbar. Wird durch Zinkstaub und Eisessig in Äthylacetessigester umgewandelt. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Salzsäure, in Acetylpropylalkohol  $C_5H_{10}O_2$ ,  $CO_2$ , Alkohol und  $HBr$ .

**Dibromäthylacetessigsäureäthylester**  $C_8H_7Br_2O_3 = C_6H_5Br_2O_3.C_2H_5$ . *B.* Wie das Monobromderivat (WEDEL, A. 219, 102). — Gelbliches, fruchtähnlich riechendes Oel. Spec. Gew. = 1,635. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelweinroth gefärbt.

**Tribromäthylacetessigsäureäthylester**  $C_8H_5Br_3O_3 = C_6H_5Br_3O_3.C_2H_5$ . Flüssig. Spec. Gew. = 1,860 (WEDEL, A. 219, 103). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid weinroth gefärbt. Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Beim Erwärmen mit Brom scheint ein Tetrabromderivat zu entstehen.

5. *α-Propionylpropionsäure (Methylpropionylessigsäure, 2-Methyl-3-Pentanonsäure)*  $CH_3.CH_2.CO.CH(C_2H_5).CO_2H$ .

**Methylester**  $C_7H_{12}O_3 = C_6H_5O_3.CH_3$ . *B.* Man trägt allmählich 6 g Na in 100 g Propionsäuremethylester bei 77° ein (PINGEL, A. 245, 84). Aus dem entsprechenden Nitril mit Holzgeist und  $HCl$  (BOUVEAULT, Bl. [3] 4, 637). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 187° (kor.); spec. Gew. = 1,070 bei 20°. Liefert mit wässrigem Natron Methyläthylketon und Diäthylketon.

**Aethylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_6H_5O_3.C_2H_5$ . *B.* Aus Propionsäureäthylester und Natrium (OPPENHEIM, HELLOD, B. 10, 699). Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von sublimiertem Eisenchlorid auf Propionylchlorid mit Alkohol (HAMONET, Bl. [3] 2, 338). — Siedep.: 196–197°; spec. Gew. = 0,9987 bei 0° (HAMONET). Siedet bei 199°; spec. Gew. = 0,9948 bei 0°, = 0,9827 bei 15° (O., H.); 0,9870 bei 15° (ISRAEL, A. 231, 199). Wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Schütteln mit konc. wässrigem Ammoniak entstehen die Verbindungen  $C_6H_5NO_2$  und  $C_6H_7NO_2$ . Wässriges Natron bewirkt Spaltung in Diäthylketon,  $CO_2$  und Äthylalkohol. Mit Natriummethylat (überschüssigen Methylalkohol enthaltend) entstehen Propionsäuremethylester und wenig Propionsäureäthylester. Bei Abwesenheit von Holzgeist entstehen mit  $CH_3ONa$  dieselben 2 Ester und daneben wenig Diäthylketon. Mit Natriumpropylat und Propylalkohol erhält man Propionsäurepropylester und etwas Propionsäureäthylester. Benutzt man Natriumpropylat ohne freien Propylalkohol, so erhält man außerdem Ketone, sowie Propionsäure und Äthyllessigsäure. Beim Digeriren des Propionylpropionsäureesters mit Natriumäthylat und  $C_2H_5J$  erhält man nur die Spaltungsprodukte des offenbar zunächst gebildeten Äthylderivates, nämlich Propionsäureäthylester und Methyläthyllessigsäureäthylester. Wird von Natriumamalgam zu *α*-Methyl-*β*-Oxyvaleriansäure reducirt. Beim Einleiten von salpetriger Säure in die mit 1 Mol.



$C_3H_5O.Na$  versetzte alkoholische Lösung von Propionylpropionsäureester erfolgt Spaltung in Propionsäure und  $\alpha$ -Oximidopropionsäureester  $CH_3.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$ .

**Brompropionylpropionsäureäthylester**  $C_8H_{13}BrO_3 = C_6H_5.CO.CBr(CH_3).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Eintropfen von (2 At.) Brom in eine Lösung von Propionylpropionsäureester in absolutem Aether (ISRAEL, A. 231, 207). — Röthlichgelbe, stark zu Thränen reizende Flüssigkeit. Spec. Gew.: 1,337 bei 15°. Liefert, mit Natrium, eine bei 240—260° siedende flüssige Verbindung  $C_8H_{12}O_3$  (?). Wird bei 100° in Propionylakrylsäure  $C_6H_8O_3$  umgewandelt.

**Dibrompropionylpropionsäureäthylester**  $C_8H_{12}Br_2O_3 = C_6H_7Br_2O_3.C_2H_5$ . *B.* Wie das Monobromderivat (ISRAEL, A. 231, 208). — Stechend riechende, stark zu Thränen reizende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,611 bei 15°. Liefert mit alkoholischem  $NH_3$  eine Verbindung  $C_8H_{15}NO_4$  (?).

*Ammoniakderivate des Propionylpropionsäure-Methylesters.*

**Verbindung**  $C_7H_{13}NO_2$ . *B.* Entsteht, neben einem im Wasser löslichen Amid  $C_6H_{11}NO_2$  (?), das bei 82° schmilzt, bei eintägigem Stehen von 1 Thl. Propionylpropionsäuremethylester mit  $2\frac{1}{2}$  Vol. konc. wässrigem  $NH_3$  (RINGEL, A. 245, 86). — Flüssig. Löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

*Ammoniakderivate des Aethylesters.*

*a.* **Verbindung**  $C_8H_{15}NO_2$ . *B.* Entsteht, neben dem Amid  $C_6H_{11}NO_2$ , bei mehrtägigem Stehen von 1 Thl. Propionylpropionsäureäthylester mit  $2\frac{1}{2}$  Thln. konc. wässrigem Ammoniak (ISRAEL, A. 231, 201). Man hebt die unlösliche Oelschicht ab, wäscht sie mit  $H_2O$  und stellt sie über  $H_2SO_4$ . — Gelbes Oel. Spec. Gew. = 0,9774 bei 15°. Riecht nach Krauseminze. Unlöslich in Wasser. Wird durch Schütteln mit verd.  $HCl$  in  $NH_4Cl$  und Propionylpropionsäureäthylester zerlegt.

*b.* **Amid**  $C_6H_{11}NO_2 = C_3H_5O.C_2H_4.CO.NH_2$ . *B.* Siehe die Verbindung  $C_8H_{15}NO_2$  (ISRAEL, A. 231, 203). — Krystallinisch. Schmelzp.: 75°. Löslich in Wasser.

Identisch mit dem Einwirkungsprodukte von  $NH_3$  auf Propionylpropionsäuremethylester (?).

**6.  $\beta$ -Acetylbuttersäure, 3-Methyl-4-Pentanonsäure**  $CH_3.CO.CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ . *B.* Die Säure entsteht, neben ihrem Aethylester und  $CO_2$ , beim Kochen von  $\alpha$ -Methylacetbernsteinsäurediäthylester mit Salzsäure (BISCHOFF, A. 206, 331).  $C_2H_5O.C(CH_3) \begin{matrix} \diagup CH_2.CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = C_6H_{10}O_3 + 2C_2H_6O + CO_2$ . — Erstarrt bei  $-12^\circ$  blätterig-krystallinisch, wird aber unter  $0^\circ$  wieder flüssig. Siedep.: 241—242°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sehr hygroskopisch; oxydirt sich an der Luft. Liefert, beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure,  $CO_2$ , Brenzweinsäure und wenig Oxalsäure. — Die Salze sind leicht löslich und meist amorph. —  $Zn(C_6H_9O_3)_2$  (bei 100°). Warzen (aus Alkohol).

**Aethylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$ . Oelig. Siedep.: 204—206° (BISCHOFF).

**7.  $\beta$ -Acetylisobuttersäure ( $\alpha$ -Methylälvulinsäure, 2-Methyl-4-Pentanonsäure)**  $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . *B.* Die Säure entsteht, neben ihrem Aethylester und  $CO_2$ , beim Kochen von  $\beta$ -Methylacetbernsteinsäureester mit Salzsäure (BISCHOFF, A. 206, 319).

$CH_3.CO.CH.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H + CO_2 + 2C_2H_5.OH$ . Beim Kochen von  $\alpha$ -Methylälvulinaldoxim mit Kalilauge (ZANETTI, G. 21, 28). — Eigenthümlich süßlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 247—248°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bräunt sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption. Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure,  $CO_2$ , Brenzweinsäure und etwas Oxalsäure. — Die Salze der Alkalien sind in Wasser und Alkohol leicht lösliche Syrupe. — Das Zinksalz wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, als ein zerfiießliches Pulver gefällt. — Das Silbersalz scheidet, beim Erwärmen, sofort Silber ab.

**Aethylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_6H_9O_3.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 206—208° (BISCHOFF).

**8.  $\beta$ -Oxy- $\alpha$ -Aethyltetrakrylsäure, 2,2-Pentenol-3-Methylsäure**  $CH_3.C(OH).C(C_2H_5).CO_2H$ . **Methyläthersäure**  $C_7H_{12}O_3 = CH_3.C(CH_3O).C(C_2H_5).CO_2H$ . **Methylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_6H_{11}O_3.CH_3$ . *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von überschüssigem Natrium in Holzgeist mit  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Aethyltetrakrylsäuremethylester (KOLL, A. 249, 321). Siedep.: 188—190°.

**Aethyläthersäure**  $C_8H_{14}O_3 = CH_3.C(C_2H_5O).C(C_2H_5).CO_2H$ . **Methylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_6H_{11}O_3.CH_3$ . *B.* Beim Versetzen einer gekühlten Lösung von überschüssigem Natrium in Alkohol mit  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Aethyltetrakrylsäuremethylester (KOLL, A. 249, 323). — Siedep.: 208—209°.



9. **Dimethylacetessigsäure, 2, 2-Dimethyl-3-Butanon-1-Säure**  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Siehe den Äthylester. — Sehr hygroskopische Krystalle, die, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in  $\text{CO}_2$  und Methylisopropylketon zerfallen (CERESOLE, *B.* 15, 1874). — Das Baryumsalz krystallisiert und ist in Wasser leicht löslich. Es giebt, in verdünnter Lösung, mit wenig Eisenchlorid eine braune Färbung und in konzentrierter Lösung einen braunen Niederschlag. Es reducirt, beim Kochen, Silberlösung. Mit salpetriger Säure liefert es kein Nitrosomethylisopropylketon.

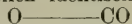
**Äthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus der Natriumverbindung des Methylacetessigsäureäthylesters und Methyljodid (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 328). — Siedep.:  $184^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9913 bei  $16^\circ$ . Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Dimethylketoximessigsäure-Äthylester  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (s. S. 496).

**$\gamma$ -Chlordimethylacetessigsäureäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClO}_3 = \text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Dimethylacetessigsäureäthylester und  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (HANTZSCH, SCHIFFER, *B.* 25, 730). — Siedet, unter geringer Zersetzung, bei  $210\text{--}215^\circ$ . Beim Erwärmen mit Thioharnstoff entsteht Amidothiazylisobuttersäureäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_2$ .

10. **Trimethylbrenztraubensäure, 2, 2-Dimethyl-3-Butanon-4-Säure**  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Versetzen von 20 g, unter Wasser befindlichem, Pinakolin  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  mit einer Lösung von 60 g  $\text{KMnO}_4$  und 20 g  $\text{NaOH}$  in 2 l Wasser (GLÜCKSMANN, *M.* 10, 771). Man neutralisirt die vom Braunstein abfiltrirte Lösung, engt ein, übersättigt dann mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $90\text{--}91^\circ$ ; die erstarrte Substanz schmilzt wieder bei  $87\text{--}89^\circ$ . Siedep.:  $188,7\text{--}189,2^\circ$  (kor.) bei  $747,4\text{ mm}$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Aether, schwerer in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  und Benzol. Wird von  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder Chromsäuregemisch zu Trimethylsessigsäure oxydirt. — Na.Ä. Lange Platten. —  $\text{Ca}\cdot\text{Ä}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ä. Mikroskopische Schuppen.

11.  **$\alpha$ -Äthylen- $\beta$ -Oxybuttersäure (Hydroxyäthyltrimethylencarbonsäure)**  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Behandeln von Äthylenacetessigsäure mit (4 At.) Natriumamalgam, in der Kälte (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 870). — Dickflüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei  $175\text{--}185^\circ$  bei 30 mm. Mischbar mit Wasser. —  $\text{Cu}\cdot\text{Ä}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Grau, krystallinisch. — Ag.Ä. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

12. **Terelaktonsäure**. *B.* Beim Kochen des Anhydrids dieser Säure (s. u.) mit Barytwasser (GEISLER, *A.* 208, 49). Bei längerem Erhitzen von Terebilsäure auf  $250\text{--}270^\circ$  entsteht eine bei  $207\text{--}208^\circ$  siedende Flüssigkeit  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ , die wahrscheinlich identisch



ist mit dem Anhydrid der Terelaktonsäure (FROST, *A.* 226, 372).  $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\dot{\text{C}}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 + \text{CO}_2$ . — Das Baryumsalz  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2$  (bei  $80^\circ$ ) ist amorph, glasartig; seine wässrige Lösung scheidet, beim Erwärmen auf dem Wasserbade, fortwährend  $\text{CaCO}_3$  ab.

**Anhydrid (Lakton)**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ . *B.* Man übergießt 1 Thl. Dibromisocaprinsäure (aus Brenzterebinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$  und Brom bereitet) mit 5–6 Thln. Wasser, giebt  $(1\text{--}1\frac{1}{2})$  Mol. trockene Soda hinzu und erhitzt eine Stunde lang im Wasserbade (GEISLER, *A.* 208, 49). Dann wird mit  $\text{HCl}$  angesäuert, aufgekocht, erkalten gelassen, wieder mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. — Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei  $10\text{--}12^\circ$ . Siedep.:  $210^\circ$  (i. D.). Löslich in 4 Vol. kalten Wassers; wird aus dieser Lösung durch  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gefällt. Verbindet sich langsam mit Brom.

## 6. Säuren $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ .

1.  **$\omega$ -Acetylvaleriansäure, 6-Heptanonssäure**  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Entsteht, neben Essigsäure, beim Kochen von  $\omega\omega$ -Diacetylvaleriansäureester mit alkoholischem Kali (PERKIN, *Soc.* 57, 229). — Krystalle. Schmelzp.:  $40\text{--}42^\circ$ ; Siedep.:  $250\text{--}253^\circ$  bei 280 mm. Reichlich löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Ag.Ä. Niederschlag; Blättchen (aus heissem Wasser).

2. **Propylacetessigsäure, 2-Hexanon-3-Methylsäure**  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . **Äthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *D.* Man versetzt die Lösung von 27 g Natrium in 270 g absolutem Alkohol erst mit 152,7 g Acetessigester und dann allmählich mit 206 g Propyljodid (BURTON, *Am.* 3, 385). — Flüssig. Siedep.:  $208\text{--}209^\circ$ ; spec. Gew. = 0,981 bei  $0^\circ/4$ . Wird von schwacher oder starker Kalilauge wesentlich in  $\text{CO}_2$ , Alkohol und Propylacetone  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  gespalten. Beim Behandeln mit Natriummethylat (und Holzgeist entsteht Methylpropylacetessigsäuremethylester.

**Brompropylacetessigsäureäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{BrO}_3 = \text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Man versetzt 32 g Acetessigsäureäthylester mit der Lösung von 6 g Natrium

in 60 g absol. Alkohol und dann mit 50 g Trimethylenbromid und kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde lang. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gefällt, das ausgeschiedene Oel mit verd. Kalilauge gewaschen und über  $K_2CO_3$  entwässert (LEPP, B. 18, 3279). — Oel. Zersetzt sich bei der Destillation. Unlöslich in konzentrirter Kalilauge; wird von kochender Kalilauge langsam angegriffen. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Trimethylenacetessigester. Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in  $CO_2$ , Alkohol, Methylbrombutylketon  $CH_3.CO.C_4H_9Br$ , Acetobutylalkohol  $CH_3.CO.C_4H_9.OH$  und HBr.

3.  **$\alpha$ -Butyrylpropionsäure, 3-Hexanon-2-Methylsäure**  $CH_3.CH(CO_2H).CO.C_2H_5$ . Aethylester  $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$ . B. Man behandelt ein Gemenge gleicher Moleküle Propionylchlorid und Butyrylchlorid mit  $FeCl_3$  und zerlegt die erhaltene Verbindung durch Alkohol (HAMONET, Bl. [3] 2, 346). — Flüssig. Siedep.: 207–209°; spec. Gew. = 0,9884 bei 0°.

4.  **$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Acetpropionsäure, 5-Hexanon-3-Methylsäure**  $CH_3.CO.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Aethylacetbernsteinsäureester mit Kalilauge (von 5%) (THORNE, Soc. 39, 340), oder besser mit Salzsäure (1 Thl. concentrirte HCl, 2 Thle.  $H_2O$ ) (YOUNG, A. 216, 39).  $C_2H_5.CH.CO_2.C_2H_5 + 3KOH = C_2H_5O.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2K + 2C_2H_6O + K_2CO_3$ . — Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig. Siedep.: 250–252°. Bräunt sich rasch an der Luft. In allen Verhältnissen mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Wandelt sich, bei anhaltendem Destilliren, in das Anhydrid  $C_7H_{10}O_3$  um. Liefert, bei der Oxydation, Aethylbernsteinsäure  $C_6H_{10}O_2$ . Die Salze sind gummiartig, in Wasser leicht löslich.

Aethylester  $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$ . D. Aus der Säure mit Weingeist und einigen Tropfen  $H_2SO_4$  (THORNE). — Oel. Siedep.: 221–226°.

Anhydrid  $C_7H_{10}O_3$ . B. Durch längeres Erhitzen von  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Acetopropionsäure auf 230° (THORNE, Soc. 39, 340). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 219°; spec. Gew. = 1,0224 bei 20°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Dieselbe Aethylacetopropionsäure (?) entsteht beim Kochen von Ketolaktonsäure mit Baryt (YOUNG, A. 216, 49).  $C_8H_{10}O_4 + H_2O = CO_2 + C_7H_{12}O_3$ . — Syrupförmig.

Ba( $C_7H_{11}O_3$ )<sub>2</sub> (bei 100°). Amorph. Leicht löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

5.  **$\alpha$ -Allyl- $\beta$ -Oxybuttersäure, 5-Hexen-2-ol-3-Methylsäure**  $CH_3.CH(OH).CH(CH_2.CH:CH_2).CO_2H$ . B. Aus Allylacetessigsäureäthylester und Natriumamalgal (ZEIDLER, A. 187, 45). — Syrup, mit Wasser mischbar. Mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig. — Ba( $C_7H_{11}O_3$ )<sub>2</sub>. Körner, leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_7H_{11}O_3$ . Zn(OH). Kleine Krystallkörner, löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol.

6.  **$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -Propyldenbuttersäure, 3-Methyl-3-Hexen-2-ol-1-Säure**  $C_8H_8$ .  $CH.C(CH_3).CH(OH).CO_2H$ . D. Durch Kochen des entsprechenden Amids mit Kalkmilch (JOHANNY, M. 11, 411). — Ca. $\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Nadeln.

7. **Isopropylacetessigsäure ( $\alpha$ -Acetylisovaleriansäure, 2-Methyl-4-Butanon-3-Methylsäure)**  $(CH_3)_2CH.CH(C_2H_5O).CO_2H$ . Methyl ester  $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$ . B. Aus Natriumacetessigsäureäthylester und Isopropyljodid (FRANKLAND, DUPPA, A. 145, 78). — Siedep.: 201° bei 758,4 mm; spec. Gew. = 0,98046 bei 0°. Färbt sich mit Eisenchlorid blass-rothviolett (DEMARÇAY, Bl. 27, 224).

8. **Methyläthylacetessigsäure, 3-Methyl-4-Pentanon-3-Methylsäure**  $CH_3.CO.C(CH_3).C_2H_5.CO_2H$ . Aethylester  $C_9H_{16}O_3 = C_7H_{11}O_3.C_2H_5$ . B. Aus Natriumäthylacetessigsäureäthylester und Methyljodid (SAUR, A. 188, 257). Aus Natriummethylacetessigester und Aethyljodid (JAMES, A. 226, 209). — Siedep.: 198°; spec. Gew. = 0,947 bei 22°/17,5° (S.). Siedep.: 200–201° (i. D.) (WISLIGENUS, A. 219, 308). Färbt sich mit Eisenchlorid violett. Natrium wirkt nicht ein. Beim Destilliren mit trockenem (alkoholfreiem) Natriumalkoholat (zu gleichen Molekülen) gehen Essigäther und Methyläthyllessigsäureäthylester über.

9. **Mesitonsäure ( $\alpha$ -Dimethylävalinsäure, 2-Methyl-4-Butanon-2-Methylsäure)**  $(CH_3)_2.C(CO_2H).CH_2.CO.CH_3$ . B. Entsteht, neben der Säure  $C_8H_8NO_3$  (s. Ketone  $C_nH_{2n-2}O$ ) und dem Nitril  $C_{11}H_{18}N_2O_2$ , beim Kochen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Aceton mit KCN und Alkohol (PINNER, B. 14, 1072).  $2C_3H_6O + CNH + H_2O = C_8H_8NO_3 + NH_3$ . Mesitylsäure (s. Ketone  $C_nH_{2n-2}O$ ) zerfällt, bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen mit 4 Thln. Vitriolöl auf 150°, in Mesitonsäure CO und  $NH_3$  (PINNER, B. 15, 585).  $C_8H_8NO_3 = C_7H_{12}O_3 + CNH$ . — D. Man sättigt, in der Kälte, Aceton (Siedep.: 54–56°) mit Salzsäuregas, lässt zehn bis zwölf Tage stehen, wäscht dann das Produkt mit Soda



und kocht das abgeschiedene dunkelbraune Oel mit etwas mehr als seinem halben Gewicht reinen Cyankaliums und 6–8 Thln. Alkohol (75–80%) zehn Stunden lang. Man lässt erkalten, filtrirt und wäscht das ungelöste Nitril  $C_{11}H_{18}N_2O_2$  erst mit kaltem Alkohol und dann mit Wasser. Das alkoholische Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit HCl stark angesäuert. Nach zwei Tagen filtrirt man die ausgeschiedene Säure  $C_8H_{13}NO_3$  ab und schüttelt das Filtrat mit Aether aus. Der Aether hinterlässt, beim Verdunsten, Mesitonsäure, welche man in Wasser löst und wieder in Aether aufnimmt. — Kleine Prismen (aus Wasser); grofse Platten (aus Aether). Schmelzp.:  $74^\circ$ ; Siedep.:  $138^\circ$  bei 15 mm (ANSCHÜTZ, GILLET, A. 247, 103). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin. Geht bei der Destillation in das Anhydrid über. Wird von Salpetersäure zu Dimethylmalonsäure oxydirt. Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich.

**Aethylester**  $C_8H_{10}O_3 = C_7H_{11}O_3 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $210^\circ$  (PINNER, B. 15, 579).

**Anhydrid**  $C_7H_{10}O_2 = (CH_2)_2 \cdot \dot{C}H \cdot \dot{C}H_3$ . B. Durch Destillation der freien Säure (PINNER, B. 15, 579). — Grofse, durchsichtige Prismen. Schmelzp.:  $24^\circ$ ; Siedep.:  $167^\circ$ . Schwer löslich in Wasser. Geht, beim Kochen mit Kalilauge, wieder in die Säure über. Verbindet sich sehr heftig mit Brom.

10. **Dimethylpropionyllessigsäure (Methylpropionylpropionsäure, 2, 2-Dimethyl-3-Butanon-1-Säure**  $C_2H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . **Methylester**  $C_8H_{14}O_3 = C_7H_{11}O_3 \cdot CH_3$ . B. Aus dem entsprechenden Nitril mit (1 Mol.) Holzgeist und (2 Mol.) Salzsäuregas bei  $0^\circ$  (BOUVEAULT, Bl. [3] 4, 638). Bei 9stündigem Erhitzen von (5 g) Propionylpropionsäuremethylester mit 0,8 g Natrium (gelöst in 8 g absol. Alkohol) und 4,9 g Methyljodid (PINGEL, A. 245, 90). — Flüssig. Siedep.:  $193\text{--}196^\circ$  (P.);  $188,5^\circ$  (B.).

## 7. Säuren $C_8H_{14}O_3$ .

1.  **$\omega$ -Acetylcapronsäure, 7-Oktanonsäure**  $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\omega$ -Diacetylcapronsäureäthylester mit stark überschüssigem alkoholischen Kali (KIPPING, PERKIN, Soc. 55, 338).  $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2KOH = C_2H_5O_2K + C_2H_3O_2K + C_2H_5 \cdot OH$ . — Krystallinische Tafeln. Schmelzp.:  $29\text{--}30^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ä. Niederschlag. Löst sich leicht in heifsem Wasser und krystallisirt daraus in Tafeln.

2.  **$\alpha$ -Butyrylbuttersäure, 4-Heptanon-3-Methylsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{smallmatrix}$ . **Aethylester**  $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von  $FeCl_3$  auf Butyrylchlorid mit Alkohol (HAMONET, Bl. [3] 2, 388). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $217\text{--}219^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9713 bei  $0^\circ$ .

3.  **$\gamma$ -Aethyl- $\gamma$ -Acetylbuttersäure, 3-Aethyl-2-Hexanon-6-Säure**  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei sechsstündigem Kochen von 20 g rohem  $\alpha$ -Aethylacetylglutarsäureester  $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (dargestellt aus Natriumäthylacetessigsäureester und  $\beta$ -Jodpropionsäureester) mit 80 g verd. HCl (1 Vol. konc. HCl, 2 Vol.  $H_2O$ ) (FITTIG, CHRIST, A. 268, 113). — Erstarrt nicht bei  $-20^\circ$ . Siedet unter geringer Zersetzung bei  $279\text{--}281^\circ$ ; siedet unzersetzt bei  $173\text{--}174^\circ$  bei 10 mm. 1 Vol. löst sich in 10 Vol. kalten Wassers. —  $Ca \cdot \bar{A}_2$  (bei  $150^\circ$ ). Warzen (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba \cdot \bar{A}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Nadelchen (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.Ä. Käsiger Niederschlag.

4. **Methylpropylacetessigsäure, 3-Aethyl-2-Hexanon-3-Methylsäure**  $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Der Aethylester entsteht beim Behandeln von Methylacetessigester mit Natriumalkoholat und Propyljodid (LIEBERMANN, KLEEMANN, B. 17, 918). Aus Propylacetessigester, Natriumalkoholat und Methyljodid (JONES, A. 226, 287).

**Methylester**  $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_3 \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von Propylacetessigsäureäthylester mit Natriummethylat und Holzgeist (STIASSNY, M. 12, 590). — Siedep.:  $200\text{--}205^\circ$ .

**Aethylester**  $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $214^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9585 bei  $15^\circ$  (L., K.). Siedep.:  $215\text{--}217^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9575 bei  $17^\circ/4$  (J.).

5. **Aethylpropionylpropionsäure, 3-Methyl-4-Hexanon-3-Methylsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot (CH_3)(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . **Methylester**  $C_9H_{16}O_3 = C_8H_{13}O_3 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Propionylpropionsäuremethylester mit Aethyljodid und Natriumäthylat auf  $100^\circ$  (PINGEL, A. 245, 92). — Flüssig. Siedep.:  $208^\circ$ .

**Aethylester**  $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{13}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Man löst 1,4 g Natrium in einem Gemisch aus 10 g Propionylpropionsäureäthylester und 40 g Benzol, fügt 9,5 g Aethyljodid



hinzu und erwärmt  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang auf dem Wasserbade (ISRAEL, A. 231, 233). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $205-207^\circ$ ; spec. Gew. = 0,966 bei  $15^\circ$ .

**6. Isobutylacetessigsäure, 2-Methyl-5-Hexanon-4-Methylsäure**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2H$ . Aethylester  $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{16}O_3.C_2H_5$ . B. Aus Natriumacetessigsäureäthylester und Isobutyljodid (ROHN, A. 190, 306; vgl. MIXTER, B. 7, 501). — Siedep.:  $217-218^\circ$ ; spec. Gew. = 0,951 bei  $17,5^\circ$  (R.). Zerfällt, mit Baryt, in  $CO_2$ , Alkohol, Methylisoamylketon, Isobutylessigsäure und Essigsäure.

**Gebromter Isobutylacetessigsäureäthylester**  $C_{10}H_{17}BrO_3 = C_8H_{15}BrO_3.C_2H_5$ . D. Man versetzt den auf  $-20^\circ$  abgekühlten Isobutylacetessigester mit kleinen Mengen Brom (DEMARÇAY, Bl. 31, 513). — Uebergießt man das Rohprodukt mit sehr konzentriertem alkoholischem Kali und destilliert mit Wasser, so verflüchtigt sich mit dem Alkohol Methylisoamylketon  $CH_3.CO.C_6H_{11}$ . Die alkalische Lösung, mit  $H_2SO_4$  angesäuert (und mit Wasser destilliert), liefert im Destillat eine ölige Schicht, gebildet aus Isobutylessigsäure und Methylisobutylglycerinsäure  $C_8H_{16}O_4$ , während in der wässrigen Schicht Essigsäure enthalten ist. (Man trennt die beiden Säuren  $C_6H_{12}O_2$  und  $C_8H_{16}O_4$  durch Behandeln mit Alkohol und  $H_2SO_4$  und Fraktionieren der gebildeten Ester.) Im Destillationsrückstand bleiben Glykolsäure, eine Säure  $C_8H_{12}O_3$ , Oxyheptinsäure  $C_7H_{10}O_3$  und die größte Menge der Methylisobutylglycerinsäure. Man schüttelt diesen Rückstand mit Aether aus, verdunstet den Aether und behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser. Das beim Erkalten Auskrystallisierende bringt man auf die Filterpumpe, wobei die ölige Methylisobutylglycerinsäure durchs Filter geht. Zurück bleiben die Säure  $C_8H_{12}O_3$  und Oxyheptinsäure, die man durch  $CHCl_3$  trennt, in welchem nur die Säure  $C_8H_{12}O_3$  löslich ist.

**7. Diäthylacetessigsäure, 3-Aethyl-4-Pentanon-3-Methylsäure**  $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2H$ . D. Man lässt den Aethylester dieser Säure einige Wochen lang mit 10procentiger Kalilauge (2 Mol.) stehen, schüttelt dann mit Aether aus, säuert die Lösung an und schüttelt wieder mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird zum Theil abdestilliert und hierauf an der Luft verdunstet. Den Rückstand zerreibt man mit Wasser und  $BaCO_3$ , entfernt einen Rückhalt an Aethylester durch Aether und zerlegt das Baryumsalz durch  $HCl$  und Aether (CERESOLE, B. 16, 830). — Stark sauer reagirende, dickliche Flüssigkeit. Fängt bei  $60^\circ$  an sich zu zersetzen; zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und Diäthylacetone  $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$ . Wenig löslich in Wasser. Die Lösung des Baryumsalzes giebt mit Eisenchlorid eine braune Trübung; sie reducirt, in der Wärme, Silberlösung. —  $Ba.\bar{A}_3 + 2H_2O$ . Durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Die wässrige Lösung lässt sich, über  $H_2SO_4$ , unzersetzt verdunsten, beim Erwärmen erfolgt aber Abscheidung von  $BaCO_3$ . Die alkoholische Lösung ist beständiger.

**Aethylester**  $C_{10}H_{18}O_3 = C_8H_{16}O_3.C_2H_5$ . B. Aus Natriumäthylacetessigsäureäthylester und Aethyljodid (FRANKLAND, DUFFA, A. 138, 211). — D.: JAMES, A. 226, 205. — Siedep.:  $218^\circ$  (WISLICENUS, A. 186, 191); spec. Gew. = 0,9738 bei  $20^\circ$  (F., D.). Zerfällt mit Baryt in  $CO_2$ , Alkohol und das Keton  $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$ . Natrium ist ohne Wirkung. Beim Destilliren mit trockenem Natriumäthylat (gleiche Moleküle) erhält man wesentlich Diäthylessigsäureester  $C_6H_{11}O_2.C_2H_5$ , daneben Essigäther, Natriumacetat und wenig kohlensaures und diäthylessigsaures Natrium (W.). Beim Einleiten von Chlor in Diäthylacetessigester entstehen Chlor- und Dichlordiäthylacetessigester. Giebt mit (2 Mol.)  $PCl_5$ :  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$  und einen Körper  $CCl.C(C_2H_5)_2.COCl$  (?), der mit Wasser in  $HCl$  und ein Öl  $C_7H_{11}ClO_2$  (?) zerfällt, das von Alkalien nicht verändert wird, beim Behandeln mit Natriumamalgam (in schwach alkoholischer Lösung) aber in Diäthylessigsäure  $C_6H_{12}O_2$  übergeht (BURTON, Am. 4, 28). Nach JAMES (A. 231, 235) entstehen bei fünfstündigem Digestiren von Diäthylacetessigester mit 2 Mol.  $PCl_5$  bei  $100^\circ$ : Mono- und Dichlordiäthylacetessigester, Chloräthylcrotonsäureester,  $C_2H_5Cl$ ,  $POCl_3$  und  $PCl_3$ . Conc. wässriges Ammoniak wirkt bei  $120^\circ$  nicht auf Diäthylacetessigester ein; bei  $190-200^\circ$  entstehen  $CO_2$  und Diäthylacetone.

Bei der Einwirkung von  $\frac{1}{4}$  Thl. Natrium auf eine ätherische Lösung von 1 Thl. Chlorameisensäureäthylester und 2 Thln. Aethyljodid wird ebenfalls Diäthylacetessigester gebildet. Daneben entstehen Kohlensäurediäthylester und zwei ölige Flüssigkeiten: 1.  $C_9H_{18}O_2$  — Siedep.:  $182,5^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,898 bei  $12^\circ$  und 2.  $C_{10}H_{18}O_2$  — siedet nicht unzersetzt bei  $249^\circ$ ; spec. Gew. = 0,934 bei  $12^\circ$  (MATTHEY, J. pr. [2] 6, 160).

**Chlordiäthylacetessigsäureäthylester**  $C_{10}H_{17}ClO_3 = CH_2ClCO.C(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$ . B. Entsteht, neben dem zweifach gechlorten Ester, bei fünfstündigem, gelindem Digestiren von Diäthylacetessigester mit 2 Mol.  $PCl_5$  (JAMES, A. 231, 235). Man trennt die Verbindungen durch Destillation mit Wasserdämpfen und getrenntes Auffangen der Destillate. — Flüssig. Siedet unter Zersetzung bei  $210-220^\circ$ ; spec. Gew. = 1,063 bei  $15^\circ$ . Liefert, beim Kochen mit Natriummethylat: wenig Methoxyldiäthylacetessigester  $CH_3O$ .

$\text{CH}_2\text{CO.C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (?) (Siedep.: 185–190°) und hauptsächlich den Ketonäther  $\text{CH}_3\text{O.CH}_2\text{CO.CH}(\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5)$  (Siedep.: 130–132°; spec. Gew. = 0,855 bei 20°; unlöslich in Wasser; verbindet sich nicht mit  $\text{NaHSO}_4$ ).

**Dichlordiäthylacetessigsäurediäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_3 = \text{CHCl}_2\text{CO.C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Siehe den Monochloresther (JAMES, A. 231, 239). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,155 bei 15°. Liefert, beim Kochen mit Natriummethylat, sehr wenig Dimethoxydiäthylacetessigester ( $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH.COC}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ) (Siedep. 190 bis 200°) und hauptsächlich Dimethoxydiäthylacetone ( $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CH.CO.CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) (Siedep.: 134°; spec. Gew. = 0,886 bei 15°; unlöslich in Wasser. Verbindet sich weder mit  $\text{NaHSO}_4$ , noch mit Essigsäureanhydrid).

**8. Methylisopropylacetessigsäure, 2,3-Dimethyl-4-Pentanon-3-Methylsäure**  $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ . **Aethylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Isopropylacetessigsäureäthylester, Natriumäthylat und  $\text{CH}_3\text{J}$  (ROMBURGH, R. 5, 231. — Flüssig. Siedep.: 208–210° (i. D.); spec. Gew. = 0,971 bei 17°).

**9. Oxysubersäure (Suberylglykolsäure)**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_{12}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Beim Behandeln von Suberonyldiäthyläther  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$  mit konzentrierter Salzsäure (SPIEGEL, A. 211, 118). — Zolllange, schmale, glasglänzende Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei etwa 50° und im wasserfreien Zustande bei 89–90°. Verliert bei 60° oder im Vakuum über Schwefelsäure das Krystallwasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , heissem Wasser und heissem Benzol. Liefert, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 120°, Chlorsubersäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClO}_2$ . Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen zwei krystallisierte Säuren.

## 7. Säuren $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ .

**1. Isoamylacetessigsäure, 2-Methyl-6-Heptanon-5-Methylsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CO.CH}_3$ . **Aethylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3 = \text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.: 227–228° (PETERS, B. 20, 3322).

**2. Propylpropionylpropionsäure, 4-Methyl-3-Heptanon-4-Methylsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO.C}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CO}_2\text{H}$ . **Methylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{CH}_3$ . *B.* Bei dreistündigem Erhitzen von (5 g) Propionylpropionsäuremethylester mit (0,8 g) Natrium, gelöst in (8 g) absol. Alkohol und 5,9 g Propyljodid auf 130° (PINGEL, A. 245, 93). — Flüssig. Siedep.: 219–220°.

**3. Oxyäthenylisoönanthsäure.** *B.* Entsteht, neben Isoönanthsäure u. a. Körpern, bei mehrtägigem Ueberleiten von CO über ein auf 180° erhitztes Gemisch von Natriumacetat und Natriumisoamylat (POETSCH, A. 218, 77).  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O.Na} + \text{CO} + 2\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{Na} = \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O} + \text{CHO}_2\text{Na}$ . — *D.* Siehe Isoönanthsäure  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig; bleibt daher in der sauren Flüssigkeit, aus welcher die Isoönanthsäure abdestilliert wurde. Zur Reinigung wandelt man die rohe Säure in den Methyl-ester um und fraktioniert denselben. — Gelbe, zähflüssige Masse, sehr wenig löslich in Wasser. Reagiert stark sauer. —  $\text{Na}_2\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . — Das Calciumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich.

**Methylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{CH}_3$ . Flüssig. Siedep.: 245–250° (POETSCH).

**4. Campholaktensäure**  $\text{OH.C}_9\text{H}_{14}\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Lauronsäure  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ , bei wiederholtem Destillieren von Camphansäure (WORINGER, A. 227, 10).  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2 + \text{CO}_2$ . Lauronsäure (s. d.) wandelt sich beim Sieden in Campholaktone (s. u.) um (WORINGER). — Durch Erhitzen des Anhydrids mit Barytwasser erhält man campholaktonsaures Baryum. Aus der Lösung dieses Salzes fällt HCl die freie Campholaktensäure als ein Öl, das allmählich zu Nadeln erstarrt. Schon beim Stehen im Exsiccator geht die Säure wieder in das Anhydrid über; diese Umwandlung erfolgt schnell und quantitativ beim Erwärmen der Säure mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure. —  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3)_2$ . Amorph, leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich etwas, beim Kochen mit Wasser, unter Abgabe von  $\text{BaCO}_3$ .

**Anhydrid (Campholaktone)**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Scheidet sich aus der ätherischen Lösung als ein Öl ab, das bei 0° erstarrt. Es krystallisiert dann aus Wasser in Nadeln. Schmelzp.: 50°; Siedep.: 230–235° (W.). Riecht etwas penetrant, nach Campher. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Beim Kochen mit säurehaltigem Wasser wandelt es sich, in kleiner Menge, in Lauronsäure um. Die kalte, wässrige Lösung trübt sich bei gelindem Erwärmen, wird aber bei stärkerem Erwärmen klar.

**5. Säure**  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ . *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Destillieren von Cineol-säure (WALLACH, A. 258, 322).  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5 = \text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3 + \text{CO}_2$ . —  $\text{Ag.C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3$ .



**Methylester**  $O_{10}H_{18}O_3 = C_9H_{15}O_3 \cdot CH_3$ . Flüssig. Siedep.:  $125^\circ$  bei 13 mm (EKELES, A. 271, 26).

### 9. Säuren $C_{10}H_{18}O_3$ .

1. **Dipropylacetessigsäure, 4-Aethanoylheptan-4-Methylsäure**  $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_3H_7)_2 \cdot CO_2H$ . Aethylester  $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Man löst 27 g Natrium in 270 g absolutem Alkohol und giebt erst 202,2 g Propylacetessigsäureäthylester und dann allmählich 200 g Propyljodid hinzu (BUTRON, Am. 3, 386). — Flüssig. Siedep.:  $235-236^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9585 bei  $0^\circ/4^\circ$ . Wird von (schwacher oder starker) Kalilauge wesentlich in Alkohol, Essigsäure und Dipropyllessigsäure gespalten. Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam, selbst unter fortwährendem Abstopfen des frei werdenden Alkalis, nur Alkohol, Essigsäure, Dipropyllessigsäure und Dipropylaceton  $C_9H_{18}O$ .

2. **Diäthylpropionylpropionsäure (?)**. Aethylester  $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Propionylpropionsäureäthylester aus Propionsäureester und Natrium (ISRAEL, A. 231, 200). — Flüssig. Siedep.:  $250-255^\circ$ .

3. **Isobutylpropionylpropionsäure, 2,4-Dimethyl-5-Heptanon-4-Methylsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . Methylester  $C_{11}H_{20}O_3 = C_{10}H_{17}O_3 \cdot CH_3$ . B. Bei zweitägigem Erhitzen von (6 g) Propionylpropionsäuremethylester mit (0,9 g) Natrium (gelöst in 9 cem absol. Alkohol) und (7,2 gr) Isobutyljodid auf  $180^\circ$  (PINGEL, A. 245, 94). — Flüssig. Siedep.:  $230-231^\circ$ .

4. **Isovalerylisovaleriansäure, 2,6-Dimethyl-4-Heptanon-3-Methylsäure**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)_2$ . Aethylester  $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von  $FeCl_3$  auf Isovalerylchlorid mit Alkohol (HAMONET, Bl. [3] 2, 343). — Flüssig. Siedep.:  $232-234^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9492 bei  $0^\circ$ .

5. **Oxymenthylsäure**  $CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{array}{c} C(OH, CO_2H) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} \right\rangle CH \cdot C_3H_7$ . B. Bei der Oxydation von Menthol  $C_{10}H_{20}O$  durch  $KMnO_4$  (ARTH, A. ch. [6] 7, 447). — D. Man löst 8 g  $KMnO_4$  in 500 g  $H_2O$ , gießt 5 cem Schwefelsäure (1 Vol. Vitriolöl, 4 Vol. Wasser) hinzu und trägt 4 g Menthol ein. Das Gemisch bleibt in einem verstöpften Gefäße, unter häufigem Umschütteln, 1 Tag bei etwa  $30^\circ$  stehen. Dann fügt man 2 g Menthol hinzu, läßt wieder 24 Stunden stehen, trägt abermals 2 g ein u. s. w., bis die Lösung entfärbt ist. Dann neutralisirt man mit Soda, entfernt durch Aether freies Menthol und dampft ein. Zuerst krystallisiren Sulfate und Oxalate aus, die man entfernt. Die Mutterlauge säuert man mit  $H_2SO_4$  an und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangenen Säuren werden unter 15 mm Druck fraktionirt. Der hierbei bei  $175-200^\circ$  übergelende Theil wird an Natron gebunden, das Natriumsalz durch  $AgNO_3$  gefällt und das Silbersalz aus Wasser umkrystallisirt. — Dickflüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $280^\circ$ ; siedet fast unzersetzt bei  $173-175^\circ$  bei 15 mm. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 405. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. — Die Salze sind meist amorph, schwer löslich. —  $Ag \cdot C_{10}H_{17}O_3$ . Glänzende Tafeln (aus heifsem Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser.

Methylester  $C_{11}H_{20}O_3 = C_{10}H_{17}O_3 \cdot CH_3$ . Flüssig. Siedep.:  $136-137^\circ$  bei 17 mm (ARTH, A. ch. [6] 7, 450).

Aethylester  $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $145^\circ$  bei 15 mm (ARTH). Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen, auch nicht nach dem Behandeln mit Natriumamalgam.

9. **Brommethylpentamethylenacetessigsäure**  $C_{10}H_{17}BrO_3 = CH_2Br \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(C_2H_3O) \cdot CO_2H$  (?). Aethylester  $C_{12}H_{21}BrO_3 = C_{10}H_{16}BrO_3 \cdot C_2H_5$ . B. Man versetzt eine kalte Lösung von 2,3 g Natrium in 30 g absol. Alkohol mit 13 g Acetessigsäureäthylester und dann mit 24,5 g 1,5-Dibromhexan und erhitzt das Gemisch 2 Stunden lang (FREER, PERKIN, Soc. 53, 211). — Dickes, unangenehm riechendes Oel. Entwickelt bei  $250-270^\circ$  HBr.

7. **1,5-Dimethyl-1-Acetylcapronsäure, 2,6-Dimethyl-7-Oktan-1-Säure**  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht, neben Dimethylpimelinsäure und Dimethyldiacetylpentan, beim Eintröpfeln einer schwachen, alkoholischen Kalilösung in eine kochende, alkoholische Lösung von 2,6-Dimethyl-2,6-Diacetylpimelinsäureester (KIPPING, MACKENZIE, Soc. 59, 584). Man trennt beide Säuren dadurch, dass man sie mit  $NH_3$  neutralisirt und dann, am Kühler, kocht, solange noch  $NH_3$  entweicht. Aether zieht dann aus dem Rückstande Dimethylacetylcapronsäure aus. — Flüssig. Siedep.:  $215-217^\circ$  bei 45 mm;  $226-228^\circ$  bei 70 mm. Mischbar mit Alkohol u. s. w. —  $Ag \cdot A$ . Niederschlag.



**Aethylester**  $C_{12}H_{22}O_3 = C_{10}H_{17}O_3 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 182—183° bei 70 mm (K., M.).

**Oxim**  $C_{10}H_{19}NO_3 = CH_3 \cdot C(N.OH) \cdot CH(CH_3) \cdot C_3H_6 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Dickes Oel (K., M.).

## 10. Säuren $C_{11}H_{20}O_3$ .

1. **Heptylacetessigsäure, 2-Dekanon-3-Methylsäure**  $C_2H_3O \cdot CH(C_7H_{15}) \cdot CO_2H$ . **Aethylester**  $C_{13}H_{24}O_3 = C_{11}H_{16}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen gleicher Moleküle Natriumalkoholat (in einer achtprocentigen alkoholischen Lösung), Acetessigester und Normalheptyljodid (JOURDAN, A. 200, 105). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.: 271—273°; spec. Gew. = 0,9324 bei 17,7°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in  $CO_2$  und Methyl-oktylketon  $CH_3 \cdot CO \cdot C_8H_{17}$  und mit festem Kali in Essigsäure und normale Nonylsäure  $C_9H_{18}O_2$ .

2. **Sekundärheptylacetessigsäure**  $C_2H_3O \cdot CH(C_7H_{15}) \cdot CO_2H$ . **Aethylester**  $C_{13}H_{24}O_3 = C_{11}H_{19}O_3 \cdot C_2H_5$ . D. Aus Natriumacetessigester und Sekundärheptyljodid  $C_7H_{11} \cdot CH \cdot J \cdot CH_3$  (VENABLE, B. 13, 1651). — Flüssig. Siedep.: 250—260°.

## 11. Säuren $C_{12}H_{22}O_3$ .

1. **Oktylacetessigsäure, 2-Undekanon-3-Methylsäure**  $C_2H_3O \cdot CH(C_8H_{17}) \cdot CO_2H$ . **Aethylester**  $C_{14}H_{26}O_3 = C_{12}H_{21}O_3 \cdot C_2H_5$ . D. Aus Acetessigester, Natriumalkoholat und Normaloktyljodid (GUTHZEIT, A. 204, 2). — Flüssig. Siedep.: 280—282°; spec. Gew. = 0,9354 bei 18,5°/17,5°. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, in  $CO_2$ , Methyl-nonylketon  $C_{11}H_{22}O$  und Caprinsäure.

2. **Diisobutylacetessigsäure, 2, 6-Dimethyl-3-Aethanoylheptan-3-Methylsäure**  $C_2H_3O \cdot C[CH(CH_3)_2]_2 \cdot CO_2H$ . **Aethylester**  $C_{14}H_{26}O_3 = C_{12}H_{21}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Natriumisobutylacetessigsäureäthylester und Isobutyljodid (MIXTER, B. 7, 500). — Siedep.: 250—253°; spec. Gew. = 0,947 bei 10°.

3.  $\omega$ -**Acetyl- $\alpha\omega$ -Diäthylcapronsäure, 7-Aethylnonan-3-Methylsäure**  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht, neben Diacetyl-diäthylpentan  $C_{13}H_{24}O_2$  (s. d.), beim Kochen von  $\alpha\omega$ -Diacetyl- $\alpha\omega$ -Diäthylpimelinsäureester mit alkoholischem Kali (KIPPING, PERKIN, Soc. 57, 36).  $(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(C_2H_5, C_2H_3O) \cdot C_3H_6 \cdot C(C_2H_5, C_2H_3O) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 4KHO = C_{12}H_{21}O_3 \cdot K + 2C_2H_5 \cdot OH + K_2CO_3 + C_2H_3O_2 \cdot K$ . — Dickflüssig. Siedep.: 253—255° bei 710 mm. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w. — Ag. Ä. Amorpher Niederschlag.

**Oxim**  $C_{12}H_{21}NO_3 = CH_3 \cdot C(N.OH) \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_3H_6 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . Mikroskopische Tafeln (aus Benzol und Ligroin). Schmelzp.: 102—103° (KIPPING, PERKIN). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

## 12. Säure $C_{13}H_{24}O_3$ .

**Convolvulinolsäure.** Siehe Convolvulin (Glykosid).

## 13. Säure $C_{14}H_{26}O_3$ .

$\alpha$ -**Oenanthylönanthsäure, 7-Tridekanon-6-Methylsäure**  $C_5H_{11} \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_6H_{13}$ . **Aethylester**  $C_{16}H_{30}O_3 = C_{14}H_{25}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln des Einwirkungsproduktes von  $FeCl_3$  auf Oenanthylchlorid mit Alkohol (HAMONET, Bl. [3] 2, 339). — Flüssig. Siedep.: 290—292°; 200—203° bei 20 mm; spec. Gew. = 0,9167 bei 0°.

## 14. Säuren $C_{16}H_{30}O_3$ .

1. **Oxyhypogäsäure.** B. Beim Behandeln von Dibrompalmitinsäure  $C_{16}H_{30}Br_2O_2$  mit Silberoxyd (SCHRÖDER, A. 143, 36). — Weiße Masse. Schmelzp.: 34°. Geht, beim anhaltenden Kochen mit Alkalien, in Dioxypalmitinsäure  $C_{16}H_{32}O_4$  über.

2. Eine **Säure**  $C_{16}H_{30}O_3$  findet sich, an Glycerin gebunden, in alten Lycopodiumsporen (LANGER, B. 22 [2] 341).

3. **Jalapinolsäure.** Siehe Jalapin.

## 15. Säuren $C_{18}H_{34}O_3$ .

1. **Dinormalheptylacetessigsäure, 8-Aethanoyl-Pentadekan-8-Methylsäure**  $CH_3 \cdot CO \cdot C(C_7H_{15})_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Aethylester entsteht durch zweitägiges Kochen einer Lösung von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol mit Heptylacetessigsäureäthylester und Heptyljodid (JOURDAN, A. 200, 112).

**Aethylester**  $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{33}O_3 \cdot C_2H_5$ . Bleibt bei  $-18^\circ$  flüssig. Siedep.: 331 bis  $333^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8907 bei  $17,5^\circ$ . Zerfällt, beim Kochen mit 20procentiger Kalilauge, in  $CO_2$ , Alkohol und Methyl-diheptylcarbinketon  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_4H_9)_2$ . Kalilauge von 80–83% bewirkt Spaltung in Alkohol, Essigsäure und Diheptylessigsäure  $C_{16}H_{32}O_2$ .

2. **Ricinolsäure**  $CH_3[CH_2]_5 \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH \cdot [CH_2]_3 \cdot CO_2H$ . V. An Glycerin gebunden im Ricinusöl (SAALMÜLLER, A. 64, 108). — D. Man verseift Ricinusöl mit Natronlauge und fällt die rohe Seife fraktioniert mit  $CaCl_2$ . Die ersten Fraktionen ( $\frac{1}{3}$  der ganzen Fällung entsprechend) werden beseitigt und die späteren zweimal aus Alkohol umkrystallisiert (CLAUS, B. 9, 1916). — Oder: man zerlegt die Seife durch Salzsäure, löst die Säuren in  $\frac{1}{3}$  Vol. Weingeist und scheidet, durch Abkühlen auf  $-10$  bis  $-12^\circ$ , Stearin- und Palmitinsäure ab. Der Weingeist wird verjagt, der Rückstand an Bleioxyd gebunden und ricinolsaures Blei durch Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung fällt man mit schwacher Salzsäure, löst die Ricinolsäure in Ammoniak, fällt mit Chlorbaryum und krystallisiert das Baryumsalz aus Weingeist um (SAALMÜLLER). — D.: KRAFFT, B. 21, 2731. — Harte Krystallmasse. Schmelzp.:  $16-17^\circ$  (KR.). Siedet bei  $250^\circ$  bei 15 mm, dabei eine ölige Säure  $C_{18}H_{32}O_2$  (?) liefernd. In jedem Verhältniss in Alkohol und Aether löslich. Die Lösung reagiert sauer. Bei der Destillation von neutralem ricinolsauren Natrium wird nur Oenanthol gebildet (STRÄDELER, J. 1857, 359). Bei der Destillation mit überschüssigem Aetznatron erhält man im Destillat sekundären Oktylalkohol und Methylhexylketon; im Rückstande bleibt sebacinosaures Natrium.  $C_{18}H_{34}O_3 + 2NaOH = C_{10}H_{16}Na_2O_4 + C_8H_{18}O + H_2 = C_{10}H_{16}Na_2O_4 + C_8H_{16}O + H_2$ . Bei der Destillation des Baryumsalzes im luftverdünnten Raum entstehen Ricinsäure  $C_{18}H_{34}O_8$  und Methylhexylketon. Ricinolsäure geht durch salpetrige Säure in die isomere, feste Ricinelaidsäure über. Sie verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom, aber nicht mit Wasserstoff. Liefert, bei der Oxydation durch  $HNO_3$  Azelainsäure, Oxalsäure und Oenanthsäure. Mit  $PCl_5$  erhält man das Chlorid  $C_{18}H_{32}ClO \cdot Cl = C_{18}H_{34}O_3 + 2PCl_5 - 2HCl - 2POCl_3$ . Beim Behandeln mit Wasser, Phosphor und Jod entsteht Jodstearidensäure  $C_{18}H_{33}JO_2$ . Verhalten von Vitriolöl: JUILLARD, Bl. [3] 6, 641.

Ist ein Gemenge zweier isomerer Säuren, denn bei der Oxydation durch  $KMnO_4$ , in alkalischer Lösung, entstehen zwei isomere Trioxystearinsäuren (HAZURA, GRÜSSNER, M. 9, 476).

Salze: SAALMÜLLER. —  $Mg(C_{18}H_{33}O_3)_2$ . —  $Ca(C_{18}H_{33}O_3)_2$ . Schuppen (aus Weingeist). Schmelzp.:  $80^\circ$ . —  $Sr.A_2$ . —  $Ba.A_2$ . Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. —  $Zn.A_2$ . —  $Pb.A_2$ . Krystallinisch; löslich in Aether. Schmilzt bei  $100^\circ$ . —  $Ag.A$ .

**Aethylester**  $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{33}O_3 \cdot C_2H_5$ . Nicht flüchtiges Oel (SAALMÜLLER).

**Aethylderivat**  $C_{20}H_{36}O_4 = C_{18}H_{33}(C_2H_5O)O_3$ . B. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  von (6 g) Ricinolsäure mit (3 g) Essigsäureanhydrid (DIJEW, J. pr. [2] 39, 339). — Syrup. Löslich in Alkohol und Aether.

**Ricinelaidsäure**. B. Beim Behandeln von Ricinolsäure mit salpetriger Säure (PLAYFAIR, A. 60, 322). — D. Man erhitzt reine Ricinolsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure, bis rothe Dämpfe auftreten, und kühlt schnell ab. Die ausgeschiedene Säure presst man ab und krystallisiert sie aus Alkohol um (ULRICH, Z. 1867, 548). — Nadeln. Schmelzp.:  $50^\circ$  (BOUIS, A. ch. [3] 44, 77). Verbindet sich mit (2 At.) Brom. Verhält sich gegen Natron wie Ricinolsäure (KOCH, A. 119, 174). Liefert, bei der Oxydation durch  $HNO_3$ , Oenanthsäure. —  $Ba(C_{18}H_{33}O_3)_2$ . Pulver. —  $Ag.C_{18}H_{33}O_3$ . Pulver.

**Aethylester**  $C_{20}H_{38}O_3 = C_{18}H_{33}O_3 \cdot C_2H_5$ . Schmelzp.:  $16^\circ$  (PLAYFAIR, A. 60, 324).

**Ricinelaidin**  $C_{39}H_{72}O_7 = C_3H_5(OH)(C_{18}H_{33}O_3)_2$ . B. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Ricinusöl (PLAYFAIR, A. 60, 322). — Warzen. Schmelzp.:  $43^\circ$  (P.),  $45^\circ$  (BOUIS, J. 1855, 523). Wenig löslich in kaltem Alkohol. Giebt bei der trocknen Destillation Oenanthol (BERTAGNINI, A. 85, 282).

**Monobromricinolsäure**  $C_{18}H_{33}BrO_3$ . B. Aus dem Additionsprodukte von Brom an Ricinolsäure mit alkoholischem Kali (ULRICH, J. 1867, 546). — Dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verflüchtigt sich zum Theil unverändert. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali bei  $80^\circ$ , in  $HBr$  und Ricinstearolsäure  $C_{18}H_{32}O_3$ . Verbindet sich mit Brom zu  $C_{18}H_{33}Br_2O_3$ .

**Monobromricinelaidsäure**  $C_{18}H_{33}BrO_3$ . B. Aus Ricinelaidsäurebromid  $C_{18}H_{34}Br_2O_8$  und alkoholischem Kali, in der Kälte (ULRICH, Z. 1867, 549). — Oel. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom. Giebt bei alkoholischem Kali, bei  $150^\circ$ ,  $HBr$  und eine in kurzen Nadeln krystallisirende, bei  $71^\circ$  schmelzende, Säure.

**Dibromricinolsäure**  $C_{18}H_{33}Br_2O_3$ . B. Aus Ricinstearolsäure  $C_{18}H_{32}O_3$  und Brom (ULRICH, Z. 1867, 549). — Dickflüssiges Oel. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, bei  $150^\circ$  in  $HBr$ , Ricinstearolsäure und ein Oel.



3. **Ricinsäure.** *B.* Beim Erhitzen von ricinolsaurem Baryum im Vakuum (KRAFFT, *B.* 21, 2736). *D.* Man zerlegt den Destillationsrückstand durch Salzsäure und fraktioniert die freie Säure im Vakuum. — Glänzende Blätter (aus Weingeist). Schmilzt gegen  $81^{\circ}$ . Siedet bei  $250\text{--}252^{\circ}$  bei 15 mm unter geringer Zersetzung. Liefert mit Salpetersäure hauptsächlich Oenanthsäure und eine bei  $100\text{--}107^{\circ}$  schmelzende Säure. —  $\text{Ba}(\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_8)_2$ . —  $\text{Ag}\bar{\text{A}}$ .

4. **Rapinsäure.** *V.* Neben Erucasäure und wenig Behensäure, im Rüböl (von *Brassica rapa*) (REIMER, WILL, *B.* 20, 2387). — *D.* Man verseift das Öl durch alkoholisches Kali, fällt die alkoholische Lösung der freien Säuren durch Zinkacetat und wäscht das gefällte Zinksalz mit kaltem Aether. Hierbei löst sich rapinsaures Zink. — Flüssig. Wird nicht durch salpetrige Säure zum Erstarren gebracht. —  $\text{Na}\bar{\text{A}}$ . Gallertartige Masse. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. —  $\text{Zn}\bar{\text{A}}$ . Krystallinisch. Schmelzp.:  $78^{\circ}$ . Ziemlich leicht löslich in kaltem Aether. —  $\text{Ag}\bar{\text{A}}$ . Flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

5. **Oxyölsäure.** *B.* Aus Oelsäurebromid (Dibromstearinsäure)  $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{O}_2$  und Silberoxyd, neben Dioxystearinsäure (BURG, OVERBECK, *A.* 140, 69). Man bindet die Säure an Baryt und zieht das oxyölsäure Baryum mit Aether aus. — Öl. Geht, beim Kochen mit Kalilauge, in Dioxystearinsäure über.

## 16. Säure $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_8$ .

**Dioktylacetessigsäure, 9-Aethanoyl-Heptadekan-9-Methylsäure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Aethylester  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_8 = \text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Entsteht beim Behandeln von Oktylacetessigester  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_{17})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  mit Natriumalkoholat und Oktyljodid (GUTHZEIT, *A.* 204, 9). — Flüssig. Siedep.:  $340\text{--}342^{\circ}$ ;  $263\text{--}265^{\circ}$  bei 90 mm. Zersetzt sich durch alkoholisches Kali in Dioktylaceton  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$  und Isostearinsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ .

## 17. Säuren $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_8$ .

1. **Oxyerucasäure.** *B.* Aus Dibrombehensäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{Br}_2\text{O}_2$  und feuchtem Silberoxyd, neben Dioxybehensäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_4$  (HAUSSKNECHT, *A.* 143, 51). Man bindet die Säure an Baryt und zieht oxyerucasäures Baryum durch Aether aus. — Öl; geht, beim Kochen mit Kalilauge, in Dioxybehensäure über. — Die Salze sind amorphe, fadenziehende Massen.

2. **Oxybrassidinsäure** (?). *B.* Beim Erhitzen von Behensäure mit, bei  $0^{\circ}$  gesättigter,  $\text{HCl}$  auf  $100^{\circ}$  (HOLT, *B.* 25, 963). — Schmelzp.:  $80^{\circ}$ . —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_{22}\text{H}_{41}\text{O}_8$ .

## C. Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_8$ .

Unter den Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_8$  finden sich Ketonsäuren, welche den Ketonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_8$  entsprechen. Man erhält sie durch Einführung eines Radikals  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$  an die Stelle von Wasserstoff in den Ketonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_8$ . Noch leichter erfolgt diese Vertretung des Wasserstoffes, und zwar beider Wasserstoffatome in der Gruppe  $-\text{CO}\cdot\text{CH}_2-$ , wenn man ein Gemenge von Acetessigester und einem Aldehyd  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  mit Salzsäuregas sättigt.  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2\cdot\text{CHO} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Mit Chloral (statt Aldehyd) gelingt die Vereinigung aber nur, sobald man das Gemenge von Acetessigester und wasserfreiem Chloral mit Essigsäureanhydrid auf  $150^{\circ}$  erhitzt. Eine Reihe isomerer Säuren entsteht, wenn man Acetessigester mit Natriumalkoholat und Alkylenbromiden  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\cdot\text{Br}_2$  versetzt.  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{Na}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\left(\begin{smallmatrix}\text{CH}_2\\ \text{CH}_2\end{smallmatrix}\right)_n\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{NaBr} + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ .

Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_8$  entstehen ferner durch Behandeln von gebromten, alkylirten Acetyl-essigäthern mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 433; beim Erhitzen jener Verbindungen für sich (PAWLOW, *B.* 16, 486) oder besser mit Wasser (FIRRIE, *B.* 16, 1940).  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3 + \text{HBr} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ . Diese Säuren sind nicht unzersezt flüchtig. Sie lösen sich meist in siedendem Wasser und geben mit Eisenchlorid eine intensiv violettrote Färbung. Beim Schmelzen mit Kali zerfallen sie glatt in Ameisensäure und eine Säure  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_8$ . Sie nehmen direkt Brom auf, werden aber von Reduktionsmitteln nicht angegriffen. Mit  $\text{PCl}_5$  liefern sie die Chloride, die noch nicht in die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_8$  zurück verwandelt werden konnten. Es sind kräftige Säuren, die Carbonate zerlegen.



I. Säuren  $C_4H_4O_3$ .

1. **2-Butenalsäure**  $COH.CH:CH.CO_2H$ . Es sind nur Substitutionsprodukte dieser Säure bekannt (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 276).

Siehe den Aldehyd  $C_4H_4O_3$ .

**Mucochlorsäure (Dichlormaleinsäure - Halbaldehyd)**  $C_4H_2Cl_2O_3 = COH.CCl:$   
 $CCl.CO_2H = \begin{array}{c} CCl.CH(OH) \\ \diagdown \\ CCl.CO \end{array} (?)$ . B. Beim anhaltenden Behandeln einer wässrigen Lö-

sung von Brenzschleimssäure mit Chlor (BEILSTEIN, SCHMELZ). Beim Versetzen von  $\beta\gamma$ -Dichlorbrenzschleimsäure mit überschüssigem Bromwasser (HILL, JACKSON, *Privatmitth.*). — D. Man übergießt 1 Thl. Brenzschleimsäure mit 14,5 Thln. roher Salzsäure (spec. Gew. = 1,16) und trägt, unter Abkühlen, etwas mehr als 4 Mol. fein pulverisirtes  $MnO_2$  ein. Zuletzt lässt man das Gemisch sich erhitzen und kocht gelinde 20 Minuten lang. Die auskrystallisirte Mucochlorsäure wird aus Wasser umkrystallisirt (HILL, *Am.* 9, 160; vgl. BENNETT, HILL, *Am.* 3, 166). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.:  $125^\circ$ . Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und in heissem Benzol; fast unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin. Wird von überschüssigen, wässrigen Alkalien, in der Kälte, glatt in Ameisensäure und  $\alpha$ -Dichlorakrylsäure zerlegt. Verwendet man nur  $1\frac{1}{2}$  Mol. Aetzbaryt, so entsteht Mucooxychlorsäure  $C_4H_3ClO_4$ .

**Mucobromsäure (Dibrommaleinsäure-Halbaldehyd)**  $C_4H_2Br_2O_3 = COH.CBr:$   
 $CBr.CO_2H$ . B. Bei der Einwirkung von (8 At.) Brom auf wässrige Brenzschleimsäure, in der Wärme (BEILSTEIN, SCHMELZ, *A. Spl.* 3, 276). — D. Man lässt wenig mehr als die theoretische Menge Brom möglichst rasch, ohne abzukühlen, zu unter Wasser befindlicher Brenzschleimsäure fließen, erhält die Flüssigkeit  $\frac{1}{4}$  Stunde lang im Sieden und verdampft über freiem Feuer (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 41). — Glänzende Blättchen; Schmelzp.:  $120^\circ$ . Sublimirt unter theilweiser Zersetzung; bei langsamem Destilliren (unter Zusatz von Sand) werden  $HBr$ ,  $CO_2$  und Dibrommaleinsäure  $C_4H_2Br_2O_4$  gebildet (HILL, *Am.* 3, 105). Leicht löslich in Weingeist, Aether und heissem Wasser, viel weniger in kaltem Wasser. Sehr schwer löslich in kaltem Benzol und  $CS_2$ , reichlich in der Wärme; schwer löslich in heissem Chloroform. Wird von ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) Barytwasser, in der Kälte, in  $HBr$  und Mucooxybromsäure  $C_4H_3BrO_4$  zerlegt. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in  $CO_2$ , gebromtes Acetylen, Malonsäure und Ameisensäure (JACKSON, HILL, *B.* 11, 289).  $C_4H_2Br_2O_3 + 3H_2O = C_3H_4O_4 + CH_2O_2 + 2HBr$ . Wird aber Mucobromsäure in, mit Wasser angerührtes, Barythydrat eingetragen, so scheidet sich  $\beta$ -dibromakrylsäures Baryum aus, während Brompropionsäure  $C_3HBrO_2$  in Lösung bleibt. Geht, beim Behandeln mit Bromwasser, verdünnter Salpetersäure oder  $Ag_2O$ , in Dibrommaleinsäure über. Beim Erhitzen von Mucobromsäure mit Wasser und 3 Mol. Brom auf  $120-130^\circ$  entstehen Dibrommaleinsäure, Tetrabrombuttersäure, Penta- und Perbromäthan (LIMPRICHT, *A.* 165, 293). Beim Erhitzen von (2 Mol.) Mucobromsäure mit (1 Mol.) Brom auf  $140-150^\circ$  entstehen Dibrommaleinsäure, Mucobromsäurebromid und wenig Dibrombernsteinsäure (HILL, *Am.* 3, 47). Liefert, mit einer Lösung von Phenol in Kali, Phoxymucobromsäure  $C_6H_5O.C_4H_2BrO_3$ .

Die Salze (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 42) sind sehr unbeständig. —  $Ba(C_4HBr_2O_3)_2$  (im Vakuum getrocknet). Rhombische Tafelchen. Leicht löslich in kaltem Wasser. —  $Ag.C_4HBr_2O_3$ . Feine Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser.

**Aethylester**  $C_6H_5Br_2O_3 = C_4HBr_2O_3.C_2H_5$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und  $H_2SO_4$  (J. H.). — Große monokline Krystalle. Schmelzp.:  $50-51^\circ$ . Siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $255-260^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ .

**Acetylmucobromsäureanhydrid**  $C_4H_2Br_2O_4 = CHO.C_2Br_2.CO.O.C_2H_3O$ . B. Aus Mucobromsäure und  $C_2H_5O.Cl$  bei  $120^\circ$  (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 46). — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $53-54^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ .

**Dibrommaleinsäurealdehyd**  $C_4H_2Br_2O_3$ . B. Beim Uebergießen von  $\beta\gamma$ -Dibrombrenzschleimsäure  $C_4H_2Br_2O_3$  mit Bromwasser (TÖNNIES, *B.* 12, 1203; HILL, SANGER, *A.* 232, 89). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $89^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform und in siedendem Wasser. Geht, durch Chromsäure oder durch Kochen mit Bromwasser, in Mucobromsäure über.

**Mucobromsäurebromid**  $C_4HBr_3O_3$ . B. Mucobromsäure wird mit überschüssigem  $PBr_5$  auf  $110-115^\circ$  erwärmt und das Produkt mit Wasser zersetzt (JACKSON, HILL, *Am.* 3, 45). — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $55-56^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$  und Chloroform (Unterschied von Dibrombernsteinsäure). Beim Eintropfen einer alkoholischen Lösung des Bromids in verdünntes Barytwasser entsteht eine indigoblaue Lösung, die rasch in Grün und endlich in Rothgelb übergeht. Zugleich entsteht ein braunrother, flockiger Niederschlag. Geht, beim Kochen mit Wasser, langsam in Mucobromsäure über. Beim Erhitzen mit Alkohol entsteht allmählich Mucobromsäureäthylester.

*Stickstoffhaltige Umwandlungsprodukte der Mucobromsäure* (HILL, SANGER, B. 15, 1906).

a. Säure  $C_3H_3N_3O_7$ . B. Beim Eingießen einer alkoholischen Lösung von  $KNO_3$  in eine alkoholische Lösung von Mucobromsäure scheidet sich das Kaliumsalz  $K_2C_3HN_3O_7$  aus. — Das Salz  $K_2C_3HN_3O_7$  krystallisiert in kleinen, flachen, rötlichgelben Nadeln. Es löst sich leicht in kaltem Wasser, schwer in verdünntem Alkohol. Es verpufft beim Uebergießen mit Vitriolöl oder konc. HCl. Beim Erwärmen mit Wasser tritt Zersetzung in  $CO_2$ , HCN,  $HNO_3$  und das Salz  $K_2C_3H_3NO_4$  ein. Beim Erwärmen mit konzentrierter Kalilauge werden braunrothe Tafeln erhalten. Mit Brom entsteht die Verbindung  $C_3HBr_3N_3O_5$ .

Verbindung  $C_3HBr_3N_3O_5$ . B. Beim Eintropfen von Brom in das mit  $CS_2$  angerührte Salz  $K_2C_3HN_3O_7$  (H., S.). — Kleine, salmiakähnliche Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Löslich in Alkohol, leicht in  $CS_2$ , schwer in  $CHCl_3$ .

b. Säure  $C_3H_3NO_4$ . B. Beim Erwärmen von Mucobromsäure mit einer Lösung von Alkalinitrit auf  $40-60^\circ$  entstehen die Alkalisalze dieser Säure (H., S.).

$Na.C_3H_3NO_4 + H_2O$ . Feine, verfilzte Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. —  $K.A + H_2O$ . Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. —  $Ca.A_2 + 4H_2O$ . Kleine, dicke, glänzende Prismen. In Wasser sehr schwer löslich. —  $Ba.A_2 + 5H_2O$ . Lange, zugespitzte Prismen. —  $Pb.A_2 + 4H_2O$ . Kleine, rhombische Tafeln. —  $Cu.A_2$ . Kleine Nadeln. —  $Ag.A$ . Kleine, glänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

c. Säure  $C_6H_7NO_6$ . B. Beim Behandeln von Mucobromsäureäthylester mit  $KNO_3$  scheidet sich das Salz  $K.C_6H_5NO_7$  aus. Dasselbe bildet kleine Prismen, die sich ziemlich schwer in kaltem Wasser lösen.

Chlormucobromsäure  $C_6H_7ClBrO_3$ . B. Beim Erwärmen von  $\beta$ -Chlorbrenzschleimsäure mit Wasser und überschüssigem Brom (HILL, JACKSON, *Privatmitth.*). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.:  $122-123^\circ$

2. Säure  $C_4H_4O_3$ . Gebromte Säure  $C_4H_3BrO_3 + H_2O$ . B. Bei der Einwirkung von (2–3 Mol.) Brom auf Pyromekonsäure  $C_6H_4O_8$  (Ost, *J. pr.* [2] 23, 441). — Prismen. Schmilzt und sublimiert bei  $109^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine intensive, kirschrothe Färbung.

3. Säure  $\begin{matrix} CO \cdot CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} O$  (?). B. Entsteht, neben anderen Säuren, beim Kochen von Gallussäure mit Natronlauge und Kupfervitriol (BÜTTINGER, A. 260, 345). — Zäh Masse. Mischbar mit Wasser. Bei der trocknen Destillation entweichen Ameisenaldehyd und Brenztraubensäure. —  $Ca(C_4H_3O_3)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Leicht löslich in Wasser. Wird die Lösung zum Kochen erhitzt, so fällt das Salz  $Ca(C_4H_3O_3)_2 + 2H_2O$  unlöslich aus. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag größtentheils. —  $Ba(C_4H_3O_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Niederschlag.

## 2. Säuren $C_5H_6O_3$ .

1. 2-Pentenalsäure  $CHO \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . Anhydrid (Cumalin)  $C_5H_4O_2 = CH \begin{matrix} \diagup CH \cdot CH \\ \diagdown CH \cdot CO \end{matrix} O$ . B. Beim Destilliren von cumalinsäurem Quecksilberoxydul im Wasserstoffstrom (PECHMANN, A. 264, 305).  $C_6H_4O_4 = CO_2 + C_5H_4O_2$ . Man entzieht dem Destillate, durch Aether, das Cumalin. — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei  $+5^\circ$ . Siedet unter geringer Zersetzung bei  $206-209^\circ$ ;  $120^\circ$  bei 30 mm; spec. Gew. = 1,20006 bei  $19,5^\circ/4^\circ$ . Mit Wasser mischbar und daraus durch  $K_2CO_3$  abscheidbar. Riecht cumarinartig. Löst sich in Alkalien unter Bildung der Säure  $C_5H_6O_3$ .

2. Tetrinsäure  $CH_3 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CO \cdot O \\ \diagdown CO \cdot CH_2 \end{matrix} = CH_2 \cdot C(OH) \cdot C(CH_3) \begin{matrix} \diagup O \cdot CO \\ \diagdown CO \cdot O \end{matrix} C(CH_3) \cdot C(OH) \cdot CH_2$  (?) B. Aus gebromtem Methylacetessigsäureäthylester und Kali (DEMARÇAY). — D. Man übergießt 72 g Methylacetessigester mit 10 g Wasser und setzt, unter Abkühlen, allmählich 80 Thle. Brom hinzu. Nach zehn bis elf Stunden fügt man das drei- bis vierfache Volumen Wasser hinzu und zerlegt das gefällte Oel durch festes Kali und etwas Alkohol. Vom Produkt wird der Alkohol durch Wasserdampf abdestillirt und der Rückstand mit HCl zerlegt. Die abgeschiedene Tetrinsäure krystallisiert man zunächst aus Wasser und dann aus, mit Alkohol versetztem, Chloroform um (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 451; vgl. *Bl.* 33, 518). Wird in größerer Menge erhalten durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen von gereinigtem und entwässertem Brommethylacetessigester, im Rohr, auf  $100^\circ$  (PAWLOW, B. 16, 486). — Lange Nadeln oder trikline Prismen. Schmelzp.:  $189^\circ$ . Siedet unter Zersetzung bei  $268-280^\circ$ . 1 Thl. löst sich bei  $13,5^\circ$  in 65,7 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser. Kaum löslich in  $CHCl_3$ , ziemlich löslich



in kochendem, mit etwas Alkohol versetztem Chloroform. Lösungswärme in Wasser =  $-3,9$  Cal.; Neutralisationswärme (durch Natron) =  $12,5$  Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 199). Verharzt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf  $150^\circ$ . Zerfällt, beim Erhitzen mit Kali auf  $150^\circ$ , glatt in Ameisensäure und Propionsäure. Beim Glühen mit Kalk wird Methyläthylketon gebildet (W. PAWLOW, *Ж.* 17 [2], 35). Rauchende Salpetersäure bildet, in der Kälte, krystallisierte Nitroverbindungen; in der Wärme findet totale Verbrennung statt.  $KMnO_4$  oxydirt zu  $CO_2$  und Essigsäure. Natriumamalgam, sowie Zink mit  $HCl$  sind ohne Wirkung. Tetrinsäure bildet mit Brom ein sehr unbeständiges öliges Additionsprodukt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Liefert mit Essigsäureanhydrid ein flüssiges Acetylderivat  $C_5H_5O_3 \cdot C_2H_3O$  (Siedep.:  $178-179^\circ$  bei 58 mm) (FREER, *Am.* 13, 314). Tetrinsäure ist eine kräftige Säure.

Salze: DEMARÇAY. —  $NH_4 \cdot C_5H_5O_3$ . In Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. —  $Na \cdot C_5H_5O_3 + 3H_2O$ . Kleine Tafeln. —  $K \cdot C_5H_5O_3$ . Sehr feine Blättchen. —  $Mg(C_5H_5O_3)_2 + 5H_2O$ . Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser. Verliert bei  $100^\circ$   $4H_2O$ . —  $Ca(C_5H_5O_3)_2 + H_2O$ . Sphärische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_5H_5O_3)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Seideglänzende, in kaltem Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse. Entsteht beim Sättigen von Tetrinsäure mit Baryt in der Hitze und Verdampfen der Lösung in der Kälte. Krystallisiert bei  $80-100^\circ$  mit  $1H_2O$ . Neutralisiert man die Säure mit Baryt in der Kälte, so erhält man das in Wasser wenig lösliche Salz  $C_5H_5O_3 \cdot Ba(OH)$ , welches, bei längerem Abdampfen mit Wasser, in Baryt und das Salz  $Ba(C_5H_5O_3)_2$  zerfällt. —  $Zn(C_5H_5O_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krusten. —  $Cu \cdot C_5H_4O_3$ . Pulver; entsteht beim Fällern des Ammoniaksalzes mit  $CuSO_4$  in der Hitze. —  $Ag \cdot C_5H_5O_3$ . Lange Krystallnadeln, wenig löslich in Wasser.

Aethylester  $C_7H_{10}O_3 = C_5H_5O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Seideglänzende Krystalle. Schmelzp.:  $30^\circ$ ; Siedep.:  $180^\circ$  bei 70 mm (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 21, 2604; vgl. WEDEL, *A.* 219, 114; FREER, *Am.* 13, 313). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen. Löst sich in Natronlauge, bei längerem Kochen, und wird daraus, durch Säuren, unverändert ausgefällt.

Chlorid  $C_4H_4O \cdot Cl_2$  (?). B. Durch Behandeln von Tetrinsäure mit  $PCl_5$  (DEMARÇAY). — Flüssig. Siedep.:  $172^\circ$ ; spec. Gew. =  $1,471$  bei  $10,5^\circ$ . Wird von Wasser, Alkohol und Alkalien kaum angegriffen. Gibt mit Chlor und Brom krystallisierte Additionsprodukte. Zerfällt, bei längerem Aufbewahren, unter Bildung einer flüchtigen bei  $98-99^\circ$  schmelzenden Säure.

Verbindung  $C_4H_4O \cdot Cl_2$ . Tafeln; Schmelzp.:  $49^\circ$  (D.). Wird von Wasser, Alkohol und Alkalien, in der Kälte, nicht angegriffen.

Verbindung  $C_4H_4O \cdot Cl_2 \cdot Br_2$ . Krystalle; schmilzt unter Zersetzung bei  $66^\circ$  (D.).

Nach W. PAWLOW (*Ж.* 17 [2], 36) entstehen aus Tetrinsäure und  $PCl_5$  verschiedene Chloride; die Hauptmasse besteht wahrscheinlich aus dem Chloride  $C_5H_5OCl_3$ , das bei  $0^\circ$  zwei Atome Chlor aufnimmt. Aus den höher siedenden Antheilen des Chlorides scheiden sich, beim Stehen an der Luft, Krystalle einer zweibasischen Säure  $C_5H_5ClO_3$  aus.

Bromtetrinsäure  $C_5H_5BrO_3$ . B. Aus Tetrinsäure und Brom, in Gegenwart von  $CHCl_3$  (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 21, 2608). — Krystalle. Schmelzp.:  $75^\circ$ .

3. Acetylakrylsäure, 2-Penten-4-on-1-Säure  $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H = CH \cdot C(CH_3 \cdot OH)$

..  $CH \cdot CO > O$  (?). B. Bei  $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  von 1 Thl.  $\beta$ -Bromävinlinsäure mit 1 Thl. wasserfreiem Natriumacetat und  $1\frac{1}{2}$  Thl. Eisessig (WOLFF, *A.* 264, 246).  $CH_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H = C_5H_8O_3 + HBr$ . Man gießt in Wasser, verjagt die Essigsäure, säuert den Rückstand mit  $HCl$  an und schüttelt mit Aether aus. Aus (1 Mol.) Methylbrenzschleimsäure mit (2 Mol.) wässrigem Brom (HILL, HENDRIXSON, *B.* 23, 452). Aus Dijodacetylakrylsäure und  $HJ$ , schon in der Kälte (ANGELI, CHIUSSI, *B.* 25, 2206). — Glänzende Blättchen (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $125^\circ$  (W.). Löslich in 15 Thln. kalten Wassers, fast unlöslich in kaltem Benzol,  $CS_2$  und Lignoïn. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in  $CHCl_3$ . Sublimierbar. Natriumamalgam erzeugt Lävulinsäure und  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure. Nimmt direkt  $HBr$  auf. —  $Ca \cdot A_2$  (über  $H_2SO_4$ ). Leicht lösliche Wärrchen. —  $Zn \cdot A_2$ . Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag \cdot A$ . Niederschlag; Nadelchen (aus Wasser).

Aethylester  $C_7H_{10}O_3 = C_5H_8O_3 \cdot C_2H_5$ . Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $206$  bis  $207^\circ$ ; spec. Gew. =  $1,057$  bei  $0^\circ$  (WOLFF).

5-Trichloracetylakrylsäure (Trichlorphenomalsäure)  $C_5H_5Cl_3O_3 = CCl_3 \cdot CO \cdot C_2H_3$ .  $CO_2H$ . B. Bei der Einwirkung von  $ClO_2$  auf Benzol (CARIUS, *A.* 142, 131; KÉKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 175) oder auf Chinon (K., St.). — D. Man vertheilt in drei Kolben ein vorher erkaltetes Gemisch aus 1200 g reinem Schwefelsäurehydrat  $H_2SO_4$ , 600 g



H<sub>2</sub>O und 70–80 g Benzol und trägt, in Portionen von  $\frac{1}{2}$  g und unter zeitweiligem Umschwenken, am ersten Tage 30 g fein gepulvertes, reines Kaliumchlorat ein, am zweiten Tage 40 g, am dritten und vierten Tage je 30 g und am fünften Tage 20 g. Dann erwärmt man langsam bis auf 60–70°, bis alles Salz gelöst ist, giebt 600 ccm Wasser hinzu und hebt die Benzolschicht ab. Die Benzollösung wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt, aus der wässrigen Lösung durch BaCl<sub>2</sub> die gelöste Schwefelsäure entfernt und dieselbe dann mit Aether ausgeschüttelt. Man vereinigt alle ätherischen Lösungen, verdunstet den Aether und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um. — Kleine glänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 131–132°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in CHCl<sub>3</sub> und Benzol. Sublimiert zum Theil unzersetzt. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Chloroform und Maleinsäure. Nimmt direkt (zwei Atome) Brom auf. Liefert ein Acetylderivat. Zerlegt Carbonate; die gebildeten Salze (der Alkalien und Erden) zersetzen sich bald unter Bildung von Chloriden.

**Acetylderivat** C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>. B. Bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Erwärmen auf 100° von Trichloracetylakrylsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, A. 254, 153). Man destillirt das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vacuum ab. — Prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 86°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether, CHCl<sub>3</sub>, Benzol und Eisessig. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zerlegt, wohl aber durch Kochen mit Barytwasser.

**Perchloracetylakrylsäure** C<sub>6</sub>HCl<sub>5</sub>O<sub>6</sub> +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O = CCl<sub>3</sub>.CO.CCl<sub>2</sub>.CCl.CO<sub>2</sub>H +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. B. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° von Tetrachlordiketo-R-penten mit (1 Mol.) MnO<sub>2</sub> und (4 Mol.) HCl (ZINCKE, B. 25, 2228).

$$\text{CCl}_3\text{CO.CCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}_6 + \text{HCl}.$$
 Man schüttelt mit Aether aus. — Glänzende Schuppen oder Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 50–56°. Die wasserfreie Säure krystallisiert (aus Ligroin) in Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 83–84°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von Natronlage sofort in CHCl<sub>3</sub> und Dichlormaleinsäure zerlegt.

**Chlorid** C<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. B. Beim Ueberleiten von trockenem Chlor über, auf 200° erhitztes, Tetrachlordiketo-R-penten (ZINCKE, B. 25, 2227). — Campherartig riechendes Oel. Siedep.: 149–150° bei 17–20 mm; spec. Gew. = 1,781 bei 17°. Wird durch verd. HCl bei 130° in die Säure übergeführt. PCl<sub>5</sub> erzeugt die Verbindung C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>O (s. das Diketon C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>). Liefert mit Anilin (+ Eisessig), in der Kälte, das Anilid C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>O<sub>2</sub>.NH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); beim Erhitzen entstehen aber die Verbindungen C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> und C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Natronlauge spaltet in CHCl<sub>3</sub>, HCl und Dichlormaleinsäure.

**Acetyldibromakrylsäure** C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>.CO.CBr.CBr.CO<sub>2</sub>H. B. Beim Eintragen von (1 Thl.) Tribrom- $\alpha$ -methylthiophen in (10 Thle.) auf –18° gekühlte Salpetersäure (ANGELI, CIAMICIAN, B. 24, 77). — Kleine Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Trimetrische (NEGRI, G. 21, 127) Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 78–79°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Benzol, unlöslich in Ligroin. Elektrische Leitfähigkeit: ANGELI, G. 22 [2] 26. Liefert, bei der Reduktion mit Natriumamalgam, einen Körper, aus dem, durch Bromiren, Dibromlävulinsäure entsteht.

**Dijodacetylakrylsäure** C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>J<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. B. Beim Eintragen von 9 g Lävulinsäure in eine siedende Lösung von 7 g HJO<sub>3</sub> in 30 ccm Wasser (ANGELI, CHIUSSI, B. 25, 2205). — Grobe, gelbe Schuppen (aus Essigsäure). Zersetzt sich bei 150–160°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, Aether, CHCl<sub>3</sub> und Benzol; leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Wird von HJ in Acetylakrylsäure umgewandelt. Liefert mit NH<sub>3</sub>O das Oxim C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>JNO<sub>3</sub>.

**Oxim ( $\beta$ -Ketoximakrylsäure)** C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>.C(N.OH).CH:CH.CO<sub>2</sub>H. a. **Stabile Form.** B. Bei eintägigem Stehen der Säure mit Hydroxylaminlösung (WOLFF, A. 264, 249). — Blumenkohlartige Aggregate (aus Wasser). Schmilzt bei 206° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, CS<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> und Benzol, leicht in Alkohol. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen: CO<sub>2</sub>, Aceton, Oxalsäure und eine zweibasische Säure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub> (Schmelzp.: 207°). — Ba.A., Täfelchen.

Das Acetat schmilzt bei 155° (ANGELI, CHIUSSI, B. 25, 2207).

b. **Labile Form.** B. Beim Eintragen des Oxims der Jodacetylakrylsäure (s. u.) in eine siedende, wässrige Lösung von NH<sub>3</sub>O.HCl (ANGELI, CHIUSSI, B. 25, 2206). — Schmilzt unter Zersetzung bei 189°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol. Geht, durch Kochen mit Wasser, in die stabile Form über.

**Acetat** C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O. Schmelzp.: 143° (A., CH.).

**Jodacetylakrylsäureoxim** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>JNO<sub>3</sub>. B. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von (1 Thl.) Dijodacetylakrylsäure mit (2 Thln.) NH<sub>3</sub>O.HCl (ANGELI, CHIUSSI, B.

25, 2206). — Schmilzt bei  $155^\circ$  unter Zersetzung. Liefert, beim Erhitzen mit  $NH_3O.HCl$ , labiles Acetylakrylsäureoxim.

3. **Hydropyromekonsäure**  $C_5H_6O_3$ . **Nitrosohydropyromekonsäure**  $C_5H_5NO_4 = C_5H_5(NO)O_3$ . *B.* Beim Behandeln von Nitrosopyromekonsäure  $C_5H_5(NO)O_3$  mit schwefeliger Säure entsteht eine schön krystallisierende Doppelverbindung von Nitrosohydropyromekonsäure mit Pyromekonsäure  $C_5H_5(NO)O_3.C_5H_4O_3$ , welcher, durch Kochen mit  $CHCl_3$ , die Pyromekonsäure entzogen werden kann (Öst, *J. pr.* [2] 19, 35). — Sehr leicht oxydirbar. Bildet neutrale und saure Salze. —  $C_5H_5NO_4.HCl$ . Krystalle, durch Wasser sofort zersetzbar.

### 3. Säuren $C_6H_8O_3$ .

1. **Oxysorbinsäure**. *B.* Beim Behandeln von Pikolinsäure mit Natriumamalgam (WEIDEL, *B.* 12, 2001).  $C_6H_5NO_2 + H_4 + H_2O = C_6H_8O_3 + NH_3$ . — Außerst zerfließliche Nadeln. Schmelzp.:  $85^\circ$ . Außerst leicht löslich in Wasser, leicht in kochendem Aether, fast gar nicht in Alkohol. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Die Salze sind amorph. —  $Ca(C_6H_7O_3)_2$  (bei  $110^\circ$ ). Amorphes Pulver. —  $Ba.A_2$ . —  $Cd.A_2$ .

2. **Aethylenacetessigsäure (Acetyltrimethylencarbonsäure)**  $CH_3.CO.C\begin{pmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{pmatrix}$ . *CO\_2H*. *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Versetzen einer Lösung von 5 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol erst mit 26 g Acetessigester und dann mit 20 g Aethylenbromid (W. PERKIN JR., *Soc.* 47, 829; 51, 825). Man kocht acht Stunden lang, filtrirt dann und destillirt das Filtrat ab. Den erhaltenen Ester verseift man durch 5stündiges Kochen mit (2 Mol.) alkoholischer Kalilauge. Man verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser, verdunstet die Lösung im Wasserbade, säuert den Rückstand mit verd.  $H_2SO_4$  an und schüttelt zehnmal mit Aether aus. Die freie Säure löst man in überschüssigem  $K_2CO_3$  und giebt so lange einprozentige Chamäleonlösung bei  $15^\circ$  hinzu, als noch rasch Entfärbung eintritt (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 804). — Flüssig. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Liefert mit  $NaClO$  Chloroform. Zersetzt sich, beim Erhitzen für sich oder mit verd.  $H_2SO_4$ , in  $CO_2$ , Acetyltrimethylen  $CH_3.CO.C_3H_5$  und kleine Mengen des Anhydrids  $C_6H_8O_3$  des Acetopropylalkohols  $C_6H_{10}O_2$ . Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in  $CO_2$  und Acetopropylalkohol. Wird durch alkalische Chamäleonlösung, in der Kälte, nicht sofort angegriffen. Wird von Natriumamalgam erst in Aethylen- $\beta$ -Oxybuttersäure und dann in Aethyloxybuttersäure umgewandelt. —  $Ag.C_6H_7O_3$ . Warzen; ziemlich leicht löslich in Wasser.

**Aethylester**  $C_6H_{12}O_3 = C_6H_7O_3.C_2H_5$ . *B.* Siehe die Säure. Man verdunstet die alkoholische Lösung des Esters, giebt zum Rückstande Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über  $CaCl_2$  entwässert (PERKIN, *Soc.* 47, 829). — Flüssig. Siedep.:  $195-196.5^\circ$ ; spec. Gew. = 1,04753 bei  $15^\circ$  (P.). Magnetische Cirkularpolarisation: PERKIN, *Soc.* 51, 825. Brechungsvermögen für  $A = 1,4383$ ; für  $D = 1,4441$ ; für  $H = 1,4629$  (GLADSTONE, *B.* 19, 2563). Verbindet sich mit Phenylhydrazin; verbindet sich sehr leicht mit  $HBr$  zu  $\omega$ -Bromäthylacetessigsäureäthylester. Mit  $PCl_5$  entsteht das Chlorid  $C_6H_{12}Cl_2O_2$  (s. u.).

**Chlorid (Chloräthylchlorcrotonsäure-Aethylester (?)**  $C_6H_{12}Cl_2O_2 = CH_3CCl:C(CH_2.CH_2Cl).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen von 67 g  $PCl_5$  in die Lösung von 50 g (1 Vol.) Aethylenacetessigester in (2 Vol.)  $CHCl_3$  (FREER, PERKIN, *Soc.* 51, 841).  $CH_3.CO.C(C_2H_4).CO_2.C_2H_5 + PCl_5 = C_6H_{12}Cl_2O_2 + POCl_3$ . Man lässt 24 Stunden stehen, gießt dann in Eiswasser und schüttelt mit Aether aus. Die über  $K_2CO_3$  entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt. — Flüssig. Siedep.:  $135-140^\circ$  bei 35 mm. Die reine Substanz siedet unter geringer Zersetzung an der Luft. Riecht heftig. Wird von Zinkstaub und  $HCl$  zu  $\alpha$ -Aethylchlorcrotonsäure  $CH_3.CCl:C(C_2H_5).CO_2H$  reducirt (?). Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Diäthyllessigsäure (?). Diese Säure entsteht auch beim Erhitzen mit  $HJ$  (und rothem Phosphor) auf  $200^\circ$ .

**Oxim**  $C_6H_8NO_3 = CH_3.C(N.OH).C(C_2H_4).CO_2H$ . *B.* Bei 24stündigem Stehen, unter  $30^\circ$ , von (1 Mol.) Aethylenacetessigsäure, gelöst in (4 Mol.)  $KOH$ , mit  $(1\frac{1}{2}$  Mol.)  $NH_3O$ .  $HCl$  (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 868). Man säuert mit  $HCl$  an, sättigt mit festem  $NaCl$  und schüttelt mit Aether aus. — Tafeln. Schmilzt bei  $157-158^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin.

3. **Methyldehydropentoncarbonsäure**  $O\begin{pmatrix} C(CH_3)_2 : C.CO_2H \\ CH_2 - CH_2 \end{pmatrix}$ . *B.* Findet sich unter den Einwirkungsprodukten von Aethylenbromid auf Acetessigsäureester (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 878). — Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei  $150^\circ$ , dabei in  $CO_2$  und Methyldehydropenton zerfallend. Wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol,



Aether und Benzol. Entfärbt sofort alkalische Chamäleonlösung. Verbindet sich nicht mit  $\text{NH}_3\text{O}$ .

4. **Aethylidenacetessigsäure, 2-Penten-4-on-3-Methylsäure**  $\text{CH}_3\text{CO.C(CH}_3\text{).CO}_2\text{H}$ . Aethylester  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3\text{.C}_2\text{H}_5$ . B. Entsteht bei 12–24stündigem Stehen eines, unter starker Kühlung, mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches gleicher Moleküle Aldehyd und Acetessigester (CLAISEN, MATTHEWS, A. 218, 172). Das Produkt wird in Eiswasser gegossen und das gefällte Oel destillirt. — Aetherartig und stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $210-212^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0225 bei  $15^\circ$ . Unlöslich in Wasser; mit rauchender Salzsäure mischbar. Wird von Kalilauge allmählich gelöst, unter Zersetzung. Bildet mit Brom ein öliges, nicht flüchtiges Additionsprodukt  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Br}_2\text{O}_3\text{.C}_2\text{H}_5$ .

Trichloräthylidenacetessigsäureäthylester  $\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{CO.C(CH}_3\text{CCl}_2\text{).CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei längerem Erhitzen eines Gemisches von Acetessigester, wasserfreiem Chloral und Essigsäureanhydrid auf  $150-160^\circ$  (CLAISEN, MATTHEWS, A. 218, 175). — Dickflüssiges Oel. Siedet nur im Vakuum unzersetzt. Spec. Gew. = 1,3420 bei  $15^\circ$ .

5. **Pentinsäure (Aethylsuccinylbernsteinsäure)**  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5\text{.C.CO} \\ \text{OH.}\ddot{\text{C}}\text{.CH}_2 \end{matrix} \text{O} = \text{CH}_2\text{:C(OH).}$

$\text{C(C}_2\text{H}_5\text{)} \begin{matrix} \text{O} - \text{CO} \\ \text{CO} - \text{O} \end{matrix} \text{C(C}_2\text{H}_5\text{).C(OH):CH}_2$  (?). B. Beim Behandeln von einfach-gebromtem Aethylacetessigester mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 465) oder beim Erhitzen dieses Esters auf  $100^\circ$  (WEDEL, A. 219, 104).  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ . — Sehr feine, filzige Nadeln (aus heissem Wasser); trimetrische Tafeln (bei langsamem Krystallisiren aus Wasser oder Aether). Schmelzp.:  $126,5^\circ$  (W.);  $128^\circ$  (D.). Sublimirt, zwischen Uhrgläsern, unzersetzt in sehr feinen Nadeln. Beträchtlich löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Benzol. Ziemlich löslich in Chloroform. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Barytwasser oder mit konc. Salzsäure. Zerfällt beim Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr auf  $120-130^\circ$ , in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$  und Succinylbernsteinsäure(?). Beim Kochen der Säure mit Wasser und  $\text{CuCO}_3$  wird  $\text{Cu}_2\text{O}$  abgeschieden. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Ameisensäure und Buttersäure. Bildet mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach RAOULT (am Aethylester ausgeführt) führt zur Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$  (MOSCHELES, CORNELIUS, B. 22, 243).

Salze: WEDEL. —  $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Kleinkrystallinisch, zerfließlich. —  $\text{K}_2\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleinkrystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Mg.C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver. —  $\text{Ca.C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine Krystalle. —  $\text{Ba.C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blassrosafarbene Krystalle.

Aethylester  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_6 = \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{(C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (WEDEL). — Flüssig.

Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_2$  (?). Flüssig. Siedep.:  $189-191^\circ$  (DEMARÇAY). Wandelt sich allmählich in eine Säure um. Nimmt direkt Chlor und Brom auf.

6. **Säure**  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{.CH}_2 \\ \text{CH:CH} \end{matrix} \text{C(OH).CO}_2\text{H}$ .

Säuren  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_{31}$ . a.  $\beta\gamma$ -Hexachlor- $\alpha$ -Oxy- $r$ -Pentensäure  $\begin{matrix} \text{CCl}_2\text{.CCl}_2 \\ \text{CCl:CCl} \end{matrix} \text{O} = \text{CH}_2\text{:C(OH).}$

$\text{C(OH).CO}_2\text{H}$ . B. Beim Auflösen von Hexachlordiketohexen  $\begin{matrix} \text{CCl.CCl}_2\text{.CO} \\ \text{CCl.CCl}_2\text{.CO} \end{matrix}$  in Soda oder in Natriumacetat (ZINCKE, KÜSTER, B. 21, 2725). Man fällt die Lösung durch HCl. — Kleine Prismen (aus Essigsäure oder Ligroin). Schmelzp.:  $111^\circ$ . Sehr unbeständig. Wandelt sich bei  $120-140^\circ$  in eine isomere Säure um. Dieselbe Umwandlung erfolgt, beim Erhitzen mit trockenem Brom, schon bei  $100^\circ$ . Wässriges Brom erzeugt das Keton  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{BrO}$  (ZINCKE, KÜSTER, B. 23, 830). Mit  $\text{PCl}_5$  entsteht das Chlorid eines Phosphates. Liefert mit Acetylchlorid ein Acetylderivat. Wird von  $\text{CrO}_3$  (+ Eisessig) zu Hexachlorketopenten  $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$  oxydirt. —  $\text{Ba(C}_6\text{HCl}_6\text{O}_3)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{(OH)}$ . Nadeln, erhalten durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit festem Barythydrat.

Methylester  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}_6\text{O}_3 = \text{C}_6\text{HCl}_6\text{O}_3\text{.CH}_3$ . B. Aus der Säure mit Holzgeist und Vitriolöl; entsteht leichter durch Kochen von Hexachlordiketohexan mit Holzgeist (ZINCKE, KÜSTER, B. 21, 2727). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $62^\circ$ . Sehr leicht löslich in Holzgeist.

Aethylester  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_6\text{O}_3 = \text{C}_6\text{HCl}_6\text{O}_3\text{.C}_2\text{H}_5$ . Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $121^\circ$  (Z., K.).

Phosphat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_6\text{PO}_6 = \text{C}_6\text{Cl}_6\text{[O.P(OH)}_2\text{].CO}_2\text{H}$ . B. Man erwärmt die Säure  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_3$  mit  $\text{PCl}_5$ , zerlegt das Produkt durch Wasser und fällt die Lösung durch HCl (ZINCKE, KÜSTER, B. 23, 829). — Lange Blättchen oder Nadeln. Schmelzp.:  $150^\circ$ .



b.  $\gamma\gamma$ -Hexachlor- $\alpha$ -Oxy- $r$ -Pentensäure  $\begin{matrix} \text{CCl}_2\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}_2\text{CCl}_2 \end{matrix} \rangle \text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -1 stündigem Erhitzen von je 10 g der isomeren  $\beta\beta$ -Säure auf  $120$ – $140^\circ$  (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 824). Man wäscht das Produkt mit kaltem Lignoïn und krystallisiert es aus Benzol + Lignoïn um. — Krystallisiert (aus Benzol + Lignoïn) in großen, benzolhaltigen Krystallen, die rasch verwittern; aus einer heißen Benzollösung krystallisieren benzolfreie Nadeln. Schmilzt bei  $186^\circ$  unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Wasser, schwer in Lignoïn, leicht in Essigsäure. Nimmt direkt kein Chlor auf, wässriges Chlor erzeugt das Keton  $C_6H_2Cl_6O$  und ebenso Brom das Keton  $C_6H_2Cl_6BrO$ . Auch mit  $\text{CrO}_3$  entsteht, neben einem Körper  $C_{10}H_2ClO_3$ , das Keton  $C_6H_2Cl_6O$ .  $\text{PCl}_5$  erzeugt das Keton  $C_6H_2Cl_6O$  und das Chlorid eines Phosphorsäureesters.  $\text{ClONa}$  erzeugt das Keton  $C_6H_2Cl_6O$ ; mit  $\text{BrONa}$  entsteht Pentachlorbromketopenten  $C_6H_2Cl_6BrO$ . Liefert ein Acetylderivat. —  $\text{Ba}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln.

**Phosphat**  $C_6H_2Cl_6PO_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = C_6H_2Cl_6[\text{O.P}(\text{OH})_2]\text{CO}_2\text{H} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Entsteht, neben dem Keton  $C_6H_2Cl_6O$ , bei raschem Erhitzen auf  $120^\circ$  von 4 Thln. der Säure  $C_6H_2Cl_6O_3$  mit 3 Thln.  $\text{PCl}_5$  (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 828). Man erhitzt langsam auf  $180^\circ$ , lässt dann erkalten, zerstört die Chloride durch wenig Eis und behandelt das Produkt wiederholt mit kaltem Wasser. Man fällt die wässrigen Auszüge durch konc.  $\text{HCl}$ . — Silberglänzende Schuppen. Schmilzt, lufttrocken, bei  $170^\circ$ , die im Vakuum entwässerte Substanz aber erst bei  $215^\circ$  unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in salzsäurehaltigem. Wird durch kaltes Wasser langsam verseift.

**Acetylderivat**  $C_6H_2Cl_6O_4 = C_6H_2Cl_6(\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O})\text{CO}_2\text{H}$ . Dicke Krystalle (aus Aether und Lignoïn) (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 827). Die aus Aether und Lignoïn erhaltenen Krystalle schmelzen bei  $65^\circ$ ; die im Vakuum getrockneten Krystalle schmelzen bei  $130^\circ$ . —  $\text{Ba}_2\text{A}_2$  (im Vakuum getrocknet). Glänzende Flitter. Ziemlich löslich in Wasser.

Der **Methylester** schmilzt bei  $119^\circ$  (Z., K.).

#### 7. 2-Hexen-5-on-1-Säure.

**Dichloracetyltrichlorerotonsäure**  $C_6H_3Cl_5O_3 = \text{CHCl}_2\text{CO.CCl}_2\text{CH.CCl.CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Stehen von Pentachlor-m-diketo-R-hexen  $C_6HCl_5O_3$  mit Wasser oder besser einer 10procentigen Natriumacetatlösung (ZINCKE, *B.* 23, 3779). Man fällt durch  $\text{HCl}$ . — Feine Nadelchen (aus Lignoïn). Schmelzp.:  $122$ – $123^\circ$ . Leicht Löslich in Alkohol, Aether,  $\text{HCl}$  und Benzol. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht Dichlormethylchlorvinyl-o-diketon  $C_5H_3Cl_3O_2$ .

**Dichloracetyltetrachlorerotonsäure**  $C_6H_2Cl_6O_3 = \text{CHCl}_2\text{CO.CCl.COCl.CCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Eingießen von 1 Thl. Hexachlor-m-diketo-R-Hexen (gelöst in 5 Thln. Essig) in das vierfache Natriumacetatlösung (1 Thl. Salz, 10 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$ ) (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2690). Man fällt, nach einigen Minuten, durch  $\text{HCl}$ .  $\text{CO} \begin{matrix} \text{CCl}_2\text{CCl} \\ \text{CCl}_2\text{CO} \end{matrix} \rangle \text{CCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = C_6H_2Cl_6O_3$ . — Lange Säulen (aus Lignoïn). Schmelzp.:  $112^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in  $\text{CO}_2$  und das Keton  $C_5H_2Cl_6O$ . Anilin erzeugt das Anilid  $C_5H_2Cl_6O.NH(C_6H_5)$ ; mit o-Phenylendiamin entsteht  $C_5H_2Cl_6.N_2H.C_6H_4$ .

**Methylester**  $C_7H_4Cl_6O_3 = C_6HCl_6O_3.CH_3$ . Tafelchen. Schmelzp.:  $93^\circ$  (Z., F.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

**Trichloracetyltetrachlorerotonsäure**  $C_6HCl_7O_3 = \text{CCl}_3\text{CO.CCl.COCl.CCl}_2\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Versetzen der Lösung von 1 Thl. Hexachlor-m-diketo-R-Hexen in 3 Thln. Essigsäure mit 15 Thln. Chlorkalklösung (1,2%  $\text{HClO}$  enthaltend) (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2694). Man fällt durch  $\text{HCl}$ . — Säulen oder dicke Nadeln (aus Lignoïn). Schmelzp.:  $117^\circ$ . Schwer löslich in Lignoïn, leicht in Alkohol u. s. w. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in  $\text{CO}_2$  und das Keton  $C_5HCl_6O$ . Beim Erhitzen, für sich, entsteht das Keton  $C_5H_2Cl_6O$ . Kalilauge spaltet in  $\text{HCl}$  und Tetrachlorglutakonsäure  $C_5H_2Cl_4O_4$ . Anilin erzeugt den Körper  $C_5HCl_6O.NH(C_6H_5)$ .

**Methylester**  $C_7H_3Cl_7O_3 = C_6Cl_7O_3.CH_3$ . Säulen. Schmelzp.:  $90^\circ$  (Z., F.). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

8.  **$\alpha$ -Propionylakrylsäure**  $C_5H_5.CO.C:CH_2.CO_2H$  (?). *B.* Beim Erhitzen von Brompropionylpropionsäureester  $C_5H_5.CO.CBr(CH_3).CO_2C_2H_5$  auf  $100^\circ$  (HANTZSCH, WOHLBRÜCK, *B.* 20, 1322). — Tafeln. Schmelzp.:  $106$ – $108^\circ$ .

#### 4. Säuren $C_7H_{10}O_3$ .

1. **Allylacetessigsäure, 5-Hexen-2-on-3-Methylsäure**  $\text{CH}_3.CO.CH(CH_2.CH:CH_2).CO_2H$ . **Aethylester**  $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3.C_2H_5$ . *B.* Aus Natriumacetessigester und

Allyljodid (ZEIDLER, A. 187, 33). Entsteht, neben Diallylacetessigester, beim Behandeln von Acetessigester mit Allyljodid und Zink (O. HOFMANN, A. 201, 77). — *D.* Man löst (1 Mol.) Natrium in absolutem Alkohol, giebt (1 Mol.) Acetessigester hinzu und dann allmählich (1 Mol.) Allylbromid (WOLFF, A. 201, 46). — Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,982 bei 20°/17,5°. Wird durch Eisenchlorid carmoisinroth gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in CO<sub>2</sub>, Alkohol und Allylacetone CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub> (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>). Beim Erhitzen mit trockenem Natriumäthylat auf 150–160° erhält man Essigäther und Allylessigsäureäthylester C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Natriumamalgam bildet α-Allyl-β-Oxybuttersäure.

2. **Oxyimesitencarbonsäure** CH<sub>3</sub>.C(OH):CH.C(CH<sub>3</sub>):CH.CO<sub>2</sub>H (?). *B.* Das Anhydrid C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> dieser Säure entsteht beim Erhitzen des Anhydrids der Oxyimesitencarbonsäure C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> auf 200–245° oder mit 2 Thln. Vitriolöl auf 160–170° (HANTZSCH, A. 222, 16). C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = CO<sub>2</sub> + C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>. — *D.* Man löst das Anhydrid C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> in Barytwasser, unter gelindem Erwärmen, übersättigt sofort mit HCl und schüttelt mit Aether aus. — Dickes Oel. Geht, schon beim Stehen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, theilweise in das Anhydrid über. Die Salze sind amorph und leicht löslich in Wasser, zerfallen aber in wässriger Lösung sehr leicht in Carbonat und Mesityloxyd. C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> = CO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O. — Ca(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Gleicht dem Baryumsalz. — Ba.Ä. Zähre Syrup, der im Vakuum, über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, langsam zu einer spröden Masse eintrocknet. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Anhydrid (Mesitenlaktone)** C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>8</sub> $\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown CO \end{smallmatrix}$ . *B.* Siehe die Säure (HANTZSCH).

— *D.* Man erhitzt 1 Thl. des Anhydrides der Säure C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> mit 2 Thln. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 160–170°, bis die Entwicklung von CO<sub>2</sub> aufhört, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt wiederholt mit Aether aus. — Lange, glänzende Blätter (aus Aether). Schmelzpunkt: 51,5°. Siedep.: 245°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in CS<sub>2</sub>. Geht mit Wasser in Berührung theilweise in Oxyimesitencarbonsäure über. Sehr rasch erfolgt diese Umwandlung durch gelindes Erwärmen mit Barytwasser, viel schwerer durch ätzende oder kohlen saure Alkalien. Brom wirkt substituierend. Ammoniakgas erzeugt bei 160° Pseudolutidostyryl C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>NO; mit alkoholischem NH<sub>3</sub> entsteht daneben viel carbaminsaures Ammonium.

**Bromderivat** C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>BrO<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>Br $\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown CO \end{smallmatrix}$ . *B.* Man versetzt eine Lösung des Anhydrids in CS<sub>2</sub> mit Brom (HANTZSCH, A. 222, 18). — Federartige Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt: 105°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in siedendem Alkohol.

3. **Trimethylenacetessigsäure (Acetotetramethylencarbonsäure, Methyldehydrohexoncarbonsäure)** CH<sub>2</sub> $\begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix}$ C $\begin{smallmatrix} \diagup CO_2CH_3 \\ \diagdown CO_2H \end{smallmatrix}$ . *B.* Der Aethylester entsteht beim Digeriren von Acetessigsäureester mit (2 Mol.) Natriumäthylat und Trimethylenbromid (W. H. PERKIN JR., Soc. 51, 709). Entsteht auch, neben Methyldehydrohexondicarbonsäureester, aus Natriumacetondicarbonsäureester und Trimethylenbromid (PERKIN, Soc. 51, 740). Methyldehydrohexondicarbonsäure-Monoäthylester zerfällt bei der Destillation in CO<sub>2</sub> und Methyldehydrohexoncarbonsäureester (PERKIN). — *D.* Die erkaltete Lösung von 23 g Natrium in 250 g absol. Alkohol wird, unter Abkühlen, allmählich mit 130 g Acetessigsäureäthylester und dann mit 202–205 g Trimethylenbromid versetzt und 1½ Stunden lang gekocht. Man fügt nun abermals 23 g Natrium, gelöst in 250 g absol. Alkohol, hinzu und kocht 1 Stunde lang. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt (KIPPING, PERKIN, Soc. 55, 331). Der in den Aether übergegangene Antheil wird fraktionnirt. Man verseift den erhaltenen Ester durch 6-stündiges Kochen mit (2 Mol.) alkoholischem Kali. — Nadeln (aus Benzol oder Ligroin). Schmilzt bei 119° und zerfällt, wenig höher erhitzt, in CO<sub>2</sub> und Methyldehydrohexon C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O. Kleine Mengen lassen sich, bei raschem Erhitzen, destilliren. Leicht löslich, bei Siedehitze, in Alkohol, Aether, CHCl<sub>3</sub>, Benzol, Ligroin und Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in CO<sub>2</sub> und Acetobutylalkohol CH<sub>3</sub>.CO.C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.CH<sub>2</sub>.OH. Wird durch Kochen mit konc. Kalilauge nicht verändert. Mit überschüssigem Brom (8 At.) entweichen (4 Mol.) HBr. — Cu(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Hellgrüner, amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser. — Ag.Ä. Krystallinischer Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus in Blättchen.

**Aethylester** C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Siedep.: 226–227° bei 760 mm. Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt bei 9°. Spec. Gew. = 1,0744 bei 9°; 1,0696 bei 15°; 1,0660 bei 20°; 1,0626 bei 25°. Magnet. Drehungsvermögen bei 23,7° = 10,069. Beim Versetzen einer Lösung des Esters in CHCl<sub>3</sub> mit PCl<sub>5</sub> und Zerlegen des Produktes mit Wasser ent-



steht ein bei 212—215° bei 200 mm siedendes Oel  $C_6H_{11}ClO_3$ . Konc. Bromwasserstoffsäure bewirkt, schon in der Kälte, Spaltung in  $CO_2$  und das Keton  $CH_3.CO.C_4H_8Br$ . Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

#### 4. Propylenacetessigsäure (Methylacetyltrimethylenacbonsäure)

$C(CH_3)=C.CO_2H$  (?). B. Man erhitzt eine Lösung von 4,6 g Natrium in 60 g absol.  $\dot{O}.CH_3.CH_2.\dot{C}H_2$  Alkohol mit 26 g Acetessigäther und 21 g Propylenbromid 10 Stunden lang, im Rohr, auf 100°. Dann versetzt man das Produkt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird, nach dem Entwässern über  $CaCl_2$ , aus dem Wasserbade destilliert und der Rückstand nochmals mit 2,3 g Natrium, gelöst in 35 g absol. Alkohol und 12 g Propylenbromid, 10 Stunden lang auf 100° erhitzt (PERKIN, *Soc.* 47, 850; 61, 68). Der gebildete Aethylester wird durch Fraktionniren gereinigt und durch alkoholisches Kali, in der Kälte, verseift. — Dickes Oel. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Beim Destilliren der Säure für sich erfolgt Spaltung in  $CO_2$  und das Anhydrid  $C_6H_{10}O$  des Acetylisobutylalkohols. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $CO_2$  und Acetisobutylalkohol  $CH_3.CO.C_4H_8.OH$ . Beständig gegen Alkalien. — Ag.Ä. Amorphes Pulver. Etwas löslich in Wasser.

Aethylester  $C_9H_{14}O_3 = C_7H_9O_3.C_2H_5$ . Bleibt bei  $-10^\circ$  flüssig. Siedep.: 215—217° bei 720 mm (PERKIN, *Soc.* 47, 851). Wird von konzentrierter, kalter Bromwasserstoffsäure zerlegt in Methylbrombutylketon  $CH_3.CO.C_4H_8Br$ ,  $CO_2$  und Alkohol.

Oxim  $C_7H_{11}NO_3 = CH_3.C(N.OH).C(C_2H_5).CO_2H$ . B. Bei eintägigem Stehen von 1 Mol. Propylenacetessigsäure mit (5 Mol.) Kalilauge und (2 Mol.)  $NH_3O$  (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 71). Man übersättigt mit  $HCl$  und schüttelt mit Aether aus. — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 153—155° unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin.

5. Hexinsäure. B. Durch Behandeln von Propylacetessigester erst mit Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 468). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 126°. Löst sich viel schwerer in  $H_2O$ , aber viel leichter in  $CHCl_3$  als die niederen Homologen. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Ameisensäure und Valeriansäure.

6. Isohexinsäure. B. Aus Isopropylacetessigester mit Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 469). — Große, orthorhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 124°. Zerfällt leicht in Ameisensäure und Isovaleriansäure. —  $Ba(C_7H_3O_2)_2 + 8H_2O$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

Das Chlorid  $C_6H_8O.Cl_2$  (?) ist flüssig und nicht destillierbar (D.). Es bildet mit Brom eine gut krystallisierende Verbindung, die bei 96° schmilzt.

7. Ketoheptahydrobenzoësäure. Siehe Säuren  $C_nH_{2n-10}O_3$  (Bd. II).

### 5. Säuren $C_8H_{12}O_3$ .

1. Diallyloxalsäure, Oxydiallylessigsäure, 1,6-Heptadien-4-ol-4-Methylsäure  $OH.C(CH_3.CH:CH_2)_2.CO_2H$ . B. Man erhält den Aethylester dieser Säure beim Behandeln von Oxalsäurediäthylester mit Zink und Allyljodid (SAYTZEW, *A.* 185, 183; vgl. PATERNO, SPICA, *B.* 9, 344). Man erhitzt das Gemenge einige Zeit am Kühler, gießt dann Wasser hinzu, säuert das Gemisch mit  $H_2SO_4$  an und destilliert (SCHATZKY, *J. pr.* [2] 34, 485). — Die freie Diallyloxalsäure krystallisiert in Nadeln. Sie schmilzt bei 48,5° und ist nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Wasser. Molekulardrehungsvermögen = 69,7: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 349. Verbindet sich direkt mit vier Atomen Brom. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine kalte, wässrige Lösung von Diallyloxalsäure entsteht Dichlordipropyloxalsäure  $C_8H_{14}Cl_2O_3$ . Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen Ameisensäure, Oxalsäure und die Säuren  $C_6H_{16}O_7$  und  $C_6H_{12}O_7$ . Mit verd. Salpetersäure wird Pentaoxydipropylelessigsäure  $C_8H_{16}O_5$  gebildet. Lässt man Diallyloxalsäure mit Vitriolöl bei 0° stehen und giebt dann Wasser hinzu, so entsteht Trioxydipropylelessigsäure  $C_8H_{16}O_6$ .

Salze: SCHATZKY. —  $Li.C_8H_{11}O_3 + H_2O$ . Dünne Blättchen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 23° 61,3 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 17,5° 8,51 Thle. wasserfreies Salz. —  $Na.C_8H_{11}O_3 + 2H_2O$ . Lange, feine Nadeln. —  $Mg(C_8H_{11}O_3)_2$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Blättchen. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 20° 23,3 Thle. und bei 22° 24,1 Thle. Salz. Sehr wenig löslich in Alkohol. —  $Ca(C_8H_{11}O_3)_2 + 2H_2O$ . 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 22,5° 5,64 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 19° 14,9 Thle. wasserfreies Salz. —  $Ba(C_8H_{11}O_3)_2$ . Mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der



wässrigen Lösung halten bei 17° 7,51 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 19° 16,78 Thle. Salz. —  $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 22° 0,28 Thle. wasserfreies Salz. Sehr wenig löslich in Alkohol. Aus sehr verdünnten Lösungen des Ammoniak-salzes scheidet sich, auf Zusatz von  $\text{ZnSO}_4$ , das Zinksalz wasserfrei ab. 100 Thle. der Lösung desselben in Alkohol (von 90%) lösen bei 20° 0,43 Thle. dieses wasserfreien Salzes. —  $\text{Cd}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 25° 16,73 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 21° 21,12 Thle. wasserfreies Salz. —  $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Tafeln. Schmilzt bei 93–94°. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 21° 3,56 Thle. und bei 23° 3,67 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 22° 10,54 Thle. wasserfreies Salz. —  $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$ . Schmutzgrüne, mikroskopische Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 21° 1,59 Thle. und bei 23,5° 2,21 Thle. wasserfreies Salz. 100 Thle. der Lösung in Alkohol (von 90%) halten bei 22° 12,05 Thle. wasserfreies Salz.

**Aethylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.: 213,6° (kor.); spec. Gew. = 0,9873 bei 0°; = 0,9718 bei 18°/0° (SATTZEW, A. 185, 185). Giebt mit  $\text{PCl}_3$  keinen Ester der Reihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_2$ .

**Methyläthersäure**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3 = \text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_8\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Der Aethylester entsteht aus Diallyloxalsäureester, Natrium und  $\text{CH}_3\text{J}$  (SCHATZKY, J. 17, 84). — Syrup. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Wasser. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Methoxycarbaldehydsäure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ .

**Salze:** BARATAJEW, J. pr. [2] 35, 2. —  $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2$ . Kleine Krystalle. —  $\text{Ba}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein Mol. Wasser. —  $\text{Zn}\cdot\bar{\text{A}}_2$ . Mikroskopische Nadeln. —  $\text{Pb}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 6\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Scheidet sich aus der wässrigen Lösung bei 10° in großen, triklinen Prismen aus. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. —  $\text{Cu}\cdot\bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blaugrüne, mikroskopische Prismen. —  $\text{Ag}\cdot\bar{\text{A}}_2$ . Dünne Fäden. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**Aethylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Flüssig. Siedep.: 217–219° (SCHATZKY). Spec. Gew. = 0,96228 bei 20° (BARATAJEW, J. pr. [2] 35, 2). Molekularbrechungsvermögen = 89,52 (BARATAJEW).

2.  **$\beta$ -Methylallylacetessigsäure, 3-Methyl-5-Hexen-2-on-3-Methylsäure**  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **Aethylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Methylacetessigsäureäthylester, Natriumäthylat und Allyljodid oder aus Allylacetessigester, Natriumäthylat und Methyljodid (JAMES, A. 226, 207). — Flüssig. Siedep.: 210°.

3. **Heptinsäure**. B. Aus Isobutylacetessigsäureäthylester mit Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 472). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150 bis 151°. Wird von Kali in Ameisensäure und Capronsäure zerlegt. Liefert mit Brom ein flüssiges Additionsprodukt. —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

4. **Isobutylidenacetessigsäure, 2-Methyl-3-Hexen-5-on-4-Methylsäure**  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}[\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **Aethylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Sättigen eines abgekühlten Gemisches von Isobutylaldehyd und Acetessigester mit Salzsäuregas (CLAISEN, MATTHEWS, A. 218, 174). — Flüssig. Siedep.: 219–222°. Riecht pfefferminzartig.

## 6. Säuren $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

1. **Isoamylidenacetessigsäure, 2-Methyl-4-Hepten-6-on-5-Methylsäure**  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}[\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . **Aethylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Isovaleraldehyd, Acetessigester und  $\text{HCl}$  (CLAISEN, MATTHEWS, A. 218, 174). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 237–241°; spec. Gew. = 0,9612 bei 15°.

2. **Methylacetylpentamethylencarbonsäure**  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \dot{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  **Aethyl-ester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Man versetzt eine Lösung von 10 g Natrium in 100 g absol. Alkohol erst mit 50 g Acetessigsäureäthylester und dann mit 46 g 1,4-Dibrompentan  $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  (COLMAN, PERKIN, Soc. 53, 197). Man kocht zwölf Stunden lang, destilliert dann den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Dickflüssig. Siedep.: 237–238°. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in  $\text{CO}_2$ , Methylpentamethylencarbonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ , Essigsäure, Alkohol und das Keton  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$ .

**7. Säuren  $C_{10}H_{16}O_3$ .**

1. **Oxycamphinsäure.** B. Bei der Oxydation der Camphinsäure  $C_{10}H_{16}O_2$  (MONTGOLIER, A. ch. [5] 14, 74). — Flüssig. Löslich in Wasser. Wird von  $KMnO_4$  zu Camphersäure oxydirt. — Die Metallsalze sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

2. **Methylacethexamethylencarbonsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$   
 $\dot{C}H_2 \cdot CH_2 \cdot \dot{C}(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  Aethyl-  
 ester  $C_{12}H_{20}O_3 = C_{10}H_{16}O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Man versetzt eine kalte Lösung von 4,6 g Natrium in 50 g absol. Alkohol mit 26 g Acetessigsäureäthylester und 1,5-Dibromhexan  $CH_3 \cdot CHBr(CH_2)_3 \cdot CH_2Br$  und kocht 20 Stunden lang (FREER, PERKIN, Soc. 53, 212). — Dickflüssig. Siedep.: 255–257°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali,  $CO_2$ , Essigsäure, Methylhexamethylencarbonsäure  $C_8H_{14}O_2$ , Methylhexamethylenketon  $C_9H_{16}O$  und Alkohol.

3. **Säure  $C_{10}H_{16}O_3$ .** B. Durch Oxydation von (60 ccm) Fenchon  $C_{10}H_{18}$  mit (120 g)  $KMnO_4$ , gelöst in (1600 g) Wasser (WALLACH, A. 263, 152). — Schmelzp.: 137–138°. — Ag- $C_{10}H_{15}O_3$ . Niederschlag.

**8. Säuren  $C_{11}H_{18}O_3$ .**

1. **Acetyloktenylcarbonsäure**  $CH_3 \cdot CO \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2H$ . B. Entsteht, neben  $CO_2$ , Malonsäure und Camphersäure, beim Kochen von Campherylmalonsäureester mit conc. Barytwasser (WINZER, A. 257, 311).  $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \\ \diagdown CO \cdot O \end{matrix} + 3H_2O = C_{11}H_{18}O_3 + 2CO_2$

+  $2C_2H_5 \cdot OH$ . In größerer Menge entsteht der Aethylester bei mehrtägigem Stehen, in der Kälte, von Campherylmalonsäureester mit alkoholischem Natriumäthylat (W.). — Prismen (aus Benzol + Ligroin); Schmelzp.: 95°. Die aus Wasser umkrystallisirte Säure krystallisirt in (wasserhaltigen?) Blättern und schmilzt bei 68–69°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, reichlich löslich in heissem. — Das Baryumsalz ist in Wasser äusserst leicht löslich. — Ag-Ä. Niederschlag.

Aethylester  $C_{13}H_{22}O_3 = C_{11}H_{17}O_3 \cdot C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.: 270–271° (WINZER). Mischbar mit Alkohol und Aether.

Oxim  $C_{11}H_{19}NO_3 = CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_8H_{14} \cdot CO_2H$ . Kleine Nadeln. Schmelzp.: 166° (WINZER, A. 257, 317). Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **Rangiformsäure.** V. Neben Atronorsäure in der Flechte *Cladonia rangiformis* Schaer (PATERNO, G. 12, 259). — D. Man extrahirt die getrocknete Flechte mit Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und kocht den Rückstand mit Alkohol, der Rangiformsäure aufnimmt. — Undeutliche Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 104–106°. — Ag- $C_{11}H_{17}O_3$ . Flockiger Niederschlag.

**9. Lichenstearinsäure  $C_{14}H_{24}O_3$  oder  $C_{15}H_{26}O_3$  (HILGER, BUCHNER, B. 23, 463).**

V. Im isländischen Moose (*Cetraria islandica*), neben Cetrarsäure (SCHNEDERMANN, KNOP, A. 55, 150). Im Fliegenschwamm (*Agaricus muscarius*) (?) (BOLLEY, A. 86, 50). — D. Man extrahirt isländisches Moos mit Ligroin, verdunstet die Lösung und kocht den Rückstand mit Wasser und so viel Natriumdicarbonat, dass nur ein kleiner Theil des Rückstandes ungelöst bleibt. Man filtrirt siedend heiss, versetzt das Filtrat mit Salzsäure und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Ligroin und dann aus siedendem Alkohol um (HILGER, BUCHNER, B. 23, 462). — Kleine, vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 120°. Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Chromsäuregemisch erzeugt Caprinsäure. —  $Ba(C_{14}H_{23}O_2)_2$ . Grauweißer Niederschlag, ballt sich in siedendem Wasser zusammen. —  $Pb(C_{14}H_{23}O_2)_2$ . Flockiger Niederschlag, wird bei 100° halbfüssig. — Ag- $C_{14}H_{23}O_3$ . Grauweißer Niederschlag.

Chlorid  $C_{43}H_{74}Cl_2O_{11} = C_{41}H_{74}O_9 \cdot (COCl)_2$ . Dickes Oel (HILGER, BUCHNER).

**10. Ricinstearolsäure  $C_{18}H_{32}O_3$ .**

B. Beim Erhitzen von Ricinolsäurebromid  $C_{18}H_{34}Br_2O_3$  oder Monobromricinolsäure mit alkoholischem Kali (ULRICH, Z. 1867, 547). — Krystallisirt, aus Alkohol, in Nadeln oder Warzen. Schmelzp.: 51°. Lässt sich fast unzersetzt verflüchtigen. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit zwei und vier Atomen Brom. Verhält sich gegen concentrirte Salpetersäure wie Ricinolsäure (liefert Azelaissäure u. s. w.). Geht, beim Erhitzen mit Silberoxyd auf 100°, in Ricinstearoxylsäure  $C_{10}H_{20}O_4$  über. —  $Ba(C_{18}H_{31}O_2)_2$ . Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 135°. Unlöslich in Aether. — Ag- $C_{18}H_{31}O_3$ . Körniger Niederschlag. Unlöslich in Aether.



## D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$ .

**I. Pyromekonsäure**  $C_6H_4O_3 = \begin{smallmatrix} CH.O.CO \\ \hline \dot{C}H.CO.\dot{C}H_2 \end{smallmatrix}$  (?). *B.* Bei der Destillation von Mekonsäure (ROBIQUET, *A.* 5, 102).  $C_7H_4O_7 = 2CO_2 + C_5H_4O_3$ . Die überdestillierte Säure enthält etwas Komensäure  $C_6H_4O_5$  beigemengt (OST, *J. pr.* [2] 19, 181) und wird deshalb durch Rektifikation gereinigt (IHLÉE, *A.* 188, 31). — Lange vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $117^\circ$  (OST); Siedep.:  $227-228^\circ$  (i. D.) (I.). In heißem Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, ziemlich schwer in Aether, leichter in  $CHCl_3$ . Verflüchtigt sich nur wenig mit Wasserdämpfen. Sublimirt bei  $100^\circ$ . Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 399. Färbt Lackmus weinroth. Giebt mit Eisenchlorid eine kirschrothe Färbung. Salpetersäure oxydirt zu  $CO_2$  und Oxalsäure. Beim Kochen mit Alkalien oder Erden entstehen  $CO_2$  und Ameisensäure. Liefert mit Brom erst Brompyromekonsäure und dann eine Säure  $C_4H_3BrO_3$  (OST). Mit salpetriger Säure entsteht ein Nitrosderivat. Salpetersäure erzeugt, in der Kälte, Nitropyromekonsäure. Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen  $CO_2$  und Oxalsäure. Acetylchlorid erzeugt ein Acetylderivat. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (ODERNHEIMER, *B.* 17, 2087). — Die Salze sind sehr unbeständig, sie zersetzen sich beim Kochen mit Wasser und bräunen sich im trocknen Zustande meist schon bei  $100^\circ$ . Die sauren Salze geben an Aether große Mengen freier Pyromekonsäure ab (OST). — Es gelingt nicht, einen Ester der Pyromekonsäure darzustellen (IHLÉE). — Die Verbindungen der Pyromekonsäure mit Säuren zerfallen durch Wasser oder Alkohol sofort in ihre Bestandtheile (OST).

Salze: BROWN, *A.* 84, 32; OST. — Das Ammoniaksalz verliert beim Stehen an der Luft das meiste Ammoniak (O.). —  $Na.C_5H_3O_3 + C_5H_4O_3$  (O.). —  $K.C_5H_3O_3$  (über Schwefelsäure getrocknet). Wenig beständige Krystalle (IHLÉE). —  $Mg(C_5H_3O_3)_2$ . Amorpher Niederschlag; unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $Ca(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$ . *B.* Aus dem  $NH_4$ -Salz und Calciumacetat. — Kleine Nadeln, löslich in 315 Thln. Wasser bei  $15,5^\circ$ , etwas leichter in kochendem Alkohol. —  $Ca(C_5H_3O_3)_2 + 2C_5H_4O_3$ . *B.* Beim Neutralisiren einer warmen wässrigen Lösung von Pyromekonsäure mit  $CaCO_3$ . — Nadeln, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (IHLÉE). —  $Sr(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$ . 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 73,7 Thln. Wasser bei  $20^\circ$ . —  $Ba(C_5H_3O_3)_2 + H_2O$ . 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich in 39,4 Thln. Wasser; hält  $3H_2O$  (OST). —  $Ba(C_5H_3O_3)_2 + 2C_5H_4O_3$ . *D.* wie das analoge Ca-Salz. Leichter löslich als dieses in Wasser. —  $Pb(C_5H_3O_3)_2$ . Krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in heißem Wasser. —  $Fe(C_5H_3O_3)_3$ . *B.* Aus Pyromekonsäure und schwefelsaurem Eisenoxyd (oder Eisenchlorid, BROWN). — Kleine, scharlachrothe Krystalle, sehr schwer löslich in Wasser (STENHOUSE, *A.* 49, 18). —  $Cu(C_5H_3O_3)_2$ . Grüne Nadeln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Abdampfen (STENHOUSE).

$C_6H_4O_3.HCl$ . *B.* Beim Einleiten von  $HCl$  in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure. — Kleine Nadeln, unlöslich in Aether. —  $(C_5H_4O_3)_2.H_2SO_4$ . Prismen. —  $C_5H_4O_3.H_2SO_4$ . Nadeln.

**Acetylpyromekonsäure**  $C_7H_6O_4 = C_5H_3(C_2H_3O)_2$ . *B.* Beim Kochen von Pyromekonsäure mit Acetylchlorid (OST). — Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $91^\circ$ ; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

**Brompyromekonsäure**  $C_5H_3BrO_3$ . *B.* Beim Versetzen einer wässrigen Pyromekonsäurelösung mit 1 Mol. Brom (BROWN, *A.* 84, 41). — Kleine Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurroth. Zersetzt sich bei der Destillation. —  $Pb(C_5H_3BrO_3)_2 + H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol.

**Jodpyromekonsäure**  $C_5H_3JO_3$ . *B.* Bei der Einwirkung von Chlorjod oder Bromjod auf eine kalte, wässrige Pyromekonsäurelösung (BROWN, *A.* 92, 321). Durch überschüssiges Chlorjod entsteht Jodoform (von BROWN für Jodomekon  $C_5H_4JO_3$  gehalten). Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlicher in heißem. Färbt sich mit Eisenchlorid tief purpurroth. Nicht flüchtig. —  $Ba(C_5H_3JO_3)_2 + H_2O$ . Feine Krystalle, in Wasser oder Alkohol wenig löslich. —  $Pb(C_5H_3JO_3)_2$ . Amorpher Niederschlag.

**Nitrosodipyromekonsäure**  $C_{10}H_7NO_7 = C_5H_3(NO)_2O_3.C_5H_4O_3$ . *D.* In absoluten Aether wird, unter Abkühlung, sehr wenig salpetrige Säure eingeleitet und dann eine kleine Menge sehr fein pulverisirter Pyromekonsäure eingetragen. Das Gemenge wird geschüttelt und der Aether klar abgossen. Aus demselben krystallisirt die Nitrososäure aus. Leitet man salpetrige Säure in eine ätherische Lösung von Pyromekonsäure, so ist dem Produkte stets Nitropyromekonsäure beigemengt (OST). — Citronengelbe Krystalle, sehr unbeständig; löst sich unter Zersetzung in warmem Wasser oder Alkohol. Dampf



man die wässerige Lösung ab, so hinterbleibt eine Verbindung des Tetraoxypyridins  $C_5H_3NO_4$ . Wandelt sich bei mehrmonatlichem Aufbewahren in eine isomere Verbindung  $C_{10}H_7NO_7 + 2H_2O$  um, die aus heissem Wasser in haarfeinen, farblosen Nadelchen krystallisirt. Diese Verbindung wird bei 100° wasserfrei. Sie löst sich schwer in heissem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkle, schmutzige Färbung. Scheidet aus Silberlösung sofort Silber ab. Aus der Verbindung, die ziemlich beständig ist, lässt sich keine Pyromekonsäure abspalten (Ost, *J. pr.* [2] 27, 272).

**Nitropyromekonsäure**  $C_5H_3NO_5 = C_5H_3(NO_2)O_3$ . *B.* Eine Lösung von 2 Thln. Pyromekonsäure in 6 Thln. Eisessig wird, unter Abkühlen, mit 1—1½ Thln. Salpetersäure versetzt. Der gebildete Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt (Ost, *J. pr.* [2] 29, 190). — Kleine, hellgelbe Prismen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol; unlöslich in Aether,  $C_6H_6$ , Chloroform. Die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. Gibt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. —  $Na.C_5H_3NO_5$ . Goldgelbe Blättchen, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Explodirt beim Erhitzen sehr heftig; wird durch überschüssiges Alkali, selbst Soda, schon in der Kälte, rasch zerstört. — Ag.Ä. Orangegelbe Krystallwärrchen, unlöslich in kaltem Wasser.

**Amidopyromekonsäure**  $C_5H_5NO_3 = C_5H_3(NH_2)O_3$ . *B.* Beim Behandeln von Nitropyromekonsäure mit Zinn und verdünnter Salzsäure (Ost, *J. pr.* [2] 19, 193). — Lange Nadeln (aus Wasser), leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Reagirt neutral; giebt mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid in grün und schließlich in blutroth übergeht. Reducirt Silberlösung schon in der Kälte. —  $C_5H_5NO_3.HCl + H_2O$ . Große rhombische Säulen, sehr leicht löslich in Wasser; wird durch Wasser nicht zersetzt; giebt ein Platindoppelsalz.

**2. Säure**  $C_8H_{10}O_3$ . *B.* Entsteht, neben einer Säure  $C_{10}H_{12}O_3$ , beim Versetzen von (5 g) Isodehydracetsäureäthylester  $C_8H_7O_4.C_2H_5$  mit einer auf 100° erhitzten Lösung von (13 g) KOH in (4,5 cem) Wasser (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERF, A. 259, 158). Man verjagt den Alkohol, löst den erkalteten Rückstand in wenig angesäuertem Wasser und schüttelt die Lösung mit Aether zehnmal aus. Die wässerige Lösung übersättigt man stark mit Salzsäure. Der entstandene Niederschlag enthält wesentlich die Säure  $C_{10}H_{12}O_4$ . Das Filtrat vom Niederschlage schüttelt man mit Aether, verdampft die ätherische Lösung und dampft den erhaltenen Syrup wiederholt mit Wasser ein. Man fügt zum Rückstand viel Aether, wobei noch eine geringe Menge der Säure  $C_{10}H_{12}O_4$  ungelöst bleibt, dampft die ätherische Lösung ein, saugt den erstarrten Rückstand auf Thonplatten ab und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Wasser um. — Feine Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, leicht in Aether und  $CHCl_3$ , unlöslich in Ligroin. —  $Ba(C_8H_9O_3)_2 + 2H_2O$ . Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen beim Kochen 0,1834 Thle. wasserfreies Salz. — Ag.Ä. Käsiges Niederschlag.

**3. Diallylacetessigsäure**  $C_{10}H_{14}O_3$ . **4-Aethanoyl-1, 6-Heptadien-4-Methylsäure**  $CH_3.CO.C(CH_3.CH:CH_2)_2.CO_2H$ .

**Äthylester**  $C_{12}H_{18}O_3 = C_{10}H_{13}O_3.C_2H_5$ . *B.* Durch Behandeln von Allylacetessigsäureäthylester mit Natriumalkoholat und Allylbromid (WOLFF, A. 201, 47). Entsteht, neben Allylacetessigester, beim Behandeln von Acetessigsäureäthylester mit Allyljodid und Zink (O. Hofmann, A. 201, 77). — Siedep.: 239—241°; spec. Gew. = 0,948 bei 25°/17,5°. Zerfällt, beim Kochen mit concentrirter wässriger Kalilauge, in Alkohol,  $CO_2$ , Diallylacetone, essigsäures und diallylessigsäures Kalium.

**4. Camphocarbonsäure**  $C_{11}H_{16}O_3 = C_8H_7.C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \text{---} CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH(CO_2H).CO \diagup \end{array} C.CH_3$ . *B.* In ein Gemisch aus 46 g haarfeinem Natrium und 1½ l absolutem Aether (oder Ligroin) trägt man 228 g Campher ein und leitet sofort trockne  $CO_2$  hindurch. Man lässt im  $CO_2$ -Strome erkalten und fügt 1 kg gestoßenes Eis hinzu. Die abgehobene wässerige Lösung scheidet, beim Stehen, Borneol ab. Sie wird, nach dem Filtriren, mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt (BAUBIGNY, Z. 1868, 482; BRÜHL, B. 24, 3385).  $3C_{10}H_{16}O + 4Na + 4CO_2 = C_{12}H_{14}O_5.Na_2 + 2C_{11}H_{17}O_3.Na - C_{12}H_{14}O_5.Na_2 + H_2O = C_{11}H_{15}O_3.Na + NaHCO_3 - C_{11}H_{17}O_3.Na + H_2O = C_{10}H_{15}O_3 \text{ (Borneol)} + NaHCO_3$ . Man reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus heissem (nicht kochendem) Wasser (KACHLER, SPITZER, M. 2, 237). Entsteht auch aus Dibromcampher mit  $CO_2$  und Natrium (K., S.). Der Äthylester entsteht beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Cyancampher (HALLER, J. 1886, 540). — Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, J. 1879, 565), schmilzt bei 128—129° unter Kohlensäureentwicklung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig

in Wasser. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 404. Die alkoholische Lösung wird durch wenig  $\text{FeCl}_3$  dunkelblau, durch mehr  $\text{FeCl}_3$  dunkelgrün gefärbt (CLAISEN). Spaltet sich beim Erhitzen völlig in  $\text{CO}_2$  und Campher. Wird von rauchender Salpetersäure heftig, aber ziemlich glatt, in  $\text{CO}_2$  und Camphersäure zerlegt. Mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  entsteht ein Anhydrid  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$  und mit Acetylchlorid ein Anhydrid  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$ .  $\text{PCl}_5$  liefert das Chlorid  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_5$ .

Salze: KACHLER, SPITZER. —  $\text{Na.C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ . Scheidet sich in mikroskopischen Nadeln ab, beim Eintragen von Natrium in eine Lösung von Camphocarbonsäure in absolutem Aether. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Na.C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Krystallpulver (BRÜHL, *B.* 24, 3390). —  $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ . Schwer lösliche Nadeln (BRÜHL). —  $\text{Ba.C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ . Wird, durch Auflösen der Säure in Barytwasser und Fällen des freien Baryts mit  $\text{CO}_2$ , in flachen Nadeln erhalten. —  $\text{Pb.C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ . Unlöslich in Wasser und Essigsäure (BAUBIGNY).

Methylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3.\text{CH}_3$ . Flüssig. Siedep.:  $155\text{--}160^\circ$  bei 15 mm;  $[\alpha]_D = +61,90^\circ$  (MINGUIN, *Bll.* [3] 7, 75).

Aethylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3 = \text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus der Säure mit Alkohol und  $\text{HCl}$  (ROSER, *B.* 18, 3113). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei  $276^\circ$ ; spec. Gew. =  $1,052$  bei  $15^\circ$  (R.). Siedep.:  $166,8\text{--}167,8^\circ$  bei 21 mm (BRÜHL, *B.* 24, 3391). Spec. Gew. =  $1,0563$  bei  $20^\circ/4^\circ$ ; Brechungsvermögen u. s. w.: BRÜHL, *B.* 24, 3708.

Anhydrid  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ . *D.* Man versetzt eine Chloroformlösung von Camphocarbonsäure mit viel  $\text{P}_2\text{O}_5$ , lässt einige Wochen stehen, destilliert dann das Chloroform ab, behandelt den Rückstand mit warmer, verdünnter Kalilauge, säuert die Lösung an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit warmem Wasser gewaschen und aus Aetheralkohol umkrystallisiert (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 243). — Seideglänzende Nadelchen. Schmilzt unter geringer Bräunung bei  $265^\circ$ . Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von Acetylchlorid in das Anhydrid  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$  übergeführt. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge auf  $170^\circ$ ; es tritt nur theilweise Lösung ein, und Säuren scheiden aus der Lösung wieder den Körper  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$  ab. Beim Kochen mit überschüssigem Baryt erfolgt Lösung; die mit  $\text{CO}_2$  behandelte Lösung liefert, beim Verdunsten, Krusten des in Wasser schwer löslichen Salzes  $\text{Ba.C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$ .

Anhydrid  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_4$ . *B.* Beim Kochen von Camphocarbonsäure oder des Anhydrides  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5$  mit Acetylchlorid (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 245). Man destilliert das überschüssige Acetylchlorid ab, gießt den Rückstand in Wasser, löst den gefällten Niederschlag in Aether, schüttelt die Lösung mit Wasser, entwässert sie dann mit  $\text{CaCl}_2$ , verdunstet den Aether und krystallisiert den Rückstand aus absolutem Alkohol um. — Drusenförmig vereinigte, feine Nadeln. Schmelzp.:  $195\text{--}196^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnter Kalilauge erst bei  $100\text{--}120^\circ$  völlig und wird aus der Lösung, durch Säuren, unverändert ausgefällt.  $\text{PCl}_5$  wirkt nicht ein. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht Camphersäure.

Chlorid  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_4$  oder  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{Cl}_5$ . *B.* Bei längerem Behandeln von Camphocarbonsäure mit überschüssigem Phosphorpentachlorid, in der Kälte (KACHLER, SPITZER, *M.* 2, 250). — Lange, trikline Krystalle (aus Aether-Alkohol). Schmelzp.:  $45\text{--}45,5^\circ$ . Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ . Sehr beständig, aber nicht destillierbar; verliert schon unterhalb  $100^\circ$  Salzsäure. Wird von Natrium angegriffen, aber nicht von Natriumamalgam. Rauchende Salzsäure ist bei  $110^\circ$  ohne Wirkung. Wasser spaltet bei  $100\text{--}110^\circ$  Salzsäure ab und liefert ein Oel, das sich aber wieder mit  $\text{HCl}$  zu dem Chloride  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_4$  vereinigen lässt.

Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5 = \text{C}_3\text{H}_7.\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5):\text{C}(\text{O.CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{C}.\text{CH}_3$ . *B.* Man erwärmt 10 Stunden lang 26 g Camphocarbonsäureäthylester mit der Lösung von 3,4 g Natrium in 80 cem absol. Alkohol und erhitzt dann noch 10 Stunden lang mit 13,5 g  $\text{ClCO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  (BRÜHL, *B.* 24, 3392). — Zähflüssig. Siedep.:  $179,5\text{--}181,5^\circ$  bei 20 mm; spec. Gew. =  $1,0759$  bei  $20^\circ/4^\circ$ . Brechungsvermögen u. s. w.: *B.* 24, 3709. Alkoholisches Kali regeneriert Camphocarbonsäure.

Chlorcamphocarbonsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ClO}_3$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Camphocarbonsäure in (1 Mol.) verdünnter Kalilauge (R. SCHIFF, PULITZ, *B.* 16, 887). — Krystallinische Flocken. Zerfällt beim Schmelzen in  $\text{CO}_2$  und Chlorcampher.

Bromcamphocarbonsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{BrO}_3$ . *B.* Camphocarbonsäure wird lebhaft von Brom angegriffen (SILVA, *B.* 6, 1092). — Krystallpulver; Schmelzp.:  $109\text{--}110^\circ$ . Sehr löslich in Alkohol und Aether, wenig in Wasser. Zerfällt, schon beim Kochen mit Alkohol, in  $\text{CO}_2$  und Bromcampher. Auch die Salze sind sehr wenig beständig. —  $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrO}_3)_2$  und  $\text{Ag.C}_{11}\text{H}_{14}\text{BrO}_3$  sind krystallinische Niederschläge.



**5. Methylcamphocarbonsäure**  $C_{12}H_{18}O_3 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3).CO_2H \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix}$ . **Methylester**

$C_{13}H_{20}O_3 = C_{12}H_{17}O_3.CH_3$ . B. Aus Camphocarbonsäuremethylester,  $C_2H_5ONa$  und  $CH_3J$  (MINGUIN, *Bl.* [3] 7, 75). — Schmelzp.:  $85^\circ$ ;  $[\alpha]_D = 17,25^\circ$ .

**Aethylester**  $C_{14}H_{22}O_3 = C_{12}H_{17}O_3.C_2H_5$ . Schmelzp.:  $60-61^\circ$ ;  $[\alpha]_D = 13,8^\circ$  (M.).

**6. Säuren**  $C_{20}H_{34}O_3$ .

1. **Divalerylendivaleriansäure** (?). B. Bei der Einwirkung von Natrium auf Isovaleriansäureäthylester, neben Isovalerylvaleriansäureester u. s. w. (GREINER, *Z.* 1866, 462).  $4C_5H_9O_2.C_2H_5 + 6Na = C_{20}H_{33}NaO_3 + 4C_2H_5.ONa + NaOH + H_2$ . (Ist wahrscheinlich ein zusammengesetzter Aether.) — Rhombische Tafeln. Schmelzp.:  $125,5-128,5^\circ$ . Siedep.:  $295^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol. — Das Natriumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Es wird durch  $CO_2$  zerlegt. Mit Blei-, Zink-, Kupfer- und Silbersalzen giebt es flockige Niederschläge.

Nach WOHLBRÜCK (*B.* 20, 2339) entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Aethylisovalerat u. a. eine Säure  $C_{10}H_{20}O_3$ , aber keine Säure  $C_{20}H_{34}O_3$ .

2. **Pyrolithofellinsäure**. B. Bei der trockenen Destillation der Lithofellinsäure  $C_{20}H_{36}O_4$  (MALAGUTI, SARZEAU, *A.* 44, 289).

3. **Dichromatinsäure**. B. Beim Erhitzen von Chlorophyllan mit Aetzkali auf  $200-250^\circ$  (HOPPE, *H.* 4, 194). — D. Das Reaktionsprodukt wird durch Salzsäure zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Die aus dem Aether abgeschiedene Säure verdampft man mit Alkohol und Soda zur Trockene, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet die Lösung zur Trockene und fällt den in Wasser gelösten Rückstand mit  $BaCl_2$ . — Die freie Säure ist purpurroth und sehr leicht zersetzbar. Ihre ätherische Lösung zeigt charakteristische Absorptionstreifen und ein zweifarbiges Fluoreszenzlicht. Sehr unbeständig; schon beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft scheidet sich ein violett-schwarzer, in Aether schwer löslicher Körper ab. Derselbe löst sich in Soda und liefert ein Natriumsalz, dessen alkoholische Lösung roth fluorescirt. Beim Schütteln von dichromatinsäurem Baryum mit Aether und verdünnter Salzsäure wird Phylloporphyrin gebildet, ein in verdünnter Salzsäure löslicher und daraus durch Baryt als bräunlich-flockiger Niederschlag fällbarer Körper, der zu einer fast schwarzen Masse eintrocknet. —  $Ba(C_{20}H_{33}O_3)_2$ . Hellpurpurrothes Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und noch weniger in Alkohol.

**XI. Säuren mit vier Atomen Sauerstoff.****A. Einbasisch-dreiatomige Säuren**  $C_nH_{2n}O_4$ .

Diese Säuren enthalten eine Carboxylgruppe und außerdem zwei Hydroxyle. Sie entstehen durch Behandeln der zweifach-halogensubstituirten Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  mit feuchtem Silberoxyd.  $C_nH_{2n-2}Br_2O_2 + Ag_2O + H_2O = C_nH_{2n}O_4 + 2AgBr$ . Man erhält sie auch durch Oxydation der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  mit  $KMnO_4$ , in der Kälte und in 1-procentiger alkalischer Lösung (FITZG, *B.* 21, 920).  $CH_3.CH:C(C_2H_5).CO_2H + O + H_2O = CH_3.CH(OH).C(OH)(C_2H_5).CO_2H$ .

Da in diesen Säuren drei Hydroxyle vorkommen, so verlieren sie, in der Wärme, sehr leicht Wasser. — Die  $\beta\gamma$ - (und  $\gamma\delta$ -) Säuren zerfallen, schon in der Kälte und sogar in wässriger Lösung, in Wasser und ihr Anhydrid. Durch Aufkochen mit salzsäurehaltigem Wasser erfolgt diese Spaltung sofort und quantitativ. Die gebildeten Anhydride  $C_nH_{2n-2}O_3$  gehen, durch Kochen mit Wasser, nur zum kleinen Theile in die Säuren über; beim Kochen mit Alkalien ist die Umwandlung aber eine vollständige. Die Anhydride werden aus ihrer wässrigen Lösung durch  $K_2CO_3$  gefällt. Selbst einer alkalischen Lösung werden sie durch Aether entzogen.

Die  $\alpha\beta$ -Dioxysäuren sind beständig und gehen, durch Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, nicht in Anhydride über.

**I. Glyoxylsäure (Aethandiolsäure)**  $C_2H_4O_4 = (OH)_2.CH.CO_2H$ . *V.* In unreifem Obste (Stachelbeeren) (BRUNNER, CHUARD, *B.* 19, 595). — *E.* Bei der Oxydation von Weingeist (DEBUS, *A.* 100, 1), Glykol (DEBUS, *A.* 110, 316) oder Glycerin (HEINTZ, *A.* 152, 325)



mit Salpetersäure. Beim Erhitzen von Dichloressigsäureäthylester mit Wasser auf  $120^{\circ}$  (FISCHER, GEUTHER, *J.* 1864, 316); beim Kochen von dibromessigsaurem Silber mit Wasser (DEBUS, *Z.* 1866, 188; PERKIN und DUPPA, *A.* 112, 24 und *Z.* 1868, 424); ebenso aus dichloressigsaurem Silber (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 581). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Dibromessigsäure mit 10 Thln. Wasser 24 Stunden lang auf  $135-140^{\circ}$  (GRIMAUD, *Bl.* 26, 483). — Darstellung aus Alkohol: BÖTTINGER, *A.* 198, 206.

Zäher Syrup; krystallisirt, bei längerem Stehen über Schwefelsäure, in schiefen rhombischen Prismen von der Formel  $C_2H_4O_4$  (PERKIN, *B.* 8, 188). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 188. Neutralisationswärme: FORCRAND, *J.* 1885, 175. In Wasser sehr leicht löslich. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Beim Behandeln mit  $PBr_3$  entsteht Dibromessigsäurebromid. Geht beim Behandeln mit Zink, in wässriger Lösung, in Glykolsäure über. Mit Zinkstaub und verd. Essigsäure entsteht aber Traubensäure. Verhält sich wie eine Säure und ein Aldehyd zugleich: das Calciumsalz reducirt, bei Siedehitze, Silberlösung unter Spiegelbildung. Es verbindet sich direkt mit  $NH_3$ ,  $H_2S$  und Disulfiten. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Oximidoessigsäure  $C_2H_3NO_3$ . Die wässrige Lösung des Calciumsalzes giebt mit überschüssigem Kalkwasser einen Niederschlag von basischem Salz  $Ca_3(C_2H_3O_3)_2$  (charakteristisch). Derselbe zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Glykolsäure und Oxalsäure (DEBUS).  $Ca_3(C_2H_3O_3)_2 = Ca(C_2H_3O_3)_2 + 2CaC_2O_4 + 2H_2O$ . Dieselbe Zerlegung tritt ein beim Kochen von Glyoxylsäure mit Kali (BÖTTINGER, *B.* 13, 1932) oder beim Stehen von Glyoxylsäure mit Blausäure und konc. Salzsäure, in der Kälte (BÖTTINGER, *A.* 198, 209). Uebergießt man aber trockenes Cyanalkalium mit Glyoxylsäure und kocht das Produkt mit Baryt, so entsteht Tartronsäure  $C_4H_4O_5$ . Wird eine Lösung von Calciumglyoxylat mit Anilinoxalat gefällt, so erhält man, nach dem Abfiltriren von  $CaC_2O_4$ , eine farblose Flüssigkeit, die beim Kochen oder mehrstündigem Stehen einen hellorangefarbenen Niederschlag absetzt (PERKIN, DUPPA). In einer wässrigen Lösung von Glyoxylsäure erzeugt Phenylhydrazin einen Niederschlag von Phenylhydrazinglyoxylsäure  $C_6H_5 \cdot N_2H \cdot CH \cdot CO_2H$  (charakteristisch). Bei der Gährung einer wässrigen Lösung von glycerinsaurem Calcium durch den *Bacillus ethaceticus* entstehen Aethylalkohol, Essigsäure, Ameisensäure und rechtsdrehende Glycerinsäure, deren Calciumsalz  $Ca(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$  linksdrehend ist (FRANKLAND, FREW, *Soc.* 59, 103).

Das krystallisirte Kaliumsalz zerfällt mit Dichloracetylchlorid in KCl, Glyoxylsäure und Dichloressigsäure; das Wasser ist daher in diesem Salz als Krystallwasser enthalten, und der Glyoxylsäure kommt nicht die Formel  $C_2H_2O_4$  zu (OTTO, BECKURTS, *B.* 14, 1619).  $COH \cdot CO_2K + H_2O + C_2HCl_2 \cdot OCl = KCl + COH \cdot CO_2 \cdot O \cdot CO \cdot CHCl_2 + H_2O = KCl + CHO \cdot CO_2H + CHCl_2 \cdot CO_2H$ . In der Glyoxylsäure sind zwei Hydroxyle mit einem Kohlenstoffatom verbunden. Es ist daher nicht zu verwundern, dass in vielen Verbindungen dieser Säure eine Abspaltung von  $H_2O$  aus dem Moleküle  $C_2H_2O_4$  der Säure erfolgt. Mehrere Salze der Glyoxylsäure leiten sich von der Formel  $C_2H_2O_3$  ab, die früher allgemein für diese Säure angenommen war. Bei den krystallwasserhaltigen Salzen bleibt es unentschieden, ob alles Wasser blos Krystallwasser ist, z. B.  $Ba(C_2H_2O_3)_2 + 4H_2O = Ba(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$ . Die Alkylderivate der Glyoxylsäure lassen die Formel  $C_2H_4O_4$  als unzweifelhaft erscheinen.

Salze: DEBUS, *A.* 110, 324. —  $NH_4 \cdot C_2HO_3$ . Krystallkrusten, leicht löslich in Wasser (DEBUS; PERKIN, *B.* 8, 188). —  $K \cdot C_2HO_3$ . Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als ein Oel gefällt, das nach einiger Zeit zu kleinen, undeutlichen Krystallen erstarrt. Luftbeständig; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (Trennung von dichloressigsaurem Kalium) (BECKURTS, OTTO). —  $Ca(C_2H_3O_4)_2$ . Prismen, löslich in 177 Thln. Wasser bei  $8^{\circ}$ ; in 139,6 Thln. bei  $18^{\circ}$  (PERKIN, DUPPA, *Z.* 1866, 188). —  $Ca(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$ . Wird durch Füllen der wässrigen Lösung mit Alkohol als gallertartiger Niederschlag erhalten. Wandelt sich mit der Zeit in das wasserfreie Salz um. Zersetzt sich bei  $100^{\circ}$  (BECKURTS, OTTO). —  $Ca_3(C_2H_3O_3)_2$  (BÖTTINGER, *A.* 198, 208). —  $3Ca(C_2HO_3)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$ . Wird durch Füllen von glyoxylsaurem Ammoniak mit Calciumacetat und  $NH_3$  erhalten. Durch Versetzen einer Lösung von Calciumglyoxylat mit  $NH_3$  bei  $50-60^{\circ}$  wird dasselbe Salz, wasserfrei, erhalten. —  $Ba(C_2H_3O_4)_2 + 2H_2O$ . —  $Zn \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$ . Sehr schwer löslich in Wasser. —  $Pb \cdot C_2H_2O_3$ . *D.* Durch Füllen des Calciumsalzes mit Bleiacetat. — Unlöslich in Wasser. —  $Pb \cdot C_2H_2O_4 + Pb(C_2HO_3)_2 + NH_3$  (?) —  $Cu \cdot C_2H_2O_4 + H_2O$  (FISCHER, GEUTHER). —  $Ag \cdot C_2H_3O_4$ . —  $Ag \cdot C_2HO_3 \cdot NH_3$  (?).

$Na \cdot C_2HO_3 + NaHSO_3$ . *B.* Aus konc.  $NaHSO_3$ -Lösung und syrupdicker Glyoxylsäure. — Krystalle, leicht löslich in Wasser. —  $Ca(C_2H_3O_4)_2 + Ca(HSO_3)_2 + 3H_2O$  (DEBUS, *A.* 126, 130). — Glyoxylsaures und glykolsaures Calcium  $2Ca(C_2H_3O_4)_2 + Ca(C_2H_3O_3)_2 + 2H_2O$  (DEBUS, *A.* 100, 9). — Glyoxylsaures und milchsäures Calcium  $Ca(C_2H_3O_4)_2 + Ca(C_3H_5O_3)_2$ . Löslich in 185,5 Thln. Wasser bei  $18,5^{\circ}$  (DEBUS, *A.* 126, 133).

**Anhydrid der Glyoxylsäure (oder Polyglyoxylsäure?)**  $C_2H_2O_3$  (?). *B.* Beim Erhitzen von bromglykolsaurem Silber mit Aether im zugeschmolzenen Rohr oder von bromglykolsaurem Natrium auf 120–130° (PERKIN, DUPPA, *Z.* 1868, 425).  $C_2H_2BrAgO_3 = C_2H_2O_3 + AgBr$ . — Amorph, unlöslich in Aether, löslich in siedendem Wasser, dabei in Glyoxylsäure übergehend; ebenso beim Uebergießen mit Ammoniak.

**Dichloressigglyoxylsäureanhydrid**  $C_4H_2Cl_2O_4 = CHCl_2\overset{O}{\text{C}}O\cdot\overset{O}{\text{C}}O\cdot CHO$ . *B.* Beim Erhitzen von trockenem dichloressigsaurem Silber auf 80° (BECKURTS, OTTO, *B.* 14, 586).  $2Ag\cdot C_2HCl_2O_2 = 2AgCl + C_4H_2Cl_2O_4$ . — Oel; zerfällt bei der Destillation in Dichloressigsäure,  $CO_2$  und Kohle. Wird von Wasser augenblicklich in Glyoxylsäure und Dichloressigsäure gespalten. Liefert mit Alkohol Dichloressigsäureester.

**Diäthylätherglyoxylsäure**  $C_8H_{16}O_4 = (C_2H_5O)_2\cdot CH\cdot CO_2H$ . *B.* Aus Perchloräthyl und Natriumäthylat entsteht bei 100–120° diäthylätherglyoxylsaures Natrium, indem zunächst Dichloressigsäureäthylester  $CHCl_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$  gebildet wird, welcher durch überschüssiges Natriumäthylat in Diäthylglyoxylat übergeht (GEUTHER, FISCHER, *J.* 1864, 316). Beim Erhitzen von Glyoxylsäure mit absolutem Alkohol auf 120° bildet sich Diäthylätherglyoxylsäureäthylester (PERKIN, *B.* 8, 188). Derselbe Ester entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1475).  $2CNH + 4C_2H_6O + 4HCl = C_6H_{12}O_4 + 2NH_4Cl + 2C_2H_5Cl$ . — *D.* des Natriumsalzes: Man löst 10 Thle. Na in 90 Thln. absolutem Alkohol, gießt allmählich 18 Thle. Dichloressigsäure hinzu, kocht eine Stunde lang im Wasserbade und destillirt den Alkohol im Wasserstoffstrom ab. Den Rückstand löst man in  $H_2O$ , säuert mit  $HCl$  an, filtrirt, neutralisirt das Filtrat mit Soda, verdampft zur Trockene und zieht mit kochendem, absolutem Alkohol aus (SCHREIBER, *Z.* 1870, 167). — Die freie Säure ist öltartig, leicht zersetzbar. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Alkohol und Glyoxylsäure. Die Salze sind alle löslich. —  $Ba(C_6H_{11}O_4)_2$ . Amorph, zerfließlich. —  $Ag\cdot C_6H_{11}O_4$ . In Wasser ziemlich leicht löslich, zersetzt sich fast vollständig beim Kochen mit Wasser (PINNER, KLEIN).

**Äthylester**  $C_8H_{16}O_4 = C_6H_{11}O_4\cdot C_2H_5$ . *D.* Aus dem Natriumsalz und  $C_2H_5J$  bei 100–130° (SCHREIBER, *Z.* 1870, 167). — Siedep.: 199,2° (korr.); spec. Gew. = 0,994 bei 18°.

**Diisobutylätherglyoxylsäure**  $C_{10}H_{20}O_4 = (C_4H_9O)_2\cdot CH\cdot CO_2H$ . *B.* Der Isobutylester dieser Säure entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreier Blausäure in Isobutylalkohol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1478). —  $Ag\cdot C_{10}H_{19}O_4$ . Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Isobutylester**  $C_{14}H_{28}O_4 = C_{10}H_{19}O_4\cdot C_4H_9$ . Oel. Siedep.: 250–252° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1478).

## 2. Propandiolsäuren $C_3H_6O_4$ .

1.  **$\alpha$ -(gewöhnliche) Glycerinsäure, 2, 3-Propandiolsäure**  $C_3H_6O_4 = OH\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von wässrigem Glycerin mit Salpetersäure (DEBUS, *A.* 106, 79; SOKOLOV, *A.* 106, 95), daher auch bei der freiwilligen Zersetzung des Nitroglycerins (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* 109, 122). Beim Erhitzen von 1 Vol. Glycerin und 20 Vol. Wasser mit (vier Atomen) Brom auf 100° (BARTH, *A.* 124, 341). Beim Erwärmen von Oxyakrylsäure  $C_3H_4O_3$  mit Wasser (MELIKOW, *B.* 13, 273). Beim Behandeln von  $\alpha$ -Chlormilchsäure (S. 559) mit  $Ag_2O$  (MELIKOW, *B.* 13, 272) und ebenso aus  $\beta$ -Chlormilchsäure (FRANK, *A.* 206, 348). Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Dibrompropionsäure  $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CO_2H$  mit überschüssigem Silberoxyd (BECKURTS, OTTO, *B.* 18, 238). — *D.* Man mischt (in einer Röhre oder einem Cylinder) 50 g Glycerin mit 50 g Wasser und lässt durch eine Trichterröhre 50 g rauchende Salpetersäure darunter fließen. Das Gemenge bleibt 3–4 Tage in der Kälte stehen und wird dann im Wasserbade bis auf 90 g verdunstet. Den erhaltenen Syrup lässt man längere Zeit stehen, wobei noch langsam Gasentwicklung stattfindet. Dann giebt man (auf jede Röhre)  $\frac{2}{3}$  Liter Wasser und 133,3 g Bleiweiß hinzu, lässt 1 Tag stehen und erhitzt hierauf 2 Stunden im Wasserbade. Man filtrirt und benutzt die von dem ausgeschiedenen Bleisalz abfiltrirte Lauge zum wiederholten Ausziehen des Rückstandes (MULDER, *B.* 9, 1902). Das Bleisalz wird in heißem Wasser gelöst und durch  $H_2S$  zerlegt. Um rasch kleine Mengen Glycerinsäure darzustellen, erwärmt man Glycerin mit überschüssigem Barythydrat und trägt  $HgO$  ein (BÖRNSTEIN, *B.* 18, 3357).

Dicker Syrup. Mischt sich mit Wasser und Alkohol. Unlöslich in Aether. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 192. Neutralisationswärme (durch Natron) = 12,127 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 47, 163). Bei zehnstündigem Erhitzen auf 105° entsteht das Anhydrid  $C_3H_4O_3$ , eine zähe, weiche Masse, die, beim Behandeln mit Basen, wieder in Glycerinsäure übergeht (DEBUS). Bei der trockenen Destillation von Glycerinsäure gehen zunächst Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und Brenztraubensäure



über, dann folgen Brenzweinsäure, neben  $\text{CO}_2$  (MOLDENHAUER, A. 131, 323), und einer syrupförmigen Säure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$  (BÜTTINGER, A. 196, 92). Beim Destilliren der Säure mit  $\text{KHSO}_4$  entsteht hauptsächlich Brenztraubensäure (ERLENMEYER, B. 14, 321). Beim Kochen von Glycerinsäure mit sehr concentrirter Kalilauge werden Oxalsäure und Milchsäure gebildet. Beim Schmelzen mit Aetzkali erhält man Ameisensäure und Essigsäure (DEBUS, A. 109, 228). Beim Behandeln von Glycerinsäure mit  $\text{PJ}_2$  oder mit conc. wässriger Jodwasserstoffsäure entsteht  $\beta$ -Jodpropionsäure (BEILSTEIN, A. 120, 226).  $\text{PCl}_5$  erzeugt das Chlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{COCl}$ . Anhaltend mit gesättigter Salzsäure im Rohr erhitzt, entsteht Chlormilchsäure und dann  $\alpha\beta$ -Dichlorpropionsäure. — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des glycerinsäuren Kalks wird entweder wesentlich Essigsäure und daneben wenig Weingeist und Bernsteinsäure (FITZ, B. 12, 474; 16, 844), oder Ameisensäure, neben wenig Essigsäure und etwas Alkohol (FITZ, B. 13, 1312) gebildet.

Glycerinsäure ist optisch-inaktiv. Bleibt aber glycerinsäures Ammoniak mit *Penicillium glaucum* (und Nährsalzen) einige Wochen lang stehen, so wird linksdrehende Glycerinsäure gebildet (LEWKOWITSCH, B. 16, 2720). Bei der Gährung von glycerinsäurem Kalk durch den *Bacillus ethaceticus* entsteht Rechtsglycerinsäure (FRANKLAND, FREW, Soc. 59, 96). Ihr Salz  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist linksdrehend und krystallisirt in monoklinen (TUTTON, Soc. 59, 234) Prismen.

$\text{NH}_4.\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4$ . Strahlige Krystalle, zerfließlich (DEBUS). —  $\text{K}.\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4 + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4$ . Kleine Krystalle (D.). —  $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (GARZAROLLI, A. 182, 193). —  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krusten, ähnlich dem milchsauren Calcium, ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol (D.; SOKOLOV). —  $\text{Sr}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Wird durch Alkohol als Krystallpulver gefällt (G.). —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2$ . Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, nicht in Alkohol (S.). —  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (über Schwefelsäure). Unentliche Krystalle, leicht löslich in Wasser (D.). —  $\text{Cd}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Warzen (BARTH). —  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2$ . Harte Krystallkrusten, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (D.). —  $\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (G.). —  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2$ . Blaue, mikroskopische Krystalle, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, nicht in Alkohol (HUPPERT, Chem. Centralbl. 1863, 835; GARZAROLLI). —  $\text{Ag}.\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4$ . Mikroskopische Prismen (aus Wasser); unlöslich in Alkohol (MELIKOW, Z. 13, 220).

**Aethylester**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4.\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Erhitzen von Glycerinsäure mit 3–4 Vol. absolutem Alkohol auf  $170$ – $190^\circ$  (HENRY, B. 4, 706). — Siedep.:  $230$ – $240^\circ$ . Spec. Gew. =  $1,193$  bei  $6^\circ$ . Salpeterschwefelsäure verwandelt den Ester in ein Dinitrat  $\text{C}_2\text{H}_5(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)(\text{NO}_3)_2$ , das ein in Wasser unlösliches, schweres Oel bildet.

**Glycerinsäureanhydrid**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ . B. Bei längerem Aufbewahren von Glycerinsäure (SOKOLOV, B. 11, 679). — Dünne Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $250^\circ$ , ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Alkohol und kochendem Aether. Löslich in  $646,8$  Thln. kochenden Wassers. Geht durch Wasser sehr langsam, schneller beim Kochen mit Kalkmilch, in Glycerinsäure über.

Die **Oxyakrylsäure** (s. S. 584) ist gleichfalls ein Anhydrid der Glycerinsäure.

2. **Isoglycerinsäure**. B. Entsteht, neben anderen Produkten, beim Kochen von Peroxypropäure (Oxydationsprodukt des Eiweißes durch  $\text{KMnO}_4$ ) mit Barytwasser (MALY, M. 9, 274). —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Feine, seideglänzende Nadeln. Unlöslich in Alkohol. Verliert, bei  $100^\circ$  das Krystallwasser; bei  $200^\circ$  hinterbleibt das Salz  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3)_2$ .

3.  **$\alpha\alpha$ -Glycerinsäure, 2, 2-Propandiolsäure**  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OH})_2.\text{CO}_2\text{H}$ . **Trichlor- $\alpha\alpha$ -Glycerinsäure**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_4 = \text{CCl}_3.\text{C}(\text{OH})_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von Gallussäure (Salicylsäure oder Phenol) mit Salzsäure und Kaliumchlorat, neben Tricarballoylsäure (SCHREDER, A. 177, 282). Beim Behandeln von Trichloracetylcyanid mit Salzsäure (CLAISEN, ANTWEILER, B. 13, 1938).  $\text{CCl}_3.\text{CO}.\text{CN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_4 + \text{NH}_3$ . — D. Man löst 1 Thl. Gallussäure und 3 Thle.  $\text{KClO}_3$  in 70 Thln. Wasser von  $90^\circ$  in einer Schale und trägt allmählich 14 Thle. käufliche Salzsäure ein. Durch Schütteln mit Aether wird die Trichloglycerinsäure ausgezogen (Ausbeute  $\frac{1}{20}$  Thl.), zurück bleibt die Tricarballoylsäure. — Man erhitzt das Amid der Trichloglycerinsäure mit dem 6–8fachen Gewicht an Salzsäure (spec. Gew. =  $1,16$ ) auf  $100^\circ$ , im Rohr, und schüttelt die Lösung mit Aether aus. Die freie Säure wird aus  $\text{CHCl}_3$  umkrystallisirt (CLAISEN, ANTWEILER). — Lange, flache Nadeln, Schmelzp.:  $102^\circ$ . Destillirt fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether; löst sich in  $\text{CS}_2$ , Benzol und  $\text{CHCl}_3$  nur bei Siedehitze; unlöslich in Ligroin. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Zerfällt mit Alkalien, schon in der Kälte, in Chloroform und Oxalsäure.  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_4 = \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure wird Milchsäure gebildet. —  $\text{Na}.\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (?). Prismen (HOFFERICHTER, J. pr. [2] 20, 198. —  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4)_2$  und  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_4)_2$  krystallisiren in Nadeln, lösen sich schwierig in Wasser und zersetzen sich beim Kochen mit Wasser (S.). Das im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknete Baryumsalz ist wasserfrei.



**3. Säuren  $C_4H_8O_4$ .**

1. **Buttersäurederivat.** *B.* Aus zweifach-gebromter Buttersäure und Silberoxyd (PETRIEW, EGMIS, *Ж.* 7, 179). — Dickes Oel, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird, beim Erwärmen mit Silberoxyd, zu Oxalsäure oxydirt.

$Ca(C_4H_7O_4)_2$ . Blättchen, unlöslich in Alkohol. —  $Zn(C_4H_7O_4)_2$ . Blättchen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ag_2C_4H_7O_4$ . Krystalle, leicht löslich in Wasser.

2.  **$\alpha\beta$ -Dioxybuttersäure ( $\beta$ -Methylglycerinsäure, 2,3-Butandiolsäure)  $CH_3$ .  $CH(OH).CH(OH).CO_2H + H_2O$ .** *B.* Bei anhaltendem Kochen von  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure mit Wasser (C. KOLBE, *J. pr.* [2] 25, 390). Bei 5–8 stündigem Erhitzen von  $\beta$ -Methylglycidssäure  $C_4H_6O_3$  (S. 590) mit Wasser, im Rohr, auf  $100^\circ$  (MELIKOW, *A.* 234, 208). Man verdunstet die Lösung und wäscht die nach langem Stehen krystallisirende Säure mit Aether. Bei der Oxydation einer alkalischen (1 procentigen) Lösung von Crotonsäure bei  $0^\circ$  durch  $Ba(MnO_4)_2$  (FITTIG, KOCHS, *A.* 268, 8). — Lange, dünne Prismen, die über  $H_2SO_4$  verwittern (F., K.). Die entwässerte Säure schmilzt bei  $74-75^\circ$ . Die im Vakuum bei  $35^\circ$  entwässerte Säure verliert bei  $100^\circ$  langsam  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Ligroin.

Salze: MELIKOW. —  $Ca(C_4H_7O_4)_2$  (bei  $120^\circ$ ). Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. —  $Ba.A_2 + 2H_2O$ . Mikroskopische Krystalle (F., K.). Unlöslich in Alkohol. —  $Ag.A$ . Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Nadeln gefällt. Scheidet sich aus warmer, wässriger Lösung in Warzen ab. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein Silberspiegel. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $15^\circ$  1,45 Thle. Salz (F., K.).

Aethylester  $C_6H_{12}O_4 = C_4H_7O_4.C_2H_5$ . Siedet unter partieller Zersetzung bei 225 bis  $230^\circ$  (MELIKOW, ZELINSKY, *B.* 21, 2055).

Anhydrid  $C_4H_6O_3$  s.  $\beta$ -Methylglycidssäure S. 590.

3.  **$\beta$ -Methylisoglycerinsäure  $CH_3.CH(OH).CH(OH).CO_2H$ .** *B.* Durch Erhitzen von  $\beta$ -Methylisoglycidssäure mit Wasser, im Rohr, auf  $100^\circ$  (MELIKOW, PETRENKO, *A.* 266, 376). — Prismen. Schmelzp.:  $45^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. —  $K.A + H_2O$ . Krystallkörner (aus Weingeist). —  $Ba.A_2 + 2H_2O$ . Krystallkörner. Schmilzt nicht bei  $150^\circ$ . —  $Ag.A$ . Prismen (aus heissem Wasser). Sehr beständig.

Anhydrid  $C_4H_6O_3$  s.  $\beta$ -Methylisoglycidssäure S. 590.

4. **Butylglycerinsäure ( $\beta\gamma$ -Dioxybuttersäure, 3,4-Butandiolsäure)  $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$ .** *B.* Beim Eintragen von 1 Thl.  $CH_2(OH).CH(OH).CH_2Cl$  in eine  $50^\circ$  warme Lösung von 1 Thl. KCN in 3 Thln. Wasser bildet sich Cyanhydrin  $C_8H_5(OH)_2$ . CN. Die Lösung wird 6 Stunden lang mit verdünnter  $HNO_3$  (1 Thl. Säure, 5–6 Thle. Wasser) gekocht und dann im Wasserbade verdunstet. Durch Alkohol wird dann Dioxybuttersäure ausgezogen (HANRIOT, *A. ch.* [5] 17, 104). Bei der Oxydation von Isocrotonsäure durch  $Ba(MnO_4)_2$  (FITTIG, KOCHS, *A.* 268, 16). — Dickes Oel; geht schon bei  $100^\circ$  in ein Anhydrid  $C_8H_{10}O_5$  über. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Aceton; unlöslich in Aether. Die Salze krystallisiren schwer. —  $Ca.A_2$  (bei  $110^\circ$ ). Glasartig. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt. —  $Ba(C_4H_7O_4)_2$  (bei  $120^\circ$ ). Gummiartig; wird durch Alkohol gefällt. — Die Säure wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefällt. —  $Ag.A$ . Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $13^\circ$  5,1 Thle. Beim Kochen mit Wasser bildet sich ein Silberspiegel. Unlöslich in Alkohol.

5. **Dioxyisobuttersäure ( $\alpha$ -Methylglycerinsäure, 2-Methyl-2,3-Propan-diol-1-Säure)  $CH_3(OH).C(CH_3)(OH).CO_2H$ .** *B.* Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Methylglycidssäure  $C_4H_6O_3$  (S. 590) mit Wasser auf  $100^\circ$  (MELIKOW, *A.* 234, 218). Man verdunstet die wässrige Lösung und befördert die Krystallisation des hinterbleibenden Syrups durch Zusatz von wenig Aether. Auch die Salze der Methylglycidssäure gehen, beim Erwärmen mit Wasser, in Salze der Dioxyisobuttersäure über. — Langsam krystallisirender Syrup. Schmelzp.:  $100^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. —  $K.A + \frac{1}{2}H_2O$ . Kleine, dünne Prismen. Leicht löslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser über  $H_2SO_4$ . —  $Ca.A_2$  (bei  $100^\circ$ ). Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt.

Anhydrid  $C_4H_6O_3$  s.  $\alpha$ -Methylglycidssäure S. 590.

**4. Säuren  $C_5H_{10}O_4$ .**

1.  **$\gamma\delta$ -Dioxyvaleriansäure, 4,5-Pentandiolsäure  $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ .** *B.* Beim Behandeln einer einprocentigen, alkalischen Lösung von Allylessigsäure bei  $0^\circ$  mit (1 Mol.)  $KMnO_4$  (FITTIG, URBAN, *A.* 268, 33). Bei 20 stündigem Kochen von  $\gamma\delta$ -Dibromvaleriansäure mit 20 Thln. Wasser (MESSERSCHMIDT, *A.* 208, 103; FITTIG, URBAN,

A. 268, 61). — Zerfällt rasch, namentlich in Gegenwart von etwas HCl, in Wasser und das Anhydrid. —  $\text{Ca}\cdot\text{A}_2$ . Krusten. Aeußerst löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2$ . Amorph. —  $\text{Ag}\cdot\text{A}$ . Glänzende Blättchen.

Anhydrid  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ . Bleibt bei  $-10^\circ$  flüssig. Siedep.:  $300-301^\circ$  (FITTIG, URBAN). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Aether.

2. **Dimethylglycerinsäure, 2-Methyl-2, 3-Butandiol-1-Säure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3, \text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Anhydrid  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$  (s. u.) dieser Säure entsteht beim Versetzen von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ - oder  $\beta$ -Chloroxybuttersäure  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}_3$  mit alkoholischem Kali (MELIKOW, A. 234, 228). Das Anhydrid erhitzt man 8–10 Stunden lang mit Wasser auf  $99^\circ$ . Das Anhydrid entsteht auch beim Versetzen von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -Oxyvaleriansäure (Schmelzp.:  $103^\circ$ ) (dargestellt aus Angelikasäure und HClO) mit alkoholischem Kali (MELIKOW, PETRENKO, A. 257, 127; 266, 378). — Prismen. Schmelzp.:  $107^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $\text{K}\cdot\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4$ . Entsteht bei 14–15 stündigem Erhitzen des Kaliumsalzes des Anhydrides mit Wasser. Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol. —  $\text{Ag}\cdot\text{A}$ . Amorph. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein Silberspiegel.

Anhydrid ( $\alpha\beta$ -Dimethylglycidsäure, Oxytiglinsäure)  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . D. Man versetzt eine alkoholische Lösung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Methylchloroxybuttersäure mit alkoholischem Kali, bis zu alkalischer Reaktion, filtrirt die noch warme Lösung und fällt das Filtrat mit Aether. Das Kaliumsalz wird in Wasser gelöst, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (MELIKOW). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.:  $62^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Wasser bei  $100^\circ$  zu Dimethylglycerinsäure und mit HCl zu  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Oxybuttersäure. —  $\text{K}\cdot\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Perlmutterglänzende Schuppen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (von  $95\%$ ) lösen bei  $16^\circ$  2,03 Thle. (MELIKOW, PETRENKO, A. 257, 128). —  $\text{Mg}\cdot\text{A}_2$  (bei  $120^\circ$ ). —  $\text{Ca}\cdot\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafelförmige Prismen (M., P.). —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2$ . Amorph. —  $\text{Ag}\cdot\text{A}$ . Kleine Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein Silberspiegel.

Aethylester  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3 = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Flüssig. Siedep.:  $177-178^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0377 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient = 0,0327 (MELIKOW, ZELINSKY, B. 21, 2054).

## 5. Säuren $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

1. **Dioxycapronsäure, 2-Methyl-2, 3-Pentandiol-1-Säure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH}, \text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Oxydation von Methyläthylakrolein  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  durch Sauerstoff,  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder Chromsäuregemisch; beim Kochen von Dibrommethylpropylsäure  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  mit 30 Thln. Wasser (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 65, 82). — Feine Nadeln oder vierseitige Prismen. Schmelzp.:  $150,7-152,5^\circ$  (kor.). Nicht mit Wasser dampfen flüchtig. Löslich in Wasser. —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinische, krümelige Masse. — Das Zn-, Cd-, Pb- und Cu-Salz sind amorph, firnissartig.

2. **Dioxycapronsäure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). B. Beim Behandeln einer einprocentigen alkalischen Lösung von Hydrosorbinsäure, bei  $0^\circ$ , mit (1 Mol.)  $\text{KMnO}_4$  entstehen 2 Säuren  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$  (FITTIG, HILLERT, A. 268, 39). Man bindet die erhaltenen Säuren an Baryt und trennt die Baryumsalze durch Alkohol. Hierbei löst sich das Salz der Isodioxycapronsäure. — Die freie Säure zerfällt rasch in  $\text{H}_2\text{O}$  und das Anhydrid. Wandelt sich, beim Kochen mit Alkalien, theilweise in Isodioxycapronsäure um. —  $\text{Ca}\cdot\text{A}_2$ . Warzen. —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2$ . Glänzende Krystalle. —  $\text{Ag}\cdot\text{A}$ . Feine Nadeln (aus heißem Wasser).

Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Bleibt bei  $-18^\circ$  flüssig; destillirt nicht unzersetzt (FITTIG, HILLERT). Mit Wasser mischbar.

3. **Isodioxycapronsäure**. B. Siehe Dioxycapronsäure Nr. 2 (FITTIG, HILLERT, A. 268, 42). Entsteht auch bei langem Kochen von Dibromcapronsäure (aus Hydrosorbinsäure und Brom) mit viel Wasser (FITTIG, HILLERT, A. 268, 68). — Die freie Säure zerfällt, beim Aufkochen mit salzsäurehaltigem Wasser, völlig in Wasser und das Anhydrid. —  $\text{Ca}\cdot\text{A}_2$  (bei  $120^\circ$ ). Amorph. Leicht löslich in Alkohol. —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2$  (bei  $120^\circ$ ). Amorph.

Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ . Dickflüssig. Mit Wasser mischbar.

4. **Hexerinsäure**. B. Beim Erhitzen von (1 Thl.) Dibromhydroäthylcrotonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{O}_2$  (aus Äthylcrotonsäure und Brom) mit (5 Thln.) Wasser auf  $100^\circ$ , im Rohr (FITTIG, A. 200, 38). Das Reaktionsprodukt wird vom gebildeten Oele  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  abgessogen, durch Destillation etwas Äthylcrotonsäure entfernt und der Rückstand anhaltend mit Aether geschüttelt. — Kleine Nadeln oder sehr kurze, rhombische Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $141^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether, fast un-



löslich in Benzol,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Ligroin. — Das Calciumsalz ist äußerst leicht löslich in Wasser und trocknet zum dicken Gummi ein. — Das Baryumsalz ist ein dicker Syrup. —  $Cu(C_6H_{11}O_4)_2 + xH_2O$ . Feine, hellblaue Nadeln. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in ein hellblaues, in Wasser ganz unlösliches, basisches Salz.

5. **Isohexerinssäure, 3,4-Pentandiol-3-Methylsäure**  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation einer einprocentigen, alkalischen Lösung von  $\alpha$ -Aethylcrotonsäure, bei 0°, durch 1 Mol.  $KMnO_4$  (FITTING, RÜR, A. 268, 22). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 95–96°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Aether und  $CHCl_3$ , schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin. —  $Ca \cdot \bar{A}_2 + 3H_2O$ . Warzen. Leicht löslich in Wasser. —  $Ba \cdot \bar{A}_2$  (im Vakuum getrocknet). Amorph. Ungemein löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. —  $Zn \cdot \bar{A}_2 + H_2O$ . Krystallinisch.

## 6. Säuren $C_7H_{14}O_4$ .

1. **2,4-Dimethylpentan-2,4-diol-1-Säure**  $OH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . Trimethyloxybutylaktid  $C_7H_{14}O_3$  (s. Anhydrid der Amidotrimethyloxybuttersäure) ist als das Anhydrid einer Säure  $C_7H_{14}O_4$  aufzufassen.

2. **Acetonoxyisobuttersäure.** Siehe Aceton.

## 7. Säuren $C_8H_{16}O_4$ .

1. **Dioxypropyllessigsäure, 2,6-Heptandiol-4-Methylsäure**  $[CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_2 \cdot CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von dioxypropylmalonsaurem Baryum (HJELT, A. 216, 70).  $Ba \cdot C_8H_{14}O_6 + H_2O = BaCO_3 + C_8H_{16}O_4$ . — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt, beim Erwärmen, sofort in Wasser und das Anhydrid  $C_8H_{14}O_3$ . —  $Ba(C_8H_{15}O_4)_2$  (bei 100°). Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Anhydrid  $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \swarrow CO \cdot O \\ \searrow CH_2 \cdot \dot{C}H \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . Dicke Flüssigkeit, die bei  $-13^\circ$  nicht erstarrt (HJELT). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. Nicht destillierbar. Mit Wasserdämpfen wenig flüchtig.

2. **Methylisobutylglycerinsäure, 2-Methyl-4,5-Hexandiol-4-Methylsäure**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht, neben Heptinsäure  $C_7H_{10}O_2$  und andern Körpern, durch Behandeln von gebromtem Isobutylacetessigsäureäthylester  $C_8H_{17}BrO_3 \cdot C_2H_5$  (S. 609) mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 445). — Flüssig. Giebt beim Erhitzen gummiartige Anhydride. Ziemlich löslich in Wasser, namentlich in heißem. —  $Ca(C_8H_{15}O_4)_2$ . Mikroskopische Nadeln.

8. **Dioxyundekylsäure**  $C_{11}H_{22}O_4$ . *B.* Bei 10 Minuten langem Behandeln einer alkalischen Lösung von Undekylsäure mit Chamäleonlösung (von 1,5%) (HAZURA, GRÜSSNER, M. 9, 950). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 85–86°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Eisessig, schwer in Aether und in kaltem Benzol.

## 9. Säuren $C_{16}H_{32}O_4$ .

1. **Dioxypalmitinsäure.** *B.* Bei anhaltendem Kochen von Dibrompalmitinsäure  $C_{16}H_{30}Br_2O_2$  (Hypogäsurebromid) mit Silberoxyd und Wasser oder bei 24 stündigem Kochen von Oxyhypogäsure (erstes Produkt der Einwirkung von  $Ag_2O$  auf Dibrompalmitinsäure) mit Kalilauge (SCHRÖDER, A. 143, 36). — Kleine Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 115°. Löslich in Alkohol und Aether. —  $Ba(C_{16}H_{31}O_4)_2$ . Kleine Körner, schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem.

2. Eine bei 57° schmelzende **Säure**  $C_{16}H_{32}O_4$  entsteht, neben vielen anderen Säuren, beim Behandeln von Palmitinsäure mit alkalischer Chamäleonlösung (GRÖGER, M. 8, 497).

3. **Turpetholsäure.** Siehe Turpethin (Glykoside).

## 10. Säuren $C_{18}H_{36}O_4$ .

1. **Dioxystearinsäure.** *B.* Beim Kochen von Oxyölsäure  $C_{18}H_{34}O_3$  mit Kalilauge (OVERBECK, A. 140, 72). Bei der Oxydation von 168 g Oelsäure, gelöst in 50 g KOH und 4 l Wasser durch 168 g  $KMnO_4$  (SAYTZEW, J. pr. [2] 34, 304; GRÖGER, B. 18, 1268; 22, 620). — Krystallblätter, aus rhombischen Tafeln bestehend. Schmelzp.: 136,5° (SAYTZEW); 125–125,5° (GRÖGER). Es enthalten 100 Thle. der Lösung in absolutem Alkohol bei 19° 0,59 Thle., in absol. Aether bei 18° 0,19 Thle. (SPIRIDONOW, J. pr. [2] 40, 244). Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum unter Bildung einer Säure  $C_{18}H_{34}O_3$  (?) (S.).



Liefert, beim Erhitzen mit  $\text{PJ}_3$  und Wasser, Jodstearinsäure. Bei der Oxydation durch  $\text{KMnO}_4$  in alkalischer Lösung, entstehen Caprylsäure, Korksäure und Azelainsäure (Sp.).

Salze: SAYTZEW. —  $\text{Na.C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_4$ . — K.A. —  $\text{Ca.A}_2 + \text{H}_2\text{O}$  fällt aus verdünnten alkoholischen Lösungen in großen Blättern (rhombische Tafeln), aus concentrirten Lösungen in Körnern aus (O.). —  $\text{Ba.A}_2$ . Körniger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol (O.). —  $\text{Zn.A}_2$ . —  $\text{Ag.A}_2$ . Flockiger Niederschlag, unlöslich in Alkohol.

Methylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{O}_4 = \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_4.\text{CH}_3$ . Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 105 bis 106,5° (SPIRIDONOW, *J. pr.* [2] 40, 245). Es enthalten 100 Thle. der Lösung: in absol. Alkohol bei 18,5° 3,34 Thle., in absol. Aether bei 19° 1,03 Thle.

Aethylester  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_4 = \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_4.\text{C}_2\text{H}_5$ . Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 98,8° bis 100° (SPIRIDONOW). Es enthalten 100 Thle. der Lösung: in absol. Alkohol bei 18° 4,72 Thle., in absol. Aether bei 18° 1,75 Thle.

Diacytyldioxytsteearinsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_6 = \text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . B. Bei 10 stündigem Kochen von Dioxystearinsäure mit Essigsäureanhydrid (SPIRIDONOW, *J. pr.* [2] 40, 240). — Syrup. Löslich in Alkohol und Aether.

2. **Dioxystearidinsäure.** B. Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Elaëdinsäure mit  $\text{KMnO}_4$  (SAYTZEW, *J. pr.* [2] 34, 315). Schmelzp.: 99—100°. — Na.A. — Ag.A. Flockiger Niederschlag.

3. **Paradioxytsteearinsäure.** B. Aus dem Bromid  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_2$  der Isoölsäure und  $\text{Ag}_2\text{O}$ , in der Wärme (M., K., A. SAYTZEW, *J. pr.* [2] 37, 276). Beim allmählichen Eingießen von 40 g  $\text{KMnO}_4$ , gelöst in 1500 g Wasser, in die Lösung von 40 g Isoölsäure (Schmelzp.: 44°) in 1000 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 20 g  $\text{KHO}$  (M., K., A. S.). — Krystallpulver. Schmelzp.: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von KJ in eine Jodstearinsäure übergeführt, welche von  $\text{Sn} + \text{HCl}$  zu Stearinsäure reducirt wird. — Na.A. —  $\text{Ca.A}_2$  (bei 100°). Niederschlag. — Ag.A. Niederschlag.

## II. Säuren $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_4$ .

1. **Dioxybehensäure.** B. Beim Kochen von Oxyerucasäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_3$  mit Kalilauge (HAUSSENECHT, A. 143, 53). Bei 10 Minuten langem Stehen einer Lösung von 30 g Erucasäure in 36 cem Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) mit 2 l Wasser und 2 l Chamäleonlösung (von 1,5%) (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 948; URWANZOW, *J. pr.* [2] 39, 336). — Kleine Krystallkörner (aus Alkohol). Schmelzp.: 127° (H.); 132—133° (H., GR.). Molek. Verbrennungswärme = 3230,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 42, 382). In kaltem Alkohol schwer löslich, leicht in heißem. Unlöslich in kaltem Aether.

Salze: URWANZOW. —  $\text{Na.C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_4$ . Krystallkörner, ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 205°. —  $\text{Ca.A}_2$  (bei 100°). —  $\text{Ba}(\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_4)_2$ . Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Zn.A}_2$  (bei 100°). —  $\text{Cu.A}_2$  (bei 100°). — Ag.A.

2. **Isodioxybehensäure.** B. Beim Behandeln von Brassidinsäure mit Chamäleonlösung bei 80° (GRÜSSNER, HAZURA, *M.* 10, 196). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 98—99°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether.

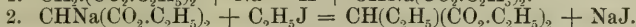
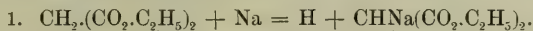
## B. Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ .

Die meisten Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  sind zweibasisch und nach der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CO}_2\text{H})_2$  zusammengesetzt. Doch giebt es auch einbasisch-dreiatomige (Dialdonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ ), einbasisch-zweiatomige und einbasisch-einatomige Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ .

Die zweibasischen Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CO}_2\text{H})_2$  entstehen: 1. aus den Bromiden  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{Br}_2$  durch Behandeln mit Cyankalium und Zerlegen des gebildeten Cyanids (Nitrils) mit Säuren oder Alkalien.  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{NH}_3$ . — 2. Aus den Cyanfettsäuren beim Kochen mit Alkalien oder Säuren.  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{CN})\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}_2(\text{CO}_2\text{H}) + \text{NH}_3$ . — 3. Aus den jodirten (oder bromirten) Fettsäuren beim Erhitzen mit Silberpulver.  $2\text{C}_n\text{H}_5\text{JO}_2 + 2\text{Ag} = \text{C}_n\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{AgJ}$ . — 4. Bei der Oxydation der höheren Homologen der Säurereihe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$  mit rauchender Salpetersäure. — 5. Bei der Oxydation von Fetten oder höheren Fettsäuren mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2), und zwar geben die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$  als höchstes Oxydationsprodukt Sebacinsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , die andern Säuren (Ricinolsäure, Oelsäure, Leinölsäure u. s. w.) Azelainsäure  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Daneben entsteht ein wesentlich aus Nitrocaprinsäure bestehendes Oel (ARPPE, *Z.* 1865, 295). — 6. Bei der Oxydation der Ketonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$  durch verdünnte Salpetersäure.  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$

+  $O_4 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + CO_2 + H_2O$ . — 7. Beim Zerlegen der zweibasischen Keton-säureester  $C_nH_{2n-4}O_5$  durch sehr concentrirte Kalilauge.

+  $3KHO = CO_2K.CH_2.CH(CH_3).CO_2K + K.C_2H_5O_2 + 2C_2H_5O$ . — 8. Durch Erhitzen von drei- und vieratomigen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_5$ ,  $C_nH_{2n-2}O_6$  mit Jodwasserstoffsäure.  $OH.CH(CH_2O_2H).CH_2.CO_2H + 2HJ = CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + H_2O + J_2$ . — 9. Durch Anlagern von Wasserstoff (Behandeln mit Natriumamalgam) an die ungesättigten, zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-4}O_4$ . — 10. Durch Einführung von (1 oder 2) Alkoholradikalen  $C_nH_{2n+1}$  in Malonsäure. Die Ester dieser Säure entwickeln mit Natrium Wasserstoff und liefern ein Natriumderivat, in welchem, durch Behandeln mit Alkyljodiden, das Natrium gegen 1 Alkyl ausgewechselt werden kann.

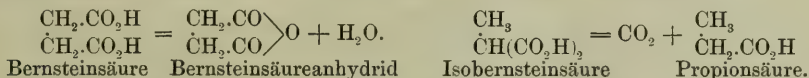


Aus dem Monoalkylmalonsäureester kann, durch erneute Behandlung mit Natrium und Alkyljodid, ein Dialkylmalonsäureester [z. B.  $C(CH_3)(C_2H_5).(CO_2.C_2H_5)_2$ ] gebildet werden. Dasselbe geschieht beim Erhitzen der Baryumsalze jener Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  mit Natrium-methylat oder  $C_2H_5O.Na$  (MAL, B. 22, 2136).

Bei der Darstellung von alkylirten Malonsäureestern wendet man nicht freies Natrium, sondern eine Lösung (der theoretischen Menge) dieses Metalls in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols an. Der Malonsäureester wird mit diesem Natriumäthylat vermischt, das Alkyljodid hinzugegeben (bei der Darstellung von Dialkylmalonsäureestern wendet man 2 Mol.  $C_2H_5ONa$  an und giebt beide Moleküle des Alkyljodids sofort hinzu), das Gemisch digerirt, bis die alkalische Reaktion desselben verschwunden ist, und dann der Alkohol abdestillirt. Zum Rückstande setzt man Wasser, hebt den alkylirten Malonsäureester ab und schüttelt die wässrige Schicht mit Aether. Der alkylirte Malonsäureester wird durch concentrirte Kalilauge verseift (die Monoalkylmalonsäureester verseifen sich leichter wie die Dialkylmalonsäureester), die Lösung mit  $HCl$  neutralisirt, dann mit  $CaCl_2$  gefällt und das Calciumsalz durch  $HCl$  zerlegt. Die freie Säure zieht man durch Aether aus (CONRAD, A. 204, 129). Die Ester der monoalkylirten Malonsäuren liefern mit Chlor leicht Monochlorderivate  $R.CCl(CO_2.R)_2$ , welche durch Basen in Salzsäure und alkylirte Tartronsäuren  $C_nH_{2n-2}O_5$  zerfallen; mit alkoholischem Ammoniak geben sie Amide der gechlorten Alkylmalonsäuren (CONRAD, B. 14, 619).

11. Durch Elektrolyse der Kalisalze der Monoäthylester entstehen aus den niederen Gliedern der Säurereihe  $C_nH_{2n-2}O_4$  die höheren Homologen (BROWN, WALKER, A. 261, 110).  $2(CO_2.C_2H_5).R''.CO_2K = (CO_2.C_2H_5).R''.R''.CO_2.C_2H_5 + 2CO_2 + K_2$ . So entsteht aus dem Salze des Malonsäureesters  $(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2K$  — Bernsteinsäureester und aus dem Kalisalze des Bernsteinsäuremonoäthylesters — Adipinsäureester.

Die zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  sind fest, krystallinisch und meist nicht unzersetzt flüchtig. Beim Erhitzen gehen sie entweder unter Abgabe von Wasser in ein Anhydrid über, oder — und zwar diejenigen, welche die beiden Carboxyle an demselben Kohlenstoffatome haben — sie zerfallen in  $CO_2$  und eine Fettsäure.  $C_nH_{2n}(CO_2H)_2 = CO_2 + C_nH_{2n+1}.CO_2H$ .



In gleicher Weise werden Malonsäure und die Säuren  $R.CH(CO_2H)_2$  durch Salpetersäure (spec. Gew. = 1,55) zerlegt. Sie entwickeln damit, schon in der Kälte, 2 Mol.  $CO_2$ , während Säuren  $RR_1C(CO_2H)_2$  davon nicht angegriffen werden (FRANCHIMONT, R. 4, 394).

Bei Gegenwart von Uranoxydsalzen zerfallen, wie es scheint, alle zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ , in wässriger Lösung, in  $CO_2$  und eine Fettsäure (SEEKAMP, A. 122, 113; 133, 253).

Beim Glühen mit Baryt  $BaO$  zerfallen die Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  in  $CO_2$  und Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$ .  $C_6H_{12}(CO_2H)_2 = 2CO_2 + C_6H_{14}$ .

Die Derivate zweibasischer Säuren sind im Allgemeinen gleicher Art, wie jene der einbasischen. Die Eigenthümlichkeiten der ersteren werden nur bedingt durch die Anwesenheit zweier Carboxylgruppen. So erhält man die Säurechloride nur bei Anwendung von 2 Mol.  $PCl_5$  auf 1 Mol. der Säure.  $C_2H_4.(CO.OH)_2 + 2PCl_5 = C_2H_4.(COCl)_2 + 2POCl_3 + 2HCl$ . Wendet man bloß 1 Mol.  $PCl_5$  an, so entsteht das Säureanhydrid:  $C_2H_4(CO_2H)_2 + PCl_5 = C_2H_4.(CO_2)O + POCl_3 + 2HCl$ . Das  $PCl_5$  wirkt dann bloß wasserentziehend.



Die Säureanhydride entstehen auch (nicht immer — siehe oben) beim Erhitzen der Säure für sich oder beim Behandeln derselben mit  $P_2O_5$ . Ferner bei der Einwirkung von Acetylchlorid (Benzoylchlorid u. s. w.) auf die Säuren oder deren Salze (GERHARDT, CHIOZZA; HEINTZ).  $C_2H_4(CO_2)_2Ba + 2C_2H_5O.Cl + C_2H_4(CO)_2O + (C_2H_5O)_2O + BaCl_2$  (vgl. ANSCHÜTZ, B. 10, 326 u. 1883). Oder auch:  $C_2H_4(COCl)_2 + 2Na.C_2H_5O_2 = C_2H_4(CO)_2O + (C_2H_5O)_2O + 2NaCl$ . Als sehr geeignet zur Darstellung von Säureanhydriden zweibasischer Säuren überhaupt, erweist sich die Behandlung der Säuren mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, A. 226, 7) oder noch besser das Behandeln der Chloride der zweibasischen Säuren mit entwässerter Oxalsäure (ANSCHÜTZ, A. 226, 17).  $C_4H_4O_2.Cl_2 + C_2H_2O_4 = C_4H_4O_3 + 2HCl + CO + CO_2$ . Diese Reaktionen beruhen offenbar auf dem Umstande, dass zweibasische Säuren keine gemischten Anhydride bilden, oder dass diese äußerst unbeständig sind und sofort in ihre Komponenten zerfallen. Um Anhydride zweibasischer Säuren von einem Gehalte an Säurehydrat zu befreien, behandelt man sie mit Chloroform, welches nur die Anhydride löst. Die Chloroformlösung wird in einem Paraffin enthaltenden Exsiccator verdunstet (ANSCHÜTZ, A. 226, 9).

Die Säureanhydride gehen, durch Verreiben mit rauchender Salzsäure, in die entsprechenden Säuren über (VOLHARD, A. 267, 51)  $\begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{matrix} > O + HCl + H_2O = \begin{matrix} CH_2.COCl \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$   
 $+ H_2O = \begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{matrix} + HCl$ . Ebenso wirkt KCN-Lösung:  $C_4H_4O_3 + KCN + H_2O =$

$C_4H_5KO_4 + HCN$ . Anhydride von Alkoholsäuren (z. B.  $CH_3.CH.CO$ ) werden weder durch rauchende Salzsäure, noch durch KCN-Lösung verändert.

Bei der Oxydation der höheren Homologen der Säurereihe  $C_nH_{2n-4}O_2$  durch rauchende Salpetersäure werden ölige, indifferente Körper  $C_nH_{2n-2}O_3$  erhalten, die man als Halbaldehyde der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  betrachtet hat. Durch Bromwasser gehen sie, in der That, in Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  über. Merkwürdigerweise werden sie aber von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen, was nicht für ihre Aldehydnatur spricht.

$\alpha\beta$ -Ketonsäuren verbinden sich mit den Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  (in Gegenwart von Kondensationsmitteln, z. B. Essigsäureanhydrid) unter Wasseraustritt.  $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 = CO_2H.C_6H_6O.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O$ . In Gegenwart von Essigsäureanhydrid verbinden sich bernsteinsaures oder brenzweinsaures Natrium mit Aldehyden zu  $\gamma$ -Oxysäuren (mit 5 Atomen Sauerstoff).

Die Aetherifikation der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  geht genau in der gleichen Weise vor sich, wie jene der einbasischen Säuren, obgleich hier die Verhältnisse scheinbar complicierter liegen, da die zweibasischen Säuren mit Alkoholen nicht nur Säureester, sondern auch Estersäuren liefern. Betrachtet man aber nur die, innerhalb einer gewissen Zeit, mit einem Alkohol in Verbindung getretene Säuremenge, so ergibt sich z. B. bei der Vereinigung von Isobutylalkohol mit

	Anfangsgeschwindigkeit	Grenzwert
Bernsteinsäure $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$	42,94	70,18
Normale Brenzweinsäure $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$	50,21	73,91
Gewöhnliche Brenzweinsäure $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$	42,85	73,52.

Der Grenzwert für die beiden isomeren Brenzweinsäuren ist also derselbe, die Anfangsgeschwindigkeit ist aber bei der normalen Brenzweinsäure größer, als bei der gewöhnlichen, weil diese ein Carboxyl an sekundär gebundenem Kohlenstoff enthält, in der normalen Pyroweinsäure aber beide Carboxyle an primär gebundenem Kohlenstoff hängen (MENSCHUTKIN, *J.* 13, 522).

Die Kaliumsalze der Monoalkylester entstehen durch Erwärmen der Dialkylester mit der wässrigen Lösung von 1 Mol. Kaliumacetat (CLAISEN, B. 24, 127).  $C_2O_4(C_2H_5)_2 + K.C_2H_3O_2 = K_2C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_2H_5O_2.C_2H_5$ .

Schmelzpunkte der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ : BAEYER, B. 10, 1286; HENRY, Bl. 43, 616.

Löslichkeit der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  in Wasser: HENRY, Bl. 43, 615.

Elektrische Leitfähigkeit der zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ : BISCHOFF, WALDEN, B. 23, 1950; WALKER, *Soc.* 61, 700.

## I. Oxalsäure (Aethandisäure) $C_2H_2O_4 + 2H_2O = CO_2H.CO_2H + 2H_2O$ .

V. Selten im freien Zustande (in Boletus sulfureus), meist an Basen gebunden in vielen Pflanzen. Als Ammoniaksalz im Guano. Als Natriumsalz in Salsola- und Salicorniaarten. An Kali gebunden (als Kleesalz) in Oxalis acetosella, Rumex acetosa u. a. Calciumoxalat finden sich in vielen Wurzeln (Rhabarber, Runkelrübe, Iris florentina...), in Lichenarten u. s. w.; ferner in einigen Blasen- und Nierensteinen



(„Maulbeersteine“), in Harnsedimenten, im Harne der Carnivoren, im Menschenharn, besonders nach dem Genuss von Sauerampfer und moussirenden Getränken; in den Exkrementen der Raupen u. s. w. und als Mineral (WHEWELLIT). Oxalsäures Eisenoxydul (Humboldtin) ist in Braunkohlenlagern aufgefunden worden. — *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf zahlreiche organische Verbindungen, besonders Zuckerarten, Kohlenhydrate (z. B. Cellulose), Pflanzensäuren. Beim Schmelzen von sauerstoffreichen organischen Säuren (Citronen-, Ameisen-, Weinsäure) von Holz und von Glykol mit Aetzkali. Bei raschem Erhitzen von Natriumformiat, unter Luftabschluss, auf über  $400^\circ$  entsteht sehr viel Oxalat, neben etwas Carbonat (MERZ, WEITH, *B.* 15, 1513). Aus  $C_2Cl_6$  und (8 Mol.) festem Kali bei  $210-220^\circ$  (GEUTHER, *A.* 111, 174). Beim Erhitzen von Natrium- (oder Kalium-) Amalgam im  $CO_2$ -Strome auf  $360^\circ$  (DRECHSEL, *A.* 146, 140).  $2CO_2 + 2Na = Na_2C_2O_4$ . Beim Stehen einer wässrigen Cyanlösung entsteht oxalsäures Ammoniak.  $(CN)_2 + 4H_2O = (NH_4)_2C_2O_4$ . Cyan, mit wässriger Aldehydlösung (LIEBIG, *A.* 113, 246) oder mit konzentrierter Salzsäure (SCHMITT, GLUTZ, *B.* 1, 66) in Berührung, geht in Oxamid über. Cyangas in, mit HCl gesättigten, absoluten Alkohol geleitet, erzeugt Oxalsäurediäthylester (VOLHARD, *A.* 158, 118). — *D.* Man erhitzt gleiche Theile Holzspäne (die Holzigen Abfälle der Braunkohlen oder Sägespäne), Aetzkali und Aetznatron auf  $240-250^\circ$ , laugt mit Wasser aus und verdampft bis zum spec. Gew. 1,35. Beim Erkalten krystallisirt Natriumoxalat, während alles Kali als Pottasche in Lösung bleibt. Das Natriumsalz wird mit Aetzkalk gekocht und das Calciumoxalat durch Schwefelsäure zerlegt. Mit Aetznatron allein, ohne Kali, erhält man viel weniger Oxalsäure (POSSOZ, *J.* 1858, 242; THORN, *J. pr.* [2] 8, 182). Eine Lösung von Cellulose in Vitriolöl, mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und dann mit etwas konc.  $HNO_3$  versetzt, scheidet viel Oxalsäure aus (LIFSCHÜTZ, *B.* 24, 1191). — Für die Darstellung im Kleinen erhitzt man 1 Thl. Zucker (oder Glykose, Stärke) mit 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,245) und verdampft zur Krystallisation. Die Mutterlauge, welche Zuckersäure u. a. K. enthält, wird unter Zusatz kleiner Mengen Salpetersäure weiter eingedampft (THOMPSON, *J.* 1847/48, 498). — *Reinigung.* Der Oxalsäure haftet sehr hartnäckig Alkali (Kali) an. Man krystallisirt sie deshalb aus siedender (10–15 procentiger) Salzsäure um. Die Krystalle werden abgesogen, mit wenig Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt (STOLBA, *J.* 1874, 571). — Nach SIEBOLD (*J.* 1875, 519) digerirt man 1 Thl. käuflicher Oxalsäure mit 5 Thln. Wasser, bei  $38^\circ$  lässt 6 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und dampft das Filtrat auf  $\frac{2}{3}$  ein. Die ausgeschiedene Säure wird gewaschen und zweimal aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Monokline Säulen. Spec. Gew. = 1,630 (HUSEMANN); 1,531 (RÜDORF, *B.* 12, 251); 1,653 bei  $18,5^\circ/4^\circ$  (CLARKE, *B.* 12, 1399). Dissociation der wasserhaltigen Oxalsäure (LESCOEUR, *A. ch.* [6] 11, 431. Molekularbrechungsvermögen der wasserhaltigen Säure = 37,62 und der wasserfreien Säure = 25,6 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Lösungswärme für 1 Mol. krystallisirter Oxalsäure = 8,560 Cal. (THOMSEN, *B.* 6, 713). Verbrennungs- und Lösungswärme der Oxalsäure: THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 2, 292; Molekularverbrennungswärme = 60,2 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 5, 305). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 281. Elektrolyse der Oxalsäure: BUNGE, *B.* 9, 78; RENARD, *J.* 1879, 482; Elektrolyse des Kaliumsalzes: JAHN, *P.* [2] 37, 435. Verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$  oder bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen über Schwefelsäure. Schmelzp.:  $98^\circ$  (GAY-LUSSAC, *A.* 1, 20). Beginnt bereits einige Grade unter  $100^\circ$  zu sublimiren (SIEGFRIED, *J. pr.* [2] 31, 543). Sublimirt bei  $150-160^\circ$  unzersetzt, bei stärkerem Erhitzen tritt daneben Zersetzung ein in  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und Ameisensäure; zerfällt, bei hoher Temperatur, glatt in  $CO$  und  $CO_2$  (LORIN). Verdünnte wässrige Lösungen der Oxalsäure zersetzen sich mit der Zeit (BIZIO, *Z.* 1870, 52), unter Pilzvegetation und Bildung von  $CO_2$  (BIZIO, *G.* 13, 381). Erhitzt man (z. B.  $\frac{1}{10}$  Normallösung)  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf  $60-70^\circ$ , so wird die Zersetzung völlig verhindert (NEUBAUER, *Fr.* 9, 392). Wird durch eine concentrirte wässrige Lösung bei  $100^\circ$  ein indifferentes Gas geleitet, so tritt Zerlegung und Abspaltung von  $CO_2$  ein (CARLES, *Z.* 1870, 576). Eine fünfprocentige Oxalsäurelösung, der  $1\%$  salpetersaures Uranoxyd zugesetzt ist, zersetzt sich nicht im Dunkeln, selbst bei  $100^\circ$ . An der Sonne tritt aber sofort lebhafte Zersetzung in  $CO$ ,  $CO_2$  und Ameisensäure ein (SEEKAMP, *A.* 122, 113). Beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf  $100^\circ$  werden  $CO_2$  und Ameisensäure gebildet; in höherer Temperatur wird aber auch das Glycerin zersetzt, und man erhält  $CO_2$  und Allylalkohol. — Wasserentziehende Mittel (concentrirte  $H_2SO_4$  u. a.) zerlegen die Oxalsäure in  $CO$  und  $CO_2$ . Aehnlich wirkt concentrirte Ameisensäure bei  $105^\circ$ , wobei jedoch auch die Ameisensäure in  $CO$  und  $H_2O$  zerfällt (LORIN, *B.* 9, 638). Das stete Zerfallen der Oxalsäure in  $CO_2$  und Ameisensäure (resp.  $CO$ ) macht es begreiflich, dass dieselbe ein kräftiges Reduktionsmittel ist. Beim Zusammenreiben von 4 Thln. wasserfreier Oxalsäure mit 21 Thln. trockenem Bleisuperoxyd kommt die Masse ins Glühen (BÖTTGER, *J. pr.* 8, 477). Oxalsäure mit Braunstein und verdünnter  $H_2SO_4$  erwärmt, geht völlig in  $CO_2$  über (Analyse des Braunsteins). Uebermangansäures

Kalium oxydirt bei 35–40° sofort zu  $\text{CO}_2$  (HEMPEL) (Titerstellung der Chamäleonlösung). In Gegenwart von viel  $\text{KOH}$  wird die Oxalsäure, selbst bei Siedehitze, nicht durch  $\text{KMnO}_4$  verändert (BENEDIKT, ZSIGMONDY, *Fr.* 25, 588). Die Oxalsäure reducirt Goldlösungen,  $\text{HJO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$  u. s. w. Verhalten von Oxalsäure beim Erhitzen mit festem  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : WERNER, *Soc.* 53, 609. Bei Siedehitze reducirt Oxalsäure Eisenoxysalze zu Oxydulsalzen (LEMOINE, *Bl.* 46, 289). Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure wird sie zu Glykolsäure reducirt; ebenso durch elektrolytischen Wasserstoff (BALBIANO, ALESSI, *Z.* 12, 190). Die entwässerte Oxalsäure vermag Kondensationen zu bewirken analog dem  $\text{ZnCl}_2$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . So entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Dimethylanilin und entwässerter Oxalsäure auf 110° glatt Leukomalachitgrün (ANSCHÜTZ, *B.* 17, 1078). Durch entwässerte Oxalsäure kann in Säurechloriden und in Halogenderivaten  $\text{C}_n\text{H}_m\text{CHCl}_2$  und  $\text{C}_n\text{H}_m\text{CCl}_2$  das Chlor gegen Sauerstoff ausgewechselt werden (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 15). I.  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = (\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{O} + 2\text{HCl} + \text{CO} + \text{CO}_2$ . — II.  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{O} + 2\text{HCl} + \text{CO} + \text{CO}_2$ . — III.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 2\text{HCl} + \text{CO} + \text{CO}_2$ . — IV.  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3 + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O} + 6\text{HCl} + 3\text{CO} + 3\text{CO}_2$ . Verhalten der Oxalsäure gegen Königswasser: LONGI, *G.* 11, 506. — Ueber Reaktionen der Oxalsäure s. auch Oxaläther. — Die Oxalsäure ist giftig.

**Löslichkeit.** 1 Thl. krystallisirte Säure löst sich bei 14,5° in 10,46 Thln. Wasser (NICHOLS, *J.* 1870, 645). Sie löst sich in 2,5 Thln. kaltem Alkohol, viel leichter in heissem, dabei aber zum Theil in Oxaläther übergehend. 100 Thle. einer Lösung in Alkohol von 90% halten 12,816 Thle. und in absolutem Alkohol 19,18 Säure gelöst bei 15° (BOURGOIN, *Bl.* 29, 243). 100 Thle. reiner Aether lösen bei 15° 1,266 Thle. Säure. 100 Thle. Wasser lösen an wasserfreier Oxalsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ : 1. ALLUARD, *A.* 133, 292; 2. MICZYNSKI, *M.* 7, 258.

Bei 0° . . .	1. 3,6 Thle.	2. 3,46 Thle.	Bei 50° . . .	1. 32,1 Thle.	2. 31,53 Thle.
„ 10° . . .	5,3 „	5,55 „	„ 60° . . .	44,5 „	45,55 „
„ 20° . . .	10,2 „	8,78 „	„ 70° . . .	63,5 „	63,82 „
„ 30° . . .	15,9 „	13,77 „	„ 80° . . .	97,8 „	—
„ 40° . . .	22,8 „	21,15 „	„ 90° . . .	120,0 „	—

Allgemein: 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $t^\circ = 3,543 + 0,175\,901\,6 \cdot (t - 0,5) + 0,002\,721\,258 \cdot (t - 0,5)^2 + 0,03\,103\,989\,9 \cdot (t - 0,5)$  Thle. wasserfreier Oxalsäure (MICZYNSKI).

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 17,5°: 1. FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 301; 2. GERLACH, *Fr.* 27, 305.

Gehalt an $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Spec. Gew.		Gehalt an $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Spec. Gew.	
	1	2		1	2
2 %	1,0064	1,007	10 %	1,0271	1,035
4 %	1,0128	1,014	12 %	1,0309	1,042
6 %	1,0182	1,021	12,6 %	1,0320	—
8 %	1,0226	1,028	13 %	—	1,045

Siedepunkt der wässerigen Lösung: GERLACH, *Fr.* 26, 465.

Bestimmung der Oxalsäure (in Pflanzentheilen): BERTHELOT, ANDRÉ, *Fr.* 27, 403.

**Wasserfreie Oxalsäure**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Wird in rhombischen Oktaëdern erhalten, beim Behandeln der wasserhaltigen Säure mit concentrirter Schwefelsäure (REICHARDT, *J.* 1864, 371; LESCOEUR, *A. ch.* [6] 19, 58). Auf 1 Thl. Oxalsäure wendet man 12 Thle.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an (VILLIERS, *Bl.* 33, 415). Die wasserfreie Säure kann auch in Krystallen erhalten werden, wenn man die entwässerte Säure in 2 $\frac{1}{2}$  Thle. heissen Eisessigs löst (PÉTER, *Bl.* 38, 406). Die wasserfreie Säure schmilzt bei 189,5° (BAMBERGER, ALTHAUSSE, *B.* 21, 1901), bei 184,3° (HESS, *P.* [2] 35, 419). Sie schmilzt unter Zersetzung bei 186–187° (STAUB, SCHMIDT, *B.* 17, 1742). Specifische Wärme der wasserfreien Säure =  $0,2941 + 0,00167 \cdot t$  (HESS, *P.* [2] 35, 425). Zieht rasch Wasser an.

Oxalsäure Salze: LENSSEN, SOUCHAY, *A.* 99, 31; 100, 308; 102, 35; 103, 308; 105, 245; — RAMMELSBURG, *J.* 1854, 387; 1855, 463; — SCHABUS, *J.* 1854, 392; — NICHOLS, *Z.* 1870, 532. — Die Oxalsäure ist eine kräftige Säure, deren Lösung stark sauer reagirt. Beim Erhitzen von trockenem Kochsalz mit krystallisirter Oxalsäure entweicht alle Salzsäure. Aus einer mit Oxalsäure versetzten Lösung von Kochsalz oder Chilisalpeter krystallisirt (saures) Natriumoxalat (DÖBEREINER, *J. pr.* 15, 317). — Verhalten der Oxalsäure gegen verschiedene Salze: SLATER, *J.* 1856, 445.



Die Oxalsäure bildet neutrale, saure und Doppelsalze. Nur die Salze der Alkalien sind in Wasser löslich. Die neutralen Salze der Alkalien reagieren neutral (Anwendung der Oxalsäure in der Alkalimetrie). Alle übrigen Salze sind unlöslich in Wasser und lösen sich in Mineralsäuren. Sie werden beim Glühen zersetzt; das Silbersalz explodiert hierbei heftig.

Brechungsvermögen der neutralen oxalsauren Alkalien: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350.

$(NH_4)_2C_2O_4 + H_2O$ . Lange, rhombische Säulen (RAMMELSBURG; PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] 4, 453); rhombisch-hemiëdrische Krystalle: ANSCHÜTZ, HINTZE, *B.* 18, 1395. Spec. Gew. = 1,475 (SCHIFF, *A.* 112, 88); 1,501 (SCHRÖDER, *J.* 1879, 34). Löslich in 23,69 Thln. Wasser bei 15° (NICHOLS, *J.* 1870, 645). 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 2,215 Thle. Salz (ENGEL, *Bl.* 45, 315). Ammoniaksalze  $(NH_4Cl, NH_4)_2C_2H_3O_6$  vermindern die Löslichkeit in Wasser (HEINTZ, *J.* 1862, 276); ebenso Oxalsäure (ENGEL). Zerfällt beim Erhitzen in  $CO, CO_2, NH_3$ , Cyan, Blausäure und Oxamid. —  $(NH_4)_2HC_2O_4 + H_2O$ . Rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,556 (SCHIFF). Löslich bei 11,5° in 15,97 Thln. Wasser (NICHOLS). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 371. Entwickelt beim Erhitzen  $CO, CO_2, NH_3$ , Blausäure, Ameisensäure und lässt einen Rückstand von Oxaminsäure (BALARD). —  $(NH_4)H.C_2 + O_4C_2H_3O_4 + 2H_2O$ . Triklone Krystalle. Löslich in 39,68 Thln. Wasser von 7,8° (N.). —  $(NH_4)HSO_4 + C_2H_3O_4$ . B. Beim Eintragen von Diammoniumoxalat in konzentrierte Schwefelsäure und nicht allzu langes Kochen (MARIGNAC, *J.* 1857, 135). — Monokline Krystalle. Beim Umkrystallisieren aus Wasser scheidet zuerst Oxalsäure an. —  $NH_4C_2HO_4 + HVdO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Hellgelbe Prismen (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 265).

Oxalsäures Hydroxylamin  $(NH_4O)_2C_2H_3O_4$ . Triklone flache Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 232). —  $4NH_3O.PtC_2O_4$ . Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und organischen Säuren (ALEXANDER, *A.* 246, 247).

$Li_2C_2O_4$ . Warzen, löslich in 13,1 Thln. Wasser von 19,5°; unlöslich in Alkohol (S., L.). Spec. Gew. = 2,1213 bei 17,5° (STOLBA, *J.* 1880, 283). —  $LiHC_2O_4 + H_2O$ . Tafeln, löslich in 14,8 Thln. Wasser bei 10° (RAMMELSBURG); in 12,8 Thln. bei 17° (S., L.).

$Na_2C_2O_4$ . Krystallpulver. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 106. Löslich in 31,1 Thln. Wasser bei 15,5°; in 15,8 Thln. siedendem Wasser (S., L.); in 31,6 Thln. bei 13° (N.). —  $NaHC_2O_4 + H_2O$ . Kleine monokline Krystalle (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 374), löslich in 60,3 Thln. Wasser von 15,5°; in 4,7 Thln. siedendem Wasser (S., L.); in 67,57 Thln. bei 10° (N.).

$K_2C_2O_4 + H_2O$ . Rhombische Säulen. Spec. Gew. = 2,080 (SCHIFF). Löslich in 3,03 Thln. Wasser bei 16° (N.). 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 25,24 Thle. wasserfreies Salz (ENGEL, *Bl.* 45, 318). Spec. Gew. der wässrigen Lösung: FRANZ, *Fr.* 27, 315. —  $KHC_2O_4 + H_2O$ . Monokline Krystalle. Das getrocknete Salz liefert beim Erhitzen  $CO$ , neben etwas  $CO_2$  (MERZ, WEITH, *B.* 15, 1512). —  $KHC_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 463; RAMMELSBURG; NICHOLS). Löslich in 26,21 Thln. Wasser von 8° (N.). Krystallisiert auch leicht wasserfrei in monoklinen Krystallen (MARIGNAC; STÄDELER, *A.* 151, 13). —  $KHC_2O_4.C_2H_3O_4 + 2H_2O$ . Triklone Krystalle. Spec. Gew. = 1,765 (SCHIFF). Löslich in 55,25 Thln. Wasser bei 13° (N.). Wird durch Digerieren mit absolutem Alkohol völlig zerlegt in Oxalsäure und  $KHC_2O_4$  (BISCHOFF, *B.* 16, 1347). — Sauerkleesalz ist oft  $KHC_2O_4.C_2H_3O_4 + 2H_2O$  (NICHOLS), meist aber ein Gemenge dieses Salzes mit dem Salz  $KHC_2O_4$  (FRANZ).

Spec. Gewicht der Lösungen bei 17,5° (FRANZ, *J. pr.* [2] 5, 302).

Procente	$K_2C_2O_4 + H_2O$	$KHC_2O_4 + H_2O$	$KHC_2O_4.C_2H_3O_4 + 2H_2O$
1	...	...	1,0047
2	...	1,0110	1,0093
5	1,0337	1,0271	—
10	1,0656	—	—
15	1,0977	—	—
20	1,1306	—	—
25	1,1638	—	—

$Rb_2C_2O_4 + H_2O$ . Monokline Krystalle (PICCARD, *J.* 1862, 125; GRANDEAU, *J.* 1863, 184). —  $RbHC_2O_4$ . Monokline Krystalle. —  $RbHC_2O_4.H_2C_2O_4 + 2H_2O$ . Spec. Gew. = 2,1246 (bei 18°). Löslich in 47 Thln. Wasser von 21° (STOLBA, *J.* 1877, 242).

$Be.C_2O_4 + Be(OH)_2 + H_2O$  (ATTERBERG, *J.* 1873, 258). —  $Be.C_2O_4 + 6Be(OH)_2 + 6H_2O$  (ATTERBERG). —  $Be.C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4$ . Monokline Krystalle (SHADWELL, *J.* 1881, 681; vgl. DEBRAY, *J.* 1855, 360; 1857, 295). —  $Be.C_2O_4 + K_2C_2O_4$ . In kaltem Wasser wenig löslich. —  $K_2C_2O_4 + Be.C_2O_4 + Be(OH)_2 + 2H_2O$ . Große glasglänzende Krystalle



(PHILIPP, *B.* 16, 752). —  $\text{Mg.C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Sandiges Pulver; löslich in 1500 Thln. Wasser von  $16^\circ$ , in 1300 Thln. siedendem Wasser (S., L.). —  $\text{Mg.C}_2\text{O}_4 + 6(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ ; —  $5\text{Mg.C}_2\text{O}_4 + 13(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 24\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Mg.C}_2\text{O}_4 + 5(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Mg.C}_2\text{O}_4 + 7(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Mg.C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (S., L.).

$\text{Ca.C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver, aus monoklinen Tafeln bestehend, unter dem Mikroskop briefkouvernt-ähnliche Tafeln (SCHMID, *A.* 97, 225). Spec. Gew. = 2,200 (SCHRÖDER, *B.* 12, 564). Dieses Salz bildet sich stets aus konzentrierten oder warmen Lösungen. Beim Fällen verdünnter Lösungen, in der Kälte, erhält man ein Gemenge dieses Salzes mit  $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Letzteres wird rein erhalten durch Auflösen (nicht bis zur Sättigung) von Calciumoxalat in, auf  $100^\circ$  erwärmter, Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) und Stehenlassen in der Kälte. Es krystallisiert in Quadratoktaedern und ist (von SCHMID) im Saft einiger Cacteen beobachtet worden. — Calciumoxalat ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Chloralkalien und  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ . Es löst sich in Mineralsäuren, sowie in heißen Lösungen von  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , indem dabei  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ , resp.  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ , neben  $\text{CaCl}_2$ , entstehen. Durch überschüssiges Ammoniumoxalat wird aus diesen Lösungen Calciumoxalat gefällt (S., L., *A.* 100, 311). (Trennung des Ca von Mg). Das Krystallwasser entweicht erst bei  $205^\circ$ . In höherer Temperatur zerfällt  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  glatt in weißes  $\text{CaCO}_3$  und CO. Erhitzt man das wasserhaltige Salz sofort auf Rothgluth, so ist der Rückstand grau. —  $\text{Ca.C}_2\text{O}_4 + \text{CaCl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Durch Auflösen von 1 Thl.  $\text{Ca.C}_2\text{O}_4$  in 15 Thln. warmer HCl (spec. Gew. = 1,14) (FRITZSCHE, *J.* 1864, 372 u. *P.* 28, 121). Beim Uebergießen von feuchtem  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  mit konzentrierter  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (RAINEY, *J.* 1865, 377). — Dünne Tafeln oder Blätter. —  $3\text{Ca.C}_2\text{O}_4 + \text{CaCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (F.). —  $2\text{Ca.C}_2\text{O}_4 + \text{CaCl}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$  (S., L., — (?) F.).

$\text{Sr.C}_2\text{O}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (kalt gefällt). —  $\text{Sr.C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (heiß gefällt). Löslich in 12000 Theilen kalten Wassers. —  $\text{Sr}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (S., L.). —  $\text{Sr.C}_2\text{O}_4 + \text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; —  $3\text{Sr.C}_2\text{O}_4 + \text{SrCl}_2 + 16\text{H}_2\text{O}$  (RAINEY, *J.* 1865, 377). —  $\text{Ba.C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Löslich in 2590 Theilen kalten und in 2500 Thln. heißen Wassers. Bei Siedehitze wird das Salz  $\text{BaC}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  gefällt. Löst sich leicht in konzentrierter heißer Oxalsäurelösung. Aus der Lösung krystallisiert [in monoklinen Prismen (LOSCHMIDT)]:  $\text{Ba}(\text{HC}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; löslich in 392 Thln. Wasser von  $17^\circ$  (S., L.).

$\text{Zn.C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (MARCHAND); spec. Gew. des wasserfreien Salzes = 2,582 bei  $17,5^\circ$ ; = 2,562 bei  $24,5^\circ/4^\circ$  (CLARKE, *B.* 12, 1399). —  $\text{Zn.C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (KAYSER); —  $\text{Zn.C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (KAYSER). —  $\text{Cd.C}_2\text{O}_4$  (heiß gefällt); spec. Gew. = 3,310 bei  $17^\circ/4^\circ$  (CLARKE). —  $\text{Cd.C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (kalt gefällt). Löslich in 13000 Thln. kalten Wassers. —  $\text{Cd.C}_2\text{O}_4 + 4(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (RAMMELSBERG). —  $\text{Cd.C}_2\text{O}_4 + 6(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Cd.C}_2\text{O}_4 + 8(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Cd.C}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (S., L.). —  $\text{Cd.C}_2\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (S., L.). —  $\text{Cd.C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (S., L.). —  $(\text{Hg}_2)\text{C}_2\text{O}_4$ . Ganz unlöslich in siedendem Wasser (S., L.). —  $2\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (GILM, *J.* 1858, 402). —  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Ganz unlöslich in kaltem Wasser. Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 354. Explodirt heftig durch Stoß und Schlag. Zerfällt bei  $162^\circ$  glatt in  $\text{CO}_2$  und  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (S., L.).  $2\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{CO}_2$ . —  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (S., L.).

$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{C}_2\text{O}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{C}_2\text{O}_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  (LENSEN, LÖWENTHAL, *J.* 1862, 276). —  $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{C}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{C}_2\text{O}_3 + \text{Mg.C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{BaC}_2\text{O}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$  (COLLIN, *B.* 3, 315). —  $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (NILSON, *B.* 13, 1447). —  $\text{Yt}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (BUNSEN, BAHR, *A.* 187, 25; DELAFONTAINE, *Bl.* 5, 167; CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 294). —  $\text{Yt}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 4\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Yt}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (CL., H.). —  $\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (WINKLER, *J.* 1867, 266). —  $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128; CLÈVE, *Bl.* 21, 202). —  $\text{Yb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (NILSON, *B.* 13, 1437). —  $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (KUHLMANN, *A.* 126, 76). Löslich in 69,27 Thln. Wasser bei  $15^\circ$ ; in 11,07 Thln. bei  $100^\circ$  (CROOKES, *J.* 1864, 254 u. 256). —  $\text{TiH.C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Löslich in 18,73 Thln. Wasser von  $15^\circ$  (CROOKES). —  $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  (?) (WILLM, *Z.* 1865, 491); —  $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (STRECKER, *A.* 135, 212).

$\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 12\text{TiO}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (ROSE; vgl. HERMANN, *Z.* 1866, 404). —  $\text{Dp.C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser (DELAFONTAINE, *J.* 1880, 299). —  $\text{Zr.C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3$  oder  $4\text{H}_2\text{O}$  (PAYKULL, *J.* 1879, 241). —  $\text{Sn.C}_2\text{O}_4$  (HAUSMANN, LÖWENTHAL, *A.* 89, 104); spec. Gew. = 3,558 bei  $18^\circ$ ; = 3,584 bei  $23,5^\circ/4^\circ$  (CLARKE, *B.* 12, 1399). —  $\text{Sn.C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (H., L.). Kann auch mit  $3\text{H}_2\text{O}$  erhalten werden (RAMMELSBERG, *J.* 1855, 465). —  $\text{Sn.C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (H., L.). Triklone Krystalle (R.). —  $6\text{SnO}_2.\text{C}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (H., L.). —  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Löslich in 8175 Thln. Wasser (JOLIN, *Bl.* 21, 540; vgl. ERK, *Z.* 1871, 111). —  $\text{Pb.C}_2\text{O}_4$ . Zerfällt beim Erhitzen in  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{PbO}$  (vgl. MAUMENÉ, *Bl.* 13, 194). —  $\text{Pb.C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (REIS, *B.* 14, 1174). —  $\text{PbC}_2\text{O}_4.2\text{PbO}$  (PELOUZE, *A.* 42, 206). —  $\text{PbC}_2\text{O}_4 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (P.); —  $\text{PbC}_2\text{O}_4$

+  $3Pb(NO_3)_2 + 2PbO + 3H_2O$  (P.). —  $Th(C_2O_4)_2 + 2H_2O$  (CHYDENIUS, *J.* 1863, 197; CLÈVE, *Bl.* 21, 122); —  $Th(C_2O_4)_2 + 2K_2C_2O_4 + 4H_2O$  (CLÈVE).

$As_2K_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$  (S., L., *A.* 105, 255). —  $Sb_2O_3 \cdot (C_2O_4)_2 + H_2O$  (S., L.; SVENSEN, *B.* 3, 314). —  $Sb_2(C_2O_4)_3 + (NH_4)_2C_2O_4 + 10H_2O$  (SV.); —  $2Sb_2(C_2O_4)_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 16H_2O$  (SV.); —  $HSb(C_2O_4)_2 + 2(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O$  (SV.); —  $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3(NH_4)_2C_2O_4 + 4H_2O$  (S., L.). —  $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3Na_2C_2O_4 + 9H_2O$  (SV.). Krystallisiert mit  $10H_2O$  (S., L.). Monokline Krystalle? (RAMMELSBURG, *J.* 1855, 463). —  $Sb_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$  (SV.); —  $Sb_2(C_2O_4)_3 + 3K_2C_2O_4 + 6H_2O$  (SV.); hält  $12H_2O$ , von denen es  $6H_2O$  beim Trocknen verliert (S., L.); hält  $8H_2O$  (WAGNER, *B.* 22 [2] 288). —  $Sb_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2C_2O_4 + 3H_2O$  (SV.). —  $KSb(C_2O_4)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (KAY, *B.* 21 [2] 546). — Verbindung  $C_2O_4Sb_2Cl_8 = C_2O_4(O.SbCl_4)_2$ . *B.* Beim Eintragen von 10,6 g entwässelter Oxalsäure in eine eiskalte Lösung von 35,5 g  $SbCl_5$  in 83,3 g  $CHCl_3$  (ANSCHÜTZ, EVANS, *A.* 239, 293). Sowie die Entwicklung von  $HCl$  aufhört, erwärmt man gelinde und verdunstet die filtrirte Lösung über  $H_2SO_4$  und Paraffin. — Tafeln. Schmelzp.: 148,5 bis  $149^\circ$ . Wird von warmem Wasser zerlegt, unter Abscheidung von Oxalsäure. —  $Bi_2(C_2O_4)_3 + 7\frac{1}{2}H_2O$  (S., L.). Hält  $6H_2O$  (MUIR, *J.* 1878, 293) und bei  $100^\circ$   $4H_2O$  (SCHWARZENBERG, *A.* 64, 127). —  $Bi(OH)(C_2O_4) + \frac{1}{4}H_2O$  (HEINTZ, *A.* 111, 205). Ist wasserfrei (MUIR). —  $Bi(NH_4)(C_2O_4)_2 + 7(NH_4)_2C_2O_4 + 12H_2O$  (S., L.); —  $BiK_2(C_2O_4)_2 + H_2O$  (SV.); —  $BiK(C_2O_4)_2 + 3K_2C_2O_4 + 12H_2O$  (S., L.); —  $BiK(C_2O_4)_2 + 5K_2C_2O_4 + 12H_2O$  (S., L.). —  $Di_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$  (CLÈVE, *Bl.* 21, 252). —  $Di_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + 4H_2O$  (?) (CLÈVE). —  $Di_2(C_2O_4)_3(NO_3)_2 + 11H_2O$ . Große Krystalle, erhalten durch Lösen von Didymoxalat in Salpetersäure (CLÈVE, *Bl.* 43, 364). —  $Er_2(C_2O_4)_3 + 3H_2O$  (BAHR, BUNSEN). Unlöslich in Wasser (CLÈVE, HOEGLUND). Hält  $9H_2O$  und bildet ein rothes Krystallpulver (CLÈVE, *J.* 1880, 305); —  $Er_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + H_2O$ ; —  $Er_2(C_2O_4)_3 + 4K_2C_2O_4 + 12H_2O$  (CL., H.). —  $Sm_2(C_2O_4)_3 + 10H_2O$ . Gelblichweißer, krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. Verliert bei  $100^\circ$   $6H_2O$  (CLÈVE, *Bl.* 43, 171); —  $KSm(C_2O_4)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Amorpher Niederschlag (CLÈVE).

$Cr(NH_4)_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ . Blaue, monokline Blättchen (MITSCHERLICH; RAMMELSBURG); löslich in  $1\frac{1}{3}$  Thln. Wasser von  $15^\circ$  (BERLIN). —  $Cr(NH_4)(C_2O_4)_2 + 4H_2O$ . Rothe Krystalle (BERLIN). —  $CrH(C_2O_4)_2 + 3NH_3 + 3H_2O$ . Wird durch Fällen von  $NH_4Cr(C_2O_4)_2$  mit  $NH_3$  und Alkohol erhalten (WERNER, *Soc.* 53, 409). —  $10NH_3 \cdot Cr_2Cl_2(C_2O_4)_2$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 20, 143). — Luteochromoxalat  $(12NH_3 \cdot Cr_2)(C_2O_4)_3 + 4H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 30, 28). — Saures Rhodoschromoxalat  $[(OH)_3Cr_2 \cdot 6NH_3]_2H_4(C_2O_4)_5 + 2H_2O$ . Carmoisinrothe Prismen und Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 45, 272). —  $CrNa_3(C_2O_4)_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Blaue, monokline Tafeln (MITSCHERLICH; RAMMELSBURG; SCHABUS, *J.* 1854, 393). —  $CrK_3(C_2O_4)_3 + 3H_2O$ . *D.* Man kocht 19 Thle.  $K_2Cr_2O_7$  mit 23 Thln. krystallisiertem, neutralem Kaliumoxalat und 55 Thln. krystallisirter Oxalsäure (CROFT, *Berz. J.* 23, 235). — Blaue, monokline Säulen (M.; R.; B.; SCH.); löslich in 5 Thln. Wasser von  $15^\circ$  (B.). Atommagnetismus: WIEDEMANN, *P.* [2] 32, 459. —  $CrK(C_2O_4)_2 + 6H_2O$ . *D.* Durch Kochen von 19 Thln.  $K_2Cr_2O_7$  mit 55 Thln. krystallisirter Oxalsäure (CROFT). Rothe, monokline Krystalle. Hält  $5H_2O$  (WERNER, *Soc.* 53, 405). —  $K_2Cr(OH)(C_2O_4)_2$  (bei  $110^\circ$ ). Dunkelgrün-rothes Pulver erhalten durch Versetzen des Salzes  $KCr(C_2O_4)_2$  mit 2 Mol.  $KOH$  und mit Alkohol (W., *Soc.* 53, 407, 609). —  $K(NH_4)Cr_2(C_2O_4)_4 + 10H_2O$ . Kleine, purpurrothe, monokline Prismen, erhalten durch Behandeln von  $K(NH_4)Cr_2O_7$  mit Oxalsäure (W., *Soc.* 53, 406). —  $NH_4K_5Cr(C_2O_4)_6 + 6H_2O$ . Tiefblaue, rhombische Prismen (WERNER, *Soc.* 51, 384). —  $Na_2KCr(Cr_2O_4)_3 + 4H_2O$ . Krystallisiert schwer; äußerst löslich in Wasser (WERNER). —  $KCr(C_2O_4)_2 + 3NH_3 + 3H_2O$ . Rothes Krystallpulver, erhalten durch Fällen einer Lösung des Salzes  $KCr(C_2O_4)_2$  in konc. wässrigem  $NH_3$  mit Alkohol (W., *Soc.* 53, 409). —  $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3CaC_2O_4 + 18H_2O$ . Rosenrothe Blättchen (BERLIN); krystallisiert auch mit  $36H_2O$  in dunkelvioletten Nadeln (REECE, *C. r.* 21, 1116). —  $KCaCr(Cr_2O_4)_3 + 4H_2O$ . Pleochroitische Prismen mit grünem Flächenschimmer (HARTLEY, *B.* 6, 1425). Krystallisiert auch mit  $3H_2O$  in schwarzen, prismatischen Nadeln, die im durchfallenden Lichte blau sind (WERNER). —  $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3SrC_2O_4 + 18H_2O$  (R.). Krystallisiert auch mit  $12H_2O$  und mit  $6H_2O$  (?) (CLARKE, *B.* 14, 1640). —  $Cr_2(C_2O_4)_3 + K_2C_2O_4 + 2SrC_2O_4 + 12H_2O$ . Schwarzgrüne Krystallkrusten; spec. Gew. = 2,155 bei  $12,8^\circ$  (CLARKE). —  $Ba_3Cr_2(C_2O_4)_6 + 8H_2O$ . Feine, lange, grünliche, seidenglänzende Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser (WERNER). —  $Cr_2(C_2O_4)_3 + 3BaC_2O_4 + 18H_2O$ . Dunkelviolette Nadeln, löslich in 30 Thln. kochendem Wasser (REECE). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,570 (bei  $6,8^\circ$ ) (CLARKE, *B.* 14, 1640). Krystallisiert auch mit  $12H_2O$  (R.); spec. Gew. = 2,372 bei  $27^\circ$  (CLARKE, KEBLER, *B.* 14, 36) und mit  $6H_2O$ ; spec. Gew. = 2,454 bei  $23,9^\circ$  (CLARKE). —  $Cr_2(C_2O_4)_3 + K_2CrO_4 + 2BaC_2O_4 + 6H_2O$ . Blassblaugrüne Nadeln (CLARKE). —  $Mo_3(C_2O_4)_3 \cdot Br_4 + 4H_2O$  (ATTERBERG, *J.* 1872, 262). —  $Na_2C_2O_4 \cdot MoO_3 + 5H_2O$ ; —  $BaC_2O_4 \cdot MoO_3$ ; —  $Ur(C_2O_4)_2 + 6H_2O$ . Grünes Pulver (PELIGOT, *A.* 43, 275) aus quadratischen Säulen bestehend (SEEKAMP, *A.* 122, 115). In Wasser fast



unlöslich. —  $\text{Ur}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (RAMMELSBERG). —  $(\text{UO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Krystallkörner (P.). —  $(\text{UO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe, rhombische Säulen (P.). —  $\text{UO}_2\cdot\text{C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Säulen (EBELMEN, A. 43, 296).

$\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (S., L.). Nach GORGEU (*J.* 1858, 245) krystallisirt das in der Kälte gefällte Salz mit  $3\text{H}_2\text{O}$  in rosenrothen, prismatischen Nadeln, während man aus heißen Lösungen farblose Oktaëder mit  $2\text{H}_2\text{O}$  erhält. Ueber Schwefelsäure getrocknet, hält es  $2\text{H}_2\text{O}$  (SCHNEIDER, A. 113, 78). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,422—2,457 bei  $21,7/4^0$  (CLARKE, B. 12, 1398). Löslich in 2460 Thln. kaltem Wasser und in 1250 Thln. siedendem Wasser. Hinterlässt beim Glühen im  $\text{CO}_2$ -Strome reines  $\text{MnO}$  (LIEBIG, A. 95, 117). —  $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (S., L.); —  $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 5(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 7(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  (S., L.). —  $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (S., L.). —  $\text{MnK}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (S., L., A. 105, 254). Atommagnetismus: WIEDEMANN, P. [2] 32, 459. —  $\text{K}_2\text{Mn}^{IV}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Fast schwarze Krystalle, erhalten durch Vermischen von Mangansuperoxydhydrat, bei  $0^0$ , mit der theoretischen Menge Oxalsäure und  $\text{KHC}_2\text{O}_4$  (KEHRMANN, B. 20, 1595). Zersetzt sich rasch am Lichte und beim Erwärmen, unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  und Bildung von  $\text{Mn}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Eisenoxalate: EDER, VALENTA, M. 1, 763. —  $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (VOGEL, J. 1855, 465). Citronengelbes Pulver, löslich in 4500 Thln. kalten und in 3800 Thln. heißen Wassers (S., L.). Leicht löslich in einer Lösung von Eisenoxydoxalat. Zerfällt beim Erhitzen, bei Luftabschluss, in  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{FeO}$ , dem nur wenig Eisen beigemischt ist (LIEBIG; BIRNIE, R. 2, 273). —  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Goldgelbe, kleine Krystalle. Ist im feuchten Zustande sehr unbeständig. Scheidet, beim Uebergießen mit Wasser, Eisenoxyduloxalat ab (E., V.). —  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (SOCHAY, LENNSEN). Hält  $1\text{H}_2\text{O}$  und bildet kleine, goldgelbe Krystalle. Scheidet, beim Uebergießen mit Wasser, Eisenoxyduloxalat ab (E., V.). — Das neutrale Eisenoxyduloxalat ist in Wasser leicht löslich. Beim Erwärmen der Lösung auf  $100^0$  wird das Oxyd zum Theil zu Oxydul reducirt. —  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^0$ ). Rothbrauner pulveriger Niederschlag. Hinterlässt, beim Kochen mit Wasser, das gelbbraune, unlösliche Salz  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3\cdot 18\text{Fe}(\text{OH})_3$ . —  $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (RAMMELSBERG, SCHABUS). Löslich in 1,17 Thln. Wasser von  $20^0$  (BUSSY). Krystallisirt mit  $4\text{H}_2\text{O}$  in hellgrünen Krystallen. Spec. Gew. = 1,7785 bei  $17,5^0$ . 1 Thl. Salz löst sich bei  $0^0$  in 2,34 Thln.; bei  $17^0$  in 2,10 Thln.; bei  $35^0$  in 0,92 Thln.; bei  $55^0$  in 0,56 Thln.; bei  $100^0$  in 0,29 Thln. Wasser (E., V.). —  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Smaragdgrüne, monokline Krystalle (MITSCHERLICH; RAMMELSBERG; SCHABUS). Löslich in 2 Thln. Wasser von  $20^0$  (BUSSY). Hält  $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; spec. Gew. = 1,9731 bei  $17,5^0$ . 1 Thl. Salz löst sich bei  $0^0$  in 3,08 Thln.; bei  $17^0$  in 1,69 Thln.; bei  $50^0$  in 1,18 Thln.; bei  $100^0$  in 0,55 Thln. Wasser (E., V.). —  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Smaragdgrüne, monokline Krystalle (RAMMELSBERG; SCHABUS; BUSSY). Spec. Gew. = 1,4418 bei  $17,5^0$ . 1 Thl. Salz löst sich bei  $0^0$  in 2,137 Thln.; bei  $17^0$  in 1,497 Thln.; bei  $50^0$  in 2,76 Thln.; bei  $100^0$  in 0,85 Thln. Wasser (E., V.). Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. Atommagnetismus: WIEDEMANN, P. [2] 32, 459. —  $\text{KFe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Olivenbraun; krystallisirt schwer. 1 Thl. löst sich bei  $21^0$  in 1,09 Thln. Wasser (EDER, VALENTA). —  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{SrC}_2\text{O}_4 + 18\text{H}_2\text{O}$  (REECE). —  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{BaC}_2\text{O}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  und  $+ 21\text{H}_2\text{O}$  (REECE). —  $\text{Co}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rosenrothes Pulver; fast unlöslich in Wasser und in Oxalsäure. Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,325 bei  $19^0/4^0$  (CLARKE, B. 12, 1399). Zerfällt beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und Metall. —  $\text{CoC}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (RAMMELSBERG). —  $5\text{NH}_3\cdot\text{CoCl}_2\cdot\text{C}_2\text{O}_4$  (KROK, JÖRGENSEN, J. pr. [2] 18, 239). GIBBS, GENTH (*J.* 1857, 234) gaben diesem Salze die Formel  $\text{OH}\cdot\text{Co}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $5\text{NH}_3 + \text{CoBr}_2\cdot\text{C}_2\text{O}_4$  (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 19, 67). —  $\text{Co}(\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{NH}_3$  (G., G.). —  $\text{Co}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 12\text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (G., G.). —  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4) + 5\text{NH}_3$  (G., G.; BRAUN, A. 132, 43). —  $5\text{NH}_3\cdot\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{C}_2\text{O}_4$  (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 23, 251). —  $\text{CoK}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Fast schwarze Krystalle (KEHRMANN, B. 19, 3102; 24, 2325). —  $\text{NiC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser und in Oxalsäure (DÜBEREINER; SCHNEIDER, J. 1859, 213). Spec. Gew. (wasserfrei) = 2,235 bei  $18,5^0/4^0$  (CLARKE). Zerfällt beim Glühen in  $\text{CO}_2$  und Nickel. Löst sich in konc. Ammoniak; aus der blauen Lösung scheidet sich, beim Stehen, ein grüner Niederschlag  $\text{NiC}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  ab; (KRAUT, A. 245, 239; vgl. WINCKELBLECH, A. 13, 278). (Trennung des Kobalt vom Nickel. LAUGIER, Berz. J. 1, 53). —  $\text{NiC}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (RAMMELSBERG). —  $\text{NiC}_2\text{O}_3 + \text{CoC}_2\text{O}_4 + 4\text{NH}_3 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = (\text{Co}, \text{Ni})\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (?) (RAUTENBERG, A. 113, 360).

$\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ . B. Aus  $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_2\text{O}_4$  und frisch gefälltem  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  (LEIDÉ, A. ch. [6] 17, 309). — Granatrothe Krystalle. —  $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Granatrothe Nadeln (LEIDÉ). —  $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Granatrothe, triklone (DUFET, A. ch. [6] 17, 307) Prismen (L.). —  $\text{Rh}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 3\text{Ba}_2\text{C}_2\text{O}_4 +$



$6H_2O$ . Kleine, orangerothe Krystalle, unlöslich in kaltem Wasser (L.). —  $Rb(NO_3)$ .  $5NH_3 \cdot C_2O_4$ . Krystallinischer Niederschlag (JÜRGENSEN, *J. pr.* [2] 34, 422). —  $Pd(C_2O_4 + (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O + 8H_2O$  (KANE). —  $OsO_3(C_2O_4) \cdot 4NH_3$  (GIBBS, *J.* 1881, 309). —  $Ir(NH_4)_2Cl_2C_2O_4$ . Farblose, schwer lösliche Nadeln (PALMAER, *Privatmitth.*).

Platosoxalsäure  $C_4H_2O_8Pt + 2H_2O = Pt(O \cdot C_2O_2 \cdot OH)_2 + 2H_2O$ . Durch Auflösen von Platinoxydnatron in Oxalsäure entstehen 2 isomere Natriumplatinoxalate (s. u.), die man durch  $AgNO_3$  fällt. Durch Zerlegen des Niederschlages mit der theoretischen Menge  $HCl$  erhält man die freie Platosoxalsäure. Diese ist roth, krystallinisch, metallglänzend. Bei 100°, im Vakuum getrocknet, hält sie  $2H_2O$ . Sie löst sich leicht in Wasser mit indigoblauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erwärmen in Gelb übergeht. Mit Basen liefert die freie Säure vorzugsweise Salze, die dunkel gefärbt und in Wasser weniger löslich sind als die heller gefärbten Salze (SÖDERBAUM, *Bl.* 45, 188). Man erhält die Salze durch Füllen der beiden Natriumsalze mit Metallsalzlösungen. Dabei liefert das rothe Natriumsalz dunkel gefärbte und das gelbe Natriumsalz heller gefärbte, isomere Salze.

Salze: SÖDERBAUM. —  $(NH_4)_2C_4PtO_8 + 2H_2O$ . a. Dunkles Salz: gleicht dem Kaliumsalz. Spec. Gew. = 2,58. — b. Helles Salz. Prismen. Spec. Gew. = 2,61. — Durch Neutralisiren der freien Säure mit  $NH_3$ , in der Kälte, erhält man das Salz a. Erhitzt man die Säure mit einem kleinen Ueberschuss an  $NH_3$ , so scheidet sich ein schwarzgrünes Salz  $(NH_4)_4C_4PtO_8 + H_2O$  ab. Versetzt man eine heisse Lösung der Säure mit  $NH_3$ , so krystallisiren kleine, hellgelbe Nadeln  $(NH_4)_3C_4PtO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . —  $PtCl$ ,  $(C_2O_4) + 4NH_3$  (GROS). —  $Na_2C_4PtO_8 + 4H_2O$  (SOUCHEY, LENSSEN, *A.* 105, 256). D. Man erhitzt 1 Thl.  $2NaCl \cdot PtCl$  mit 1 Thl.  $NaOH$ , wäscht das Produkt mit (nicht überschüssiger) verdünnter  $HCl$  und dann mit Wasser und erwärmt es hierauf mit  $1\frac{1}{2}$  Thln. krystallisirter Oxalsäure. Man lässt erkalten und wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit heissem Wasser. Hierbei löst sich zuerst das Salz mit  $5H_2O$  mit gelber Farbe auf. Die Waschwasser werden dann blau und schliesslich braunroth. Aus diesen braunrothen Lösungen krystallisirt, beim Erkalten, das Salz mit  $4H_2O$  (SÖDERBAUM). — Lange, kupferrothe Nadeln. Spec. Gew. = 2,89. 1 Thl. Salz löst sich bei 11° in 152 Thln. Wasser. —  $Na_2C_4PtO_8 + 5H_2O$ . Goldgelbe Prismen. Spec. Gew. = 2,92. 1 Thl. Salz löst sich bei 11° in 70 Thln.  $H_2O$ . —  $K_2C_4PtO_8 + 2H_2O$ . a. Kupferglänzende Nadeln. Spec. Gew. = 3,01. — b. Gelbe, hexagonale Prismen. Spec. Gew. = 3,03.

$Mg \cdot C_4PtO_8 + 6H_2O$ . Braune, kupferglänzende Nadeln. —  $Ca \cdot C_4PtO_8 + 6\frac{1}{2}H_2O$ . Olivengrüne Nadeln. Wird durch Vermischen von heissen Lösungen des gelben Natriumsalzes und  $Ca(NO_3)_2$  erhalten. —  $Ca \cdot C_4PtO_8 + 4H_2O$ . Orange gelbe Prismen. —  $Ca \cdot C_4PtO_8 + 8H_2O$ . Wird aus kalten Lösungen in feinen, gelben Nadeln erhalten. Beim Kochen der Calciumsalze mit  $NH_3$  entstehen  $CaC_2O_4$  und Platodiaminoxalat. Das gelbe Calciumsalz giebt, bei längerem Stehen mit  $NH_3$ , ein dunkelgrünes Salz  $Pt(NH_4)_3C_2O_4 + H_2O$  und ein hellgelbes  $Pt(NH_4)_2C_2O_4$  (S., *B.* 21 [2] 567). Das olivengrüne Calciumsalz wird von  $NH_3$  rascher angegriffen und scheidet sofort das dunkelgrüne Salz  $Pt(NH_4)_3C_2O_4 + H_2O$  und dann das gelbe ab. —  $Sr \cdot C_4PtO_8 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Braune Prismen [aus dem rothen Natriumsalz und  $Sr(NO_3)_2$ , in der Hitze bereitet]. —  $Sr \cdot C_4PtO_8 + 6\frac{1}{2}H_2O$ . Grauviolette, mikroskopische Nadeln. (Aus dem rothen Natriumsalz in der Kälte bereitet.) —  $Sr \cdot C_4PtO_8 + 3H_2O$ . Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag (aus dem gelben Natriumsalz bereitet). —  $Ba \cdot C_4PtO_8 + 3H_2O$ . Braungrüner, amorpher Niederschlag. —  $Ba \cdot C_4PtO_8 + 2H_2O$ . Orangefarbene, mikroskopische Krystalle. —  $Zn \cdot C_4PtO_8 + 7H_2O$ . Kupferrothe Nadeln. —  $Cd \cdot C_4PtO_8 + 5H_2O$ . Olivenfarbene Nadeln. Krystallisirt auch mit  $4\frac{1}{2}H_2O$  in grünen Nadeln. —  $Cd \cdot C_4PtO_8 + 4H_2O$ . Orangefarbene Nadeln. —  $Hg_2 \cdot C_4PtO_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Gelber, pulveriger Niederschlag. —  $Hg_2 \cdot C_4PtO_8 + 2H_2O$ . Hellgelber, amorpher Niederschlag. —  $Yt(C_4PtO_8)_2 + 12H_2O$ . Kupferglänzende Nadeln. —  $YtNa(C_4PtO_8)_2 + 12H_2O$ . Dunkel kupferrothe Nadeln. —  $YtK(C_4PtO_8)_2 + 12H_2O$ . Braunrothe, mikroskopische Krystalle. —  $La_2(C_4PtO_8)_3 + 20H_2O$ . Gelbe Nadeln. —  $LaNa(C_4PtO_8)_2 + 12H_2O$ . Bräunliche Nadeln. —  $Ce_3(C_4PtO_8)_3 + 16H_2O$ . Dunkelgelbe Prismen. —  $Th(C_4PtO_8)_2 + 18H_2O$ . Dunkelbrauner, krystallinischer Niederschlag. —  $Th(C_2O_4)_2 + PtC_2O_4 + 6H_2O$ . Orangefarbenes Krystallpulver, erhalten durch Füllen des gelben Natriumsalzes mit Thoriumnitrat. —  $Pb \cdot C_4PtO_8 + 3H_2O$ . Brauner, amorpher Niederschlag. —  $Pb \cdot C_4PtO_8 + 3H_2O$ . Mennigfarbener, krystallinischer Niederschlag. —  $Di_2(C_4PtO_8)_3 + 18H_2O$ . Röthlichgelbe Prismen. —  $DiNa(C_4PtO_8)_2 + 12H_2O$ . Bräunliche Nadeln. —  $Mn \cdot C_4PtO_8 + 7H_2O$ . Kupferrothe Nadeln. —  $Fe \cdot C_4PtO_8 + 6H_2O$ . Kupferrothe Nadeln. —  $Co \cdot C_4PtO_8 + 8H_2O$ . Kupferrothe Nadeln. —  $Ni \cdot C_4PtO_8 + 7H_2O$ . Bräunlichgrüne Nadeln. —  $Cu \cdot C_4PtO_8 + 6H_2O$ . Graubraune, mikroskopische Krystalle. —  $Ag_2 \cdot C_4PtO_8 + 2H_2O$ . Gelbliches Krystallpulver. —  $(4NH_3 \cdot Pt) \cdot C_4PtO_8$ . Dunkelblauer, krystallinischer Niederschlag. Spec. Gew. = 3,48. Wird erhalten durch Füllen des rothen Natriumsalzes mit einem Platosodiaminsalze. Benutzt man das gelbe Natriumsalz, so

erhält man einen schwefelgelben krystallinischen Niederschlag  $(4\text{NH}_3\cdot\text{Pt})\cdot\text{C}_4\text{PtO}_8$ ; spec. Gew. = 3,51.

**Iridiumpentaminchlorooxalat**  $\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{ClC}_2\text{O}_4$ . Feine, schwer lösliche Nadeln (PALMAER, B. 23, 3815).

$\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (bei 100°) (HAUSSMANN, LÖWENTHAL, A. 89, 108). Hält, nach dem Trocknen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder bei 90°, nur  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (LÖWE, J. 1860, 243; SEUBERT, RAUTER, B. 25, 2823). —  $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (SEUBERT, RAUTER). —  $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (GRAHAM, A. 29, 8). Triklone Krystalle (RAMMELSBERG). —  $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (TROOST, J. 1857, 141). —  $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (VOGEL). —  $\text{CuC}_2\text{O}_4 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (VOGEL). Blaue triklone Krystalle. Aus der Lösung scheiden sich später dünne, sechsstellige Prismen des Salzes mit  $4\text{H}_2\text{O}$  aus (V.; RAMMELSBERG). —  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag. Explodirt heftig bei 140° (WÖHLER, A. 30, 4). —  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{NH}_3$  (S., L.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{MoO}_3$  (PÉCHARD, B. 22 [2] 438).

**Trimethylsulfinoxalat**  $[\text{S}(\text{CH}_3)_2]_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Hygroskopische Tafeln (BROWN, BLAICKIE, Bl. 31, 413).

**Oxalylechlorid**  $\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ . B. Aus Diäthylloxalat und (2 Mol.)  $\text{PCl}_5$  (FAUCONNIER, B. 25 [2] 110). — Flüssig. Siedep.: 70°. Raucht an der Luft.

*Verhalten der Oxalsäure gegen Alkohole:* CAHOURS, DEMARCAY, Bl. 27, 510; 29, 486. Darstellung der gemischten Oxalester: WIENS, A. 253, 289. Die Oxalsäureester werden durch Zinkalkyle oder ein Gemisch von Zink und Alkyljodid in Ester der Säuren mit  $\text{O}_2$  übergeführt. So entsteht aus Oxalsäurediäthylester,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{J}$  und Zn und Behandeln des Produktes mit Wasser: Diäthylloxalsäureäthylester  $\text{OH}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Beim Behandeln der Oxalester mit wenig Ammoniak entsteht ein Oxaminsäureester, mit überschüssigem Ammoniak erhält man Oxamid. Oxalester und Alkoholbasen, s. Alkoholbasen. Die nichtflüchtigen Oxalester der (höheren) primären Alkohole zerfallen beim Erhitzen in Kohlenwasserstoffe,  $\text{CO}_2$  und Ameisenester (CAHOURS, DEMARCAY, Bl. 29, 489).  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{16} + \text{CO}_2 + \text{CHO}_2\cdot\text{C}_8\text{H}_{17}$ .  $\text{PCl}_5$  wirkt auf Oxalsäureester zunächst ein unter Bildung von Dichlorglykolsäureestern  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{PCl}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{POCl}_3$ .

**Monomethylester (Methyloxalsäure)**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4 = \text{OH}\cdot\text{C}_2\text{O}_2\cdot\text{OCH}_3$ . B. Das Kaliumsalz bildet sich aus Oxalsäurediäthylester und einer Lösung von Kaliummethylat in Holzgeist (SALOMON, B. 8, 1509).  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{KHO} + \text{CH}_3\cdot\text{OH} = (\text{CH}_3\cdot\text{K})\cdot\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ . Siehe den Monoäthylester. — Blättchen. Schmilzt bei Blutwärme. Siedep.: 108–109° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, SCHÖNFELD, B. 19, 1442). —  $\text{K}\cdot\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4$  (A., A. 254, 9).

**Dimethylester**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 = \text{C}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . D. Bei 100° getrocknete Oxalsäure wird in kochendem Holzgeist gelöst und die Lösung dann abgekühlt (ERLENMEYER, J. 1874, 572). — Monokline Tafeln. — Schmelzp.: 54,0°; Siedep.: 163,3° (kor.); spec. Gew. = 1,1479 bei 54°; Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,011991\cdot(t-54) + 0,056231\cdot(t-54)^2 + 0,022178\cdot(t-54)^3$  (WEGER, A. 221, 86). Molek. Verbrennungswärme = 402,1 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGEIN, J. pr. [2] 40, 349). Beim Einleiten von Chlor wird zunächst **Tetrachloroxalsäuredimethylester**  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{CHCl}_2)_2$  gebildet, ein Oel, das mit Wasser sofort in HCl und Oxalsäure zerfällt (MALAGUTI, A. 32, 49).

Behandelt man Oxalsäuredimethylester mit Chlor im Sonnenlichte, so resultirt **Perchloroxalsäuredimethylester**  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{CCl}_3)_2$  (CAHOURS, A. 64, 313). Derselbe krystallisiert in Blättchen, zerfällt, beim Durchleiten durch ein auf 300–400° erhitztes Rohr, in CO und  $\text{COCl}_2$  [ $\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{C}_2\text{Cl}_6 = \text{CO} + 3\text{CO}\cdot\text{Cl}_2$ ]. Alkalien spalten in Oxalsäure,  $\text{CO}_2$  und HCl. Mit Alkoholen erhält man Oxal- und Chlorameisensäureester.  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{CCl}_3)_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{CClO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + 4\text{HCl}$ .

**Monoäthylester (Äthyloxalsäure)**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 = \text{OH}\cdot\text{C}_2\text{O}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ . B. Diäthylloxalat giebt mit 1 Mol. in absolutem Alkohol gelösten Aetzkalis einen Niederschlag von  $\text{K}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$  (MITSCHERLICH, P. 33, 332). Bei gelindem Erwärmen des Diäthylesters mit wässerigem Kaliumacetat (CLAISEN, B. 24, 127). — D. Man erhitzt ein Gemenge gleicher Theile sorgfältig entwässerter Oxalsäure und absoluten Alkohols langsam auf 135°, lässt erkalten und destillirt die abgegossene Flüssigkeit, unter stark vermindertem Druck bei höchstens 140°. Das Destillat wird im Vakuum rektifizirt (ANSCHÜTZ, B. 16, 2413). — Flüssig. Siedep.: 117° bei 15 mm; spec. Gew. = 1,2175 bei 20°/4°. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und Ameisensäureäthylester. Wird von Wasser in Alkohol und Oxalsäure zerlegt. —  $\text{K}\cdot\text{C}_4\text{H}_5\text{C}_2\text{O}_4$ . Schuppen, leicht löslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol. Beim Glühen entweichen Oxaläther und Alkohol (HENRY, B. 5, 953).

**Perchloräthyloxalsäure**  $\text{C}_4\text{HCl}_2\text{O}_4 = \text{OH}\cdot\text{C}_2\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{Cl}_5$ . B. Bei der Zersetzung von Perchloroxalsäurediäthylester durch Weingeist. Durch Lösen von Pentachloroxamäthan in kaltem, wässerigem Ammoniak und Verdunsten im Vakuum erhält man reines perchlor-



äthyloxalsaures Ammoniak (MALAGUTI, A. 37, 73). — Sehr zerfließliche Nadeln. —  $NH_4$ . ( $C_2Cl_5, C_2O_4$ ). Zerfließliche Krystalle.

Anhydrid der Perchloräthyloxalsäure (Chloroxäthid)  $C_6Cl_{10}O_7 = C_2Cl_5 \cdot O \cdot C_2O_2 \cdot O \cdot C_2Cl_5$ . B. Aus Perchloroxalsaurediäthylester und Weingeist (MALAGUTI). — Oel; spec. Gew. = 1,3485 bei 16,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in kalten wässrigen Alkalien, dabei in perchloräthyloxalsaures Alkali übergehend. Bildet mit Ammoniak Chloroxäthamid.

Diäthylester (Oxaläther)  $C_6H_{10}O_4 = C_2O_4(C_2H_5)_2$ . D. 700 g entwässerte Oxalsäure (= 1 kg krystallisirter Säure) werden mit 800 g absoluten Alkohols (oder Alkohol von 97–98%) destillirt, bis die Temperatur auf 110–112° gestiegen ist. Dann gießt man das Destillat zurück, destillirt und fängt das bei 185° Übergehende (450 g Oxaläther) besonders auf. Das niedriger Siedende liefert bei der Rectifikation (150 g) Ameisensäureester, neben Alkohol, kohlen saurem und oxalsaurem Diäthylester (LÖWIG, J. 1861, 598; vgl. CAHOURS, DEMARÇAY, Bl. 27, 510; DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 296). — Man verfährt wie bei der Darstellung von Weinsäuredimethylester (s. d.) (ANSCHÜTZ, B. 16, 2414). — Man kocht gleiche Theile entwässerter Oxalsäure und Alkohol von 97% vier Stunden lang am Kühler, destillirt dann das Gemenge, bis das Thermometer auf 110° gestiegen ist, und gießt auf den Rückstand so viel Alkohol von 97%, wie überdestillirt ist. Man kocht wieder vier Stunden lang am Kühler und destillirt. Von 145 bis 157° geht Ameisensäureester über; man verstärkt nun das Feuer und destillirt den Oxaläther möglichst rasch ab (SCHATZKY, J. [2] 34, 500). — Man erhitzt langsam in einer Retorte, im Oelbade auf 100°, ein Gemisch von 3 Thln. entwässerter (bei 100°) Oxalsäure und 2 Thln. absoluten Alkohol und leitet dann, unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 125–130°, den Dampf von 2 Thln. absoluten Alkohol auf den Boden der Retorte (FITTIG, Grundriss der org. Chemie, 10. Aufl., S. 198).

Siedep.: 186,1° (kor.); spec. Gew. = 1,0815 bei 18,2° (KOPF). Siedep.: 184° bei 740,8 mm; spec. Gew. = 1,0793 bei 20°, 4° (BRÜHL, A. 203, 27). Siedep.: 186,0° (kor.); spec. Gew. = 1,1030 bei 0° (WEGER, A. 221, 87). Spec. Gw. = 1,08563 bei 15°; = 1,07609 bei 25° (PERKIN, Soc. 45, 508). Siedep.: 85° bei 10,82 mm; 97° bei 20,52 mm; 113,1° bei 49,5 mm; 116,5° bei 63 mm; 119° bei 78 mm; 121,2° bei 98 mm (KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, S. 91). Verbrennungswärme = 716,200 Cal. (LUGNIN, A. ch. [6] 8, 141). Lösungs- und Verbindungswärme: BERTHELOT, A. ch. [5] 9, 338. Wahre spec. Wärme bei 0° = 0,4199 + 0,0366 t (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 380). Wird durch heißes Wasser rasch gespalten. Natrium zerlegt den Ester in CO und Kohlensäureester, neben etwas oxalsaurem und ameisensaurem Natrium und complicirten Säuren. Ebenso wirkt Natriumalkoholat. Natriumamalgam erzeugt Desoxalsäureester  $C_5H_3O_5(C_2H_5)_3$ . Vermischt man den Oxaläther mit dem dreifachen Gewichte absoluten Alkohols, so erhält man mit Natriumamalgam Glykolsäure und Weinsäure (EHRH, J. 1871, 554; DEBUS, A. 166, 109). Beim Eintragen von Natrium in ein Gemisch von Oxaläther und Essigäther entsteht Oxalessigsäureester  $C_4H_5O_5(C_2H_5)_2$ . Beim Behandeln eines Gemisches von Oxaläther und Chloressigäther mit Zink resultirt Ketipinsäureester  $C_6H_4O_6(C_2H_5)_2$ . Eine Lösung von Kaliummetholat in Holzgeist zerlegt den Oxaläther in Weingeist und methyloxalsaures Kalium (SALOMON). Mit wenig alkoholischem Aetzkali wird äthyloxalsaures Kalium gebildet. Bei gelindem Erwärmen mit Kaliumacetatlösung entsteht der Monoäthylester. Beim Erhitzen von Oxaläther mit Eisessig entstehen Ameisenester und Essigester, neben  $CO_2$ ; beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure resultiren 2 Mol. Aethylformiat und 2 Mol.  $CO_2$ ; Benzoëssäure wirkt nicht auf Oxaläther ein (LORIN, Bl. 49, 345). Beim Erwärmen von Oxaläther mit Cyanamid entsteht Formomelamin  $C_3H_5(CHO)N_6$ . Oxaläther liefert mit Acetanilid und Natriumäthylat Aethoxalacetanilid  $NH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CHNa \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . In Gegenwart von Natriumäthylat geht Oxaläther mit Ketonen leicht Kondensationen ein. I.  $C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH$ . — II.  $(CH_3)_3CO + C_2O_4(C_2H_5)_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH$ .  $C_2O_4(C_2H_5)_2 + SnCl_4$  (LEWY, J. pr. 37, 480). Nadeln. —  $C_2O_4(C_2H_5)_2 + TiCl_4$  und  $+ 2TiCl_4$  (DEMARÇAY, J. 1873, 516).

Perchlordiäthylester  $C_6Cl_{10}O_4 = C_2O_4(C_2Cl_5)_2$ . D. Chlor wird bei 100° und im Sonnenlichte durch Oxaläther geleitet (MALAGUTI, A. 37, 66; J. pr. 37, 430). — Vierseitige Tafeln. Schmilzt nicht ganz unzersetzt bei 144°. Zerfällt beim Destilliren nach der Gleichung:  $C_2O_4(C_2Cl_5)_2 = CO + CO \cdot Cl_2 + 2CCl_3 \cdot COCl$ . Beim Kochen mit Kalilauge tritt Spaltung in oxalsaures und trichloressigsäures Kalium ein. Letzteres zerfällt dann weiter in Chloroform, Ameisensäure, HCl und  $CO_2$ . Mit Weingeist zersetzt sich Perchloroxalester unter Erhitzung: I.  $2C_2O_4(C_2Cl_5)_2 + 3C_2H_5 \cdot OH = 3C_2H_5Cl + HCl + 2C_2H_5ClO_2 + C_6Cl_{10}O_7$  (Chloroxäthid) und II.  $C_2O_4(C_2Cl_5)_2 + 2C_2H_5 \cdot OH = (C_2Cl_5)H \cdot C_2O_4 + C_2H_5ClO_2 + 2C_2H_5Cl$ . Giebt man Wasser zum Gemisch, so fällt Chloroxäthid mit wenig Oxaläther nieder, während Pentachloräthyloxalsäure, Trichloressigsäure u. s. w.



gelöst bleiben. Ammoniak spaltet den Perchloroxalester in Pentachloroxamäthan (und Trichloracetamid?).  $C_2O_4(C_2Cl_5)_2 + 4NH_3 = C_2Cl_5.C_2O_3(NH_2) + C_2Cl_3O.NH_2 + 2NH_4Cl$ .

**Oxalsäuremethyläthylester**  $C_5H_8O_4 = CH_3O.C_2O_2.OC_2H_5$ . *B.* Aus  $CH_3O.C_2O_2Cl$  und Äthylalkohol, in der Kälte (WIENS, A. 253, 295). — Flüssig. Siedep.: 173,7° (kor.); spec. Gew. = 1,15565 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS.

**Monopropylester**  $C_5H_8O_4 = OH.C_2O_2.O.C_3H_7$ . *a. Normalpropylester.* Flüssig. Siedep.: 118—119° bei 13 mm (ANSCHÜTZ, SCHÖNFELD, B. 19, 1442).

*b. Isopropylester.* Flüssig. Siedep.: 111° bei 13 mm (ANSCHÜTZ, SCHÖNFELD) Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in Diisopropylloxalat, Ameisensäureisopropylester, CO und CO<sub>2</sub> (A., A. 254, 7). —  $K.C_6H_7O_4$  (A., A. 254, 9).

**Dipropylester**  $C_8H_{14}O_4 = C_3O_4(C_3H_7)_2$ . *a. Normalpropylester.* Siedep.: 213,5° (kor.); spec. Gew. = 1,0384 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS, A. 253, 295; vgl. CAHOUS, Bl. 21, 75. Siedep.: 214—215° bei 766,5 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,4199 + 0,0366.t (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 380). — Unterwirft man ein Gemenge von Propyl- und Isopropylalkohol mit trockener Oxalsäure der Destillation, so wird fast ausschließlich normales Dipropylloxalat gebildet (CAHOUS, DEMARÇAY, B. 9, 1610).

*b. Isopropylester.* Siedep.: 190° (ERLENMEYER, A. 139, 229).

**Dibutylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = C_2O_4(C_4H_9)_2$ . *a. Normalbutylester.* Siedep.: 243,4° (kor.); spec. Gew. = 1,0099 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: A. 253, 296.

*b. Isobutylester.* Siedep.: 224—226°; spec. Gew. = 1,002 bei 14° (CAHOUS, Bl. 21, 358). Siedep.: 229° bei 758,3 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,4274 + 0,0366.t (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 381).

**Monoisoamylester (Isoamyloxalsäure)**  $OH.C_2O_2.OC_5H_{11}$  (BALARD, A. ch. [3] 12, 309). —  $Ca(C_5H_{11}.C_2O_4)_2 + 2H_2O$ . Rektanguläre Blätter, löslich in Wasser. —  $Ag.C_5H_{11}O_4$ . Blätter, in Wasser wenig löslich.

**Diisoamylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = C_2O_4(C_5H_{11})_2$  (BALARD, A. ch. [3] 12, 309). Beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit (1 Mol.) Fusöl auf 220—250° entstehen Oxalsäurediisoamylester, Äthylisoamylloxalat, CO, CO<sub>2</sub>, Aether (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O und Weingeist (FRIEDEL, CRAFTS, A. 130, 200). — Siedep.: 265°; spec. Gew. = 0,968 bei 11° (DELFFS, J. 1854, 26). Siedep.: 262—263° bei 762 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,4354 + 0,0366.t (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 381).

**Äthyl-Normalheptylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5O.C_2O_2.O.C_7H_{15}$ . Flüssig. Siedep.: 263,7° (kor.); spec. Gew. = 0,9954 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS, A. 253, 296.

**Normalpropyl-Normalheptylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = C_3H_7O.C_2O_2.O.C_7H_{15}$ . Flüssig. Siedepunkt: 284,4° (kor.); spec. Gew. = 0,9814 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS.

**Normalpropyl-Normaloktylester**  $C_{13}H_{24}O_4 = C_3H_7O.C_2O_2.O.C_8H_{17}$ . Flüssig. Siedepunkt: 291,1° (kor.); spec. Gew. = 0,97245 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS.

**Diallylester**  $C_8H_{10}O_4 = C_2O_4(C_3H_5)_2$ . *D.* Silberoxalat wird mit trockenem Aether und Allyljodid übergossen (CAHOUS, HOFMANN, A. 102, 288). — Siedep.: 215,5° (i. D.) (KEKULÉ, RINNE, B. 6, 387). Spec. Gew. = 1,055 bei 15,5° (H., C., A. 102, 294). Siedep.: 217° bei 758,7 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,4122 + 0,0366.t (R. SCHIFF, Ph. Ch. 1, 387).

**Oxalsäureester der Glykole** existieren nicht. Methylenjodid und Silberoxalat setzen sich um in AgJ, Trioxymethylen, CO und CO<sub>2</sub> (BUTLEROW, A. 111, 248). — Äthylenjodid und Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> geben AgJ, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> (GOLOWKINSKY, A. 111, 252). Ebenso wirken C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.Br<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.Br<sub>2</sub> (KARETNIKOW, Z. 9, 117). Verhalten der Oxalsäure gegen mehratomige Alkohole: LORIN, A. ch. [4] 29, 367 und 30, 447.

Ein Anhydrid der Oxalsäure existiert nicht. PCl<sub>3</sub> und PCl<sub>5</sub> wirken auf krystallisierte Oxalsäure einfach wasserentziehend (HURTIG, GEUTHER, A. 111, 170).  $PCl_3 + C_2H_2O_4 + 2H_2O = PH_3O_3 + 3HCl + CO + CO_2$ . Acetylchlorid und Kaliumoxalat setzen sich um nach der Gleichung:  $K_2C_2O_4 + 2C_2H_3O.Cl = 2KCl + (C_2H_3O)_2O + CO + CO_2$  (HEINTZ, J. 1859, 279).

## 2. Säuren C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>.

1. **Malonsäure (Propandisäure)** CH<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. *V.* In den Runkelrüben; sammelt sich in den Inkrustationen der Verdampfapparate in Zuckerfabriken an (LIPPMANN, B. 14, 1183). — *B.* Bei der Oxydation von Aepfelsäure (DESSAIGNES, A. 107, 251) oder von (roher) Fleischmilchsäure (DOSSIOS, Z. 1866, 449) mit K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Bei der Oxydation von Allylen oder Propylen mit kalter KMnO<sub>4</sub>-Lösung (BERTHELOT, A. Spl. 5, 97) und von Hexabrommethyläthylketon mit rauchender Salpetersäure (DEMOLE, B. 11, 1714).  $CBBr_3.CO.CH_2.CBr_3 + O + 4H_2O = C_3H_4O_4 + CO_2 + 6HBr$ . Beim Kochen von Barbitursäure mit Kali (BAEYER, A. 130, 143). Beim Kochen von Cyanessigsäure mit Alkalien oder

Salzsäure (KOLBE, *A.* 131, 349; H. MÜLLER, *A.* 131, 352). Aus  $\beta$ -Dichlorakrylsäureester und Silberoxyd bei  $125^\circ$  (WALLACH, HUNÄUS, *A.* 193, 25).  $CCl_2:CH.CO_2.C_2H_5 + Ag_2O + H_2O = CO_2.H.CH_3.CO_2.C_2H_5 + 2AgCl$ . Beim Kochen von Mucobromsäure  $C_6H_2Br_2O_3$  mit Baryt. — *D.* Man kocht Chloressigsäureäthylester (oder Bromessigester) (FRANCHIMONT, *B.* 7, 216) mit reinem Cyankalium und Alkohol (von  $65-70\%$ ) 3—4 Stunden lang im Wasserbade. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure übersättigt und im Wasserbade fast zur Trockene verdunstet. Man zieht die Cyanessigsäure mit Aether aus und zerlegt dieselbe durch allmähliches Uebergießen mit rauchender HCl bei  $100^\circ$ . Die gebildete Malonsäure wird mit Aether ausgeschüttelt (PETREW, *Ж.* 10, 64). — Man löst 100 g Chloressigsäure in 200 g  $H_2O$ , neutralisirt mit 75 g Kaliumcarbonat, giebt 75 g festes Cyankalium (von  $98\%$ ) hinzu und erwärmt im Wasserbade. Nach beendeter Reaktion fügt man das doppelte Volum konc. Salzsäure hinzu, sättigt die Flüssigkeit mit Salzsäuregas und verdunstet die vom KCl und  $NH_4Cl$  abgegosene Flüssigkeit im Wasserbade. Den Rückstand zieht man mit Aether aus (BOURGOIN, *Bl.* 33, 574). — CONRAD (*A.* 204, 125) verfährt ebenso, nur zerlegt er die gebildete Cyanessigsäure nicht durch HCl, sondern giebt zur Lösung 100 g KOH und kocht, so lange  $NH_3$  entweicht. Dann wird mit HCl neutralisirt, mit  $CaCl_2$  heiss gefällt und der Niederschlag durch die theoretische Menge Oxalsäure zerlegt. Die Lösung der freien Säure wird zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit Aether ausgezogen. (Vgl. GRIMAU, TCHERNIAK, *Bl.* 31, 338; MILLER, *J. pr.* [2] 19, 326.)

Blättchen (trikline Tafeln) (HAUSHOFER, *J.* 1880, 781). Schmilzt bei  $132^\circ$  (HEINTZEL, *A.* 139, 132) und zerfällt in höherer Temperatur glatt in  $CO_2$  und Essigsäure. Schmilzt bei  $130,3^\circ$  unter Zersetzung (HESS, *P.* [2] 35, 419). Molek. Verbrennungswärme = 207,9 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 206; LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 195). Spec. Wärme =  $0,2473 + 0,0,144t$  (HESS, *P.* [2] 35, 425). Neutralisationswärme mit 1 NaOH = 13,1 Cal., mit 2 NaOH = 26,1 Cal., mit 1 KOH = 13,4 Cal., mit 2 KOH = 27,3 Cal. (MASSOL, *Ph. Ch.* 2, 853). Neutralisationswärme (durch Natron bei  $9^\circ$ ) = 27,12 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 46, 803). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 272, BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 402; des Natriumsalzes: O., *Ph. Ch.* 1, 107. 100 Thle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  139,37 Thle. Säure (BOURGOIN, *Bl.* 33, 423); bei  $1^\circ$  108,4 Thle.; bei  $16,1^\circ$  138,11 Thle. (MICZYNSKI, *M.* 7, 258). Löslich in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,53), schon in der Kälte, zwei Moleküle  $CO_2$  (FRANCHIMONT, *R.* 3, 422). Beim Erhitzen von Malonsäure mit Brom und Wasser auf  $100^\circ$  entstehen Tribromessigsäure,  $CO_2$ , HBr und Bromoform (BOURGOIN, *Bl.* 34, 216) (vgl. Brommalonsäure). Mit  $PCl_5$  entsteht Malonsäurechlorid und ein Körper  $C_6H_5ClO_6$ . Kaliummalonat entwickelt, bei der Elektrolyse, fast nur Wasserstoff und Kohlensäure (MILLER; vgl. BOURGOIN, *Bl.* 33, 417). Silbermalonat liefert, beim Kochen mit Dichloressigsäure, Fumarsäure. Beim Erwärmen von Malonsäure mit Essigsäureanhydrid entweicht  $CO_2$ , und es entsteht eine gelbrothe Säure  $C_{11}H_{10}O_8$ , deren Lösung in Eisessig stark gelbgrün fluorescirt (charakteristisch). Erhitzt man Malonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entsteht das Salz  $Na.C_6H_5O_8$ , ein rothgelbes, in Wasser, aber nicht in Alkohol u. s. w. lösliches Pulver. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat liefert dieses Natriumsalz das Derivat  $C_{22}H_{16}N_4O_4$  (KLEEMANN, *B.* 19, 2030). Die Malonsäure, und ebenso ihre Ester sind, ganz wie der Acetessigester, sehr geneigt, Kondensationsprodukte zu bilden. Namentlich verbindet sich die Malonsäure, leicht und unter Wasseraustritt, mit Aldehyden. So entsteht beim Erwärmen eines Gemenges von Malonsäureester, Acetaldehyd und Essigsäureanhydrid (als wasserentziehendes Mittel) Aethylidenmalonsäureester  $CH_3.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$ . Ebenso entsteht aus Malonsäureester, Benzaldehyd und Eisessig: Benzalmalonsäureester  $C_6H_5.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2$ . Wendet man freie Malonsäure, statt der Ester an, so gelingt es zwar, mit Benzaldehyd (und Eisessig) freie Benzalmalonsäure darzustellen. Aber mit Acetaldehyd oder Propionaldehyd erhält man nur Zersetzungsprodukte der zunächst gebildeten Malonsäurederivate. Das Gemenge von Propionaldehyd, Malonsäure und Essigsäure liefert z. B. nicht Propylenmalonsäure, sondern sofort Propylenessigsäure, infolge geringer Beständigkeit von zunächst entstandener Propylenmalonsäure.  $CH_3.CH_2.CHO + CH_2(CO_2H)_2 = CH_3.CH_2.CH:C(CO_2H)_2 + H_2O = CH_3.CH_2.CH:CO_2H + CO_2 + H_2O$ . Beim Kochen von Malonsäure mit Chloral und Essigsäure entsteht  $\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -Oxybuttersäure. Mit Aceton, Malonsäure und Eisessig erfolgt keine Kondensation (KOMENOS, *A.* 218, 168). Aber auch die alkylirten Malonsäuren reagieren nicht auf Aldehyde; Aethylmalonsäureester  $C_2H_5.CH(CO_2.C_2H_5)_2$  liefert mit Acetaldehyd (oder Benzaldehyd) und Salzsäuregas kein Kondensationsprodukt (CLAISEN, CRIMSON, *A.* 218, 144; KOMENOS). Eine Reihe von Reaktionen der Malonsäure ist beim Diäthylester beschrieben.

Salze: FINKELSTEIN, *A.* 133, 338; HAUSHOFER, *J.* 1881, 699. Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser, ausgenommen die Alkalisalze. —  $Li.C_3H_3O_4$ ; —  $Li_2.C_3H_2O_4$ ; Bildungswärme: MASSOL, *Bl.* [3] 5, 312. —  $Na.C_3H_3O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  (F.). Krystallisirt mit



1 H<sub>2</sub>O in trimetrischen Prismen (SHADWELL, *J.* 1881, 699). Lösungswärme: MASSOL, *Ph. Ch.* 2, 853. — Na<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O (MULDER, *Bl.* 29, 532). Lösungswärme: MASSOL. — K<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Kleine, monokline Prismen (H.). — K<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Monokline (?) Krystalle (MILLER). Krystallisiert mit 1 H<sub>2</sub>O in monoklinen, kurzen Prismen (H.). Lösungswärme: MASSOL. — K<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (MASSOL, *Bl.* [3] 4, 492). — Mg<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> krystallisiert mit  $\frac{1}{2}$ , 1 und 2 H<sub>2</sub>O. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 536. — Ca<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> +  $1\frac{3}{4}$  H<sub>2</sub>O. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Hält 2 H<sub>2</sub>O und krystallisiert monoklin (H.). Krystallisiert mit 4 H<sub>2</sub>O; 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^0 = 0,2897 + 0,0,423\,544\,1 \cdot t - 0,0,233\,510\,3 \cdot t^2$  Thle. wasserfreies Salz (MICZYNSKI, *M.* 7, 260). Hält 2 H<sub>2</sub>O (MASSOL, *B.* 22 [2] 400). — Ba<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Flockiger Niederschlag. Krystallisiert aus heissem Wasser in warzenförmig gruppirten Nadeln. Verliert bei 100° 1 Mol. H<sub>2</sub>O, das andere Mol. Krystallwasser entweicht nicht bei 150° (charakt.) (PINNER, BISCHOFF, *A.* 179, 84). 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^0 = 0,1438 + 0,0,382\,571\,2 \cdot (t - 0,2) - 0,0,192\,571\,2 \cdot (t - 0,2)^2$  Thle. wasserfreies Salz (MICZYNSKI). — Zn<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> +  $2\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O (F.). Krystallisiert monoklin mit 2 H<sub>2</sub>O (H.). — Cd<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (F.). Hält 4 H<sub>2</sub>O und krystallisiert monoklin (H.). Krystallisiert mit 12 H<sub>2</sub>O triklin (HAUSHOFER, *J.* 1882, 362). — Pb<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Niederschlag, löslich in Essigsäure. — Mn<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O (F.). Trimetrische Krystalle (H.). — Co<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O (F.). Krystallisiert monoklin (H.). — Ni<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. — Cu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> +  $3\frac{3}{4}$  H<sub>2</sub>O. Hält 3 H<sub>2</sub>O und krystallisiert trimetrisch (H.). — Cu<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + CuO. — Ag<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Krystallinischer Niederschlag, wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert.

**Dimethylester** C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Siedep.: 181,5° (kor.); spec. Gew. = 1,16028 bei 15°; = 1,15110 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 509). Siedep.: 180,7° (kor.); spec. Gew. = 1,1753 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS, *A.* 253, 297.

**Monoäthylester** C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = OH.C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Malonsäurediäthylester wird mit 1 Mol. KHO in alkoholischer Lösung zerlegt (HOFF, *B.* 7, 1572). — *D.* Man versetzt die Lösung von 25 g Malonsäurediäthylester in 100 ccm absoluten Alkohol tropfenweise mit einer Lösung von 8,7 g KOH in 100 ccm absoluten Alkohol. Man lässt stehen bis die alkalische Reaktion der Lösung verschwunden ist, kocht dann auf und filtrirt. Auf dem Filter bleibt malonsaures Kalium (M. FREUND, *B.* 17, 780). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,201 bei 0°; Lösungs- und Neutralisationswärme: MASSOL, *Bl.* [3] 6, 178. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 711.

Das Kaliumsalz C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.K krystallisiert (aus absolutem Alkohol) in grossen, platten Nadeln. Versetzt man seine wässrige Lösung (bei 70–80°) mit Brom, so entstehen KBr, CO<sub>2</sub> und Bromessigsäureester (F.). Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit PCl<sub>5</sub> entsteht das Chlorid C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Cl, eine bei 170–180° siedende Flüssigkeit (HOFF).

**Diäthylester** C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *D.* 150 g Calciummalonat werden mit 400 g absoluten Alkohols übergossen und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Digeriren und nochmaligen Sättigen mit HCl verdunstet man den meisten Alkohol auf dem Wasserbade, neutralisirt den Rückstand annähernd mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und fällt mit Wasser (CONRAD, *A.* 204, 126). — Man neutralisirt die Lösung von 250 g Chloressigsäure in 500 g Wasser mit 187 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, giebt 175 g KCN hinzu und erwärmt auf dem Sandbade bis zum Eintritt der Reaktion. Dann dampft man möglichst rasch auf dem Sandbade ein, bis ein in die Salzmasse eintauchendes Thermometer 135° anzeigt. Man lässt, unter fortwährendem Rühren, erkalten, übergießt die Masse mit  $\frac{2}{3}$  ihres Gewichtes an Alkohol und sättigt mit HCl. Nach dem Erkalten gießt man in Eiswasser, fügt etwas Aether hinzu, hebt die leichtere Schicht ab und rektifizirt sie, nach dem Trocknen über CaCl<sub>2</sub> (VENABLE, CLAISEN, *A.* 218, 131). — Flüssig. Siedep.: 197,7–198,2° (kor.); spec. Gew. = 1,06104 bei 15°; = 1,05248 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 508). Siedep.: 198,4° (kor.); spec. Gew. = 1,07607 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS, *A.* 253, 298. Verbrennungswärme = 860,630 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 142). Wahre spec. Wärme bei  $t^0 = 0,4199 + 0,0,66 \cdot t$  (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 381). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in CO<sub>2</sub> und Essigsäureester (HELT, *B.* 13, 1949). Chlor wirkt leicht auf Malonsäurediäthylester ein und erzeugt Chlormalonsäureester. Beim Erhitzen von Malonsäureester mit 1 At. Natrium auf 140° oder beim Vermischen desselben mit Zinkmethyl (oder Zinkäthyl) wird Phloroglucintricarbonsäureester C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> gebildet. Beim Erwärmen von Dinatriummalonsäureester mit CHCl<sub>3</sub> entsteht die Natriumverbindung des Dicarboxylglutakonsäureesters C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Aus Natriummalonsäureester und Chlormethyläther CH<sub>2</sub>Cl.O.CH<sub>3</sub> entstehen Dimethoxyldimethylmalonsäureester (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und Methendimalonsäureester C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Die Einführung von Alkoholradikalen an die Stelle von Wasserstoff im Malonsäureester erfolgt wie beim Acetessigsäurediäthylester. CHNa(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J = OH(CH<sub>2</sub>)(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + NaJ. Aus Natriummalonsäureester und Äthylenbromid entstehen Äthylenmalonsäureester C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und Äthylendimalonsäureester C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[CH(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Mit Äthyljodid und Zink entstehen Äthyl- und Diäthylmalonsäure-



ester. Beim Behandeln der Natriumverbindung des Malonsäureesters mit einem Gemenge von Allyljodid und Isobutyljodid entsteht nicht Allylisobutylmalonsäure, sondern eine Säure  $C_{10}H_{14}O_4$ . Natriummalonsäureester verbindet sich direkt mit Estern von ungesättigten Säuren; so entsteht mit Zimmtsäureester, neben  $C_2H_5ONa$ , der Ester  $C_{12}H_{16}O_6(C_2H_5)_3$ . Aus Natriummalonsäurediäthylester und Crotonsäureester entsteht ein Produkt, aus welchem alkoholisches Kali  $\beta$ -Methylglutarsäure abspaltet; ebenso entsteht aus Natriummalonsäureester und Fumarsäureester (und darauf folgendes Verseifen durch Kali) Tricarballysäure. Natriummalonsäurediäthylester verbindet sich direkt mit Itakonsäure- (Citrakonsäure-, Mesakonsäure-) Ester. Viele Körper, die auf Malonsäureester nicht einwirken, reagieren leicht mit Natriummalonestern (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 349, 449). So erhält man aus Natriummalonsäurediäthylester und Phenylcarbimid die Verbindung  $(CO_2.C_2H_5)_2.CH.CO.NH(C_6H_5)$ , ebenso mit Phenylsenföhl das analoge Anilid  $(CO_2.C_2H_5)_2.CH.CS.NH.C_6H_5$ . Mit Harnstoff entsteht Barbitursäure und mit Thioharnstoff Thiobarbitursäure. Aus Natriummalonester und  $SO_2$  entsteht  $C_2H_5O.SO_2Na$  (?) und mit  $H_2S$ :  $(CO_2.C_2H_5)_2.CNa.CS_2Na$  (?). Mit Jod liefert die Mononatriumverbindung Acetylentetracarbonsäureester  $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$  und die Dinatriumverbindung Dicarbintetracarbonsäureester  $C_6H_6(C_2H_5)_4$ . Die Natriumverbindung liefert mit  $CH_3J$ , Di-Methylenmalonsäurediäthylester  $[CH_2.C(CO_2.C_2H_5)_2]_2$ . Auch gegen Aldehyde verhält sich der Malonsäureester wie der Acetessigester. Beim Sättigen eines Gemenges von Malonsäureester und Benzaldehyd mit Salzsäuregas entsteht Benzylidenmalonsäureester  $C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$ . — Darstellung der Verbindung  $CHNa(CO_2.C_2H_5)_2$ : CONRAD, A. 204, 129. Das Natriumsalz entsteht nur bei Gegenwart von Alkohol; auf absolut reinen alkohol- und wasserfreien Malonsäureester wirkt Natrium nicht ein (NEF, A. 266, 113). —  $CNa_2(CO_2.C_2H_5)_2$ . Wird erhalten durch Füllen von Malonsäurediäthylester mit (2 Mol.) Natriumalkoholat (BISCHOFF, RACH, B. 17, 2782). Sehr leicht zersetzbar.

**Aethylpropylester**  $C_8H_{14}O_4 = C_2H_5O.C_3H_7O_2.OC_3H_7$ . Flüssig. Siedep.:  $211^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,04977 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: WIENS.

**Dipropylester**  $C_9H_{16}O_4 = C_3H_7O_2(C_3H_7)_2$ . Siedep.:  $228-229^\circ$  bei 770,3 mm; wahre spec. Wärme bei  $t^\circ = 0,4199 + 0,0266.t$  (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 381). Siedep.:  $228,3^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,02705 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: WIENS, A. 253, 299.

**Dinormalbutylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = C_4H_9O_2(C_4H_9)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $251,5^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,0049 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: WIENS.

**Chlorid**  $C_3H_2Cl_2O_2 = CH_2(COCl)_2$ . B. Man erwärmt, 3 Stunden lang am Kühler, 50 g Malonsäure mit 120 g  $SOCl_2$  und destilliert das Produkt im Vakuum (AUGER, A. ch. [6] 22, 347). — Flüssig. Siedep.:  $58^\circ$  bei 27 mm.

**Chlormalonsäure**  $C_3H_3ClO_4 = HCl(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester (s. d.) entsteht beim Einleiten von Chlor in Malonsäureester. — D. Man gießt 19 g Chlormalonsäurediäthylester in eine kaltgehaltene Lösung von 25 g KOH in 200 g absoluten Alkohol. Nach 12 Stunden wird das ausgeschiedene Salz abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst und die, durch HCl angesäuerte, Lösung mit Aether ausgeschüttelt (CONRAD, GUTHZEIT, B. 15, 605). — Glänzende, prismatische Krystalle. Schmelzp.:  $133^\circ$ . Zerfließt an der Luft. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Erhitzen auf  $180^\circ$  in  $CO_2$  und Chloressigsäure. — Das Kaliumsalz wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag, dessen Lösung in Salpetersäure, beim Erwärmen,  $AgCl$  abscheidet.

**Diäthylester**  $C_7H_{11}ClO_4 = HCl(CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Malonsäurediäthylester (CONRAD, BISCHOFF, A. 209, 219). — Flüssig. Siedep.:  $221^\circ$ ; spec. Gew. = 1,185 bei  $20/15^\circ$ . Unlöslich in Wasser; mischt sich mit Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ . Wird von kochender Salzsäure nur sehr langsam zersetzt, unter Bildung von Glykolsäure (?) und  $CO_2$ . Liefert beim Verseifen mit Kalilauge Tartronsäure. Liefert mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, Chlormalonsäureamid und beim Erhitzen mit Anilin Anilidomalonylanilid  $NH(C_6H_5).CH(CO.NH.C_6H_5)_2$ . Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $130^\circ$  wird Imidomalonylamid  $NH[CH(CO.NH_2)_2]_2$  gebildet. Giebt mit Natriumalkoholat das Salz  $CClNa(CO_2.C_2H_5)_2$  (CONRAD, A. 209, 243), welches aus der alkoholischen Lösung, durch Ligroin, gefällt werden kann (BISCHOFF, B. 16, 1045). Die Natriumverbindung des Esters zerfällt, beim Erhitzen, in  $NaCl$  und Dicarbintetracarbonsäureester  $C_6O_8(C_2H_5)_4$ .

**Dichlormalonsäure**  $C_3H_2Cl_2O_4$ . **Dimethylester**  $CCl_2(CO_2.CH_3)_2$  entsteht, neben Tetrachloraceton, beim Stehen von Hexachlortriketon  $CO.CCl_2.CO$  mit Holzgeist (ZINCKE, KEGEL, B. 23, 244).  $CCl_2.CO.CCl_2$

**Diäthylester**  $C_7H_{10}Cl_2O_4 = CCl_2(CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Aus Monochlormalonsäurediäthylester und Chlor bei  $120^\circ$  (CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 2993). — Flüssig. Siedep.:  $231-234^\circ$ ;

spec. Gew. = 1,268 bei 17°/15°. Alkoholisches  $\text{NH}_3$  erzeugt Dichlormalonsäureamid und Dichloracetamid.

**Monobrommalonsäure**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{BrO}_4 = \text{CHBr}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Beim Bromiren einer wässrigen (oder ätherischen) Malonsäurelösung entstehen  $\text{CO}_2$  und Tribromessigsäure, neben Dibromessigsäure. Trägt man gepulverte Malonsäure in eine Lösung von Brom in  $\text{CHCl}_3$  ein, so entsteht sofort Dibrommalonsäure. Um die Monobromsäure zu erhalten, wird Dibrommalonsäure, in wässriger Lösung, mit Natriumamalgam behandelt, wobei aber viel Malonsäure entsteht (PETRIEW, *JC* 10, 65). — Zerfielsliche kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Digeriren mit Silberoxyd, in  $\text{AgBr}$  und Tartronsäure. — Das Baryumsalz krystallisirt in vierseitigen Tafeln. —  $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{H}_2\text{BrO}_4$ . Lange Nadeln. Bildet sich beim Stehen von Brommalonsäure mit Silberlösung. —  $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{HBrO}_4$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Diäthylester**  $\text{C}_5\text{HBrO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 233—235° (KNÜVENAGEL, *B.* 21, 1356). Spec. Gew. = 1,426 bei 15° (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2997).

**Dibrommalonsäure**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Br}_2\text{O}_4 = \text{CBr}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Siehe Monobrommalonsäure (PETRIEW). Siehe den Diäthylester. — Nadeln. Schmelzp.: gegen 126°. Außerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Schwerer löslich in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ . Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in  $\text{HBr}$  und Mesoxalsäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_6$ . Lösungswärme (in Wasser) = 2,02 Cal., Neutralisationswärme (durch 2 Mol. Kali) = 29,44 Cal. (MASSOL, *Bl.* [3] 7, 638). — Das Baryumsalz krystallisirt in Nadeln; löst sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. — Das Silbersalz ist ein krystallinischer Niederschlag.

**Diäthylester**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_4 = \text{CBr}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Entsteht, neben Phthylmalonsäureester, beim Eintröpfeln von Brom in das, mit Aether angerührte, Natriumsalz des Phthylmalonsäureesters (WISLIZENUS, *A.* 242, 77).  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{Br}_2 = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_4 + \text{C}_11\text{H}_{16}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaBr}$ . Aus Malonsäure- oder Brommalonsäurediäthylester und Brom, im direkten Sonnenlicht (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 3001). — Flüssig. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 250—256°; siedet fast unzersetzt bei 145—155° bei 25 mm (C., BR.). Siedep.: 245—250° (AUWERS, BERNHARDI, *B.* 24, 2229). Alkoholisches  $\text{NH}_3$  erzeugt Dibromacetamid und Diamidomalonsäureamid. Wird von Natrium zu Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester reducirt. Alkoholisches Kaliumacetat erzeugt Mesoxalsäurediäthylester. Mit Phenolnatrium entsteht Mesoxaldiphenyläthersäurediäthylester.

**Chlorbrommalonsäurediäthylester**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ClBrO}_4 = \text{ClBr}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus Chlormalonsäurediäthylester und Brom (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2995). — Flüssig. Siedet, unter partieller Zersetzung, bei 239—241°. Siedet unzersetzt bei 136—139° bei 35 mm. Spec. Gew. = 1,467 bei 16°/15°. Alkoholisches  $\text{NH}_3$  erzeugt Chlorbromacetamid.

**Nitrosomalonsäure**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_5 = \text{N}(\text{OH})\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Bei vierstündigem Erwärmen von Violursäure mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) im Wasserbade (BAEYER, *A.* 131, 292). Man säuert, nach dem Erkalten, schwach mit Essigsäure an, fällt mit wenig Alkohol braune Flocken und dann durch mehr Alkohol nitrosomalonsaures Kalium. Der Aethylester entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäureester (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 211). Mesoxalsäure verbindet sich mit Hydroxylamin zu Nitrosomalonsäure (V. MEYER, AD. MÜLLER, *B.* 16, 608, 1621).  $(\text{OH})_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{NH}_3\text{O} = \text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Kochen von Nitrosocyanessigsäure oder der isomeren Furazoncarbonsäure mit Kalilauge (WOLFF, GANS, *B.* 24, 1172). Beim Kochen von Dioximidopropionsäure mit konc. Kalilauge (SÖDERBAUM, *B.* 25, 909). Um die freie Säure zu erhalten, fällt man die kalt gesättigte Lösung des Kaliumsalzes mit Silberlösung und zerlegt das Silbersalz durch  $\text{HCl}$ . — Prismatische Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei etwa 139°. Die trockene Säure explodirt beim Erhitzen. Spaltet, beim Behandeln mit kalter, konc. Salzsäure, Hydroxylamin ab (CERESOLE, *B.* 16, 1134). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, vollständig in Kohlensäure und Blausäure:  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_5 = 2\text{CO}_2 + \text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$ . Wird von Natriumamalgam zu Amidomalonsäure reducirt. Die löslichen (Alkali-) Salze der Nitrosomalonsäure geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung.

**Salze:** BAEYER. —  $\text{K}_2\text{C}_3\text{HNO}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Glasglänzende, monokline Prismen (C., B.). In Wasser sehr leicht löslich. Wird daraus durch Alkohol in Oeltropfen gefällt, die, beim langsamen Erstarren Blätter, bilden. —  $\text{Pb.C}_3\text{HNO}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag. —  $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{HNO}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Verliert das Krystallwasser nicht bei 110°.

**Diäthylester**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_5 = \text{C}_4\text{HNO}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *D.* Man leitet  $\text{N}_2\text{O}_3$  in eine Lösung von 16 g Malonsäurediäthylester und 2,3 g Natrium in Alkohol und fällt dann mit Wasser. Der meiste Nitrosomalonsäureester wird gefällt, den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether (CONRAD, BISCHOFF). — Gelbes Oel. Erstarrt nicht im



Kältgemisch. Nicht unersetzt destillierbar. Spec. Gew. = 1,149 bei 15°. Unlöslich in  $CS_2$ , löslich in Alkohol und Aether; löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe. In dem Ester kann ein Wasserstoffatom durch Natrium und Alkyle ersetzt werden. Wird von Kalilauge in Alkohol und Nitrosomalonsäure zerlegt.

**Nitromalonsäure**  $CH(NO_2)(CO_2H)_2$ . **Dimethylester**  $C_5H_8NO_6 = C_5HNO_6(CH_3)_2$ . B. Beim Eintragen von 1 Thl. Dimethylmalonat in 5 Thle. höchst concentrirte abgekühlte Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 8, 283). Man gießt, nach  $\frac{1}{2}$  Stunde, auf angefeuchtete Soda, schüttelt mit Aether aus, übersättigt dann den Rückstand mit verd.  $H_2SO_4$  und schüttelt mit  $CHCl_3$  aus. — Gelbliches Oel. Leicht löslich in Alkalien. —  $C_5H_8NO_6 \cdot NH_3$ . Krystalle. Schwer löslich in absol. Alkohol.

**Diäthylester**  $C_7H_{11}NO_6 = C_7HNO_6(C_2H_5)_2$ . Oel (FR., KL.). —  $C_7H_{11}NO_6 \cdot NH_3$ .

2. **Oxybrenztraubensäure, Propanolonsäure**  $CH_3(OH).CO.CO_2H$ . B. Man lässt eine conc. Lösung von Collodiumwolle (11,2% Stickstoff enthaltend) in Aetheralkohol 24–30 Stunden lang mit einer 10 procentigen Natronlauge stehen (W. WILL, *B.* 24, 401). Man neutralisirt die alkalische Lösung mit Schwefelsäure, fügt Baryumnitrat hinzu und fällt das Filtrat vom  $BaSO_4$  mit Bleiessig. Der Niederschlag wird durch  $H_2S$  zerlegt, die Lösung der freien Säure auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand an Kalk gebunden. Man fällt die Lösung des Kalksalzes durch Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch  $H_2S$ . — Syrup; leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol oder Aether fällbar. Die wässerigen Lösungen der Säure und ihrer Salze sind linksdrehend. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (unter Spiegelbildung). —  $Ca(C_3H_5O_4)_4 + 8H_2O$ . Unlöslich in Alkohol. —  $Sr.A_2 + 4H_2O$ . —  $Cd.A_2 + 4H_2O$ .

3. **Carbacetoxyssäure**  $C_3H_4O_4$  (?). B. Soll nach WICHELHAUS (*A.* 143, 7) beim Behandeln von  $\beta$ -Chlorpropionsäure mit überschüssigem Silberoxyd entstehen. Nach KLIMENKO, (*B.* 3, 468; 5, 477) wird sie beim Kochen von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäureäthylester mit Baryt erhalten, was BECKURTS und OTTO (*B.* 10, 2039) nicht bestätigt fanden. Sie soll auch beim Behandeln von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäureester mit Silberoxyd mit Wasser, in der Kälte, entstehen. (KLIMENKO, *B.* 7, 1406). — Syrup. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam in Glycerinsäure (W.) und beim Behandeln mit HJ in Brenztraubensäure über (W., *A.* 144, 351). — Ag.Ä. Graue Nadeln, löslich in Wasser.

### 3. Säuren $C_4H_6O_4$ .

1. **Bernsteinsäure (1, 4-Butandisäure, Aethylenbernsteinsäure)**  $CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H$ . V. Im Bernstein, im fossilen Holz, in Braunkohlen und Koniferenzapfen (REICH, *J.* 1847/48, 499). In Pflanzen: im Kraut von *Lactuca sativa* und *virosa* (KÖHNKE, *Berz. Jahreshb.* 25, 443); im Wermuth (ZWENGER, *A.* 48, 122; vgl. dagegen LUCK, *A.* 54, 118); im blühenden Kraut von *Chelidonium majus* (?) (ZWENGER, *A.* 114, 350); in *Papaver somniferum* (WALZ, *J.* 1860, 263) u. a.; in unreifen Trauben (BRUNNER, BRANDENBURG, *B.* 9, 982). Findet sich in Ausschwitzungen auf der Rinde des Maulbeerbaumes, vielleicht als Gährungsprodukt der in Maulbeerbäumen vorkommenden Aepfelsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 3, 136). Im Thierkörper: in Echinococcenbälgen (HEINTZ, *A.* 76, 369); in der Thymusdrüse des Kalbes, in der Schilddrüse und Milz des Rindes (GORUP, *A.* 98, 28). Im Harn des Rindes, der Ziege, des Kaninchens und des Pferdes (MEISSNER). Wurde von BRIEGER (*H.* 5, 368) in einem jauchigen, pleuritischen Exsudate beobachtet.

B. Bei der Oxydation organischer Substanzen, besonders der Fette, mit Salpetersäure. Entsteht so aus Stearinsäure (BROMEIS, *A.* 35, 90; 37, 292), japanesischem (STHAMER, *A.* 43, 346) Bienenwachs (RONALDS, *A.* 43, 356), Wallrath (RADCLIFF, *A.* 43, 351), Sebacin- und Azelaänsäure (ARPEE, *A.* 95, 242 u. *J.* 1864, 377). Bei der Oxydation von Buttersäure mit Salpetersäure (DESSAIGNES, *A.* 74, 361) oder mit Brom bei 210° (FRIEDEL, MACHUCA, *A.* 120, 283). Bei der Alkoholgährung des Zuckers (SCHMIDT, *J.* 1847/48, 466; PASTEUR, *A.* 105, 264). Bei der Gährung des äpfelsauren Calciums mit faulem Käse (DESSAIGNES, *A.* 70, 102; *J.* 1850, 376) oder mit Hefe (LIEBIG, *A.* 70, 104, 363). Bei der Fäulnis des Fleisches (E. und H. SALKOWSKI, *B.* 12, 649) oder der Leber (EKUNIA, *J. pr.* [2] 21, 479). Entsteht auch bei der Gährung von anderen organischen Substanzen durch Spaltpilze (FITZ). Bei der Reduction von Aepfelsäure und Weinsäure mit HJ (SCHMITT, *A.* 114, 106; DESSAIGNES, *A.* 115, 120) oder von Fumar- und Maleänsäure mit Natriumamalgam (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 133). Bei der Gährung von Ammoniumtartrat durch Fäulnisbakterien (F. KÖNIG, *B.* 14, 211). Beim Zerlegen von Aethylencyanid durch Alkalien oder Säuren (SIMPSON, *A.* 118, 375). Aus  $\beta$ -Chlorpropionsäureäthylester mit KCN und Zerlegen des gebildeten Esters durch Kali (WICHELHAUS, *Z.* 1867, 247). Durch Behandeln von Acetylendicarbonsäure  $C_4H_2O_4$  (BANDROWSKI, *B.* 12, 2212) mit Natriumamalgam. Aethenyltricarbonsäure  $C_6H_6O_6$  zerfällt bei 160° in  $CO_2$  und Bernsteinsäure (BISCHOFF, *B.* 13, 2162). Beim Schmelzen von arabischem



Gummi, Milchsucker (HLASIWETZ, BARTH, A. 138, 76) oder Carminsäure (HLASIWETZ, GRABOWSKI, A. 141, 340) mit Aetzkali. Aus Bromessigsäure und Silber bei 130° (STEINER, B. 7, 184).  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{BrO}_2 + 2\text{Ag} = \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{AgBr}$ . Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Malonsäuremonoäthylesters entsteht Bernsteinsäurediäthylester (BROWN, WALKER, A. 261, 115). — D. Die in der Medicin (meist als Ammoniak-salz) verwendete Bernsteinsäure wird nur durch Destillation des Bernsteins (bei 280°) bereitet. (Der Retortenrückstand dient zur Bereitung von Bernsteinfirnis). Das Destillat besteht aus einer dunkelbraunen, wässrigen, sauren Flüssigkeit, auf der „Bernsteinöl“ schwimmt. Die im Retortenhalse befindliche Bernsteinsäure wird in Wasser gelöst, mit der wässrigen Schicht des Destillates vereinigt und abgedampft. Die erhaltenen braunen Krystalle der Bernsteinsäure werden mit Thierkohle entfärbt. So gewinnt man (höchstens 4% des Bernsteins) an gelblicher officineller Säure. Zur völligen Entfernung der anhaftenden brenzlichen Produkte krystallisiert man die Säure aus Chlorwasser um (LIEBIG, WÖHLER, P. 18, 163) oder besser: man kocht sie eine halbe Stunde lang mit 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32). Darstellung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem Calcium (Vogelbeersaft): LIEBIG, A. 70, 104, 363; KOHL, J. 1855, 466. — Darstellung aus Weinsäure. Man löst 2 kg Weinsäure in Wasser, neutralisiert mit  $\text{NH}_3$ , verdünnt die Lösung auf 40 l, fügt hierauf 20 g Kaliumphosphat, 10 g Magnesiumsulfat, sowie einige Gramme  $\text{CaCl}_2$  hinzu und versetzt mit 20 ccm einer gährenden Ammoniumtartratlösung, die man durch Verdünnen einer Probe der obigen Flüssigkeit auf das fünffache Volumen und mehrtägiges Stehenlassen bereitet. Die Masse bleibt, bei 25–30° und möglichst beschränktem Luftzutritt, 6–8 Wochen lang stehen, bis alle Weinsäure verschwunden ist. Dann dampft man ein, klärt mit Eiweiß und kocht mit Kalkmilch bis zur bleibenden alkalischen Reaktion und Entfernung allen Ammoniaks. Beim Eindampfen krystallisiert dann bernsteinsaurer Kalk (FR. KÖNIG, B. 15, 172).

Monokline Säulen. Schmilzt bei 185° (conc.) (DAWDYDOW, B. 19, 407), und siedet bei 235° unter Anhydridbildung. Spec. Gew. = 1,552 (BÜDEKER, J. 1860, 17); 1,554 (TANATAR, TSCHELEBJEW, *Ж.* 22, 549). Lösungswärme von 1 Mol. Bernsteinsäure = –6,680 Cal. (THOMSEN, B. 6, 713). Lösungswärme in Wasser = –6,38 Cal.; Neutralisationswärme = 25,6 Cal. (TANATAR, *Ж.* 21, 186). Spec. Wärme = 0,2518 + 0,00152.t (HESS, P. [2] 35, 425). Mol.-Verbrennungswärme = 3547 Cal. (LUGININ, A. *ch.* [6] 23, 196; STOHMANN u. A. J. *pr.* [2] 40, 207). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 272.

100 Theile Wasser lösen (I. BOURGOIN, *Bl.* 21, 110; II. MICZYNSKI, M. 7. 265):

I.					II.				
bei 0°	2,88 Thle.	bei 40,5°	15,37 Thle.		bei 0°	2,804 Thle.	bei 50°	24,417 Thle.	
„ 8,5°	4,22 „	„ 48°	20,28 „		„ 10°	4,511 „	„ 60°	35,826 „	
„ 14,5°	5,14 „	„ 78°	60,78 „		„ 20°	6,893 „	„ 70°	51,072 „	
„ 27°	8,44 „	„ 100°	120,86 „		„ 30°	10,584 „	„ 80°	70,788 „	
„ 35,5°	12,29 „	„ „			„ 40°	16,214 „			

100 Thle. Wasser lösen bei  $t^0 = 2,883 + 0,158\,309\,1.(t - 0,5) + 0,0_3\,372,629,9.(t - 0,5)^2 + 0,0_4\,105\,409\,8.(t - 0,5)^3$  (MICZYNSKI). 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 6,20 Thle. (CARIUS, A. 142, 146). Bei 15° sind in 100 Thln. einer Lösung in reinem Aether enthalten 1,249 Thle., in Alkohol von 90% 11,004 Thle. und in absolutem Alkohol 6,98 Thle. Bernsteinsäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 243). — Bei 5–6stündigem Kochen von Bernsteinsäure wird das Anhydrid der Acetondiessigsäure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$  gebildet (neben Bernsteinsäureanhydrid). Zerfällt in wässriger Lösung, bei Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in  $\text{CO}_2$  und Propionsäure. Dieselben Produkte giebt bernsteinsaures Calcium bei der Gährung mit Mikrozymaskreide (von SENS) und etwas Fleisch (BÉCHAMP, Z. 1870, 371). Auch beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Kalkhydrat wird etwas Propionsäure gebildet (KOLBE, A. 119, 173), daneben aber erfolgt wesentlich Spaltung in  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$  (HANNRIOT, *Bl.* 45, 79). Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes werden Heptyliden  $\text{C}_7\text{H}_{12}$  (Siedep.: 115–125°), phenolartige Körper ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  Siedep.: 190–200° u. a.), Isobutylphenylketon  $\text{C}_4\text{H}_9\text{CO.C}_6\text{H}_5$  (?) (Siedep.: 215–225°) u. a. Körper erhalten (FUNARO, G. 11, 274). Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Oxalsäure und Essigsäure. Beim Erhitzen von Monokaliumsuccinat auf 260° entstehen Dikaliumsuccinat, eine amorphe Säure  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_5$  und indifferente Körper  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_6$  und  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_5$  (WISBAR, A. 262, 223). Wird von  $\text{KMnO}_4$  in neutraler Lösung, zu  $\text{CO}_2$  und Oxalsäure (BERTHELOT, A. *Spl.* 6, 186), in saurer Lösung völlig zu  $\text{CO}_2$  oxydiert (SOROKIN, *Ж.* 11, 383). Conc. wässriges Natriumsuccinat entwickelt bei der Elektrolyse am – Pol Wasserstoff, am + Pol Kohlen-säure, Aethylen und Sauerstoff (KEKULÉ, A. 131, 79). So verläuft die Zersetzung nur bei Gegenwart von wenig freiem Alkali. Dem Aethylen ist etwas Acetylen beigemengt. Bei

der Elektrolyse völlig neutralen Natriumsuccinates treten nur O, CO und  $CO_2$  auf (BOURGOIN, *Bl.* 21, 1695). Beim Erhitzen von Aldehyden mit bernsteinsäurem Natrium (und Natriumacetat) entstehen  $\gamma$ -Oxysäuren.  $C_6H_{13}CHO + C_2H_3(CO_2Na)_2 = C_6H_{13}CH(OH).CH(CO_2Na).CH_2.CO_2Na$ . Beim Erhitzen von bernsteinsäurem Natrium mit Brenztraubensäure (+ Essigsäureanhydrid) wird Pyrocinchonsäureanhydrid  $C_6H_6O_3$  gebildet. Beim Erhitzen von bernsteinsäurem Natrium mit Acetessigsäure (und Essigsäureanhydrid) entsteht der Monoäthylester der Methronsäure  $C_8H_8O_5$ . Bei der Destillation von bernsteinsäurem Natrium mit  $P_2S_5$  wird Thiophen  $C_4H_4S$  gebildet. — Verhalten gegen Brom: URECH, *B.* 13, 195.

**Bestimmung der Bernsteinsäure.** Bernsteinsäure Alkalien werden durch  $BaCl_2$ , in der Siedehitze, sofort und völlig gefällt. Man löst den mit heißem Wasser gewaschenen Niederschlag in HCl und bestimmt den gelösten Baryt als  $BaSO_4$  (SCHMITT, HIEPE, *Fr.* 21, 536).

Salze: DÖPPING, *A.* 47, 253; FEHLING, *A.* 49, 154. Brechungsvermögen des neutralen Lithium- und Natriumsalzes: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 344.

$NH_4.C_4H_5O_4$ . *B.* Beim Eindampfen der Lösung des neutralen Salzes. — Lange trikline Säulen. —  $(NH_4)_2.C_4H_4O_4$ . —  $Na.C_4H_5O_4$ . Trikline Krystalle. —  $Na.C_4H_5O_4 + 3H_2O$ . Monokline Krystalle (RAMMELSBURG). —  $Na_2.C_4H_4O_4 + 6H_2O$ . Monokline Säulen (RAMMELSBURG, *J.* 1855, 467). —  $K.C_4H_5O_4 + 2H_2O$  (D.; SALZER). Krystallisiert auch wasserfrei (F.). —  $K.C_4H_5O_4 + C_4H_6O_4$ . —  $K_2.C_4H_4O_4 + 3H_2O$ . Zerfliessliche Täfelchen oder trimetrische Krystalle (SALZER, *B.* 16, 3025). Hält  $2H_2O$  (?) (D.). —  $Be.C_4H_5O_4 + 2H_2O$  (ATTERBERG, *Bl.* 21, 162). —  $Be.C_4H_4O_4 + Be(OH)_2 + 2H_2O$  (ATTERBERG). —  $Mg.C_4H_5O_4 + 6H_2O$ . Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 537. —  $Mg.C_4H_5O_4 + K_2.C_4H_4O_4$  (D.). —  $Ca(C_4H_5O_4)_2 + 2H_2O$ . —  $Ca.C_4H_4O_4$ . Scheidet sich in der Hitze mit  $1H_2O$  und in der Kälte mit  $3H_2O$  in Nadeln aus. Löst sich schwer in Wasser. 100 Thle. Wasser lösen an wasserfreiem Salze: bei  $0^\circ$  1,1269;  $10^\circ$  1,2201;  $20^\circ$  1,2755;  $40^\circ$  1,1766;  $50^\circ$  1,0294;  $60^\circ$  0,8937;  $70^\circ$  0,7696;  $80^\circ$  0,6572 Thle. (MICZYNSKI). —  $Sr.C_4H_5O_4$ . Monokline Prismen (HANDL, *J.* 1859, 279). —  $Ba.C_4H_5O_4$ . Tetragonale Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1884, 1125). Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in  $NH_3$  und in Weingeist. 100 Thle. Wasser lösen an wasserfreiem Salze: bei  $0^\circ$  0,4212;  $10^\circ$  0,4317;  $20^\circ$  0,4182;  $30^\circ$  0,3932;  $40^\circ$  0,3661;  $50^\circ$  0,3370;  $60^\circ$  0,3059;  $70^\circ$  0,2727;  $80^\circ$  0,2374 Thle. (MICZYNSKI). —  $Zn.C_4H_5O_4$ . —  $Zn.C_4H_4O_4 + 3NH_3$  (LUTSCHAK, *B.* 5, 31). —  $Cd.C_4H_5O_4$  (SCHIFF, *A.* 104, 326). —  $Yt_2(C_4H_4O_4)_3 + 4H_2O$  (?) — CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 296). —  $La_2(C_4H_4O_4)_3 + 5H_2O$  (CZUDNOWICZ; CLÈVE, *Bl.* 21, 202). —  $Ce.C_4H_4O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (?) (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 189). —  $Er_2(C_4H_4O_4)_3 + 9H_2O$  (CLÈVE, HOEGLUND). —  $Sm_2(C_4H_4O_4)_3 + 5H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag. Verliert bei  $100^\circ$   $2H_2O$  (CLÈVE, *Bl.* 43, 172). —  $Pb.C_4H_5O_4$ . —  $Pb.C_4H_4O_4 + 2PbO$  (F. KRUG). —  $Mn.C_4H_4O_4 + 4H_2O$ . Trikline Krystalle (HANDL). —  $Fe(OH).C_4H_5O_4$ . Braunrother Niederschlag (quantitative Trennung des Eisenoxides und der Thonerde von  $MnO$ ,  $ZnO$ ,  $NiO$ ,  $CoO$ ). — Das Kobaltsalz krystallisiert monoklin (HANDL). —  $Ni.C_4H_5O_4 + 4H_2O$ . —  $Cu.C_4H_4O_4$  (bei  $200^\circ$ ). —  $Cu.C_4H_4O_4 + 2NH_3$  und  $+ 4NH_3$  (SCHIFF, *A.* 123, 45). —  $Ag_2.C_4H_4O_4$ .

**Dimethylester**  $C_6H_{10}O_4 = C_4H_4O_4(CH_3)_2$ . Krystalle. Schmelzp.:  $18^\circ$ ; Siedep.:  $195,2^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 1,1162 bei  $18,9^\circ$ ; Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,0,10030.t + 0,0,27596.t^2 + 0,0,53698.t^3$  (WEGER, *A.* 221, 88). Schmelzp.:  $18,5^\circ$ ; Siedep.:  $195,3^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,12611 bei  $15^\circ$ ; = 1,11718 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 45, 516). Molek. Verbrennungswärme = 703,6 Cal. (fest), = 708,5 Cal. (flüssig) (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 40, 350).

**Monoäthylester**  $C_6H_8O_4 = C_4H_4O_4.C_2H_5$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Bernsteinsäureanhydrid (aber nicht von Bernsteinsäure) mit absolutem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1859, 280). Man fällt den gleichzeitig gebildeten Bernsteinsäurediäthylester mit Wasser, neutralisiert mit Baryt, verdunstet zur Trockene und zieht mit absolutem Alkohol aus. Durch wenig Aether fällt man das in Lösung gegangene Barymsuccinat. — Syrup, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Die Salze sind meist leicht löslich und krystallisieren. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 711. —  $Ag.C_6H_8O_4$ . Nicht krystallisierbar. Schwer löslich.

**Methyläthylester**  $C_7H_{12}O_4 = C_4H_4O_4(CH_3)(C_2H_5)$ . *B.* Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und Methyljodid (KÖHLER, *A.* 221, 88). — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig. Siedep.:  $208,2^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,0925 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,0,91446.t + 0,0,16461.t^2 + 0,0,15924.t^3$  (WEGER, *A.* 221, 88).

**Diäthylester**  $C_8H_{14}O_4 = C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$ . *D.* Man leitet HCl in eine alkoholische Lösung von Bernsteinsäure (FEHLING). Man kocht zwei Stunden lang, am Kühler, ein Gemenge von 300 g Bernsteinsäure, 450 g Weingeist (von 92%) und 15 g  $H_2SO_4$  (VOLHARD, *Privatmitth.*). — Siedep.:  $217,7^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,0718 bei  $0^\circ$ , = 1,0475 bei  $25,5^\circ$  (KOPP, *A.* 95, 327). Siedep.:  $215,4^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,0596 bei  $0^\circ$ ; Ausdehnung:  $V_t = 1 + 0,0,10354.t + 0,0,40999.t^2 + 0,0,38411.t^3$  (WEGER, *A.* 221, 89). Siedep.:  $216,5^\circ$



(kor.); spec. Gew. = 1,04645 bei 15°, = 1,03832 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 515). Wahre spec. Wärme bei t° = 0,4391 + 0,0,66.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 381). Verbrennungswärme = 1007,680 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 143). Geschwindigkeit der Verseifung durch Alkalien: REICHER, *B.* 4, 350. Bei der Einwirkung von Kalium (oder Na) entsteht Succinylbernsteinsäurediäthylester  $C_8H_6O_6(C_2H_5)_2$ . Beim Erwärmen mit (1 Mol.) Brom werden Bernsteinsäure, etwas Bernsteinsäureanhydrid,  $C_2H_5Br$  u. s. w. gebildet (URECH, *B.* 13, 1692; 14, 340). Mit 2 Mol. Brom erhält man wesentlich Mono- und Dibrombernsteinsäure (SCHACHERL, *B.* 14, 637). — Verhalten gegen Äthyljodid und Zink: CLAUS, *A.* 141, 55. Verbindungen.  $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + 1, 2$  und 4  $TiCl_4$  (DEMARÇAY, *Bl.* 20, 130).

**Äthylpropylester**  $C_9H_{16}O_4 = C_2H_5O.C_4H_9O_2.OC_3H_7$ . Flüssig. Siedep.: 231,1° (kor.); spec. Gew. = 1,03866 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS, *A.* 253, 301.

**Dipropylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = C_4H_4O_4(C_3H_7)_2$ . a. Mit **Normalpropyl**. Siedep.: 246 bis 247° bei 762,2 mm; wahre spezifische Wärme wie beim Diäthylester (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 381). Siedep.: 250,8° (kor.); spec. Gew. = 1,0157 bei 4°; 1,0062 bei 15°; 0,9986 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 563).

b. Mit **Isopropyl**. Siedep.: 247,1° (kor.); spec. Gew. = 1,0189 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS, *A.* 253, 301. Siedep.: 228° bei 761 mm; spec. Gew. = 1,009 bei 0°, = 0,997 bei 18,5° (SILVA, *A.* 154, 255).

**Äthylnormalbutylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = C_2H_5O.C_4H_9O_2.OC_4H_9$ . Flüssig. Siedep.: 247° (kor.); spec. Gew. = 1,02178 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS, *A.* 253, 300.

**Normalpropylnormalbutylester**  $C_{11}H_{20}O_4 = C_3H_7O.C_4H_9O_2.OC_4H_9$ . Flüssig. Siedepunkt: 258,7° (kor.); spec. Gew. = 1,0106 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS.

**Diisobutylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = C_4H_4O_4(C_4H_9)_2$ . Flüssig. Siedep.: 264,8—265,8° (kor.); spec. Gew. = 0,97374 bei 15°, = 0,96670 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 519). Wahre spec. Wärme bei t° = 0,4421 + 0,0,66.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 382).

**Diisoamylester**  $C_{14}H_{26}O_4 = C_4H_4O_4(C_5H_{11})_2$ . Erstarrt nicht bei -16° (GUARESCHI, DEL-ZANNA, *B.* 12, 1699). Siedep.: 289,9° (kor.) bei 728 mm; spec. Gew. = 0,9612 bei 13°. Siedep.: 298—299° bei 765,4 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,4493 + 0,0,66.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 382).

**Äthylnormalheptylester**  $C_{13}H_{24}O_4 = C_2H_5O.C_4H_9O_2.OC_7H_{15}$ . Flüssig. Siedep.: 291,4° (kor.); spec. Gew. = 0,9850 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS.

**Di-Normalheptylester**  $C_{18}H_{34}O_4 = C_4H_4O_4(C_7H_{15})_2$ . Flüssig. Siedep.: 350,1° (kor.); spec. Gew. = 0,95185 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: WIENS, *A.* 253, 302.

**Dicetylester**  $C_{36}H_{70}O_4 = C_4H_4O_4(C_{16}H_{33})_2$ . Blättchen. Schmelzp.: 58° (TITSCHKEW, *J.* 1859, 406).

**Diallylester**  $C_{10}H_{14}O_4 = C_4H_4O_4(C_3H_5)_2$ . Siedep.: 249—250° bei 759,3 mm; wahre spec. Wärme bei t° = 0,4323 + 0,0,66.t (R. SCHIFF, *Ph. Ch.* 1, 387).

**Neutraler Äthylenester**  $C_6H_8O_4 = C_4H_4O_4.C_2H_4$ . B. Beim Erhitzen des sauren Äthylenesters auf 300° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 296). — Kleine Krystalle, unlöslich in Wasser und Äther, löslich in siedendem Alkohol. Zersetzt sich bei der Destillation.

**Saurer Äthylenester**  $C_6H_{10}O_5 = CO_2H.CH_2.CH_2.CO.O.CH_2.CH_2.OH$ . B. Beim Erhitzen von Glykol mit Bernsteinsäure auf 195—200° (LOURENÇO, *A. ch.* [3] 67, 293). — Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther. Geht bei 300° in den neutralen Ester über. Die ammoniakalische Lösung giebt mit  $AgNO_3$  einen Niederschlag von  $Ag_2.C_6H_6O_5$ , dem wenig  $Ag.C_6H_3O_5$  beigemischt ist.

**Succinin**  $C_7H_{10}O_5 = (OH).C_2H_5.C_4H_4O_4$ . B. Gleiche Theile Bernsteinsäure und Glycerin werden auf 200° erhitzt (BEMMELEN, *J.* 1856, 602; FUNARO, DANESI, *J.* 1880, 799). — Fast farblose, halbfeste Masse, die über  $H_2SO_4$  oder bei 100° gummiartig wird. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Äther. Wird sehr leicht verseift, durch verdünnte Säuren, ätzende und kohlensäure Alkalien.

**Glycerinbernsteinsäure**. B. Gleiche Äquivalente Glycerin und Bernsteinsäure werden auf 160° erhitzt (BEMMELEN, *J.* 1858, 434). — Brauner Syrup, leicht löslich in Wasser. — Das Bleisalz ist schleimig, in Wasser und auch etwas in Weingeist löslich und äußerst leicht zersetzbar.

**Mannitansuccinat**  $C_{10}H_{14}O_7 = C_6H_{10}(C_4H_9O_2)_2O_5$ . B. Aus Mannit und Bernsteinsäure bei 170° (BEMMELEN, *J.* 1858, 435). — Fest, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.

**Milchsäurebernsteinsäurediäthylester**  $C_{11}H_{18}O_6 = C_2H_5O.C_4H_9O_2.OCH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ . B. Aus dem Kaliumsalz des Bernsteinsäuremonoäthylesters,  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester und Alkohol (WÜRTZ, FRIEDEL, *J.* 1861, 378). — Flüssig. Siedep.: 280°; spec.



Gew. = 1,119 bei 0°. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser, in Bernsteinsäure und Milchsäure.

**Bernsteinsäuredimilchsäurediäthylester**  $C_{14}H_{22}O_8 = C_4H_4O_2(C_3H_5O_2.C_2H_5)_2$ . B. Aus Kaliumsuccinat,  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester und Alkohol (WÜRTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 101). Aus Milchsäureäthylester und Bernsteinsäurechlorid (WISLICENUS, *A.* 133, 262). — Siedep.: 300—304° bei 729,6 mm (WISLICENUS).

**Bernsteinsäureäthylesterchlorid**  $C_6H_9ClO_3 = C_2H_5O.CO.CH_2.CH_2.COCl$ . B. Man erwärmt 30 g des Natriumsalzes des Bernsteinsäuremonoäthylesters mit 15 g  $POCl_3$ . Man destilliert das Produkt im Vakuum (MICHAELIS, HERMENS, *B.* 25, 2447). — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 144° bei 90 mm. Zerfällt bei der Destillation an der Luft in Bernsteinsäureanhydrid und Chloräthan.

**Bernsteinsäurechlorid (Succinylchlorid)**  $C_4H_4O_2.Cl_2 = COCl.CH_2.CH_2.COCl = CH_2.CCl_2 \rangle O$ . D. Aus Bernsteinsäure und (etwas über) 2 Mol.  $PCl_5$  (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 293). Man destilliert das unter 120° Siedende ab und fällt aus dem Rückstande, durch Ligroin, das Succinylchlorid aus. Beigemengtes Phosphoroxychlorid bleibt im Ligroin gelöst (MÖLLER, *J. pr.* [2] 22, 208). — Erstarrt bei 0° zu tafelförmigen Krystallen (HEINTZ, *J.* 1859, 280). Siedep.: 190—192° (kor.); 150—152° (kor.) bei 214 mm; spec. Gew. = 1,4252 bei 4°, 1,4123 bei 15°, 1,4028 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 563). Liefert, beim Behandeln mit Natriumamalgam und Essigsäure, das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxybuttersäure. Mit Zinkäthyl entsteht das Anhydrid (Lakton) der  $\gamma$ -Diäthoxybuttersäure  $C_8H_{16}O_3$ . Mit viel  $PCl_5$  entstehen zwei Chloride  $C_4Cl_6O$  (s. Dichlormaleinsäure  $C_4H_2Cl_2O_4$ ). Bei weniger  $PCl_5$  entsteht zunächst Dichlormaleinsäurechlorid. Beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid entstehen Fumarsäurechlorid, Chlorfumarsäurechlorid und wenig Dichlormaleinsäurechlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 24). Liefert mit  $NH_3$  zwei isomere Amide  $C_4H_8N_2O_2$ .

Succinylchlorid verhält sich wie ein Gemisch der Körper  $COCl.CH_2.CH_2.COCl$  und  $CH_2.CCl_2 \rangle O$ , von denen der erstere in kleinerer Menge vorhanden ist und etwas niedriger siedet als der andere (AUGER, *Bl.* 49, 347). So entstehen aus Succinylchlorid und  $NH_3$  zwei isomere Succinamide  $C_4H_8N_2O_2$ . Aus Succinylchlorid, Benzol und  $AlCl_3$  resultieren die beiden Körper  $C_2H_4(CO.C_6H_5)_2$  und  $CH_2.C(C_6H_5)_2 \rangle O$ .

**Bernsteinsäureanhydrid**  $C_4H_4O_3 = CH_2.CO \rangle O$ . B. Beim anhaltenden Erhitzen der Bernsteinsäure für sich oder beim Destilliren derselben mit  $P_2O_5$  (D'ARCET, *A. ch.* [2] 58, 282). Aus Bernsteinsäure und 1 Mol.  $PCl_5$  oder aus Benzoylchlorid und Natriumsuccinat (GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 293). Aus Acetylchlorid und Baryumsuccinat oder aus Succinylchlorid und Natriumacetat (HEINTZ, *J.* 1859, 279). Aus Bernsteinsäureester und Benzoylchlorid bei 250° (KRAUT, *A.* 137, 254).  $C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + C_2H_5OCl = C_4H_4O_3 + C_2H_5Cl + C_2H_5O_2.C_2H_5$  (Benzoësäureester). Beim Kochen von Bernsteinsäure mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 8); aus Bernsteinsäure und Succinylchlorid bei 110—120°; aus Bernsteinsäure und Essigsäureanhydrid bei 120—150° (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1883). Beim Erwärmen von 7 Thln. Succinylchlorid mit 4 Thln. entwässerter Oxalsäure (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 16). — D. Man destilliert ein Gemenge von 137 g Bernsteinsäure und 180 g Succinylchlorid (MÖLLER, *J. pr.* [2] 22, 194). Man erwärmt 1 Thl. Bernsteinsäure mit 2 Thln. Acetylchlorid und presst die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle ab (SCHULZ, *B.* 18, 2459). Man erhitzt 100 Thle. Bernsteinsäure mit 65 Thln.  $POCl_3$  auf 100—120° und destilliert das Produkt; man zerreibt 100 Thle.  $PCl_5$  mit 57 Thln. Bernsteinsäure und gießt das flüssige Gemisch auf 114 Thle. Bernsteinsäure (VOLHARD, *A.* 242, 150). Zur Reinigung krystallisiert man das Anhydrid aus  $CHCl_3$  um (ANSCHÜTZ). — Lange Nadeln (aus absolutem Weingeist). Trimetrische Krystalle (BODEWIG, *B.* 14, 2788). Schmelzp.: 119,6° (KRAUT). Siedep.: 261°; 131° bei 10 mm; 139° bei 15 mm; 169° bei 50 mm; 189° bei 100 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 816). Mol.-Verbrennungswärme = 373,1 Cal. (LUGNIN, *A. ch.* [6] 23, 216). Sehr wenig löslich in Aether, schwer in  $CHCl_3$ . Krystallisiert unverändert aus absolutem Alkohol; geht aber, bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol, in Bernsteinsäuremonoäthylester über. — Verhalten zu  $BaO_3$ : BRODIE, *A. Spl.* 3, 217.

**Chlorbernsteinsäure**  $C_4H_2ClO_4 = CO_2H.CH_2.CHCl.CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Fumarsäure (ANSCHÜTZ, BERNERT, *B.* 15, 642) oder Maleinsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 15, 1074) mit einer bei 0° gesättigten Lösung von HCl in Eisessig auf 100°. — Krystalle. Schmelzp.: 151,5—152°. Leicht löslich in Wasser und heissem Eisessig, sehr schwer in  $CHCl_3$ .

**Dimethylester**  $C_6H_9ClO_4 = C_4H_3ClO_4(CH_3)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $106,5^\circ$  bei 14 mm; spec. Gew. = 1,2538 bei  $18,1^\circ$  (A., B., A. 254, 156).

**Diäthylester**  $C_8H_{13}ClO_4 = C_4H_3ClO_4(C_2H_5)_2$ . Siedep.:  $122^\circ$  bei 15 mm; spec. Gew. = 1,1456 bei  $20^\circ/4^\circ$  (EMERY, B. 23, 3757).

**Anhydrid**  $C_4H_3ClO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CHCl.CO \end{matrix} > O$ . D. Man erhitzt Chlorbernsteinsäure mit Acetylchlorid, im Rohr, auf  $100^\circ$  und destilliert das Produkt im Vakuum (ANSCHÜTZ, BENNERT). Entsteht, neben Maleinsäureanhydrid, beim Erhitzen von 5 Thln. Fumarsäure mit 3 Thln. Eisessigsäure und 1,5 Thln. Acetylchlorid (A., B., A. 254, 158). — Schmelzp.:  $40-41^\circ$ . Siedet bei  $125-126^\circ$  bei 11–12 mm, und bei  $130-131^\circ$  bei 14–15 mm. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck quantitativ in HCl und Maleinsäureanhydrid.

**Perchlorbernsteinsäurediäthylester**  $C_8Cl_4O_4 = C_4Cl_4O_4(C_2Cl_5)_2$ . B. Beim Chlorieren von Bernsteinsäurediäthylester an der Sonne (CAHOURE, A. 47, 294). — Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $116-120^\circ$ . Nicht flüchtig. Zerfällt beim Lösen in Alkohol in Kohlensäure, Trichloressigsäure- und Chlorosuccäther (= Trichlorpropionsäureäthylester?)  $C_3H_2Cl_3O_2.C_2H_5$ . In gleicher Weise wirkt konzentrierte Kalilauge ein. Leitet man Ammoniakgas über Perchlorbernsteinsäureester, so entstehen Trichloracetamid,  $NH_4Cl$  und das Ammoniaksalz der Tetrachlorcyanpropionsäure (?) (Chlorazosuccsäure).  $C_4Cl_4O_4(C_2Cl_5)_2 + 8NH_3 = 2C_2Cl_3O.NH_2 + 4NH_4Cl + C_4Cl_4N_2O_7.NH_4$ .

**Brombernsteinsäure**  $C_4H_5BrO_4 = CO_2H.CHBr.CH_2.CO_2H$ . B. Aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser bei  $180^\circ$  (KEKULÉ, A. 117, 125). Aus Äpfelsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure bei  $100^\circ$  (KEKULÉ, A. 130, 21). In kleiner Menge auch aus Weinsäure oder Traubensäure und rauchender HBr bei  $100-120^\circ$  (KEKULÉ, A. 130, 30). Aus Fumarsäure und rauchender HBr bei  $100^\circ$  (FITTIG, A. 188, 88). — D. Man vermischt 3 Mol. trockene Bernsteinsäure mit etwas mehr als 2 At. gewaschenem und getrocknetem, rothem Phosphor und läßt allmählich etwas mehr als 16 At. völlig trockenen Broms hinzutropfen (VOLHARD, A. 242, 145; vgl. HELL, B. 14, 892). Oder: man vermischt Bernsteinsäure mit  $PBr_3$  und läßt trockenes Brom zutropfen; oder aus 300 Thln. Succinanhydrid, 36 Theilen amorphem Phosphor und 1100 Thln. Brom (VOLHARD). Das erhaltene Bromid erhitzt man zum Kochen und tröpfelt es dann in Wasser. Die wässrige Lösung wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand abgepresst, in möglichst siedendem Wasser gelöst und die Lösung über  $H_2SO_4$  verdunstet (V.). — Kleine Krystalle. Schmelzp.:  $159^\circ$ . Löst sich in 5,2 Thln. Wasser bei  $15,5^\circ$ . Wird von Natriumamalgam zu Bernsteinsäure reducirt. Zerfällt, beim Kochen mit Silberoxyd oder mit (2 Mol.) Kali, in HBr und Äpfelsäure. Auch bei mehrstündigem Kochen mit Wasser entsteht zunächst Äpfelsäure (TANATAR, *Ж.* 23, 339). Brombernsteinsäurediäthylester liefert mit  $NH_3$ , in der Kälte, Fumaramid  $C_4H_2O_2(NH_2)_2$ ; mit alkoholischem  $NH_3$  entsteht bei  $110^\circ$  Asparaginsäureimid  $\begin{matrix} NH_2.CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix} > NH$  (KÖRNER, MENOZZI, G. 17, 172). — Das Silbersalz zersetzt sich, schon in der Kälte, unter Abscheidung von AgBr.

**Dimethylester**  $C_6H_5BrO_4 = C_4H_3BrO_4(CH_3)_2$ . B. Aus dem Bromid  $C_4H_3BrO_2.Br_2$  und Holzgeist (VOLHARD, A. 242, 157). — Flüssig. Siedep.:  $132-136^\circ$  bei 30 mm (V.). Siedep.:  $110^\circ$  bei 10 mm; spec. Gew. = 1,5094 bei  $15^\circ$  (ANSCHÜTZ, BENNERT, A. 254, 162). Zerfällt bei der Destillation an der Luft in HBr und Fumarsäureester. Zerfällt, beim Erhitzen mit KCN, in HBr (resp. KBr und CNH) und Fumarsäuredimethylester. Wirkt heftig reizend auf die Haut.

**Äthylester**  $C_8H_7BrO_4 = OH.C_4H_3BrO_2.C_2H_5$ . B. Beim Eintropfen von Alkohol in das Bromid  $C_4H_3BrO_2.Br_2$  (VOLHARD). — Flüssig. Löslich in Soda.

**Diäthylester**  $C_8H_{11}BrO_4 = C_4H_3BrO_4(C_2H_5)_2$ . Siedet nicht unzersetzt bei  $225-226^\circ$  (ORLOWSKY, *Ж.* 9, 278). Siedet bei  $150-160^\circ$  bei 50 mm (VOLHARD).

**Anhydrid**  $C_4H_3BrO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO \\ CHBr.CO \end{matrix} > O$ . D. Durch Erhitzen von Brombernsteinsäure mit Acetylchlorid, im Rohr, auf  $100^\circ$  (ANSCHÜTZ, BENNERT, B. 15, 643). Entsteht auch beim Erhitzen von 10 g Fumarsäure mit 22 g Acetylchlorid und 35 g Eisessig auf  $100^\circ$  (A., B., A. 254, 164). — Schmelzp.:  $30-31^\circ$ . Siedep.:  $137^\circ$  bei 11 mm. Bleibt nach dem Schmelzen lange flüssig und erstarrt auch bei  $-18^\circ$  nicht. Wird das flüssige Anhydrid mit einem Krystall von Chlorbernsteinsäureanhydrid berührt, so erstarrt es. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in HBr und Maleinsäureanhydrid.

**Dibrombernsteinsäuren**  $C_4H_4Br_2O_4$ . a. s-Säure  $CO_2H.CHBr.CHBr.CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser im Rohr (KEKULÉ, A. 117, 123). Aus



Fumarsäure und Brom bei 100° (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 131). — *D.*: BOURGOIN, *Bl.* 19, 148; KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 352; BAYER, *B.* 18, 676. 400 g getrocknete und gepulverte Bernsteinsäure werden mit 1,6–2 g amorphen Phosphors zusammengerieben und je 10 g dieser Mischung mit 9,4 ccm (mit Vitriolöl gut entwässerten) Broms im Rohr rasch auf 140°, dann eine Stunde lang auf 130° erhitzt, das Rohr wird aufgeblasen, wieder zugschmolzen und von neuem zwei Stunden lang wie vorher erhitzt. Der erkaltete Röhreninhalt wird mit lauwarmem Wasser angerieben, in siedendes Wasser eingetragen, rasch aufgekocht und filtrirt (GORODETZKY, HELL, *B.* 21, 1731). Man erhitzt (100 Thle.) rohes Bromsuccinylbromid mit (45 Thln.) Brom auf 120° (LASSAR-COHN, *A.* 251, 346). — Große Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 2,04 Thle. (BOURGOIN, *Bl.* 21, 407). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt, bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, glatt in HBr und Brommaleinsäure. Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140° entsteht Isobrommaleinsäure. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 120–130° entstehen Acetylbromid, Brommaleinsäureanhydrid und Essigsäure (ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1884). Zerfällt, beim Kochen mit Aetzkalk oder Silberoxyd, in HBr und Traubensäure. Beim Kochen des neutralen Natriumsalzes mit Wasser entstehen NaBr und saures bromäpfelsaures Natrium  $Na_4C_4H_4BrO_5$ . Liefert, bei längerem Kochen, mit alkoholischem Kali, Akonitsäure. Das neutrale Baryumsalz liefert bei gleicher Behandlung  $BaBr_2$ , wenig traubensaures Baryum und wesentlich saures brommaleinsaures Baryum  $Ba(C_4H_4BrO_4)_2$ . Liefert, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, Akonitsäure. Liefert mit  $NH_3$ , Bromamidobernsteinsäure. Der Diäthylester liefert, mit alkoholischem  $NH_3$  bei 60–70°, Imidosuccinaminsäureäthylester; bei 120–130° entstand einmal Imidosuccinamid. Beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäure mit Anilin entstehen Anilide der Anilidomaleinsäure; aus Dibrombernsteinsäureester und Anilin resultirt aber Dianilidobernsteinsäureester.

Salze: KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 354. —  $(NH_4)_2C_4H_4Br_2O_4$ . —  $Na_2C_4H_4Br_2O_4 + 4H_2O$ . Blättchen (aus siedendem Alkohol). —  $CaC_4H_4Br_2O_4 + 2H_2O$ . —  $Ag_2C_4H_4Br_2O_4$ . Niederschlag, in Wasser fast unlöslich.

**Monomethylester**  $C_5H_8Br_2O_4 = CH_3.CO_2.C_2H_4Br_2.CO_2H$ . *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung des Dimethylesters aus Dibrombernsteinsäure, Holzgeist und HCl (CLAUS, *B.* 15, 1846). — Würfel. Zersetzt sich bei etwa 245°, ohne zu schmelzen. —  $Na.A + 4H_2O$ . Lange Nadeln (aus Wasser).

**Dimethylester**  $C_6H_8Br_2O_4 = C_2H_5Br_2O_4(CH_3)_2$ . Monokline Tafeln. Schmelzp.: 62 bis 64° (OSIPOW, *Ж.* 11, 288); 61,5–62° (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282).

**Monoäthylester**  $C_6H_8Br_2O_4 = C_2H_5.CO_2.C_2H_4Br_2.CO_2H$ . *B.* Nebenprodukt der Darstellung von Dibrombernsteinsäurediäthylester (CLAUS, *B.* 15, 1844). — Tafeln. Schmelzp.: 275°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser. Ammoniakgas, in die alkoholische Lösung der Säure geleitet, erzeugt Dibromsuccinaminsäure. —  $Na.A + 2H_2O$ . Gleicht dem Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser. —  $K.A + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Fällt aus alkoholischen Lösungen als voluminöse, aus feinen Nadeln bestehende Masse nieder. Leicht löslich in Wasser. —  $Ag.A + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Monoäthylester**  $C_6H_8Br_2O_4$ . *B.* Aus Fumarsäuremonoäthylester und Brom (SHIELDS, *Soc.* 59, 739). — Krystalle (aus Lignoïn). Schmelzp.: 68°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Diäthylester**  $C_8H_{12}Br_2O_4 = C_4H_9Br_2O_4(C_2H_5)_2$ . *D.* Man tröpfelt Vitriolöl in die Lösung von (1 Thl.) Dibrombernsteinsäure in (etwas über 2 Thln.) Alkohol, bis der entstehende Niederschlag, beim Schütteln, nicht mehr verschwindet, und erhitzt dann 3–4 Stunden lang auf dem Wasserbade (GORODETZKY, HELL, *B.* 21, 1733). — Rhombische Nadeln (ANSCHÜTZ). Schmelzp.: 58° (KEKULÉ), 68° (LEHRFELD, *B.* 14, 1820). Zerfällt bei der Destillation in HBr und Brommaleinsäureester  $C_4H_9BrO_4(C_2H_5)_2$  (?). Bei der Einwirkung von Cyankalium entsteht Dicyanbernsteinsäure, die aber sofort in  $CO_2$  und bernsteinsaures Ammoniak zerfällt (CLAUS, *B.* 11, 492). I.  $C_4H_9Br_2O_4.(C_2H_5)_2 + 2KCN + 2H_2O = 2KBr + 2C_2H_5.OH + C_4H_4(CN)_2O_4 + 4H_2O = 2CO_2 + (NH_4)_2C_4H_4O_4$ . — Liefert, beim Erhitzen mit fein vertheiltem Silber, Fumarsäurediäthylester; ebenso wirkt Zink (in Gegenwart von feuchtem Aether). Liefert mit 1 Mol. Natriumäthylat Brommaleinsäurediäthylester (Bromfumarsäurediäthylester?), mit 2 Mol. Natriumäthylat: Diäthoxylbernsteinsäurediäthylester. Liefert mit alkoholischem Ammoniak Diamidobernsteinsäureester. Mit Aethylendiamin entsteht die Verbindung  $CO_2C_2H_5.C: C.CONH.C_4H_4.NH_2$ .

**Methyläthylester**  $C_7H_{10}Br_2O_4 = C_2H_5.CO_2.C_2H_4Br_2.CO_2CH_3$ . *B.* Aus dem Monoäthylester mit Holzgeist und HCl bei 100° (CLAUS). — Glasglänzende Krystalle. Schmelzpunkt: 62,5°.

**Chlorid**  $C_4H_4Br_2O_4.Cl_2$ . *B.* Aus Succinylchlorid und Brom bei 120–130° (PERKIN, DUFFA, *A.* 117, 130). Aus Fumarsäurechlorid und Brom bei 140–150° (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 86). — Siedet nicht unzersetzt bei 218–220° (K.).



**b. Isodibrombernsteinsäure.** *B.* Aus Maleinsäure und Brom (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 89). Monobrommaleinsäureanhydrid verbindet sich mit rauchender HBr, bei erhöhter Temperatur, zu s-Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure. Entsteht auch, neben s-Dibrombernsteinsäure, beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Wasser und Brom auf 130–140° (FRANCHIMONT, *B.* 6, 199; BOURGOIN, *B.* 6, 624). Entsteht, neben s-Dibrombernsteinsäure, beim Versetzen eines Gemisches von Brompyroschleimsäure und (30 Thln.) Wasser mit Brom (HILL, *B.* 16, 1132).  $C_5H_7BrO_3 + 6Br + 3H_2O = C_4H_4Br_2O_4 + 5HBr + CO_2$ . — *D.* Aus dem Anhydrid und Wasser; durch zu langes Behandeln von Maleinsäure mit Brom entsteht viel s-Dibrombernsteinsäure. — GroÙe Krystalle, in Wasser löslicher als s-Dibrombernsteinsäure. Schmelzp.: 160°. Zerfällt bei 180° oder beim Kochen mit Wasser in HBr und Bromfumarsäure. Mit Silberoxyd erfolgt, in der Kälte, Spaltung in HBr und Bromfumarsäure; beim Kochen des Silbersalzes mit Wasser wird Traubensäure gebildet. Zink erzeugt (in Gegenwart feuchten Aetbers) Fumarsäureester. s-Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure zerfallen, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in HBr und Acetylendicarbonsäure.

Der Dimethylester  $C_4H_2Br_2O_4(CH_3)_2$  und Diäthylester  $C_4H_2Br_2O_4(C_2H_5)_2$ , durch Behandeln der Säure mit Alkohol (resp. Holzgeist) und HCl bereitet, bleiben bei –18° flüssig. Beim Erwärmen entwickeln sie HBr (PICTET, *B.* 13, 1671).

**Anhydrid**  $C_4H_2Br_2O_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Maleinsäureanhydrid mit Chloroform und trockenem Brom auf 100° (PICTET, *B.* 13, 1670). — Oel; erstarrt im Kältegemisch zu Krystalltafeln, die bei etwa 32° schmelzen. Zieht mit größter Begierde Wasser an und geht in Isodibrombernsteinsäure über. Zersetzt sich wenig über 100° in HBr und Brommaleinsäureanhydrid.

**Tribrombernsteinsäure**  $CO_2H.CBr_3.CHBr.CO_2H$ . *B.* Man bringt 10 Thle. Bromoder Isobrommaleinsäure  $C_4H_3BrO_4$  mit 10 Thln. Brom und 6 Thln. Wasser zusammen (PETRI, *A.* 195, 69; ANSCHÜTZ, *B.* 10, 1886). — Kleine kurze Nadeln. Schmelzp.: 136–137°. Zerfließlich. Aeußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, leicht in Benzol, schwer in Ligroin und  $CS_2$ . Die wässrige Lösung zerfällt, beim Kochen, völlig in HBr,  $CO_2$  und  $\beta_2$ -Dibromakrylsäure.

**Jodbernsteinsäure**  $C_4H_5JO_4$ . *B.* Bei der Einwirkung von Jod auf den Saft unreifer Früchte, wahrscheinlich durch Zerlegung einer darin befindlichen Glykobernsteinsäure  $C_{14}H_{20}O_8$  (BRUNNER, CHUARD, *B.* 19, 600). — Wird durch Wasser und molekulares Silber in Aepfelsäure umgewandelt. Gibt mit Bleiessig einen Niederschlag  $C_4H_5JO_4.Pb + PbO$ .

**Isonitrosobernsteinsäure (Oxididobernsteinsäure, Oxalessigsäureoxim)**  $C_4H_5NO_5$ . *a.*  $\alpha$ -(anti-)Säure  $CO_2H.CH_2.C.CO_2H$ . *B.* Der Monoäthylester entsteht bei

N.OH  
zweitägigem Stehen von 5 g Dinitrosuccinylbernsteinsäurediäthylester mit 2 g Wasser  
(EBERT, *A.* 229, 65).  $C_2H_5.CO_2.C(NO).CO.CH_2$   
 $CH_3.CO - \dot{C}(NO).CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = 2C_4H_4NO_5.C_2H_5$

Um die freie Säure zu erhalten, lässt man den Monoäthylester drei Tage lang mit 1 Mol. Natriumäthylat, in der Kälte, stehen, fällt dann die Lösung mit  $AgNO_3$ , wäscht den Niederschlag nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether und übergießt ihn hierauf mit 1 Mol. Salzsäure. Die Lösung der freien Säure wird im Vakuum, über  $H_2SO_4$ , verdunstet und die auskrystallisirte Säure durch Lösen in Aether und Fällen mit Ligroin gereinigt. — Krystalle. Schmilzt bei 126° unter Zerfall in Cyanessigsäure,  $CO_2$  und  $H_2O$ . Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 21. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, fast gar nicht in  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin. Wird durch  $FeCl_3$  gelb bis braun gefärbt. Wird beim Stehen mit Vitriolöl in die  $\beta$ -Säure umgewandelt. Acetylchlorid erzeugt  $\beta$ -Oxididobernsteinsäureanhydrid; mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat des Anhydrides der  $\beta$ -Säure. Verhalten der Säure gegen Alkalien siehe den Monoäthylester. — Die Salze sind meist schwer löslich. Das Silbersalz explodirt bei etwa 130°. —  $Ca.C_4H_3NO_5 + 4H_2O$ . Wird in kleinen, sechsseitigen Säulen erhalten, wenn eine konzentrierte wässrige Lösung des Monoäthylesters mit 1 Mol.  $Ca(OH)_2$  einen Tag lang stehen bleibt. Schwer löslich in Wasser.

**Monoäthylester**  $C_6H_5NO_5 = CO_2H.CH_2.C(N.OH).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Siehe die Säure (EBERT, *A.* 229, 65). Man presst den erhaltenen Ester ab, trocknet ihn über  $H_2SO_4$ , krystallisirt ihn dann zweimal aus  $CHCl_3$  und hierauf aus siedendem Benzol um. — Blättchen (aus Benzol); lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 110–111° (E.), bei 107° (CRAMER, *B.* 24, 1204), unter Zerfall in  $\alpha$ -Oxididopropionsäureäthylester und  $CO_2$ . Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 19. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heißem Chloroform, schwer in siedendem Benzol, fast gar nicht in kaltem Benzol oder Ligroin. Gibt nicht die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Wird von kalten

Alkalien verseift; beim Erwärmen mit Alkalien erfolgt Spaltung in  $CO_2$  und  $\alpha$ -Nitrosopropionsäureäthylester, resp. Alkohol und Nitrosopropionsäuresalz. Wird, in Gegenwart von Essigsäure, von Natriumamalgam zu  $\alpha$ -Asparaginsäure-Monoäthylester (Schmelzp.:  $165^\circ$ ) reducirt. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser. Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid oder Vitriolöl bewirken Umwandlung in den Aethylester der  $\beta$ -Säure. — Reagirt stark sauer. Versetzt man eine Lösung des Aethylesters mit überschüssigem  $NH_3$  und dann mit  $BaCl_2$  und schüttelt, so scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Essigsäure leicht löst (charakt.).

Salze: EBERT. —  $NH_3.C_6H_5NO_5$ . Krystalle. Schmilzt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $Ca(C_6H_5NO_5)_2 + 2H_2O$ . Mikroskopische Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen des trockenen Salzes sublimirt  $\alpha$ -Nitrosopropionsäureester. —  $Ca.C_6H_5NO_5 + 2H_2O$ . Wird erhalten durch Versetzen des Monoäthylesters mit 1 Mol.  $Ca(OH)_2$  und Fällen der Lösung mit Alkohol. Leicht löslich in Wasser. Quillt beim Erhitzen stark auf. —  $Ba.C_6H_5NO_5 + H_2O$ . Feinkrystallinischer Niederschlag; sehr schwer löslich in Wasser. Reagirt alkalisch. —  $Zn(C_6H_5NO_5)_2$ . Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit  $ZnCl_2$ . —  $Ag.C_6H_5NO_5$ . Niederschlag oder sehr feine Nadelchen.

Diäthylester  $C_8H_{13}NO_5 = (CO_2.C_2H_5).C(N.OH).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz des Monoäthylesters und Aethyljodid (EBERT, A. 229, 80). Ebenso aus dem Ester der  $\beta$ -Säure (PIUTTI, G. 20, 169). — Flüssig. Reagirt sauer. Giebt mit  $FeCl_3$  eine schmutzig-violette Färbung, die rasch braun wird. Geht, durch Abdampfen mit Natriumäthylat, in den Monoäthylester der  $\beta$ -Säure über.

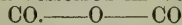
b.  $\beta$ -(syn-)Säure  $CO_2H.C.CH_2.CO_2H$  oder  $CO_2H.C.CH_2.C(OH)_2$ . B. Man versetzt  $\ddot{N}.OH$   $\ddot{N}-\ddot{O}$  (10 g) Oxalessigsäureäthylester mit einer konc. Lösung von (2,2 g) NaOH, fügt eine konc. Lösung von (4 g)  $NH_3.O.HCl$  hinzu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade. Man fügt darauf die Lösung von 4,8 g Natron hinzu und säuert das Gemisch, sobald es gelb geworden ist, vorsichtig unter Kühlung an (CRAMER, B. 24, 1206). — Schmilzt bei  $88^\circ$ , unter stürmischer Zersetzung in Cyanessigsäure,  $CO_2$  und  $H_2O$ . Die gleiche Zerlegung erfolgt beim Stehen der kalten wässerigen oder angesäuerten Lösung, nicht aber der alkalischen. Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 10, 22. In Wasser, Alkohol und Aether bedeutend schwerer löslich als die  $\alpha$ -Säure, unlöslich in  $CHCl_3$ , Ligroin und Benzol.  $FeCl_3$  erzeugt eine blaue Färbung. Acetylchlorid erzeugt  $\beta$ -Oximidobbernsteinsäureanhydrid; mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetylderivat des Anhydrids.

Aethylester  $C_6H_9NO_5 = C_4H_7NO_5.C_2H_5$ . B. Beim Behandeln des Oxims des Oxalessigsäureäthylesters mit (1 Mol.) Natriumäthylat in der Kälte (PIUTTI, G. 18, 466). Beim Abdampfen des Diäthylesters  $C_8H_{13}NO_5(C_2H_5)_2$  der  $\alpha$ -Säure mit Natriumäthylat (PIUTTI, G. 20, 171). — D. Man versetzt (5 g) Oxalessigsäurediäthylester, unter Kühlung, mit einer konc. Lösung von (1,29 g) NaOH, fügt die Lösung von (2 g)  $NH_3.O.HCl$  hinzu und erwärmt gelinde; darauf fügt man (1,2 g) NaOH hinzu, säuert, nach mehreren Stunden, mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $54,6-54,8^\circ$ . Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 10, 20. Unlöslich in Benzol und Ligroin, mäßig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Wird von  $FeCl_3$  violett gefärbt. Giebt nicht die Nitrosoreaktion. Geht, beim Erwärmen, in das Anhydrid  $C_4H_7NO_4$  über. Wird von Natriumamalgam in  $\alpha$ -Asparaginsäuremonoäthylester (Schmelzp.:  $165^\circ$ ) umgewandelt. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf  $100^\circ$  entsteht Oximidopropionsäureäthylester. Wird von Vitriolöl, in der Kälte, nicht verändert. —  $Ag.C_6H_9NO_5$ . Nadeln oder Prismen. Wenig löslich in Wasser. Geht, im Vakuum, in das Salz  $Ag.C_6H_9NO_4$  über. Liefert mit  $C_2H_5J$  das Anhydrid  $C_8H_{11}NO_4$  (Siedep.:  $160^\circ$  bei 40 mm) des Dioxims des Oxalessigsäurediäthylesters; dieses Anhydrid wird von  $NH_3$  in das Amid  $C_6H_8N_2O_3$  (Schmelzp.:  $166-167^\circ$ ) übergeführt.



Anhydrid  $C_4H_7NO_4 = \ddot{O}.C.O.CH_2$ . B. Beim Auflösen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Oximidobbernsteinsäure in Acetylchlorid (CRAMER, B. 24, 1211). — Kleine Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $105^\circ$ . Löst sich ziemlich schwer in Wasser, unter Rückbildung der Säure.

Aethyläther des Anhydrids  $C_6H_9NO_4$ . B. Beim Schmelzen des Aethylesters  $C_6H_9NO_5$  (s. o.) oder beim Stehen desselben im Vakuum (PIUTTI, G. 18, 468).



Acetylderivat  $C_8H_9NO_5 = \ddot{O}.(N.O.C_2H_5O).CH_2$ . B. Beim Stehen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Oximidobbernsteinsäure oder des Anhydrids  $C_4H_7NO_4$  mit Essigsäureanhydrid (CRAMER, B. 24,



1212). — Große Krystalle. Zersetzt sich bei 104–105°. Löst sich leicht, aber unter Zersetzung, in Wasser.

**Diisonitrosobernsteinsäure**  $C_4H_4N_2O_6$ . a.  $\alpha$ -**Dioximidobernsteinsäure** (sek. *anti-Dioxyweinsäuredioxim*)  $C_4H_4N_2O_6 + 2H_2O = \begin{matrix} CO_2.H.C.C.CO_2H \\ HO.N\dot{N}.OH \end{matrix} + 2H_2O$ . B.

Bei mehrstündigem Stehen einer Lösung von  $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure in rauchender Salzsäure (SÖDERBAUM, B. 24, 1228). — Kleine Krystallwarzen. Die bei 45° entwässerte Säure zersetzt sich stürmisch bei 145–150°. Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 10, 31. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in  $CHCl_3$ , Ligroin und Benzol. Essigsäureanhydrid spaltet in  $CN$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$ . Verhält sich gegen Acetylchlorid wie die  $\beta\beta$ -Säure. —  $Ca.C_4H_2N_2O_6 + 3H_2O$ . Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. —  $Ag_2.A + H_2O$ . Körnig-krystallinischer Niederschlag.

b.  $\beta\beta$ -**Dioximidobernsteinsäure** (prim. syn.-**Dioxyweinsäuredioxim**)  $C_4H_4N_2O_6 + 2H_2O = \begin{matrix} CO_2.H.C \\ \dot{N}.OH \end{matrix} \begin{matrix} C.CO_2H \\ HO.N \end{matrix} + 2H_2O$ . B. Bei mehrtägigem Stehen

von dioxyweinsäurem Natrium mit überschüssigem Hydroxylaminsalz (AD. MÜLLER, B. 16, 2985).  $C_4H_4N_2O_6 + 2NH_3O = C_4H_4N_2O_6 + 4H_2O$ . Man löst (1 Mol.) (käufliches) Natriumdioxytartrat und (etwas mehr als 2 Mol.)  $NH_3O.HCl$  in möglichst wenig kalter Salzsäure (spec. Gew. = 1,03) und schüttelt die Lösung, nach 12stündigem Stehen, 10–12mal mit Aether aus. Die über  $Na_2SO_4$  getrocknete ätherische Lösung destillirt man und gießt, sobald  $\frac{4}{5}$  übergegangen sind, den Rückstand in flache Schalen, kühlt rasch ab und stellt über Vitriolöl ins Vakuum. Sobald die Krystallisation beginnt, fügt man (3 Thle.)  $CHCl_3$  hinzu und saugt rasch ab (SÖDERBAUM, B. 24, 1224). — Krystallisirt mit  $2H_2O$  in großen Prismen (aus Aether +  $CHCl_3$ ). Krystallisirt aus Wasser mit  $4H_2O$ . Außerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Aether, unlöslich in  $CHCl_3$ , Ligroin und Benzol. Die Säure mit 4 Mol.  $H_2O$  schmilzt bei 70–75°, die mit  $2H_2O$  bei 90°, unter Zersetzung, die wasserfreie Säure bei 145–150°, unter Verkohlung (SÖDERBAUM, B. 24, 1225). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, MIOLATI, Ph. Ch. 10, 31. Wird von rauchender Salzsäure in die  $\alpha\alpha$ -Säure umgewandelt. Essigsäureanhydrid erzeugt ein Diacetylderivat; Acetylchlorid erzeugt ein öliges Produkt, aus welchem, durch Behandeln mit Wasser, die  $\alpha\alpha$ -Säure, beim Behandeln mit Soda Nitrosocyanessigsäure entsteht. Beim Erwärmen von  $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure mit Eisenvitriol und Natronlauge entsteht eine tiefrothe Lösung. Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothbraune Färbung. —  $Ca.C_4H_2N_2O_6 + 4H_2O$ . Mikroskopische, sechsseitige Tafeln (S.). —  $Ag_2.C_4H_2N_2O_6$ . Krystallinischer Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen.

**Diacetylderivat**  $C_8H_8N_2O_8 = C_4H_2N_2O_6(C_2H_3O)_2$ . B. Man lässt  $\beta\beta$ -Dioximidobernsteinsäure bei 0° 1–2 Tage mit Essigsäureanhydrid stehen (SÖDERBAUM). — Platte Nadeln oder rhombische Tafeln. Schmilzt, unter stürmischer Zersetzung, gegen 150°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Wird durch kaltes Wasser verseift. Soda spaltet in Nitrosocyanessigsäure und  $H_2O$ .

2. **Isobernsteinsäure** (**Aethylidenbernsteinsäure**, **Methylmalonsäure**, **Methylpropandisäure**)  $CH_3.CH(CO_2H)_2$ . B. Beim Zerlegen von  $\alpha$ -Cyanpropionsäure mit Kali (WICHELHAUS, Z. 1867, 247). Aus Aethylidenchlorid und alkoholischem Cyankalium entsteht bei 160–180° das Nitril der gewöhnlichen Bernsteinsäure (ERLENMEYER, Z. 1867, 593; SIMPSON, Z. 1867, 673). Durch Kochen eines Gemisches aus Ameisenester und Milchsäureester mit  $P_2O_5$  entsteht Malonsäureester (CARSTANJEN, B. 4, 808).  $CHO_2.C_2H_5 + C_3H_5O_2.C_2H_5 = C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + H_2O$ . Aus Natriummalonsäureester und Methyljodid entsteht Isobernsteinsäurediäthylester (ZÜBLIN, B. 12, 1112). — D. 50 g  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester, 100 g reines Cyankalium und 200 g Wasser werden in gelindem Sieden erhalten und häufig umgeschüttelt. Man neutralisirt genau mit Schwefelsäure, verdunstet fast zur Trockne und zieht die  $\alpha$ -Cyanpropionsäure mit Aether aus. Letztere wird durch Kochen mit Kali zerlegt, die Lösung mit starker Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Isobernsteinsäure fällt man mit Bleizucker und zerlegt das Bleisalz mit  $H_2S$  (BYK, J. pr. [2] 1, 19). Wendet man alkoholisches Cyankalium an, so entsteht keine Isobernsteinsäure, sondern Milchsäure und Parakrylsäure ( $C_3H_4O_3$ )<sub>x</sub> (KRESTOWNIKOW, B. 10, 409; K. 9, 115). — Längliche Prismen. Schmilzt bei 130° unter Zersetzung. Sublimirt nicht unzersetzt (LASSAR, A. 251, 352). Lösungswärme in Wasser = –4,10 Cal.; Neutralisationswärme = 27,3 Cal. (TANATAR, Z. 21, 187). Molek. Verbrennungswärme = 362,5 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 417). Spec. Wärme = 0,3067 + 0,00122 t (HESS, P. [2] 35, 425). Spec. Gew. = 1,455 (TANATAR, TSCHELEBILJEW, Z. 22, 549). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 284). Löst sich in 1,5 Thn. Wasser bei 15° (RICHTER, Z. 1868, 452). Zerfällt bei der Destillation völlig und leicht in  $CO_2$  und Propionsäure. Das Natriumsalz giebt mit Eisen-



chlorid keinen Niederschlag (Unterschied von gewöhnlicher Bernsteinsäure). Entwickelt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,55), schon in der Kälte, 2 Mol.  $CO_2$  (Bernsteinsäure entwickelt mit kalter, konzentrierter Salpetersäure keine Kohlensäure) (FRANCHIMONT, R. 3, 424). Daneben entstehen Essigsäure und Trinitroäthan (FR., R. 5, 282). Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Isobernsteinsäureäthylester entsteht Nitropropionsäureester.

Salze: Bvk. —  $Na.C_4H_5O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . —  $Na_2.C_4H_4O_4 + 2H_2O$ . —  $K.C_4H_5O_4$ . —  $K_2.C_4H_4O_4 + H_2O$ . —  $Ca.C_4H_4O_4 + H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^0 = 0,5216 + 0,07053213.(t-0,2) - 0,0470974.(t-0,2)^2$  Thle. wasserfreien Salzes (MICZYNSKI, M. 7, 270). —  $Ba.C_4H_4O_4 + 2H_2O$  (R.). 100 Thle. Wasser lösen bei  $0^0 = 1,9055 + 0,1065081.(t-0,2) - 0,001011789.(t-0,2)^2$  Thle. wasserfreien Salzes (MICZYNSKI). —  $Zn.C_4H_4O_4 + 3H_2O$  (R.). —  $Pb.C_4H_4O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Niederschlag, leicht löslich in Bleizucker. —  $Ag_2.C_4H_4O_4$ . Schwerer, körniger Niederschlag, der beim Schütteln mit Wasser in eine krystallinische Masse übergeht (charakteristisch) (KRESTOWNIKOW).

Dimethylester  $C_8H_{10}O_4 = C_4H_4O_4(CH_3)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $178-179,5^0$  bei 770 mm (und  $21^0$ ); spec. Gew. = 1,107 bei  $15^0$  (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 8, 286).

Diäthylester  $C_8H_{14}O_4 = C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$ . Siedep.:  $196,5^0$  (kor.) (KRESTOWNIKOW). Spec. Gew. = 1,021 bei  $22^0/15^0$  (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 146). Siedep.:  $198,5-199,5^0$ ; spec. Gew. = 1,02132 bei  $15^0$ ; 1,01295 bei  $25^0$  (PERKIN, Soc. 45, 510).

Bromisobernsteinsäure  $C_4H_5BrO_4 = CH_3.CBr(CO_2H)_2$ . B. Aus Isobernsteinsäure, Wasser und Brom bei  $100^0$  (BVK). — Zerfließliche Prismen. Schmilzt bei  $130-140^0$ , dabei in  $\alpha$ -Brompropionsäure und  $CO_2$  zerfallend (LASSAR, A. 251, 352). Schmelzp.:  $118$  bis  $119^0$  (TANATAR, Z. 21, 559). —  $Ba.A + 2H_2O$ . Nadeln (L.).

Dibromisobernsteinsäure  $C_4H_4Br_2O_4 = C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$ . B. Bei zweistündigem Erhitzen im Rohr, auf  $100^0$ , von (1 Mol.) Isobernsteinsäure, in konzentrierter, wässriger Lösung, mit (2 Mol.) Brom (LASSAR, A. 251, 355) — Durchsichtige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.:  $101^0$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Ba.A + 2H_2O$ . Nadeln.

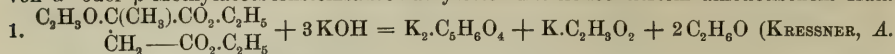
3. Oxyacetessigsäure  $OH.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$ . Aethoxylacetessigsäure  $C_6H_{10}O_4 = C_5H_9O_4.CH_2.CO.CH_2.CO_2H$  oder  $CH_3.CO.CH(OC_2H_5).CO_2H$ . Aethylester  $C_8H_{14}O_4 = C_6H_9O_4.C_2H_5$ . B. Bei der Reduktion von Aethoxylchloracetessigsäureäthylester, gelöst in Eisessig, mit Zinkstaub bei  $0^0$  (FITTIG, ERLÉNACH, B. 21, 2138; A. 269, 19). Zur Reinigung stellt man das Kupfersalz dar, das man aus heißem Alkohol umkrystallisiert. — Flüssig. Siedet, unter Zersetzung, oberhalb  $200^0$ ; siedet fast unzersetzt bei  $105^0$  bei 14 mm. Ziemlich löslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Salzsäure, in Acetyläthyläther  $CH_3.CO.CH_2.OC_2H_5$ , Alkohol und  $CO_2$ . —  $Na.C_6H_9O_4$ . Löslich in Aether. —  $Cu(C_6H_9O_4)_2$ . Lange, grüne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $143^0$ . Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Aether, Benzol u. s. w.

Aethoxylchloracetessigsäureäthylester  $C_8H_{13}ClO_4 = CH_2(OC_2H_5).CO.CHCl.CO_2.C_6H_9$  oder  $CH_2Cl.CO.CH(OC_2H_5).CO_2.C_6H_9$ . B. Die Natriumverbindung bildet sich beim Eintröpfeln von 100 g Aethylmonochloracetat in 200 g, auf  $0^0$  gekühlten, Aether, in dem sich 27 g Natrium befinden (FITTIG, ERLÉNACH, A. 269, 15). Der gebildete Niederschlag wird durch Salzsäure zersetzt. — Flüssig. Siedep.:  $157^0$  bei 45 mm;  $162^0$  bei 55 mm. Zersetzt sich beim Destillieren an der Luft. Unlöslich in Wasser. Beim Stehen mit Wasser entsteht allmählich Ketacetessigsäureäthylester  $C_8H_{14}O_4(C_6H_9)_2$ . Zerfällt, beim Kochen mit verd. HCl, in s-Dichloraceton,  $CO_2$  und Alkohol. Löslich in Soda. —  $Na.C_8H_{12}ClO_4$ . Pulver.

#### 4. Säuren $C_6H_8O_4$ .

1. Brenzweinsäure (Methylbernsteinsäure, Methylbutandisäure)  $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Bei der trockenen Destillation der Weinsäure, Traubensäure und des Weinstens (FOURCROY, VAUQUELIN, A. ch. [1] 35, 161; 64, 42; V. ROSE, Gehlen's Journ. f. Chemie u. Phys. 3, 598). Aus Weinsäure (oder Traubensäure) und konzentrierter HCl bei  $180^0$  (GEUTHER, RIEMANN, Z. 1869, 318). Bei der Destillation von Glycerinsäure (MOLDENHAUER, A. 131, 340). Bei der Reduktion von Itakonsäure, Citrakonsäure und Mesakonsäure mit Natriumamalgam (KEKULÉ, A. Spl. 1, 338; Spl. 2, 95). Beim Zerlegen von Propyleneyanid mit rauchender Salzsäure (SIMPSON, A. 121, 161). Beim Erhitzen von Allyljodid mit 2 Mol. Cyankalium und Alkohol auf  $100^0$  und Zerlegen des gebildeten Cyanids mit Kali (CLAUS, A. 191, 37).  $C_6H_5J + 2KCN + KOH + 3H_2O = K_2.C_6H_5O_4 + KJ + 2NH_3$ . Aus  $\beta$ -Cyanbuttersäure und Kali (WISLICENUS, A. 165, 93). Beim Schmelzen von Gummigut mit Aetzkali (HLASIWEITZ, BARTH, A. 138, 73). Aus Brenztraubensäure (s. d.) beim Erhitzen für sich auf  $170^0$ , oder mit Salzsäure auf  $100^0$ , oder beim Kochen mit wenig Baryt.  $2C_6H_8O_4 = C_5H_8O_4 + CO_2$ . Beim Kochen

von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Methylacetbernsteinsäurediäthylester mit konzentriertem alkoholischem Kali.



(CONRAD, A. 188, 227). — D. 400 g Weinsäure werden 15–20 Minuten lang geschmolzen, dann stärker erhitzt, bis saure Dämpfe entweichen. Die geschmolzene Masse wird mit 400 g heißem Bimssteinpulver gemengt und aus einer zu drei Viertel damit angefüllten Retorte, anfangs langsam (im Ganzen acht bis neun Stunden lang) destilliert (BÉCHAMP, Z. 1870, 371). Das Destillat löst man in 3–4 Vol. Wasser, filtriert und verdunstet im Wasserbade. Aus der Mutterlauge der Säure stellt man das in kaltem Wasser schwer lösliche saure Kaliumsalz dar und krystallisiert es aus schwachem Alkohol um. Es giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure und Aether freie Brenzweinsäure (BOURGOIN, A. ch. [5] 12, 419). — 100 Thle. Weinsäure werden in 100 Thln. heißer Essigsäure gelöst und die Lösung über freiem Feuer bis zum Syrup eingedampft. Nach einigen Tagen krystallisiert Brenzweinsäure aus (SACC, Z. 1870, 432).

Kleine sternförmig gruppierte, trikline (RAMMELSBERG, P. 108, 519) Prismen. Schmelzpt.: 112°; spec. Gew. = 1,4105 (SCHRÖDER, B. 13, 1072). Spec. Wärme = 0,2677 + 0,0168.t (HESS, P. [2] 35, 425). Molek. Verbrennungswärme = 519,4 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 23 198); 515,2 Cal. (STOHMANN u. A., J. pr. [2] 40, 209). Lösungswärme = 4,9 Cal.; Neutralisationswärme durch KOH = +26,9 Cal. (TANATAR, Ж. 23, 249). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 285. Löslich in 1,5 Thln. Wasser von 20° (ARPPE). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei raschem Erhitzen oberhalb 200° völlig in Anhydrid und Wasser. Die wässrige Lösung zerfällt, bei Gegenwart von Uranoxyd, an der Sonne in  $\text{CO}_2$ , Buttersäure und etwas Propan. Beim Erhitzen von 1 Thl. Brenzweinsäure mit 2,4 Thln. Brom und 1 Thl. Wasser auf 130° entsteht Bromcitronensäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{BrO}_3$ . Wendet man 5 Thle. Brom und 8 Thle. Wasser an, so erhält man  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$ . Bei der Destillation von brenzweinsäurem Natrium mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  entsteht Methylthiophen  $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}$ .

Salze: ARPPE, A. 66, 79; vgl. CLAUS, A. 191, 41. —  $\text{NH}_4.\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ . Blätter (GEUTHER, RIEMANN; KEKULÉ; ARPPE). Krystallisiert monoklin (RAMMELSBERG, J. 1855, 478). —  $(\text{NH}_4)_2.\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$  (ARPPE, A. 88, 229). Geht, selbst beim Verdunsten im Vakuum (KEKULÉ), in das saure Salz über. —  $\text{Na.C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ . —  $\text{Na}_2.\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (ARPPE; HLASIWETZ, BARTH). Elektrisches Verbrennungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 1, 106. —  $\text{K.C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ . Monoklin (RAMMELSBERG). —  $\text{K}_2.\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Be.C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ . —  $\text{Mg.C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  und +  $6\text{H}_2\text{O}$  (rhombische Krystalle). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)_2 + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . —  $\text{Ca.C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Löslich in 100 Thln. kochendem Wasser. —  $\text{Sr}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Blättchen. —  $\text{Sr.C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine, in Wasser leicht lösliche Säulen (ARPPE). Hält  $2\text{H}_2\text{O}$  (GRUNER, Gm. 5, 600). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallisiert auch mit  $3\text{H}_2\text{O}$  und  $4\text{H}_2\text{O}$  (GEUTHER, RIEMANN). —  $\text{Ba.C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich. —  $\text{Zn.C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Cd.C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  und +  $3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Al}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ . Niederschlag. —  $\text{Pb.C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in siedendem und daraus in Prismen krystallisierend. —  $\text{Pb.C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{PbO}$ . —  $\text{Bi}(\text{OH})_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)$  (?). —  $\text{UO}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4)_2$  (?). —  $\text{Mn.C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4) + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  und +  $2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ni.C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Cu.C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ag}_2.\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ . Schleimiger Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Ammoniak und daraus in mikroskopischen Prismen krystallisierend.

Diäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Siedep.: 217,5–218,5°; spec. Gew. = 1,01885 bei 15°; = 1,01126 bei 25° (PERKIN, Soc. 45, 516; vgl. MALAGUTI, A. 25, 274).

Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4.\text{Cl}_2$ . Flüssig. Siedep.: 190–195° (HJELT, B. 16, 2624). Liefert mit Natriumamalgam und Eisessig das Anhydrid einer Säure  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ .

Anhydrid  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ . B. Bei längerem Erhitzen von Brenzweinsäure auf 200°; aus (1 Mol.) Brenzweinsäure und (2 Mol.)  $\text{P}_2\text{S}_5$  (BÖTTINGER, B. 11, 1352). — D. Aus Brenzweinsäure und Acetylchlorid: PERKIN, Soc. 53, 564. — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und schmilzt dann bei +31,5–32°; Siedep.: 247,4° (kor.); spec. Gew. = 1,2458 bei 6,5°; 1,2378 bei 15°; 1,2308 bei 25°; 1,2122 bei 55,8° (PERKIN). Siedep.: 244,9° (kor.) (LEBEDEW, A. 182, 329). Schwer löslich in Wasser.

Substitutionsprodukte. Dieselben entstehen durch Anlagerung von Haloïden oder Haloïdsäuren an Ita-, Citra- und Mesakonsäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ . Sie werden deshalb als Ita-, Citra-, Mesachlorbrenzweinsäure u. s. w. unterschieden, je nach ihrer Abstammung.

Chlorbrenzweinsäuren  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_4$ . a. *Itachlorbrenzweinsäure*. B. Itakonsäure wird mit dem doppelten Gewicht Salzsäure (bei 0° gesättigt) 2 Stunden lang auf 100° erhitzt (SWARTS, Z. 1866, 721; MICHAEL, J. pr. [2] 45, 60). — Warzen (aus Wasser),



Schmelzp.: 140–141°. Siedet nicht unzersetzt bei 225–235°. Geht, beim Erhitzen im trocknen Luftstrom auf 150°, in das Anhydrid über. Beim Kochen mit Kali, Kalk, Baryt (oder blos mit Wasser) entsteht Parakonsäure  $C_5H_6O_4$ , die aber sofort in Itamalsäure  $C_5H_8O_5$  übergeht. Silberoxyd erzeugt Parakonsäure.

**Diäthylester**  $C_5H_{15}ClO_4 = C_5H_5ClO_4(C_2H_5)_2$ . Siedet bei 250–252° unter Entwicklung von etwas Salzsäure (SWARTS).

b. **Mesa- oder Citrachlorbrenzweinsäure**. B. Mesakonsäure verbindet sich mit (20 Thln. bei 0° gesättigter) HCl bei 140° zu  $C_5H_7ClO_4$  (FITTIG, A. 188, 51; SWARTS, Z. 1866, 724). Dieselbe Säure entsteht aus Citrakonsäureanhydrid und rauchender Salzsäure, in der Kälte. — Tafelförmige oder blätterige Krystalle. Schmelzp.: 129°. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HCl und Mesakonsäure, durch Kochen mit Alkalien in HCl,  $CO_2$  und Methakrylsäure  $C_4H_6O_2 (= C_5H_7ClO_4 - CO_2 - HCl)$ .

**Dichlorbrenzweinsäuren**  $C_5H_6Cl_2O_4$ . a. **Itadichlorbrenzweinsäure**. Krystalle (SWARTS, Z. 1865, 55).

b. **Citradichlorbrenzweinsäure**. B. Eine Lösung dieser Säure entsteht beim Sättigen von wässriger Citrakonsäure mit Chlor, an der Sonne (SWARTS, J. 1873, 582). — Geht, beim Erwärmen mit Wasser, in Chlorcitramalsäure  $C_5H_7ClO_5$  über. Zerfällt bei der Destillation in HCl und Chlorcitrakonsäureanhydrid. Beim Kochen des Natriumsalzes tritt Spaltung in  $CO_2$ , HCl und Chlormethakrylsäure ein.

**Brombrenzweinsäuren**  $C_5H_7BrO_4$ . a. **Itabrombrenzweinsäure**  $CH_3Br.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Aus Itakonsäure und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (FITTIG, A. 188, 73), oder bei 160° (SWARTS, Z. 1866, 722). — D. 1 Thl. fein gepulverte Itakonsäure bleibt fünf bis sechs Tage lang mit dem gleichen Vol. bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure, unter häufigem Schütteln, bei Zimmertemperatur stehen. Die gebildeten Krystalle saugt man ab und wäscht sie einmal mit kaltem Wasser (BEER, A. 216, 79). — Kleine, monokline Krystalle. Schmelzp.: 137°; siedet gegen 250° unter Zersetzung. Leicht löslich in heissem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Soda oder  $CaCO_3$ , rasch in HBr, Itakonsäure und Itamalsäure. Bei sechs- bis siebenstündigem Kochen der Säure mit Wasser entsteht Parakonsäure  $C_5H_8O_5$ .

**Diäthylester**  $C_5H_{15}BrO_4 = C_5H_5BrO_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus der Säure und Alkohol bei 110°. Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl entsteht Itachlorbrenzweinsäureester (SWARTS). — Siedep.: 140° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, REUTER, A. 254, 144). Siedet bei 270–275° unter theilweiser Zersetzung.

b. **Citabrombrenzweinsäure**  $CH_3.CH(CO_2H).CHBr.CO_2H$  (?). B. 1 Vol. Citrakonsäureanhydrid bleibt vier Tage lang mit 1–1½ Vol. HBr (bei 0° gesättigt) in der Kälte stehen. Bildet sich auch aus Mesakonsäure und rauchender HBr bei 140° (FITTIG, A. 188, 77). Aus Brenzweinsäure, Brom und rothem Phosphor (AUWERS, IMHÄUSER, B. 24, 2236). — Große monokline Krystalle. Schmelzp.: 148°; zersetzt sich wenig Grade darüber. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssiger Soda, in HBr,  $CO_2$  und Methakrylsäure. Das Silbersalz, mit Wasser auf 130° erhitzt, zerfällt in AgBr,  $CO_2$  und Allylen (BOURGOIN, Bl. 28, 459).

**Dibrombrenzweinsäuren**  $C_5H_6Br_2O_4$ . a. **Itadibrombrenzweinsäure**. D. Man übergießt 200 g Itakonsäure mit 200–250 ccm Wasser und giebt 250 g Brom hinzu (KEKULÉ, A. Spl. 1, 339). — Krystallkrusten. Leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in HBr und Bromitakonsäure (SWARTS, J. 1873, 584). Beim Kochen mit überschüssiger Soda entsteht Akonsäure  $C_5H_4O_4$ ; ebenso bei zweistündigem Kochen mit Wasser. Itadibrombrenzweinsäure giebt, zum Unterschiede von der Citra- und Mesasäure, leicht beide Bromatome ab. Beim Kochen mit Silberoxyd entsteht Itaweinsäure  $C_5H_8O_5$ . Beim Erhitzen mit KJ bilden sich KBr, Jod und Itakonsäure (SWARTS, Z. 1865, 4).

**Diäthylester**  $C_5H_{14}Br_2O_4 = C_5H_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 158° bei 19 mm (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 43, 593). Mit Zinkstaub (und feuchtem Aether) entsteht Itakonsäureester.

**Anhydrid**  $C_5H_4Br_2O_3$ . B. Durch Versetzen einer Lösung von Itakonsäureanhydrid in  $CHCl_3$  mit Brom (PETRI, B. 14, 1637). — Kleine, glänzende, rhombische (?) Krystalle (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.: 50°. Zerfällt bei der Destillation, selbst im Vakuum, in HBr und Bromitakonsäureanhydrid.

b. **Citradibrombrenzweinsäure**  $CH_3.CH(CO_2H).CBr_2.CO_2H$ . B. Aus Citrakonsäure und Brom (KEKULÉ, A. Spl. 2, 96). Aus Brenzweinsäure, Brom und rothem Phosphor (AUWERS, IMHÄUSER, B. 24, 2237). — D. Man vermengt 4 Thle. Citrakonsäure mit 4–5 Thln. Wasser und 5 Thln. Brom (KRUSEMARK, FITTIG, A. 206, 2). — Blumenkohlartige, undeutlich krystallinische Massen. Schmilzt, bei 150° (KR., F.). Sehr leicht löslich in Alkohol und



Aether. 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 13° 57,04 Thle. Säure (FITTIG, A. 188, 86). Fast unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , Benzol und Ligroin. Zersetzt sich bei der Destillation in  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Bromcitronensäureanhydrid. Zerfällt, beim Kochen mit 5 Thln. Wasser oder mit (2 Mol.) Sodalösung, in  $\text{HBr}$ ,  $\text{CO}_2$ , Brommethakrylsäure und Propionaldehyd (KRUSEMARK, FITTIG; vgl. FRIEDRICH, A. 203, 356). —  $\text{Ca}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$ . Kristallpulver; ist, einmal gefällt, wenig löslich in Wasser.

Diäthylester  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 164° bei 22 mm (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 43, 593). Beim Behandeln mit Zinkspänen (und feuchtem Aether) entsteht Mesakonsäureester.

Das Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_3$  entsteht aus Citronensäureanhydrid und Brom. Es zerfällt, beim Erhitzen, in  $\text{HBr}$  und Bromcitronensäureanhydrid (KEKULÉ).

c. **Mesadibrombrenzweinsäure**  $\text{CH}_3\text{CBr.CO}_2\text{H}$  Mesakonsäure verbindet sich mit Brom schwerer als Citronensäure und erst beim Erwärmen (KEKULÉ, A. Spl. 2, 102).

— Warzen. Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, unter Zersetzung, bei 193—194°, bei raschem Erhitzen bei 204° (KRUSEMARK, FITTIG, A. 206, 3). 100 Thle. der wässerigen Lösung halten bei 13° 24,11 Thle. Säure (FITTIG, A. 188, 86). Zerfällt, beim Kochen mit 5 Thln. Wasser, in Bromcitronensäureanhydrid und  $\text{HBr}$ ; daneben entsteht etwas Propionaldehyd; beim Kochen mit (2 Mol.) Sodalösung entstehen Brommethakrylsäure,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HBr}$  und etwas Propionaldehyd (KRUSEMARK, FITTIG).

d. **Dibrombrenzweinsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CBr}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von  $\beta$ -Methyläthyltricarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  mit Brom (BISCHOFF, EMMERT, B. 15, 1107). — Schmelzp.: 127—128°. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich von 130° an. Die freie Säure wird durch Bleizucker gefällt. Beim Erwärmen mit  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{HNO}_3$  scheidet sie  $\text{AgBr}$  ab. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht  $\alpha$ -Bromcrotonsäure.

**Tribrombrenzweinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_4$ . Beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit 1 oder 2 Mol. Brom (mit oder ohne Zusatz von Wasser) auf 120° entstehen Bromcitronensäureanhydrid und Pentabrommethylacetat, neben einigen anderen Körpern. Es lässt sich daher annehmen, dass zunächst eine Dibrombrenzweinsäure entsteht, welche aber, nach Art der Citra- und Mesasäure, in  $\text{HBr}$  und Bromcitronensäureanhydrid gespalten wird. Erst bei Anwendung von 3—5 Mol. Brom (unter Zusatz von Wasser) entsteht eine Tribrombrenzweinsäure (LAGERMARK, Z. 1870, 299). — Hexagonale Prismen. Sublimiert oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_4$ . Niederschlag unlöslich, in Wasser.

**Itajodbrenzweinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_4$ . B. Aus Itakonsäure und 1 Mol.  $\text{HJ}$  bei 150° (SWARTS, Z. 1866, 722). Bei überschüssigem  $\text{HJ}$  entsteht Brenzweinsäure. — Warzen. Schmelzp.: 135°.

2. **Normale Brenzweinsäure (Glutarsäure, Pentandisäure)**  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . V. Im Waschwasser der rohen Schafwolle (A. u. R. BUISINE, J. Th. 1888, 160). — B. Beim Zerlegen von normalem Propylcyanid mit Salzsäure (REBOUL, A. ch. [5] 14, 501; MARKOWNIKOW, A. 182, 341). Aus  $\beta$ -Oxyglutarsäure und  $\text{HJ}$  bei 180° (PECHMANN, JENISCH, B. 24, 3252). Aus Acetglutarsäurediäthylester  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und konzentriertem alkoholischem Kali (WISLICIENUS, LIMPACH, A. 192, 128). Beim Behandeln von Glutakonsäure  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{CH}:\text{CH.CO}_2\text{H}$  mit Natriumamalgam (CONRAD, GUTHZEIT, A. 222, 254). Beim Schmelzen von Dicarboxylglutarsäure (CONRAD, GUTHZEIT, A. 222, 257; PERKIN, B. 19, 1055).  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6 = 2\text{CO}_2 + \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$ . Bei 5stündigem Kochen von (10 g) Dicarboxylglutarsäuretetraäthylester mit Schwefelsäure (15 ccm Vitriolöl, 15 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ) (DRESSEL, A. 256, 177). Beim Kochen von Dioxypentenyltricarbonsäure  $(\text{OH})_2\text{C}_5\text{H}_8(\text{CO}_2\text{H})_3$  mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (KILIANI, B. 18, 640). Bei der Oxydation von Sebacinsäure (CARETTE, Bl. 45, 270), Stearinsäure und Oelsäure (CARETTE, Bl. 46, 65) durch Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36). Bei der Oxydation von Piperidin durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  (WOLFFENSTEIN, B. 25, 2777). — D. Man erhitzt 3—4 Stunden lang auf 100° 1 Vol.  $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CN})_2$  mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. rauchender Salzsäure, verdunstet im Wasserbade und zieht die Säure mit absolutem Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird, nach Zusatz von Baryt, abdestilliert (REBOUL).

Große, monokline Prismen. Schmelzp.: 97,5°. Siedet fast unzersetzt bei 302—304° (MARKOWNIKOW). Siedep.: 200° bei 20 mm (AUGER, A. ch. [6] 22, 357). Molek. Verbrennungswärme = 517,2 Cal. (STOHMANN u. A., J. pr. [2] 40, 208). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 283. Spec. Wärme = 0,2620 + 0,00180.t; spec. Wärme der geschmolzenen Säure = 0,6580 + 0,0142.t. Schmelzwärme = 36,8 Cal. (HESS, P. 235, 425). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. 1 Thl. Säure löst sich in 1,20 Thln. Wasser von 14° (R.). —  $\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4$ . Orthorhombische Krystalle (R.). —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$  (R.). —  $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (R.). —  $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). —  $\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$  (R.). —  $\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{MgC}_5\text{H}_6\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (R.). —  $\text{CaC}_5\text{H}_6\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

Löslich in 1,7 Thln. Wasser von 16° (R.). —  $Ba.C_5H_8O_4 + 5H_2O$ . Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). —  $Zn.C_5H_8O_4$ . Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich in 102 Thln. Wasser von 18°. Die kalt gesättigte Lösung giebt beim Erhitzen einen körnigen Niederschlag, aus charakteristischen mikroskopischen Tafeln bestehend (MARKOWNIKOW). —  $Pb.C_5H_8O_4 + H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag (R.). —  $Cu.C_5H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  (R.). —  $Ag_2.C_5H_8O_4$ . Krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln.

**Monoäthylester**  $C_5H_{12}O_4 = C_5H_9O_4.C_2H_5$ . B. Aus dem Anhydrid und absolutem Alkohol, in der Kälte (MARKOWNIKOW, *Ж.* 9, 283). — Dicker Syrup, in Wasser unlöslich. — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

**Diäthylester**  $C_5H_{16}O_4 = C_5H_8O_4(C_2H_5)_2$ . Siedep.: 236,5–237° (kor.); spec. Gew. = 1,025 bei 21° (REBOUL). Spec. Gew. = 1,0382 bei 4°; = 1,0284 bei 15°; = 1,0204 bei 25°; = 1,0167 bei 30° (PERKIN, *Soc.* 53, 567).

**Diisobutylester**  $C_{13}H_{24}O_4 = C_5H_8O_4(C_4H_9)_2$ . Flüssig. Siedep.: 270° (PINNER, *B.* 23, 2943).

**Chlorid**  $C_5H_6O_2.Cl_2$ . Siedep.: 216–218° (REBOUL).

**Anhydrid**  $C_5H_6O_3$ . B. Aus dem Silbersalz und Acetylchlorid oder durch längeres Erhitzen der Säure (MARKOWNIKOW, *Ж.* 9, 283). — D. Man digerirt brenzweinsäures Silber mit einer ätherischen Lösung von Acetylchlorid, verdunstet den Aether und destillirt den Rückstand. Das bei 250–287° Uebergehende wird wiederholt aus heissem Aether krystallisirt. — Dünne Nadeln. Schmelzp.: 56–57°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 286 bis 288° (kor.); Siedep.: 150° bei 10 mm; 158° bei 15 mm; 189° bei 50 mm; 211° bei 100 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 817). Mol.-Verbrennungswärme = 528,2 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 419). Schwer löslich in kaltem Aether.

**Pentachlorglutar säure**  $C_5H_2Cl_5O_4 + H_2O = CO_2.H.CCl_2.CHCl.CCl_2.CO_2H + H_2O$ . B. Beim Stehen von Trichloracetylpentachlorbuttersäure mit einer wässrigen Sodälösung (von 10%) (ZINCKE, *B.* 25, 2226).  $CCl_3.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.CO_2H + H_2O = C_5H_2Cl_5O_4 + CHCl_3$ . Man säuert mit HCl an und schüttelt die vom  $CHCl_3$  abgeessene Lösung mit Aether aus. Entsteht auch aus der entsprechenden Säure  $C_6H_2Cl_4BrO_3$  und Soda (Z.). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Die bei 100° entwässerte Säure schmilzt bei 165°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**Dimethylester**  $C_7H_{12}O_4 = C_5H_8O_4(CH_3)_2$ . Lange Nadeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.: 61–62° (ZINCKE).

**2, 4-Dibromglutar säure**  $C_5H_6Br_2O_4 = CH_2(CHBr.CO_2H)_2$ . B. Durch Erhitzen von 7,2 g Glutarsäure mit 18 g Brom und 15 ccm Wasser auf 100° (REBOUL, BOURGOIN, *Bl.* 27, 348). Daneben entstehen  $CO_2$ , Dibrombernsteinsäure und Tetrabromäthan (Schmelzp.: 54–55°). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 169–170° (AUWERS, BERNHARDT, *B.* 24, 2230). Unlöslich in  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin.

**Diäthylester**  $C_9H_{14}Br_2O_4 = C_5H_8O_4Br_2(C_2H_5)_2$ . Siedep.: 160° bei 21 mm (A., B.).

**$\alpha$ -Isonitrosoglutar säure**  $C_5H_7NO_5 = CO_2H.C_2H_4.C(N.OH).CO_2H$ . B. Bei 2–2½ stündigem Kochen von 1 Thl. Nitrosocyanbuttersäure oder der isomeren Furazanpropionsäure mit 2 Thln. KOH und 6 Thln. Wasser (WOLFF, *A.* 260, 112). Man säuert stark mit verd.  $H_2SO_4$  an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. — Krystallinisch. Schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 152°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Aether  $CHCl_3$  und Benzol. Wird durch Kochen mit Wasser, oder beim Erhitzen für sich, zersetzt in  $CO_2$  und Succinaminsäure. —  $Ba.C_5H_5NO_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . Glänzende Nadeln. Kaum löslich in siedendem Wasser.

**3.  $\beta$ -Isobrenzweinsäure (Dimethylmalonsäure, Dimethylpropandisäure)**  $(CH_3)_2C(CO_2H)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Cyanisobuttersäure und Salzsäure (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 336). Der Diäthylester entsteht aus Methylmalonsäureester, Natriumäthylat und  $CH_3J$  (THORNE, *Soc.* 39, 543). Beim Kochen von  $\beta$ -Dimethylbarbitursäure mit Kalilauge (CONRAD, GUTHEIT, *B.* 14, 1644).  $CO(NH.CO)_2.C(CH_3)_2 + 3H_2O = C_5H_8O_4 + 2NH_3 + CO_2$ . Die Dimethylmalonaminsäure entsteht bei der Oxydation von Mesitylsäure  $C_6H_3NO_3$  (s. d.) mit  $KMnO_4$ , in saurer Lösung. — Vierseitige monokline Prismen. Schmelzp.: 117°. Sublimirt gegen 120° in Nadeln. Bei 185–186° tritt Zersetzung in  $CO_2$  und Isobuttersäure ein. Spec. Wärme = 0,2666 + 0,00172.t (HESS, *P.* [2] 35, 421). Molek. Verbrennungswärme = 515,3 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 40, 208). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 285. 1 Thl. löst sich bei 13° in 10 Thln. Wasser und bei 100° in weniger als 3 Thln. (FRANCHIMONT, *R.* 4, 205). Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Oxydationsmittel wirken nur schwach ein.

$Zn.C_5H_6O_4 + H_2O$ . Monokline Pyramiden. 1 Thl. Salz löst sich bei 24° in 147 Thln. Wasser (THORNE). Giebt das Krystallwasser erst bei 150° und unter Zersetzung ab. —  $Pb.C_5H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Niederschlag, völlig unlöslich in Wasser. Verwandelt, sich beim Kochen, mit Wasser in Schuppen. —  $Ag_2.C_5H_6O_4$ . Kleine Nadeln, unlöslich in Wasser.



**Dimethylester**  $C_7H_{12}O_4 = C_5H_8O_4(CH_3)_2$ . Flüssig. Siedep.: 177—178° bei 753 mm (von 14°); spec. Gew. = 1,071 bei 15° (FRANCHIMONT, R. 4, 206).

**Diäthylester**  $C_9H_{16}O_4 = C_5H_8O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 194,5°; spec. Gew. = 0,9965 bei 25°/15° (THORNE). Siedep.: 196,2—196,7° (kor.); spec. Gew. = 1,00153 bei 15°; = 0,99356 bei 25° (PERKIN, Soc. 45, 511).

**Chlorid**  $C_5H_8O_2Cl_2 = (CH_3)_2C(COCl)_2$ . Flüssig. Erstarrt im Kältegemisch. Siedep.: 165° bei 767,8 mm (von 22°) (FRANCHIMONT, R. 4, 207).

4. **Aethylmalonsäure (Butansäure-2-Methylsäure,  $\alpha$ -Isobrenzweinsäure)**  $CH_3CH_2CH(CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Cyanbuttersäureäthylester mit Kali (WISLICHENUS, URECH, A. 165, 93; TUPOLEW, A. 171, 243; MARKOWNIKOW, A. 182, 329). Die kalische Lösung der Säure wird mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die freie Säure neutralisirt man mit  $CuCO_3$  und zerlegt das umkrystallisirte Kupfersalz mit  $H_2S$  (WISLICHENUS, URECH). Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf die Natriumverbindung des Malonsäureesters  $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$  entsteht Aethylmalonsäureester (CONRAD, A. 204, 134). Entsteht auch beim Kochen von Malonsäureester mit (2 Mol.) Aethyljodid und schwach amalgamirtem Zink (DAIMLER, A. 249, 174). — Federartige Aggregate; bei langsamer Krystallisation entstehen lange, rhombische Prismen. Schmelzp.: 111,5°. Molek. Verbrennungswärme = 517,9 Cal. (STOHMANN u. A., J. pr. [2] 40, 209). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 284. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 160° völlig in  $CO_2$  und Buttersäure. Die wässrige Lösung zersetzt sich gleichfalls beim Eindampfen, namentlich bei Gegenwart von Säuren. Die äthylmalonsäuren Alkalien geben mit Eisenchlorid keinen Niederschlag (Unterschied von gewöhnlicher Brenzweinsäure). Beim Eintragen von Jod in Natriumäthylmalonsäureester, in Gegenwart von absol. Aether, entsteht Jodäthylmalonsäureester  $C_5H_8CJ(CO_2C_2H_5)_2$ , aus welchem, durch Aetzbarium, Aethyltartronsäure  $C_5H_8C(OH)(CO_2H)_2$  und, durch alkoholisches Kali, Aethoxyäthylmalonsäure  $C_5H_8C(OC_2H_5)(CO_2H)_2$  hervorgehen (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, A. 239, 120).

$Ba.C_5H_8O_4 + H_2O$ . Ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem (TUPOLEW). —  $Ba(C_5H_7O_4)_2 + H_2O$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Feine Blättchen oder flache Nadeln (DAIMLER). Zerfällt theilweise schon beim Eindampfen der wässrigen Lösung und oberhalb 100° vollständig in buttersaures Baryum und  $CO_2$ . —  $Ba.C_5H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Feine, glänzende Prismen (D.). Sehr schwer löslich in Wasser. —  $Zn.C_5H_8O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (MARKOWNIKOW). Krystallpulver, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend (charakteristisch). Löslich in 456 Thln. Wasser. —  $Pb.C_5H_8O_4$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $Cu.C_5H_8O_4 + 3H_2O$ . Blaugrüne Tafeln (WISLICHENUS, URECH); leichter löslich in Wasser als das Cu-Salz der gewöhnlichen Brenzweinsäure. —  $Ag_2.C_5H_8O_4$ . Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_9H_{16}O_4 = C_5H_8O_4(C_2H_5)_2$ . Siedep.: 199—201° (MARKOWNIKOW); 207°; spec. Gew. = 1,008 bei 18°/15° (CONRAD). Beim Erhitzen, im Rohr, auf 350° wird Buttersäureester gebildet, neben Aldehyd, freier Buttersäure u. s. w. Mit Natriumäthylat entsteht die Natriumverbindung  $CNa(C_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$  (CONRAD).

**Chlorid**  $C_5H_8Cl_2O_2 = C_2H_5CH(COCl)_2$ . Flüssig. Siedep.: 76—82° bei 35 mm (AUGER, A. ch. [6] 22, 350).

**Chloräthylmalonsäurediäthylester**  $C_9H_{15}ClO_4 = C_2H_5CCl(CO_2C_2H_5)_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Aethylmalonsäureester (GUTHZEIT, A. 209, 232). — Flüssig. Siedep.: 228°; spec. Gew. = 1,110 bei 17°. Liefert, beim Verseifen mit Barytwasser, Aethyltartronsäure  $C_5H_8O_6$  und beim Kochen mit Salzsäure  $\alpha$ -Oxybuttersäure.

**Bromäthylmalonsäuren**  $C_5H_7BrO_4$ . a.  $\gamma$ -Säure  $CH_2BrCH_2CH(CO_2H)_2$ . B. Aus Aethylenmalonsäure  $C_5H_6O_4$  und höchst konc. HBr (FITTIG, RÖDER, A. 227, 19; PERKIN, B. 17, 324). — Kleine warzenförmige Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 116°. Schmilzt bei 104°, unter Zerfall in Brombuttersäure und  $CO_2$  (C., Br.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol,  $CS_2$  und Ligroin. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in HBr und das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxyäthylmalonsäure  $C_6H_8O_5$ .

b.  $\beta$ -Säure  $CH_3CHBrCH(CO_2H)_2$  (?). B. Aus Crotakonsäure  $C_5H_6O_4$  und rauchender Bromwasserstoffsäure (CLAUS, A. 191, 79). — Nadeln. Schmelzp.: 141°.

c.  $\alpha$ -Säure  $C_2H_5CBr(CO_2H)_2$ . B. Aus Aethylmalonsäure, gelöst in warmem Wasser, und überschüssigem Brom (CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 3005). — Schmilzt bei 104°, unter Zerfall in Brombuttersäure und  $CO_2$ .

5. **Oxymethylacetessigsäure**  $CH_3CO.C(OH)(CH_3).CO_2H$  (?). **Aethoxymethylacetessigsäureäthylester**  $C_9H_{16}O_4 = CH_3CO.C(OC_2H_5)(CH_3).CO_2C_2H_5$ . B. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf Chlormethylacetessigsäureäthylester  $C_5H_8ClO_3$ .  $C_2H_5$  (ISBERT, A. 234, 194). — Flüssig. Siedep.: 190—195°; spec. Gew. = 0,976 bei 22°.



Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Natron auf  $120^\circ$ , in  $CO_2$  und Aethoxymethylacetone  $C_4H_7O.OC_2H_5$ .

6.  $\alpha$ -Hydroxylävalinsäure, 2,4-Pentanolonsäure  $CH_3.CO.CH_2.CH(OH).CO_2H$ . B. Bei vierstündigem Kochen von  $\alpha$ -Bromlävalinsäure mit Wasser (WOLFF, A. 264, 259). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $103-104^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether und  $CHCl_3$ , sehr schwer in  $CS_2$ , Benzol und Ligroin. Reducirt Fehling'sche Lösung.

Anhydrid  $C_{10}H_{12}O_6$ . B. Beim Erhitzen der Säure auf  $100^\circ$  (WOLFF). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei  $263^\circ$  unter Bräunung. Schwer löslich in Wasser u. s. w.

7.  $\beta$ -Hydroxylävalinsäure, 3,4-Pentanolonsäure  $CH_3.CO.CH(OH).CH_2.CO_2H$ . B. Entsteht, neben Acetylakrylsäure, beim Erwärmen von  $\beta$ -Bromlävalinsäure  $CH_3.CO.CHBr.CH_2.CO_2H$  mit (1 Mol.) Sodalösung auf  $65-70^\circ$  (WOLFF, A. 264, 235). — Öelig. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether oder  $CHCl_3$  (Trennung von Acetylakrylsäure), Benzol u. s. w. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verliert, im Vakuum, Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht etwas Diacetyl. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht Diacetyldihydrazon. Liefert mit  $NH_3$  bei  $110^\circ$  Tetramethylpyrazin  $C_8H_{12}N_2$ . Die Salze sind meist amorph und unbeständig.

Anhydrid  $(C_6H_6O_3)_2$ . B. Bei einstündigem Erhitzen der Säure auf  $150^\circ$ ; entsteht auch bei längerem Stehen der Säure im Exsiccator (WOLFF, A. 264, 237). — Nadeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmilzt bei  $240^\circ$  unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ .

Oxim ( $\beta$ -Ketoximmilchsäure, Isonitroso- $\beta$ -Oxyvaleriansäure)  $C_5H_9NO_4 = CH_3.C(N.OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von (roher)  $\beta$ -Hydroxylävalinsäure mit Hydroxylaminlösung (WOLFF, A. 264, 242). — Glänzende Prismen oder Tafeln. Schmilzt bei  $145^\circ$  unter Abgabe von  $CO_2$  und Bildung von Tetramethylpyrazin  $C_8H_{12}N_2$  und Diacetyldioxim. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Aether, Benzol,  $CS_2$ ,  $CHCl_3$  und Ligroin. —  $Ca.A_2 + 1$  oder  $\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. —  $Ag.A$ . Flockiger Niederschlag; Nadeln (aus siedendem Wasser).

## 5. Säuren $C_6H_{10}O_4$ .

1. Adipinsäure, Hexandisäure  $CO_2H.(CH_2)_4.CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Sebacinsäure oder von Fetten (Schweinefett, Cocosnussöl u. s. w.) mit Salpetersäure. Aus den Fetten entsteht zunächst Sebacinsäure, welche durch mehr Salpetersäure in Adipinsäure übergeht (LAURENT, A. ch. [2] 66, 166; BROMEIS, A. 35, 105; MALAGUTI, A. ch. [3] 16, 84). Aus Schleimsäure (CRUM-BROWN, A. 125, 19), Zuckersäure (DE LA MOTTE, B. 12, 1572) oder Isozuckersäure (TIEMANN, HAARMANN, B. 19, 1266) mit HJ und Phosphor bei  $140^\circ$ . Aus Mukonsäure  $C_6H_8O_4$  oder Dichlormukonsäure (RUPE, A. 256, 16) mit Natriumamalgam (MARQUARDT, B. 2, 385). Aus  $\beta$ -Jodpropionsäure und Silber bei  $100-160^\circ$  (WISLICIENUS, A. 149, 221). Bei der Oxydation von Campherphoron oder Iso-phoron mit Chromsäuregemisch (KACHLER, A. 164, 82). (Ist vielleicht s-Dimethylbernsteinsäure.) Entsteht, neben Oxalsäure, bei der Oxydation von (12 g) salzsaurem  $\alpha$ -Tetrahydronaphthylamin durch (50–60 g)  $KMnO_4$ , in alkalischer Lösung (BAMBERGER, ALTHAUSSE, B. 21, 1895). Bei der Elektrolyse einer Lösung des Kaliumsalzes des Bernsteinsäuremonoäthylesters entsteht Adipinsäurediäthylester (BROWN, WALKER, A. 261, 117). — D. Man kocht Sebacinsäure mit Salpetersäure, bis ein in Wasser leicht lösliches Säuregemisch entstanden ist. Dann vergast man die Salpetersäure und krystallisiert die Adipinsäure aus Wasser um. Man schmilzt sie, pulverisiert und übergießt sie mit Aether, wobei sie sich löst, mit Hinterlassung von etwas Bernsteinsäure (ARPPE, Z. 1865, 300). Die bei der Oxydation von Fetten (Ricinusöl) durch  $HNO_3$  erhaltene Adipinsäure befreit man von beigemengter Korksäure durch abwechselndes Behandeln mit Aether, in welchem sie schwerer, und mit Wasser, in welchem sie beträchtlich löslicher ist als Korksäure (DIETERLE, HELL, B. 17, 2221). — Blätter oder platte Nadeln; trikline Krystalle (GROTH, B. 21, 1898). Schmelzp.:  $149-149,5^\circ$ ; Siedep.:  $265^\circ$  bei 100 mm;  $244,5^\circ$  bei 50 mm;  $216,5^\circ$  bei 15 mm;  $205,5^\circ$  bei 10 mm (KRAFFT, NÜRDLINGER, B. 22, 818). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 283. Molek. Verbrennungswärme = 668,6 Cal. (STOHMANN u. A., J. pr. [2] 40, 210). Leicht löslich in Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  1,44 Thle. Säure; 100 Thle. Aether lösen bei  $15^\circ$  0,605 Thle. Säure (DIETERLE, HELL). Bildet leicht übersättigte Lösungen. Destillirt unzersetzt, und ohne Anhydrid zu bilden. Krystallisiert unzersetzt aus heissem Wasser. Beim Erhitzen von sebacinsäurem Calcium mit viel  $Ca(OH)_2$  erfolgt wesentlich Spaltung in  $C_4H_{10}$  und  $CaCO_3$  (HANRIOT, Bl. 45, 80). — Viele Salze sind in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem.

Salze: ARPPE, Z. 1865, 301; DIETERLE, HELL, B. 17, 2222. —  $(NH_4)_2.C_6H_8O_4$ . Glän-

zende Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 39,97 Thle. Salz (D., H.). Verliert bei 100° 1 Mol.  $\text{NH}_3$ , und bei 120–150° bleibt freie Säure zurück. Krystallisiert monoklin (A.). —  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Weißfe Krystallmasse (A.). Krystallisiert mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in perlmutterglänzenden Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 58,49 Thle. und bei 100° 57,29 Thle. Salz (D., H.). —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Zerfließliche Körner. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 65,12 Thle. Salz (D., H.). —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{K.C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Feine Nadeln (A.). —  $\text{Mg.C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Grobkörnige, krystallinische Masse. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 25,01 Thle. und bei 100° 21,71 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). —  $\text{Ca.C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag oder feine Nadeln (A.). 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 0,409 Thle. und bei 100° 1,20 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). —  $\text{Sr.C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Krystallmasse oder Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 13,61 Thle. und bei 100° 2,72 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). —  $\text{Ba.C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Grobkörniger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 12,24 Thle. und bei 100° 7,47 Thle. Salz (D., H.). —  $\text{Zn.C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grobkristallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 16° 0,163 Thle. und bei 100° 0,043 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). —  $\text{Cd.C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (A.). Niederschlag, aus Oktaedern bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei 10° 0,267 Thle. und bei 100° 0,217 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). —  $\text{Hg.C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Grobkristallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 11° 0,0287 Thle. und bei 100° 0,0125 Thle. Salz (D., H.). —  $\text{Pb.C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Pulveriger Niederschlag (A.). Kleine, glänzende Blättchen (aus heißem Wasser). 100 Thle. Wasser lösen bei 12,5° 0,0206 Thle. und bei 16° oder bei 100° 0,0217 Thle. Salz (D., H.). —  $\text{Mn.C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grobkristallinischer Niederschlag. Das in der Hitze gefällte Salz hält nur 1  $\text{H}_2\text{O}$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 12,63 Thle. und bei 100° 2,71 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). —  $\text{Ni.C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Undeutliche, apfelgrüne Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,65 Thle. und bei 100° 4,07 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). —  $\text{Co.C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Große, blassrothe Prismen. Das aus siedenden Lösungen gefällte Salz hält 2  $\text{H}_2\text{O}$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,56 Thle. und bei 100° 3,09 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). —  $\text{Cu.C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Fällt mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  als blaugrünes Pulver aus, das bei längerem Stehen unter Wasser sich in blaue Krystalle  $\text{Cu.C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  umwandelt. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 0,024 Thle. und bei 100° 0,063 Thle. wasserfreies Salz (D., H.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Kleine, glänzende Blättchen (aus heißem Wasser). 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 0,017 Thle. und bei 100° 0,049 Thle. Salz (D., H.).

Diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Siedet unzersetzt bei 245° (ARPE, Z. 1865, 302).

**3,4-Dichloradipinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{CHCl.CHCl.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Sättigen einer eisessigsäuren Lösung von Hydromukonsäure mit Chlor (RUHEMANN, Soc. 57, 939). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht Mukonsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ .

Diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Tafeln. Schmelzpunkt: 48–49° (RUHEMANN).

**Monobromadipinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_4$ . B. Aus Adipinsäure und (zwei Atomen) Brom bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC, A. 155, 250). — Fest. Wird durch Wasser theilweise zersetzt. Geht, beim Kochen mit Alkalien, in Adipomalsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  über.

**Dibromadipinsäuren**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$ . a. **2,3-Säure**  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{CH}_2\text{CHBr.CHBr.CO}_2\text{H}$ .

**Dimethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus  $\alpha\beta$ -Dihydromukonsäuredimethylester, gelöst in  $\text{CHCl}_3$ , und Brom (RUPE, A. 256, 22). — Kleine Nadeln. Schmelzpunkt: 84–85°.

b. **3,4-Säure**  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{CHBr.CHBr.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln einer warmen Lösung von  $\alpha\beta$ -Dihydromukonsäure in Eisessig mit (1 Mol.) Brom (LIMPRICHT, A. 165, 272; RUPE, A. 256, 19). — Kleine Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 190°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heißem Wasser, weniger in kaltem. Beim Behandeln mit Silberoxyd entsteht Mukolaktensäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  und bei kurzem Kochen mit alkoholischem Kali die isomere Mukonsäure. Wird von Natriumamalgam in Dihydromukonsäure übergeführt.

**Dimethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: 78° (RUPE, A. 256, 20).

**Diäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Schmelzp.: 64°; Siedep.: 212° bei 40 mm (RUHEMANN, BLACKMAN, Soc. 57, 372).

c. **2,5-Säure**  $\text{CO}_2\text{H.CHBr.C}_2\text{H}_4\text{CHBr.CO}_2\text{H}$ . B. Aus Adipinsäure und (4 Atomen) Brom bei 160° (GAL, GAY-LUSSAC). — Säulen (aus Wasser). Schmilzt bei 191° unter Zersetzung (AUWERS, BERNHARDI, B. 24, 2231).

**Tribromadipinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_4$ . B. Beim Versetzen einer heißen Hydromukonsäurelösung mit überschüssigem Brom (LIMPRICHT, A. 165, 269). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 177–180°. Geht, beim Kochen mit Baryt, in Trioxyadipinsäure über.



**2,3,4,5-Tetrabromadipinsäure**  $C_6H_6Br_4O_4 = CO_2H.CHBBr.CHBBr.CHBBr.CO_2H$ . B. Beim Kochen von Mukonsäure  $CO_2H.CH:CH.CO_2H$  mit Brom (RUPE, A. 256, 27; vgl. LIMPRICHT, A. 165, 271; RUHEMANN, DUFTON, Soc. 59, 750). — Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Verkohlt gegen  $250^\circ$ , ohne zu schmelzen. Kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem, verdünntem Alkohol, in Aether und Eisessig. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $120^\circ$  entstehen Nadeln  $C_6H_6Br_2O_5$ , die bei  $223^\circ$  unter Zersetzung schmelzen (R., D.).

Dimethylester  $C_6H_{10}Br_4O_4 = C_6H_4Br_4O_4(CH_3)_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $74^\circ$  (RUPE).

Diäthylester  $C_{10}H_{14}Br_4O_4 = C_6H_4Br_4O_4(C_2H_5)_2$ . Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $70-71^\circ$  (R., D., Soc. 59, 753).

**2. Methyläthylmalonsäure, 2-Methylbutansäure-2-Methylsäure**  $(CH_3.C_2H_5.CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht durch abwechselndes Behandeln von Malonsäurediäthylester mit Natrium, Äthyljodid und Methyljodid (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 146). — Prismen. Schmelzp.:  $118^\circ$ . Molek. Verbrennungswärme =  $672,0$  Cal. (STOHMANN u. A., J. pr. [2] 40, 210). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, Ph. Ch. 5, 402. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und Methyläthyl-essigsäure. —  $Ag_2.C_6H_{10}O_4$ . In Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver.

Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $207-208^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,994$  bei  $15^\circ$  (C., B.).

**3. Propylmalonsäure, Pentansäure-2-Methylsäure**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ . B. Siehe den Äthylester. — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $96^\circ$  (FÜRTH, M. 9, 310). Verbindet sich nicht mit Benzol (Unterschied von Isopropylmalonsäure) (ROMBURGH, R. 5, 239). Molek. Verbrennungswärme =  $674,7$  Cal. (STOHMANN u. A., J. pr. [2] 40, 211). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, Ph. Ch. 5, 402.

Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$ . D. Aus Malonsäureester, Propyljodid und Zink (FÜRTH, M. 9, 309). — Siedep.:  $221^\circ$  (RUDZINSKY, N. Handw. d. Chemie, 4, 238). Siedep.:  $193,5-194,5^\circ$  (i. D.) bei  $330$  mm; spec. Gew. =  $0,99309$  bei  $15^\circ$ ; =  $0,98541$  bei  $25^\circ$  (PERKIN, Soc. 45, 514).

**4-Brompropylmalonsäure**  $CH_3.CHBBr.CH_2.CH(CO_2H)_2$  s. Allylmalonsäure  $C_6H_8O_4$ .

**4.5-Dibrompropylmalonsäure**  $C_6H_6Br_4O_4 = CH_2Br.CHBBr.CH_2.CH(CO_2H)_2$ . B. Durch Eintragen von Brom in eine Lösung von Allylmalonsäure in  $CS_2$  oder Eisessig (HELT, B. 15, 624; A. 216, 58). — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $119-121^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Aether. Verliert, beim Kochen mit Wasser, 1 Atom Brom als HBr. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Dioxypromylmalonsäure über.

**4. Isopropylmalonsäure, 3-Methylbutansäure-2-Methylsäure**  $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Isopropyljodid (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 144). — Prismen. Schmelzp.:  $87^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich ziemlich leicht in kochendem Benzol und krystallisiert daraus mit 2 Mol.  $C_6H_6$  in langen Nadeln, die an der Luft rasch verwittern (ROMBURGH, R. 5, 238). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, Ph. Ch. 5, 402. Mol. Verbrennungswärme =  $674,9$  Cal. (STOHMANN u. A., J. pr. [2] 40, 211). Zerfällt bei  $150^\circ$  in  $CO_2$  und Isopropyl-essigsäure. —  $Ag_2.C_6H_{10}O_4$ . Krystallpulver, unlöslich in Wasser.

Diäthylester  $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $213-214^\circ$ ; spec. Gew. =  $0,997$  bei  $20^\circ/15^\circ$  (CONRAD, BISCHOFF). Siedep.:  $188-188,5^\circ$  (i. D.) bei  $330$  mm; spec. Gew. =  $0,99271$  bei  $15^\circ$ ; =  $0,98521$  bei  $25^\circ$  (PERKIN, Soc. 45, 514).

**5. Symmetrische Para(s-)Dimethylbernsteinsäuren, 2,3-Dimethylbutandisäuren**  $CH_3.CH.CO_2H$ . Bei 6–8stündigem Kochen von s-Dimethyleyanbernsteinsäurediäthylester  $C_3H_5O.CO.C(CN,CH_3).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$  mit Salzsäure (1 Vol. konzentrierte Säure, 1 Vol. Wasser) entstehen zwei isomere s-Dimethylbernsteinsäuren, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen lassen (ZELINSKY, B. 21, 3166).

Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brompropionsäurediäthylester mit Silberpulver entstehen die Ester der beiden isomeren Säuren (HELL, ROTHBERG, B. 22, 64).

a. **Fumaröide (Para-) Säure (Isodipinsäure, Hydpropyrocinchonsäure).**

B. Aus  $\alpha$ -Brompropionsäure und Silberstaub bei  $150-160^\circ$  (WISLICENUS, B. 2, 720). Beim Kochen von  $\alpha\beta$ -Dimethylacetbernsteinsäureester mit konzentriertem alkoholischen Kali (HARDTMUTH, A. 192, 143; BISCHOFF, RACH, A. 234, 61).  $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$ .  $CO_2.C_2H_5 + 3KHO = C_6H_4O_4.K_2 + K.C_2H_5O_2 + 2C_2H_5.OH$ . Beim Kochen einer wässrigen Lösung von dimethylfumarsäurem Natrium  $Na_2.C_6H_6O_4$  mit Natriumamalgam (WEIDEL, A. 173, 109; WEIDEL, BRIX, M. 3, 612). Entsteht, neben Methyläthylmalonsäure (?), beim Erhitzen des Anhydrides der Dimethylfumarsäure mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. =



1,905) auf 220° oder beim Behandeln dieses Anhydrides mit Natriumamalgam (ROSER, *B.* 15, 2013; OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 838) oder mit Zinkstaub und Schwefelsäure (RACH, *A.* 234, 52). Beim Versetzen einer Lösung von Kyanäthin in verdünnter Schwefelsäure mit überschüssigem Brom entstehen  $\text{NH}_3$ , Propionsäure, Bromkyanäthin und ein Oel, das beim Schütteln mit konzentriertem  $\text{NH}_3$  einen Niederschlag von s-Dimethylbernsteinsäure-Amid liefert (E. MEYER, *J. pr.* [2] 26, 358).  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + 3\text{NH}_3 + 2\text{HBr}$ . Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen der Dimethyläthyltricarbonsäure (BISCHOFF, RACH, *A.* 234, 57),  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen der Dimethylacetylentetracarbonsäure auf 170° (BISCHOFF, RACH).  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . s-Dimethylbernsteinsäure entsteht auch beim Kochen von Butenyltricarbonsäureester mit Salzsäure (LEUCKART, *B.* 18, 2346).  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CO}_2$ .

Trikline Nadeln (aus Alkohol); Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 195° (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2739; vgl. *A.* 239, 280); 192° (ZELINSKY). Spec. Gew. = 1,314 (TANATAR, TSCHELEBIJEV, *Ж.* 22, 549). Liefert, bei der Destillation, das  $\alpha$ -Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ , während mit Acetylchlorid  $\beta$ -Anhydrid entsteht. Sublimiert schon unter 100° in büschelförmig vereinigten Prismen. Mol. Verbrennungswärme = 674,5 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 418). Elektrisches Leitungsvermögen: BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1821; BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 403. 1 Thl. löst sich bei 22° in 97 Thln. Wasser (M.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Behandeln mit HCl und Alkohol entstehen die Diäthylester der maleinöiden und der fumaröiden Form (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* 22, 691). Liefert, mit Brom und amorphem Phosphor, Pyrocinchonsäureanhydrid (Z., Kr.).

$\text{NH}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  (bei 100°). Glasglänzende, monokline Prismen (W., B.). Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ca}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Kleine, seideglänzende, monokline (?) Nadeln. Schwer löslich in Wasser (W., B.). —  $\text{Sr}\cdot\text{A}$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser (OTTO, BECKURTS). —  $\text{Ba}\cdot\text{A} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (ZELINSKY, KRAPIWIN). —  $\text{Pb}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Flockiger Niederschlag (WISLICIENUS). Fällt aus der verdünnten Lösung des Ammoniaksalzes, mit Bleizucker, in kurzen Prismen nieder und hält dann  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Das Krystallwasser entweicht nicht bei 140° (MEYER). —  $\text{Cu}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Grüner Niederschlag, unlöslich in Wasser (MEYER). —  $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Undeutlich krystallinischer Niederschlag, sehr wenig löslich in Wasser (M.).

**Dimethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . Aus dem Silbersalz mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bei 100° (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* 22, 650). — Oel; Siedep.: 198–199°.

**Diäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester mit molekularem Silber (SCHERKS, *M.* 2, 546). — Flüssig. Siedep.: 230 bis 235° (SCH.); 219,5°; spec. Gew. = 1,0130 bei 0°; 1,0022 bei 12°/0° (ZELINSKY, KRAPIWIN). Mol. Verbrennungswärme = 1303,6 Cal. (OSSIPOW, *A. ch.* [6] 20, 390); 1329,4 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 421).

**Anhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Para-s-Dimethylbernsteinsäure mit Acetylchlorid (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2741; BISCHOFF, VOIT, *B.* 22, 390). — Kleine, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 38°. Reichlich löslich in Aether.

*b. Maleinöide (Anti-)Säure.* *B.* S. o. (ZELINSKY). — Durchsichtige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 123–124°. Spec. Gew. = 1,329 (TANATAR, TSCHELEBIJEV, *Ж.* 22, 549). Elektrisches Leitungsvermögen: BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1821. 1 Thl. löst sich bei 14° in 3,3 Thln. Wasser (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 640). Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Aceton, schwer in  $\text{CS}_2$  und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. Liefert, beim Erhitzen auf 180–196°, ein Gemenge von Para- und Antidimethylbernsteinsäureanhydrid. Je länger erhitzt wird, um so mehr bildet sich von dem Anhydrid der Antisäure. Liefert mit Brom Pyrocinchonsäure. Beim Erhitzen mit Ammoniak entstehen Anti- und Para-Dimethylbernsteinsäureimid. Beim Behandeln mit HCl und Alkohol entstehen die Ester der maleinöiden und der fumaröiden Form (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* 22, 648). —  $\text{Ca}\cdot\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver. In heißem Wasser schwerer löslich, als in kaltem (Z., Kr.). —  $\text{Ba}\cdot\text{A} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Krystalle (Z., Kr.). —  $\text{Ag}_2\cdot\text{A}$ . Krystallinischer Niederschlag (Z.).

**Dimethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bei 100° (ZELINSKY, KRAPIWIN, *B.* 22, 646). — Flüssig. Siedep.: 199–200°.

**Diäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Oel. Siedep.: 221–222°; spec. Gew. = 1,0218 bei 0°; 1,0072 bei 16°/0° (ZELINSKY, KRAPIWIN); 1,0315 bei 15° (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 641). Mol. Verbrennungswärme = 1296,9 Cal. (OSSIPOW, *A. ch.* [6] 20, 390).

$\alpha$ -Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3 = \begin{matrix} \text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CO} \\ \text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CO} \end{matrix} \text{O}$ . *B.* Bei der Destillation der beiden isomeren s-Dimethylbernsteinsäuren. — Vierseitige Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 87° (RACH, *A.* 234, 53; BISCHOFF, RACH, *A.* 234, 57; vgl. LEUCKART, *B.* 18, 2346). Siedep.: 234–235° (ZELINSKY). Löst sich langsam in kaltem Wasser, rascher in heißem unter

Bildung von fumaröider s-Dimethylbernsteinsäure und wenig der maleinöiden s-Dimethylbernsteinsäure (?) (LEUCKART, *B.* 18, 2346; OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2740; ZELINSKY).

**2,3-Dichlordimethylbernsteinsäure**  $C_6H_8Cl_2O_4 = \begin{matrix} CH_3.CCl.CO_2H \\ CH_3.CCl.CO_2H' \end{matrix}$  *B.* Entsteht, neben Dimethylfumarsäure, bei vierstündigem Kochen von 1 Thl.  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure mit 4 Thln. molekularem Silber und dem mehrfachen Volumen Benzol (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] 41, 466; vgl. OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 326, 847). Man lässt erkalten, giebt dann Aether hinzu und verdunstet die abgossene Lösung (OTTO, HOLST). — Krusten (aus Wasser). Schmelzp.: 185°. Sublimirbar. Kaum löslich in kaltem Benzol, reichlich in kaltem Wasser, Aether und noch leichter in Alkohol. Die Salze scheiden, schon bei gewöhnlicher Temperatur, Chlormetalle ab. Liefert, beim Kochen mit Benzol und Silberpulver, Dimethylfumarsäure. Wird von Natriumamalgam in s-Dimethylbernsteinsäure und Isodimethylbernsteinsäure (Schmelzp.: 240°) umgewandelt. Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure entstehen s-Dimethylbernsteinsäure, Propylmalonsäure (Schmelzp.: 96°) (?) und eine kleine Menge einer isomeren Säure (Schmelzp.: 121°). Zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischem Kali in HCl,  $CO_2$  und Chlortiglinsäure. Die gleiche Zersetzung erleidet das Silbersalz beim Kochen mit Wasser. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes entstehen Chlortiglinsäure, eine isomere  $\alpha$ -Methylchlorkrotonsäure und Methyläthylketon; beim Erhitzen der freien Säure mit Wasser auf 120° entstehen Chlortiglinsäure und Methyläthylketon. Auch beim Erhitzen der Säure mit Wasser, im Rohr, auf 110° tritt völlige Spaltung in HCl,  $CO_2$  und Chlortiglinsäure ein. Wird von Chlor nicht verändert. —  $Na_2.A.$  —  $K_2.A.$  +  $2H_2O$ . Fettglänzende Blättchen, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. Schwer löslich in Alkohol.

**Anhydrid**  $C_6H_6Cl_2O_3 = \begin{matrix} CH_3.CCl.CO \\ CH_3.CCl.CO \end{matrix} > O$ . *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf 110° von (5 g) 2,3-Dichlordimethylbernsteinsäure mit überschüssigem Acetylchlorid (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] 41, 468). — Krümelige Krystallmasse. Riecht äusserst durchdringend. Schmelzp.: 160°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Alkoholisches Ammoniak erzeugt 2,3-Dichlordimethylsuccinaminsäure.

**Brom-s-Dimethylbernsteinsäure**  $C_6H_8BrO_4$ . *B.* Aus den beiden s-Dimethylbernsteinsäure mit Brom und Phosphor (HELL, ROTHBERG, *B.* 22, 66). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 91°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von  $Zn + HCl$  in Dimethylbernsteinsäure umgewandelt.

**6. Butandicarbonsäure.** *B.* Entsteht, neben s-Dimethylbernsteinsäure, beim Erhitzen des Anhydrides der Dimethylfumarsäure mit konc. Jodwasserstoffsäure auf 220° oder beim Behandeln dieses Anhydrides mit Natriumamalgam (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 841; OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2742). Dieselbe Säure entsteht, neben s-Dimethylbernsteinsäure, beim Auflösen des  $\alpha$ -Anhydrides der s-Dimethylbernsteinsäure in Wasser (LEUCKART, *B.* 18, 2347; OTTO, RÖSSING). — Glänzende, trimetrische (VATER, *B.* 20, 2743) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 120—121° (O., R.). Destillirt unzersetzt. 1 Thl. Säure löst sich in 33,3 Thln. Wasser von 14°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit Brom Pyrocinchonsäure. —  $Ca.C_6H_8O_4 + 2H_2O$ . Krystallpulver. Unlöslich in Wasser. —  $Ag_2.C_6H_8O_4$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_{16}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$ . Oel. Siedep.: 221—222°; spec. Gew. = 1,0315 bei 15° (BISCHOFF, VOIT, *B.* 22, 389).

**Anhydrid**  $C_6H_6O_3$ . *B.* Beim Behandeln der Säure mit Acetylchlorid (OTTO, RÖSSING, *B.* 20, 2443). — Vierseitige Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 86—87°.

**7. Isodimethylbernsteinsäure** (?). *B.* Die s-Dimethylbernsteinsäure wandelt sich bei 200° in ein Anhydrid um, das sich mit Wasser zu Isodimethylbernsteinsäure verbindet. (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 843; 20, 2739). Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure liefert mit Natriumamalgam s-Dimethylbernsteinsäure und Isodimethylbernsteinsäure (O., B., *B.* 18, 850). — Kleine, glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 240—241°, ohne dabei ein Anhydrid zu bilden. In Wasser viel schwerer löslich als s-Dimethylbernsteinsäure.

**Anhydrid**  $C_6H_6O_3$ . *B.* Beim Schmelzen der s-Dimethylbernsteinsäure oder beim Behandeln derselben mit Acetylchlorid (OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 839). — Schmelzp.: 186—187°.

**8. Unsymmetrische(a)-Dimethylbernsteinsäure, 2,2-Dimethylbutandisäure**  $(CH_3)_2C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Das Imid dieser Säure entsteht, neben Dimethylmalonaminsäure, beim Behandeln von Mesitylsäure  $C_6H_3NO_3$  mit  $KMnO_4$ , in saurer Lösung (PINNER, *B.* 14, 1075; 15, 582). Beim Kochen des Terpens aus Copaiva-Balsam mit



Chromsäuregemisch (LEVY, ENGLÄNDER, A. 242, 192). Beim Erhitzen der Dimethyläthyltricarbonsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (BARNSTEIN, A. 242, 133). Beim Erhitzen von Isobutylencyanid mit konc. HCl auf  $150^\circ$  (HELL, ROTBERG, B. 22, 1740). Das Anhydrid entsteht, neben  $\alpha$ -Methylglutarsäureanhydrid, beim Abdampfen von roher Isobutenyltricarbonsäure mit konc. Salzsäure (LEUCKART, B. 18, 2350; BISCHOFF, JAUNSNICKER, B. 23, 3400). — Dicke, kurze, glasglänzende, trikline (LIEWE, A. 242, 194) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.:  $137\text{--}138^\circ$ . Geht bei  $165\text{--}170^\circ$  in das Anhydrid über. Mol. Verbrennungswärme = 671,4 Cal. (STOHMANN u. A., J. pr. [2] 40, 213). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, Ph. Ch. 5, 403. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton; sehr schwer in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , Ligroin und Benzol.

Salze: LEVY, ENGLÄNDER, A. 242, 195. —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Feine Nadeln. —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Nadeln. —  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Wasserklare, monokline (SORET, A. 242, 199) Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende, dünnprismatische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (BARNSTEIN). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. —  $\text{CaC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Blätter. Das einmal ausgeschiedene Salz ist in Wasser wenig löslich; unlöslich in Alkohol. —  $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Monokline (SORET, A. 242, 196) Blätter. Unlöslich in Alkohol. Hält  $2\text{H}_2\text{O}$  (BARNSTEIN). —  $\text{CdC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Warzen (BARNSTEIN). —  $\text{PbC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag (B.). —  $\text{CuC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Amorpher, grünlich blauer Niederschlag (B.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Niederschlag.

Dimethylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $200^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0568 bei  $16^\circ$  (BARNSTEIN).

Diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $213\text{--}215^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0134 bei  $17^\circ$  (HUGGENBERG, A. 192, 148). Siedep.:  $215^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9976 bei  $17^\circ$  (LEVY, ENGLÄNDER).

Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei  $200\text{--}202^\circ$  (B., A. 242, 138);  $190\text{--}193^\circ$  (L., E., A. 242, 207). Riecht äußerst penetrant, zu Thränen reizend.

Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ . B. Beim Destilliren der  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure (BARNSTEIN, A. 242, 139; LEVY, ENGLÄNDER, A. 242, 201). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.:  $29^\circ$ ; Siedep.:  $219\text{--}220^\circ$  (L., E.). Schwer löslich in Aether.

Dieselbe (?)  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure entsteht, neben Oxalsäure, bei der Oxydation von Tropilen  $\text{C}_7\text{H}_8$  mit 6–7 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,38) (LADENBURG, A. 217, 139). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $142\text{--}143^\circ$ . —  $\text{NaC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (SORET, J. 1886, 1372). —  $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (SORET). — Das Ammoniaksalz bildet trikline Prismen. — Das Mg-, Ca- und Ba-Salz sind krystallinisch und leicht löslich. — Das Bleisalz ist ein schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag. —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Niederschlag, schwer löslich in Wasser.

Eine *Dimethylbernsteinsäure* (?) entsteht durch Uebergießen von Corianderöl  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , unter Abkühlung, mit einer Lösung von 1 Thl.  $\text{KMnO}_4$  in 100 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (GROSSER, B. 14, 2501). — Zäher Syrup, der nach langem Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer gelatinartigen Masse eintrocknet. Das Ammoniaksalz giebt nur mit Quecksilberoxyd-nitrat und Bleiessig Fällungen. Das Silbersalz ist äußerst unbeständig. —  $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_4$  (bei  $110^\circ$ ). Äußerst hygroskopisches Gummi, das sich in Wasser und absolutem Alkohol löst.

### 9. Aethylbernsteinsäure, Pentansäure-3-Methylsäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim

Kochen von  $\alpha$ -Aethylacetbernsteinsäurediäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit concentrirtem alkoholischem Kali (HUGGENBERG, A. 192, 148) oder von  $\beta$ -Aethylacetbernsteinsäureester  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$  mit sehr concentrirter Kalilauge (THORNE, Soc. 39, 338). Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Acetopropionsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  (THORNE). Beim Erhitzen von Aethyläthyltricarbonsäure  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  (dargestellt aus Aethyltricarbonsäureester, Natriumäthylat,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  u. s. w.) auf  $120\text{--}170^\circ$  (DAMSKY, B. 19, 3284). Bei der Destillation der Aethyläthyltricarbonsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (POLKO, A. 242, 121). Beim Kochen von Butenyltricarbonsäurediäthylester mit verd. Schwefelsäure (BISCHOFF, WALDEN, B. 22, 1818). Beim Behandeln von Methylitakonsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  oder Methylcitakonsäure mit Natriumamalgam (FRÄNKEL, A. 255, 41; DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 488). — Feine Prismen. Schmelzp.:  $98^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Weingeist, Aether und  $\text{CHCl}_3$ , unlöslich in Ligroin. Elektrisches Leitungsvermögen: BISCHOFF, WALDEN, B. 22, 1820; BETHMANN, Ph. Ch. 5, 403. Molek. Verbrennungswärme = 671,9 Cal. (STOHMANN u. A., J. pr. [2] 40, 213).

Salze: POLKO, A. 242, 122. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Pulver. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{CaC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (H.). —  $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{SrC}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Krystal-



linisch. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Zn.C_6H_8O_4 + 2H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ag_2.C_6H_8O_4$ . Pulver (H.).

**Dimethylester**  $C_8H_{14}O_4 = C_6H_8O_4(CH_3)_2$ . Bleibt bei  $-19^\circ$  flüssig. Siedep.: 202 bis  $205^\circ$ ; spec. Gew. = 1,051 bei  $34^\circ$  (POLKO).

**Diäthylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = C_6H_8O_4(C_2H_5)_2$ . D. Durch mehrstündiges Erhitzen der Säure mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure (HUGGENBERG). — Siedep.:  $223-226^\circ$ ; spec. Gew. = 1,030 bei  $21^\circ$  (POLKO).

**Anhydrid**  $C_6H_8O_3$ . B. Beim Destilliren von Aethylbernsteinsäure (POLKO, A. 242, 125). — Bleibt bei  $-19^\circ$  flüssig. Siedep.:  $243^\circ$ ; spec. Gew. = 1,165 bei  $34^\circ$ .

**5-( $\delta$ )-Choräthylbernsteinsäurediäthylester**  $C_{10}H_{17}ClO_4 = CH_3Cl.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Entsteht, neben dem Ester  $C_6H_8O_4.C_2H_5$ , beim Einleiten von  $HCl$ -Gas in eine Lösung von  $\delta$ -Oxyäthylbernsteinsäure in absol. Alkohol (WEIDEL, M. 11, 518). — Oel. Siedep.:  $189^\circ$  bei 63 mm. Mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol.

**2-Bromäthylbernsteinsäure**  $C_6H_8BrO_4 = \begin{matrix} C_2H_5.CH.CO_2H \\ CHBr.CO_2H \end{matrix}$  B. Beim Erhitzen einer mit (17,1 g) Brom versetzten Lösung von (20 g) Butenyltricarbonsäure in (55 ccm) Wasser auf  $70^\circ$  entstehen 2 isomere Bromäthylbernsteinsäuren, die man durch fraktionirte Krystallisation aus  $CHCl_3$  trennt (BISCHOFF, B. 23, 3421; 24, 2014).

a.  $\alpha$ -Säure. Schmelzp.:  $111-116^\circ$  (B.). Leichter löslich in  $CHCl_3$  als die  $\beta$ -Säure.  
b.  $\beta$ -Säure. Schmelzp.:  $202,5^\circ$  (B.). Schwerer löslich in  $CHCl_3$  als die  $\alpha$ -Säure.  
Beim Kochen beider Säuren mit konc.  $HCl$  entstehen Aethylfumarsäure und Methylmaleinsäure.

**5-( $\delta$ )-Jodäthylbernsteinsäure**  $C_6H_8JO_4 = CH_2J.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Aus  $\delta$ -Oxyäthylbernsteinsäure mit  $PJ_3$  (und  $H_2O$ ) (WEIDEL, M. 11, 520). — Kleine, monokl. Krystalle (aus Essigester). Schmelzp.:  $152^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Benzol.

Eine **Dimethylbernsteinsäure (Aethylbernsteinsäure?)** entsteht, in geringer Menge, neben Dimethylglutarsäure, beim Verseifen des durch dreistündiges Kochen von (273 g) Isobutenyltricarbonsäuretriäthylesters mit (300 ccm) Alkohol, (189 g)  $CH_3J$  und (23 g) Natrium erhaltenen Esters (BISCHOFF, JAUNSNICKER, B. 23, 3402). — Krystalle. Schmelzp.:  $88-92^\circ$ .

#### 10. 2-Methylpentandisäure, $\alpha$ -Methylglutarsäure $\begin{matrix} CH_3.CH.CO_2H \\ CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix}$ B.

Aus dem  $\alpha$ -Methylacetglutarsäureester  $C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$  und concentrirtem alkoholischem Kali (WISLIGENUS, LIMPACH, A. 192, 134). Bei 24stündigem Kochen von Saccharon (Anhydrid der Säure  $C_6H_{10}O_5$ ) mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor (KILIANI, A. 218, 369). Beim Kochen von  $\gamma$ -Cyanvaleriansäure  $CH_3.CH(CN).CH_2.CO_2H$  mit Natronlauge (W. WISLIGENUS, A. 233, 115). Bei 6-7stündigem Kochen von 1 Vol.  $\alpha$ -Methoxyglutarsäure  $CH_3.C(OH.CO_2H).C_2H_4.CO_2H$  mit 2 Vol. destillirter Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor (KREKELER, B. 19, 3270). Bei der Oxydation von Campherphoron mit  $KMnO_4$  (KÖNIGS, EPPENS, B. 25, 266). Das Anhydrid entsteht, neben  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäureanhydrid, beim Erhitzen von Isobutenyltricarbonsäuretriäthylester mit Kalilauge und Abdampfen des erhaltenen Produkts mit konc. Salzsäure (BISCHOFF, JAUNSNICKER, B. 23, 3400). — Krystalle. Schmelzp.:  $77-78^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, weniger in Benzol. Molek. Verbrennungswärme = 670,5 Cal. (STOHMANN u. A., J. pr. [2] 40, 214). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, Ph. Ch. 5, 405. Beim Destilliren des Natriumsalzes mit  $P_2S_5$  entsteht  $\beta$ -Methylpentanthiophen  $CH_3.C_6H_5S$ . — Das Zinksalz ist zähe, amorph. —  $Ag_2.C_6H_8O_4$ . Amorph, in Wasser unlöslich.

**$\delta$ -Chlor- $\alpha$ -Methylglutarsäurediäthylester**  $C_{10}H_{17}ClO_4 = C_6H_7ClO_4(C_2H_5)_2$ . B. Siehe  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure  $C_6H_{10}O_5$  (WEIDEL, M. 11, 504). — Oel. Siedep.:  $184^\circ$  bei 60 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

**11. 3-Methylpentandisäure, Aethylidendiessigsäure ( $\beta$ -Methylglutarsäure)**  $CH_3.CH(CH_2.CO_2H)_2$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei mehrtägigem Erwärmen eines Gemenges von 100 g Malonsäure, 88 g Paraldehyd und 100 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (KOMNENOS, A. 218, 150).  $2C_2H_4O_4 + C_2H_4O = C_6H_{10}O_4 + 2CO_2 + H_2O$ . Bei der Destillation von Aethylidendimalonsäure (KOMNENOS).  $CH_3.CH[CH(CO_2H)]_2 = C_6H_{10}O_4 + 2CO_2$ . Man erwärmt (25 g) Crotonsäureäthylester mit (5 g) Natrium, gelöst in (60 g) absolutem Alkohol und (35 g) Malonsäurediäthylester und behandelt das Produkt mit alkoholischem Kali (AUWERS, B. 24, 308) oder verd.  $HCl$  (AUWERS, KÖBNER, MEYENBURG, B. 24, 2888). — Glasglänzende, kurze Prismen oder dicke Tafeln (aus  $CHCl_3$  +  $CS_2$ ). Schmelzp.:  $85-86^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Benzol und  $CHCl_3$ , sehr schwer in  $CS_2$  und Ligroin. Zer-

fällt beim Destillieren in Wasser und Anhydrid. —  $\text{Ca.C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  (bei  $150^\circ$ ). Krystallinische Masse, ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $\text{Pb.A} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Trimetrische kleine Nadeln. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Pulveriger Niederschlag, unlöslich in Wasser.

**Anhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ . Feine Prismen (aus  $\text{CS}_2$ ). Schmelzp.:  $46^\circ$ ; Siedep.:  $282-284^\circ$  (KOMENOS). Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol und Eisessig; kaum löslich in Ligroin. Löst sich in  $\text{CS}_2$  nur in der Wärme. Löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in heissem, dabei in Aethyldiendiessigsäure übergehend.

**Dibromäthylidendiessigsäure**  $\text{CH}_3\text{.CBr} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{.CO}_2\text{H} \\ \text{CHBr.CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$  **Diäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{O}_4$  =  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Acetotonsäurediäthylester  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , gelöst in Benzol und Brom (GENVESSE, A. ch. [6] 24, 120). — Syrup.

12. **5, 2-Pentanolon-3-Methylsäure, Oxyäthylacetessigsäure**  $\text{CH}_3\text{.CO.CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2\text{.CH}_2\text{.OH}$ . **Aethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$  =  $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4.\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von 14,2 g Natrium in 150 g absol. Alkohol erst mit 80,7 g Acetessigsäureäthylester und dann mit 50 g Chloräthylalkohol  $\text{CH}_3\text{Cl.CH}_2\text{.OH}$  (CHANLAROW, A. 226, 326). Die Reaktion ist erst nach 20–22stündigem Erhitzen beendet. — Flüssig. Nicht unzer setzt flüchtig. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Alkohol,  $\gamma$ -Oxybuttersäure und Essigsäure.

**Aethoxyläthylacetessigsäureäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$  =  $\text{CH}_3\text{.CO.C}(\text{O.C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5$  (?). B. Aus Chloräthylacetessigsäureäthylester  $\text{C}_6\text{H}_8\text{ClO}_3.\text{C}_2\text{H}_5$  und 1 Mol. Natriumäthylat (ISBERT, A. 234, 194). — Flüssig. Siedep.:  $210,1^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,957 bei  $22^\circ$ . Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Natron auf  $120^\circ$ , in  $\text{CO}_2$  und Aethoxyläthylacetone  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O.OCC}_2\text{H}_5$ .

13. **Paradipinsäure**. B. Aus Paradipimalsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (Zersetzungsprodukt des hydrakrylsäuren Natriums) und konc. HJ bei  $170^\circ$  (WISLICENUS, A. 174, 295). — Syrup. —  $\text{Zn.C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (im Vakuum getrocknet). Klebrig-flockiger Niederschlag.

## 6. Säuren $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

1. **Heptandisäure,  $\alpha$ - oder Normalpimelinsäure**  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2.(\text{CH}_2)_4.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Oxydation von Suberon  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$  (aus Korksaure und Kalk) mit konzentrierter Salpetersäure (SCHORLEMMER, DALE, A. 199, 147). Aus Furonsäure  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$  mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bei  $200^\circ$  (BAEYER, B. 10, 1358). Beim Erhitzen von Pentan- $\omega_3$ -Tetracarbonsäure auf  $200-220^\circ$  (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 825).  $(\text{CO}_2\text{H})_2.\text{CH.C}_3\text{H}_5.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  =  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 + 2\text{CO}_2$ . — Lange, feine Nadeln (aus Benzol) oder grobe, dünne rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $105^\circ$  (VOLHARD, A. 267, 81). 1 Thl. löst sich in 24 Thln. Wasser von  $20^\circ$ . 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $13,5^\circ$  2,52 Thle. Säure (P., P.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Benzol. Sublimirt unzer setzt. Liefert kein Anhydrid. Molek. Verbrennungswärme = 828,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, J. pr. [2] 45, 487; vgl. 40, 215).

Salze: DALE, SCHORLEMMER. —  $\text{Ca.C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Die kalt gesättigte Lösung scheidet, beim Kochen, einen körnig-flockigen Niederschlag aus (charakt.). —  $\text{Ba.C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln, sehr löslich in Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Diäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$  =  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Durchdringend riechendes Oel. Siedep.:  $192-194^\circ$  (i. D.) bei 100 mm; spec. Gew. = 1,0080 bei  $0^\circ$ ; 0,9988 bei  $15^\circ$  (P., P., Soc. 59, 825).

**Isonitrosopimelinsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_5$ , s. Propionondicarbonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

Dieselbe (?) **Pimelinsäure** entsteht beim Erhitzen von Chelidonsäure  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6$  oder Hydrochelidonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$  mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf  $200-210^\circ$  (HAITINGER, LIEBEN, M. 5, 358). Sie krystallisirt in monoklinen Tafeln und schmilzt bei  $102,9$  bis  $103,9^\circ$  (kor.). Leicht löslich in heissem Benzol.

2. **Hexansäure-2-Methylsäure, Butylmalonsäure**  $\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_3.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Bromcapronsäureäthylester mit KCN und wässrigem Alkohol und Zerlegen des gebildeten Nitrils mit Kali (HELL, LUMPP, B. 17, 2218). — Ziemlich dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $101,5^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in warmem Vitriolöl mit rother bis violetter Farbe. Zerfällt bei  $150^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Capronsäure. —  $\text{Ba.C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Blättchen. 100 Thle. Wasser von  $24^\circ$  lösen 2,98 Thle. Salz. —  $\text{Pb.C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Niederschlag, aus glänzenden Blättchen bestehend. 100 Thle. Wasser von  $20^\circ$  lösen 0,0112 Thle. Salz. —  $\text{Cu.C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Hellblaue, fettglänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $22^\circ$  0,0866 Thle. Salz. Wird bei  $110^\circ$  wasserfrei und ultramarinblau. —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Sehr feinpulveriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei  $23^\circ$  0,119 Thle. Salz.



3. **Hexansäure-3-Methylsäure, Propylbernsteinsäure**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Propyläthyltricarbonsäure (G. WALTZ, A. 214, 59).  $C_3H_7.C_2H_5(CO_2H)_3 = CO_2 + C_8H_7.C_2H_5(CO_2H)_2$ . Bei der Reduktion von Propylfumarsäure (Aethylmesakonsäure) (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 491) oder Aethylcitrakonsäure (SEMENOW, Z. 23, 439). — Warzenförmige Aggregate (aus Wasser). Schmelzp.:  $91^\circ$ .

4. **3-Methyl-3, 5-Hexanolon-1-Säure,  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -Acetoisovaleriansäure**  $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)(OH).CH_2.CO_2H$ . B. Beim Kochen von 10 g Oxyhydrocyanmesitenlaktol mit der heißen, wässrigen Lösung von 45 g Barythydrat (ÖBRÉGLA, A. 266, 351).  $CH_3.O-CO-CH_2.\dot{C}:C(CN).\dot{C}(CH_3).OH + 3H_2O = C_7H_{12}O_4 + CO_2 + NH_3$ . — Dickflüssig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Die Salze sind amorph und leicht löslich in Wasser. —  $Ba_2.C_{21}H_{32}O_{12}$  (bei  $100^\circ$ ). —  $Ag_4.C_{21}H_{32}O_{12} + H_2O$ .

5. **3-Aethylpentandisäure, Propyldiendiessigsäure ( $\beta$ -Aethylglutarsäure)**  $CH_3.CH_2.CH.(CH_2.CO_2H)_2$ . B. Beim Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Gewichtstheilen Malonsäure, Propionaldehyd und Eisessig (KOMNENOS, A. 218, 167).  $C_5H_8O + 2C_2H_5O_4 = C_7H_{12}O_4 + 2CO_2 + H_2O$ . — Kleine Prismen (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $66-67^\circ$ . Destillierbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ .

6. **2-Methylpentansäure-2-Methylsäure, Methylpropylmalonsäure**  $CH_3.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Propylmalonsäurediäthylester mit Natriumäthylat und  $CH_3J$  (STIASNY, M. 12, 593). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.:  $106-107^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Aether und  $CHCl_3$ . —  $Ca.C_7H_{10}O_4$ . In heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem.

Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ . Siedep.:  $220-223^\circ$  (STIASNY).

7. **2-Methyl-5-Pentansäure-3-Methylsäure, Pimelinsäure (Isopropylbernsteinsäure)**  $(CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Beim Schmelzen von Camphersäure mit Aetzkali (HLASIWETZ, GRABOWSKI, A. 145, 207). Beim Zerlegen von Isopropylacethernsteinsäureäthylester durch Kallilauge (ROSER, A. 220, 272).  $(C_3H_7)(C_2H_5O).C(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + 3KHO = C_7H_{10}O_4.K_2 + C_2H_5O_2.K + 2C_2H_5O$ . Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Carbonpimelinsäure (ROSER; SCHLEICHER, A. 267, 123).  $(CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2 = CO_2 + C_7H_{10}O_4$ . Beim Erhitzen von Terebinsäure  $C_7H_{10}O_4$  mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf  $170^\circ$  (?) (MIELCK, A. 180, 70). Beim Erhitzen von Isopropyläthyltricarbonsäure (G. WALTZ, A. 214, 60; HJELT, B. 16, 2622).  $C_3H_7.C_2H_5(CO_2H)_3 = C_7H_{12}O_4 + CO_2$ . Bei der Reduktion von Isopropylfumarsäure (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 492). — D. Je 15–20 g Camphersäure werden mit der dreifachen Menge Aetzkali geschmolzen, bis Wasserstoffentwicklung eintritt. Dann mäßigt man das Feuer und erhitzt, bis der kleinblasige, graue Schaum sich zu bräunen beginnt und großbläsig, flaumig wird. Man übersättigt die Schmelze mit  $H_2SO_4$ , lässt stehen, filtrirt vom Harze ab und schüttelt mit Aether aus. Der Aether wird abdestillirt und der Rückstand anhaltend mit Wasser gekocht, um flüchtige Fettsäuren zu entfernen. Dann neutralisirt man mit  $NH_3$ , giebt  $CaCl_2$  hinzu und kocht auf, wodurch das Calciumsalz körnig krystallinisch ausfällt (KACHLER, A. 169, 168). — Triklone Krystallkrusten. Schmelzp.:  $103^\circ$ ; Siedep.:  $272^\circ$  bei 100 mm;  $251,5^\circ$  bei 50 mm;  $223^\circ$  bei 15 mm;  $212^\circ$  bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 818). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 283; WALKER, Soc. 61, 700). Sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Beim Schmelzen mit Aetzkali entsteht Buttersäure.

Salze: KACHLER. —  $(NH_4)_2.C_7H_{10}O_4$ . —  $Na_2.C_7H_{10}O_4$  (bei  $130^\circ$ ). —  $Mg.C_7H_{10}O_4$  (bei  $180^\circ$ ). —  $Ca.C_7H_{10}O_4$  (bei  $130^\circ$ ). Krystallpulver. 100 Thle der wässrigen Lösung halten bei  $9^\circ$  0,465 Thle. und bei Siedehitze 0,245 Thle. Salz (BAUER, SCHULER, J. 1878, 734). 100 Thle. Wasser lösen bei  $13^\circ$  0,295 Thle. Salz (ROSER). — Sr.Ä. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kochendem (SCHLEICHER). —  $Ba.C_7H_{10}O_4$  (bei  $200^\circ$ ). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Cu.C_7H_{10}O_4$  (bei  $160^\circ$ ). Grüner Niederschlag. —  $Ag_2.C_7H_{10}O_4$ . Niederschlag, löslich in viel Wasser.

Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ . Siedep.:  $236-240^\circ$  (KACHLER, A. 169, 172).

Chlorid  $C_7H_{10}O_2.Cl_2$ . Siedet nicht unzersetzt bei  $210^\circ$  (KACHLER, A. 169, 173).

Anhydrid  $C_7H_{10}O_3$ . B. Bei der Destillation der Säure (KACHLER, A. 169, 172). — Flüssig. Siedep.:  $245-250^\circ$ .

Brompimelinsäure  $C_7H_{11}BrO_4$ . B. Das Bromid entsteht aus (30 g) Pimelinsäure mit (82,5 g) Brom und (4,26 g) Phosphor u. s. w. (SCHLEICHER, A. 267, 126). — Syrup. —  $Ca.C_7H_9BrO_4$ . Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pb.Ä. Amorpher Niederschlag.

Diäthylester  $C_{11}H_{19}BrO_4 = C_7H_9BrO_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei  $248-252^\circ$ ; siedet unzersetzt bei  $165-167^\circ$  bei 40 mm (SCHLEICHER). Beim



Erwärmen mit alkoholischem Kali entsteht Terakonsäure; wässriges Kali erzeugt Oxypimelinsäure.

8. **2-Methylpentansäure-3-Methylsäure, s-Methyläthylbernsteinsäure**  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Verseifen von  $\alpha$ -Cyanmethyl- $\beta$ -Aethylbernsteinsäurediäthylester oder von  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Cyanäthylbernsteinsäurediäthylester mit Salzsäure entstehen zwei isomere s-Methyläthylbernsteinsäuren, die durch Umkrystallisieren aus Wasser getrennt werden (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, *Ж.* 21, 385). Sie liefern beim Erhitzen ein und dasselbe Anhydrid.

a. **Fumaroide Säure**. B. Entsteht auch beim Kochen von Methylbutenyltricarbonsäuretriäthylester  $\text{C}_5\text{H}_9(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$  mit verd. Schwefelsäure (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1817). — Schmelzp.:  $169-170^\circ$  (B., Z.). Elektrisches Leitungsvermögen: BISCHOFF, WALDEN; BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 404. 100 Thle. Wasser von  $16^\circ$  lösen 1,958 Thle. Säure. —  $\text{Ca} \cdot \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba} \cdot \text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

b. **Maleinoide Säure**. Schmelzp.:  $84-85^\circ$  (B., Z.). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 404. 100 Thle. Wasser von  $16^\circ$  lösen 1,137 Thle. Säure. Geht schon bei  $100-105^\circ$  allmählich in das Anhydrid über. —  $\text{Ca} \cdot \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . In kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. —  $\text{Ba} \cdot \text{A} + 5\text{H}_2\text{O}$ .

**Anhydrid**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ . B. Beim Erhitzen von fumaroïden oder maleinoïden s-Methyläthylbernsteinsäure (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, *Ж.* 21, 387). — Flüssig. Siedep.:  $244-245^\circ$  bei 762 mm; spec. Gew. = 1,1218 bei  $16^\circ/0^\circ$ . Zieht an der Luft Wasser an. Liefert mit heissem Wasser sofort, mit kaltem Wasser allmählich maleinoïde Methyläthylbernsteinsäure, neben sehr wenig der fumaroïden. Beim Erhitzen mit Brom und  $\text{CHCl}_3$  auf  $100^\circ$  entsteht s-Methyläthylmaleinsäureanhydrid.

9. **3-Methylpentansäure-2-Methylsäure, Sekund.-Butylmalonsäure**  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Siehe den Diäthylester (ROMBURGH, *R.* 6, 152). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.:  $76^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in kochendem Benzol. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{A}$ . Niederschlag.

**Diäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Natriummalonsäurediäthylester und sekund. Butyljodid (ROMBURGH). — Flüssig. Siedep.:  $233-234^\circ$  (i. D.) bei 774 mm; spec. Gew. = 0,988 bei  $15^\circ$ .

10. **2,4-Dimethylpentandisäure, s-Dimethylglutarsäure**  $\text{CH}_2[\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}]_2$ . B. Entsteht in zwei isomeren Formen beim Erhitzen von Dicyandimethylglutarsäure (dargestellt aus  $\alpha$ -Cyanpropionsäureester, Natriumäthylat und  $\text{CH}_3\text{J}$ ) mit  $\text{HCl}$  (ZELINSKY, *B.* 22, 2824). Beim Erhitzen von Dimethylcarboxylglutarsäure für sich oder von deren Teträthylester mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (von 50%) (DRESSEL, *A.* 256, 184; BISCHOFF, *B.* 23, 1465). Die mal. Form entsteht beim Kochen des Esters  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  (dargestellt aus Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester) mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 649; 24, 1046; AUWERS, JACKSON, *B.* 23, 1611; AUWERS, KÖBNER, *B.* 24, 1930). Die mal. Form entsteht, wenn man Methakrylsäureester mit Methylmalonsäureester und Natriumäthylat versetzt und das Produkt mit verd.  $\text{HCl}$  verseift (A., K., *B.* 24, 1936). Man kocht (273 g) Isobutenyltricarbonsäuretriäthylester mit (189 g)  $\text{CH}_3\text{J}$ , (300 ccm) absol. Alkohol und (23 g) Natrium, verseift den gebildeten Ester durch alkoholisches Kali und fraktioniert die erhaltene Säure im Vakuum (BISCHOFF, JAUNSNICKER, *B.* 23, 3402). Man trennt beide Modifikationen durch Krystallisieren aus Wasser.

a. **Fumaroïde Form**. B. Siehe oben. Das Anhydrid der mal. Form löst sich in Wasser, unter Bildung der fum. Form (ZELINSKY, BESREDKA, *B.* 24, 465; AUWERS, KÖBNER, *B.* 24, 1933). — Triklone Krystalle. Schmelzp.:  $128^\circ$ . Wandelt sich, beim Erhitzen mit konc.  $\text{HCl}$  auf  $200^\circ$ , in die fum. Form um. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

**Anhydrid**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ . B. Beim Behandeln der fum. oder mal. Form der Säure mit Acetylchlorid. — Prismen (aus Ligroïn) (AUWERS, JACKSON). Schmelzp.:  $95^\circ$  (AUWERS, KÖBNER). Schwer löslich in Ligroïn.

b. **Malenoïde Form**. Siehe oben und die fumaroïde Form. — Kleine Prismen. Schmelzp.:  $102-104^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Eisessig. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroïn. Acetylchlorid erzeugt das Anhydrid der fum. Form. —  $\text{Ca} \cdot \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Z., B., *B.* 24, 472). —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{A}$ .

**Anhydrid**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CBr} \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ . B. Beim Eintropfen von 9,3 g Brom in ein Gemisch aus 2 g mal.-s-Dimethylglutarsäure und 0,4 g rothem Phosphor (AUWERS, JACKSON, *B.* 23, 1614). — Schiefwinklige Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.:  $95^\circ$  (AUWERS, KÖBNER, *B.* 24, 1926). Sublimierbar. Schwer löslich in Ligroïn.

11. **Isopimelinsäure**  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  ( $\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ) (?). B. Man kocht (450 g) Amylenbromid

mit (300 g) Cyankalium (von 98%) und  $1\frac{1}{2}$  l Wasser 70 Stunden lang u. s. w. (HELL, B. 24, 1390; BAUER, SCHULER, J. 1878, 733). — Glänzende, trimetrische (KLOOS, B. 24, 1392) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $104^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei  $135^\circ$  in das Anhydrid und  $H_2O$ .

Salze: HELL, B. 24, 1394. —  $NH_4.C_7H_{10}O_4$ . Feine Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ca.C_7H_{10}O_4 + 2H_2O$ . Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen bei  $22^\circ$  0,191 Thle. und bei  $100^\circ$  0,135 Thle. des wasserfreien Salzes. —  $Sr.A + 4H_2O$ . Feine Nadelchen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $24^\circ$  2,676 Thle., bei  $100^\circ$  1,73 Thle. des wasserfreien Salzes. —  $Ba.A + 1\frac{1}{2}H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $22^\circ$  12,07, bei  $100^\circ$  4,23 Thle. des wasserfreien Salzes. —  $Zn.A$ . Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  0,66 Thle., bei  $100^\circ$  0,242 Thle. —  $Cd.A + 2H_2O$ . Niederschlag aus feinen Nadelchen bestehend. 100 Thle. Wassers lösen bei  $15^\circ$  0,118 Thle., bei  $100^\circ$  0,129 Thle. Salz. —  $Pb.A$ . Pulveriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  0,005 Thle. Salz. —  $Ni.A + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Grüngelbes Pulver. Verliert über  $H_2SO_4$   $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser und wird bei  $130^\circ$  wasserfrei. 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  0,211 Thle., bei  $100^\circ$  0,180 Thle. des wasserfreien Salzes. —  $Cu.A + H_2O$ . Glänzende blaugüne Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  0,04 Thle. Salz. —  $Ag_2.A$ . Niederschlag.

Anhydrid  $C_7H_{10}O_3$ . Flüssig (HELL, B. 24, 1393).

12. **Metapimelinsäure**. B. Entsteht, neben Isopimelinsäure, beim Zerlegen des Nitrils  $C_6H_{10}(CN)_2$  (aus Amylenbromid und KCN gebildet) durch Kali (BAUER, M. 4, 345). Man neutralisirt das erhaltene Gemisch der beiden Säuren mit  $NH_3$ , giebt  $CaCl_2$  hinzu und kocht auf. Es scheidet sich zunächst das Salz der Isopimelinsäure krystallinisch ab. — Amorph, glasartig. Verhält sich im Allgemeinen wie die Isopimelinsäure. Das Ammoniumsalz wird von  $CuSO_4$ , selbst bei Siedehitze, nicht gefällt. —  $Ca.C_7H_{10}O_4$  (bei  $200^\circ$ ). Pulver. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $20^\circ$  4,5 Thle. Salz.

13. **Pentan-3,3-Dimethylsäure, Diäthylmalonsäure**  $(C_2H_5)_2C(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht durch Behandeln von Malonsäurediäthylester mit 2 Mol. Natriumäthylat und 2 Mol. Aethyljodid (CONRAD, A. 204, 138). Derselbe entsteht auch aus Malonsäurediäthylester,  $C_2H_5J$  und Zink (SCHUKOWSKY, J. pr. [2] 39, 447; DAMLER, A. 249, 180). — Prismen. Schmelzp.:  $121^\circ$  (C.);  $125^\circ$  (DAMLER). 100 Thle. Wasser von  $16^\circ$  lösen 65 Thle. Säure; leicht löslich in Alkohol und Aether. Krystallisirt aus viel Benzol mit 1–2 Mol.  $C_6H_6$  (ROMBURGH, R. 5, 239). Zerfällt bei  $170$ – $180^\circ$  in  $CO_2$  und Diäthylelessigsäure. Liefert, beim Erhitzen mit Brom und etwas Wasser auf  $150^\circ$ , Diäthylloxalsäure und Diäthylelessigsäure (GUTHZEIT, A. 209, 235). —  $Na.C_7H_{11}O_4$  (SCHUKOWSKY). —  $K_2.C_7H_{10}O_4$  (SCH.). —  $Ca.C_7H_{10}O_4$ . Wird aus der concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes durch  $CaCl_2$ , beim Erwärmen, krystallinisch gefällt. — Auch das Zinksalz ist ein krystallinischer Niederschlag. —  $Ag_2.A$ .

Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $223^\circ$ ; spec. Gew. = 0,990 bei  $16^\circ/15^\circ$  (CONRAD). Siedep.:  $195$ – $198^\circ$  (i. D.) bei 330 mm;  $230$ – $230,5^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,99167 bei  $15^\circ$ ; = 0,98441 bei  $25^\circ$  (PERKIN, Soc. 45, 513).

14. **4-Methylpentansäure-2-Methylsäure, Isobutylmalonsäure**  $(CH_3)_2CH.CH_2CH(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Isobutyljodid (GUTHZEIT, A. 209, 236). — Isobutylmalonsäure ist eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, krystallinische Substanz, die bei  $107^\circ$  schmilzt. — Das Calcium- und Silbersalz sind unlösliche, wasserfreie Niederschläge (HJELT, J. 1882, 875). Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ . Siedep.:  $225^\circ$ ; spec. Gew. = 0,983 bei  $17^\circ$  (G.).

Beim Behandeln mit Chlor liefert er den Chlorisobutylmalonsäureester  $C_{11}H_{19}ClO_4 = C_4H_9.CCl(CO_2.C_2H_5)_2$  (GUTHZEIT, A. 209, 237). Siedep.:  $245$ – $247^\circ$ ; spec. Gew. = 1,091 bei  $15^\circ$ . Wird von Alkalien in Isobutyltartronsäure  $C_7H_{12}O_5$  übergeführt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird der Ester nur sehr langsam zersetzt.

15. **2,3-Dimethylbutansäure-2-Methylsäure, Methylisopropylmalonsäure**  $(CH_3)_3CH.C(CO_2H)_2$ . B. Siehe den Diäthylester (ROMBURGH, R. 5, 236). — Krystalle (aus Benzol). Schmilzt gegen  $124^\circ$ . — Das Calciumsalz ist fast unlöslich in Wasser. —  $Ag_2.C_7H_{10}O_4$ . Niederschlag.

Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_4 = C_7H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus Isopropylmalonsäurediäthylester, Natriumäthylat und Methyljodid (ROMBURGH, R. 5, 234). — Flüssig. Siedep.:  $221^\circ$  (i. D.) bei  $752$  mm; spec. Gew. = 0,990 bei  $15^\circ$ .

16. **Trimethylbutandisäure, Trimethylbernsteinsäure**  $(CH_3)_3C(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Cyantrimethylbernsteinsäurediäthylester mit verd. Schwefelsäure entstehen zwei isomere Trimethylbernsteinsäuren (ZELINSKY, BESREDKA, B. 24, 468).



Man krystallisiert das Produkt wiederholt aus Benzol + Lignoïn um und trennt die Krystalle zuletzt mechanisch von einander.

a.  *$\alpha$ -Säure*. Rhomboëder (aus Benzol + Lignoïn). Schmelzp.:  $140-141^{\circ}$  (Z., B.); Leicht löslich in Benzol, sehr leicht in Wasser, schwer in Lignoïn. Elektrisches Leitungsvermögen: Z., B., B. 24, 475.

17.  *$\beta$ -Pimelinsäure*. B. Entsteht, neben Oxalsäure und anderen Säuren, bei der Oxydation von Ricinusöl durch Salpetersäure (GANTTER, HELL, B. 17, 2213). Man verdampft die saure Flüssigkeit zur Krystallisation, filtrirt die abgeschiedenen Säuren ab und neutralisiert die syropförmigen Mutterlaugen mit  $\text{CaCO}_3$ . Die Lösung der Calciumsalze wird eingedampft und das auskrystallisirte Salz mit HCl und Aether behandelt. Die in den Aether übergegangenen Säuren werden, behufs ihrer Trennung, einer abwechselnden Behandlung mit Wasser und Aether unterworfen. — Grofse, flache, büschelförmig vereinigte Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $105,5-106^{\circ}$ . Die geschmolzene Säure erstarrt zu grofsen, strahlig vereinigten Blättern, die beim Berühren, unter Fortschleudern von Partikeln, zerspringen. —  $\text{Ba}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Undeutliche Blätter. —  $\text{Pb}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Pulveriger Niederschlag. —  $\text{Cu}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Grüner Niederschlag. —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Sehr feinpulveriger Niederschlag.

18.  *$\gamma$ -Pimelinsäure*. B. Entsteht, neben Oxymenthylsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_8$  u. a. Säuren, bei der Oxydation von Menthol durch  $\text{KMnO}_4$  (ARTH, A. ch. [6] 7, 455). Der nicht flüchtige Rückstand von der Darstellung der Oxymenthylsäure wird in  $\text{NH}_3$  gelöst und die Lösung über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstet. Man wäscht das auskrystallisirte Ammoniumsalz mit etwas starkem Alkohol und krystallisiert es aus Alkohol um. — Krystallinische Masse, aus feinen Nadeln bestehend. Schmelzp.:  $86-87,5^{\circ}$ . Aufserst löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. —  $\text{Ag}_2\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Pulveriger Niederschlag.

## 7. Säuren $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

1. *Korksäure, Oktandisäure*  $\text{CO}_2\text{H}[\text{CH}_2]_6\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kork (Quercus suber) (BRUGNATELLI, Oelsäure (LAURENT, A. 28, 258; BROMEIS, A. 35, 96), Stearinsäure (BROMEIS, A. 35, 89), Leinöl (SACC, A. 51, 226), Ricinusöl (TILLEY, A. 39, 166), Cocosfett (WIRZ, A. 104, 271), Mandelöl, Wallrath (ARPE, A. 120, 292), Palmitolsäure (SCHRÖDER, A. 143, 33), Paraffin (POUCHET, J. 1874, 358). Korksäurediäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung des Kaliumsalzes des Glutarsäuremonoäthylesters (BROWN, WALKER, A. 261, 119). — D. Man erwärmt 1 Thl. Ricinusöl (Wallrath, Oelsäure, Leinöl) mit (2 Thln.) allmählich zugesetzter Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25), in einer geräumigen Retorte, kocht zwei Tage lang, giefst die saure Flüssigkeit ab und behandelt den Rückstand noch einmal in gleicher Weise. Die sauren Flüssigkeiten werden vom beigemengten, nicht flüchtigen, Oele getrennt, verdunstet und der krystallinische Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Man krystallisiert ihn aus heifsem Wasser um, schmilzt die erhaltenen Krystalle, pulvert sie und schüttelt sie wiederholt mit kleinen Mengen (10 Thle. auf 1 Thl. Säure) Aether, bis der Rückstand aus Wasser in Nadeln krystallisiert. Die ätherischen Auszüge werden abdestillirt und der Rückstand aus Wasser umkrystallisiert. Zunächst schiefst Azelainsäure an. Verdunstet man jeden ätherischen Auszug für sich, so bemerkt man, dass die ersten Auszüge wesentlich ein in Wasser unlösliches Oel enthalten, das man beseitigt. Dann folgen Auszüge, nur Azelainsäure enthaltend, hierauf Gemenge dieser Säure mit Korksäure. Die letzten ätherischen Auszüge enthalten nur Korksäure (ARPE, A. 120, 288; A. 124, 89). Ausbeute: 100 Thle. Ricinusöl geben 4 Thle. Korksäure und 3,3 Thle. Azelainsäure (DALE, A. 132, 244). GROTE (A. 130, 208) lässt das Ricinusöl in die Salpetersäure fliefsen, wodurch eine stürmische Reaktion leichter vermieden wird. Die  $\text{HNO}_3$  wird abdestillirt, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen, nach dem Lösen in Ammoniak partiell mit  $\text{CaCl}_2$  gefällt. Die ersten Niederschläge halten reine Azelainsäure, die letzten reine Korksäure. Aus einer heifsen, wässerigen Lösung beider Säuren krystallisiert zuerst Azelainsäure aus, bei weiterem Erkalten folgen dann die Körner der Korksäure. (Vgl. DALE, SCHORLEMMER, A. 199, 145).

Zolllange Nadeln (aus Wasser) oder unregelmäfsige Tafeln. Schmelzp.:  $140^{\circ}$ . Siedep.:  $279^{\circ}$  bei 100 mm;  $258,5^{\circ}$  bei 50 mm;  $230^{\circ}$  bei 15 mm;  $219,5^{\circ}$  bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 818). Destillirt unzersetzt, ohne Anhydridbildung, gegen  $300^{\circ}$  (GANTTER, HELL, B. 13, 1166). Molek. Verbrennungswärme = 983,6 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 23, 199); 983,7 Cal. (STOHMANN, KLEBER, J. pr. [2] 45, 488). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 283; BETHMANN, Ph. Ch. 5, 401. 100 Thle. Wasser lösen bei  $15,5^{\circ}$  0,142 Thle. Säure (GANTTER, HELL); 100 Thle. Aether lösen bei  $15^{\circ}$  0,809 Thle. Säure (G., H., B. 14, 1549). Fast unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ . Zerfällt beim Glühen mit Baryt in  $\text{CO}_2$  und Hexan und beim Destilliren mit Kalk in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Suberon  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ .



Salze: ARPPE; GANTTER, HELL, B. 13, 1166. —  $(NH_4)_2C_8H_{12}O_4$ . Quadratische Tafeln. Verliert beim Erwärmen Ammoniak und schmilzt dann bei  $120^\circ$ . Bei stärkerem Erhitzen entsteht Suberaminsäure (A.). Verliert bei  $110^\circ$  allmählich alles Ammoniak. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $25^\circ$  37,83 Thle. Salz (G., H.). —  $Na_2C_8H_{12}O_4$  (A.). —  $Na_2C_8H_{12}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $14^\circ$  49,91 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $K_2C_8H_{12}O_4$ . Blättchen. 100 Thle.  $H_2O$  von  $14^\circ$  lösen 84,66 Thle. Salz (G., H.). —  $MgC_8H_{12}O_4 + 3H_2O$ . 100 Thle.  $H_2O$  von  $20^\circ$  lösen 13,54 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $CaC_8H_{12}O_4 + H_2O$ . Krystallpulver. 100 Thle. Wasser lösen bei  $14^\circ$  0,62 Thle. und bei Siedehitze 0,423 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $SrC_8H_{12}O_4$ . 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $14^\circ$  2,9 Thle. und bei Siedehitze 1,9 Thle. Salz (G., H.). —  $BaC_8H_{12}O_4$ . Krystallpulver oder Krusten. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $7,5^\circ$  2,19 Thle. und bei Siedehitze 1,8 Thle. Salz (G., H.). —  $ZnC_8H_{12}O_4$ . Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle.  $H_2O$  von  $14^\circ$  lösen 0,041 Thle. Salz (G., H.). —  $CdC_8H_{12}O_4 + H_2O$ . 100 Thle.  $H_2O$  von  $17^\circ$  lösen 0,080 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $HgC_8H_{12}O_4$ . Grobkrystallinischer Niederschlag. 100 Thle.  $H_2O$  von  $7,5^\circ$  lösen 0,012 Thle. Salz. —  $Al_2(C_8H_{12}O_4)_2O$ . 100 Thle.  $H_2O$  von  $6,5^\circ$  lösen 0,0094 Thle. Salz (G., H.). —  $PbC_8H_{12}O_4$ . Pulveriger Niederschlag. 100 Thle.  $H_2O$  von  $16^\circ$  lösen 0,008 Thle. Salz (G., H.). —  $PbC_8H_{12}O_4 \cdot 2PbO$  (A.). —  $MnC_8H_{12}O_4 + 3H_2O$ . Blättchen. 100 Thle.  $H_2O$  von  $13^\circ$  lösen 1,08 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $Fe_2(C_8H_{12}O_4)_3$ . Hellrothbrauner Niederschlag. 100 Thle. Wasser von  $9^\circ$  lösen 0,0015 Thle. Salz (G., H.). —  $CoC_8H_{12}O_4 + 4H_2O$ . Blassrothe Blättchen. Beim Fällen in gelinder Wärme erhält man ein purpurrothes Salz mit  $2H_2O$  und bei Siedehitze das wasserfreie Salz als blauvioletten Niederschlag. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $14^\circ$  1,16 Thle., bei  $18^\circ$  1,98 Thle., bei Siedehitze 0,85 Thle. wasserfreies Salz. —  $NiC_8H_{12}O_4 + 4H_2O$ . Apfelgrüne Krusten. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $7,5^\circ$  0,791 Thle., bei  $18^\circ$  1,26 Thle. wasserfreies Salz. —  $CuC_8H_{12}O_4 + H_2O$ . Blaugrün; bildet mit  $2H_2O$  tief ultramarinblaue Krystallkörner. 100 Thle.  $H_2O$  von  $16^\circ$  lösen 0,024 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $Ag_2C_8H_{12}O_4$ . Pulverig. 100 Thle.  $H_2O$  von  $8^\circ$  lösen 0,0075 Thle. Salz (G., H.).

**Dimethylester**  $C_{10}H_{18}O_4 = C_8H_{12}O_4(CH_3)_2$ . Spec. Gew. = 1,014 bei  $18^\circ$  (LAURENT).

**Diäthylester**  $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$ . D. Man digerirt 3 Thle. Korksäure mit 5 Thln. Alkohol und 5 Thln.  $H_2SO_4$  (GANTTER, HELL). — Flüssig. Siedep.:  $282-286^\circ$ ;  $251-253^\circ$  (i. D.) bei 320 mm; spec. Gew. = 0,98516 bei  $15^\circ$ ; 0,97826 bei  $25^\circ$  (PERKIN, Soc. 45, 517). Wird von wässrigem Ammoniak sehr langsam angegriffen.

**Chlorkorksäure**  $C_8H_{13}ClO_4$ . D. Durch Einleiten von Chlor in geschmolzene Korksäure (BAUER, GRÜGER, M. 1, 510). — Syrup. In Wasser viel leichter löslich als Korksäure. Sehr leicht löslich in Aether.

**Bromkorksäure**  $C_8H_{13}BrO_4$ . D. Man mischt, in Röhren, je 10 g trockne Korksäure mit 0,05 g rothem Phosphor und giebt vorsichtig 3 ccm Brom hinzu. Die Röhren werden zugeschmolzen und im Wasserbade erhitzt, bis der Röhreninhalt gelb geworden ist. Dann entfernt man den gebildeten Bromwasserstoff durch Erwärmen und behandelt den Röhreninhalt mit heißem Wasser, wobei Dibromkorksäure ungelöst bleibt. (Die in Lösung verbleibende Bromkorksäure gewinnt man durch Eindampfen und Ausschütteln mit Aether.) Die auskrystallisirte Bromkorksäure behandelt man mit Aether, um Korksäure zu entfernen, und dann mit Wasser von  $60-70^\circ$ , um beigemengte Dibromkorksäure abzuscheiden (GANTTER, HELL, B. 15, 145; vgl. GAL, GAY-LUSSAC, A. 155, 251). Die in den Aether übergegangene Bromkorksäure befreit man von Korksäure durch Lösen in  $CHCl_3$ . Den Rest an beigemengter Dibromkorksäure entfernt man durch Uebergießen mit Wasser von höchstens  $35^\circ$ . Hierbei schmilzt Monobromkorksäure und kann abgesogen werden (HELL, REMPEL, B. 18, 813). — Scheidet sich aus concentrirter, heißer, wässriger Lösung ölig ab und erstarrt erst beim Umrühren krystallinisch. Krusten (aus Aether). Schmelzp.:  $100-101^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser. Löst sich in jedem Verhältniss in Wasser von  $60-70^\circ$ ; äußerst leicht löslich in Alkohol und Aether, leicht in  $CHCl_3$ , schwer in Benzol,  $CS_2$  und Ligroin. Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entstehen Oxykorksäure und deren Aethyläthersäure und mit  $Ag_2O$  eine bromfreie, krystallisirte, bei  $137^\circ$  schmelzende Säure. Mit KCN entsteht ein Nitril, das, beim Kochen mit alkoholischem Kali, wieder Korksäure regenerirt.

**2, 7-Dibromkorksäure**  $C_8H_{11}Br_2O_4 = CO_2H.CHBr.C_6H_8.CHBr.CO_2H$ . B. Man verfährt wie bei der Bromkorksäure und verwendet nur je 10 g Korksäure, 0,075 g rothen Phosphor und 6 ccm Brom (GANTTER, HELL, B. 15, 149; HELL, REMPEL, B. 18, 814). — Flache, stark glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $173^\circ$ . In  $CHCl_3$ , Benzol, Ligroin und in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Giebt mit  $Ag_2O$  eine schwer krystallisirbare Säure. Mit alkoholischem Kali entstehen Diäthylätherdioxykorksäure und Suberkolsäure  $C_8H_{10}O_4$ .

2. **Heptansäure-2-Methylsäure, Pentylnalonsäure**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Bromnaphthensäureäthylester mit KCN und wässrigem Alkohol und Zerlegen des Produktes mit Kali (HELL, SCHÜLE, B. 18, 626). — D. Wie bei Malonsäure. — Wasserhelle Prismen. Schmelzp.:  $82^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei  $140^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Oenanthensäure. — Ca.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Wird als Krystallpulver gefällt. 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,044 Thle. Salz. — Sr.Ä. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  0,091 Thle. und bei  $100^\circ$  0,074 Thle. Salz. — Ba.Ä. Niederschlag, aus undeutlich krystallinischen Flocken bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  0,603 Thle. und bei  $100^\circ$  0,66 Thle. Salz. — Cd.Ä. 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,0173 Thle. Salz. — Pb.Ä. Feinkörniger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  0,008 Thle. Salz. — Ag<sub>2</sub>.Ä. Flockiger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei  $180^\circ$  0,089 Thle. Salz.

3. **Heptansäure-3-Methylsäure, Butylbernsteinsäure**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Reduktion von Propylitakonsäure  $\text{C}_8\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  mit Natriumamalgam (FITTIG, SCHMIDT, A. 256, 107). — Krystallwarzen (aus heissem Wasser). Schmelzp.  $81^\circ$ .

4. **Hexan-3, 4-Dimethylsäure, s-Diäthylbernsteinsäure**  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Der Diäthylester entsteht aus  $\alpha$ -Jodbuttersäureäthylester und Silberstaub (HELL, B. 6, 30). Beim Kochen von  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester mit fein vertheiltem Silber entstehen, neben anderen Produkten, die Ester zweier isomeren s-Diäthylbernsteinsäuren. Durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,65) auf  $100^\circ$  werden die Ester verseift. Die freien Säuren lassen sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen (HELL, MÜHLHÄUSER, B. 13, 475 und 479). — Beide Säuren entstehen auch durch Erhitzen von Aethylbutenyltricarbonsäure auf  $150$ – $160^\circ$  oder besser durch 12 stündiges Kochen von 50 ccm des Triäthylesters dieser Säure mit 60 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 50 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (BISCHOFF, HJELT, B. 21, 2089, 2093).  $(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Durch Erhitzen von Aethenyläthyltricarbonsäure (erhalten durch Verseifen von Cyandiäthylbernsteinsäurediäthylester mit Kali) mit schwachen Säuren (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, ZK. 21, 376).

a. **Para-s-Diäthylbernsteinsäure (fumaröide Form)**. B. Siehe oben. Beim Erhitzen von Xeronsäureanhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$  mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,88) auf  $180$ – $190^\circ$  (OTTO, A. 239, 279). Entsteht auch durch Erhitzen von (5 g) Anti-s-Diäthylbernsteinsäure mit 20 ccm HCl (spec. Gew. = 1,145) auf  $200^\circ$  (BISCHOFF, B. 21, 2103). — Monokline (WÜK, B. 21, 2097) Tafeln oder Nadeln. Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei  $192^\circ$  unter geringer Zersetzung. 100 Thle. Wasser lösen bei  $23^\circ$  0,61 Thle. und bei  $95^\circ$  6,7 Thle. Säure (B., HJ.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton, schwer in kaltem Eisessig und  $\text{CHCl}_3$ , kaum in  $\text{CS}_2$  und Benzol; unlöslich in Ligroin. Sublimirbar. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, B. 21, 2096; OSTWALD, Ph. Ch. 3, 286. Geht durch längeres Erhitzen auf  $200^\circ$  theilweise in die isomere Antidiäthylbernsteinsäure über, während ein anderer Theil in Wasser und das Anhydrid zerfällt. Wird beim Kochen mit Wasser oder schwacher Salzsäure nicht verändert.

Salze: BISCHOFF, HJELT. — Na.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Amorph. Leicht löslich in Wasser. — Ca.Ä +  $2\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Zn.Ä +  $2\text{H}_2\text{O}$ . Blättrige Masse. Löst sich in kaltem Wasser leichter als in heissem. — Cu.Ä +  $\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelblaugrüner, amorpher Niederschlag. — Ag<sub>2</sub>.Ä. Pulveriger Niederschlag (HELL, MÜHLHÄUSER).

**Diäthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus dem Silbersalz mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, ZK. 21, 381). — Flüssig. Siedep.:  $235$ – $237^\circ$  bei 748 mm; spec. Gew. = 0,9736 bei  $18^\circ/0^\circ$ . Liefert mit alkoholischem Kali nur Para-s-Diäthylbernsteinsäure.

**Anhydrid**. B. Entsteht beim Erhitzen der Para- oder Anti-s-Diäthylbernsteinsäure (BYTSCHICHIN, ZELINSKY). — Flüssig. Siedep.:  $245$ – $246^\circ$  (BISCHOFF, B. 21, 2103). Spec. Gew. = 1,0861 bei  $16,5^\circ/0^\circ$  (B., Z.). Unlöslich in Wasser. Geht, mit Wasser in Berührung, allmählich in ein Gemisch von viel Anti- und wenig Para-s-Diäthylbernsteinsäure über. Liefert, beim Erhitzen mit Brom und  $\text{CHCl}_3$  auf  $100^\circ$ , Xeronsäureanhydrid.

b. **Anti-s-Diäthylbernsteinsäure (malenöide Form)**. B. Siehe oben. Entsteht auch bei längerem Erhitzen der Para-s-Diäthylbernsteinsäure auf  $200^\circ$  (BISCHOFF, B. 21, 2103). — Warzen. Rhombische (?) Krystalle (GOTTFRIEDT, B. 21, 2100). Schmelzp.:  $129^\circ$  (kor.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 286. 100 Thle. Wasser lösen bei  $23^\circ$  2,4 Thle. Säure. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, leicht in  $\text{CHCl}_3$ , schwer in  $\text{CS}_2$  und Benzol, unlöslich in Ligroin. Geht, beim Erhitzen mit HCl auf  $200^\circ$ , in Paradiäthylbernsteinsäure über. Geht bei  $175$  bis  $180^\circ$  rasch, bei niedriger Temperatur allmählich, in das Anhydrid über.

Salze: BISCHOFF, HJELT, B. 21, 2101. — Na<sub>2</sub>.  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Körnig. — Ca.Ä +  $\text{H}_2\text{O}$ .



Pulveriger Niederschlag. —  $Zn.\ddot{A} + 6H_2O$ . Blätterig. Löst sich in kaltem Wasser leichter als in heißem. —  $Cu.\ddot{A} + H_2O$ . Blaugrüner, pulveriger Niederschlag. —  $Ag_2.\ddot{A}$ . Pulveriger Niederschlag (HELL, MÜHLEAUSER).

**Diäthylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure mit  $C_2H_5J$  (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, *Z.* 21, 381). — Flüssig. Siedep.: 237—239° bei 747 mm; spec. Gew. = 0,9904 bei 16°/0. Liefert mit alkoholischem Kali nur Anti-s-Diäthylbernsteinsäure. Wird von Alkalien schwer, von HBr leicht verseift (H., M.).

5. **5-Methylhexansäure-2-Methylsäure, Isoamylmalonsäure**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Natriummalsäurediäthylester mit Isoamylbromid und Alkohol (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1496). — Seideglänzende Nadelchen (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt, unter Abspaltung von  $CO_2$ , bei 93°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther und heißem Benzol, sehr schwer in Ligroin. —  $Ca.C_8H_{12}O_4$ . Amorpher Niederschlag. —  $Ag_2.\ddot{A}$ . Amorpher Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{22}O_4 = C_8H_{12}O_4(C_2H_5)_2$ . B. Siehe die Säure (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1496). — Oel. Siedep.: 240—242°.

6. **2-Methylhexansäure-4-Methylsäure, Methyläthylglutarsäure**  $CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Aethylisobutenyltricarbonsäuretriäthylester entstehen zwei isomere Methyläthylglutarsäuren, die man durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser von einander trennt (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 652). Dieselben Säuren entstehen beim Erhitzen von Methyläthylcarboxylglutarsäure oder Methyläthyl-dicarboxylglutarsäure über ihren Schmelzpunkt (BISCHOFF, *B.* 24, 1054).

a. **Para-Säure**. Feine Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Unlöslich in  $CS_2$  und Xylol, schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

b. **Meso-Säure**. Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 61° (BISCHOFF). Etwas leichter löslich als die Para-Säure.

7. **2-Methyl-6-Hexansäure-4-Methylsäure, Isobutylbernsteinsäure**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Durch Reduktion von Isobutylfumarsäure (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 220, 492). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 103—104°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

8. **2,5-Dimethyl-1,6-Hexandisäure, s-Dimethyladipinsäure**

$CH_2.CH(CH_3).CO_2H$   
 $\dot{C}H_2.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Man löst 1 Vol. Dicyandimethyladipinsäurediäthylester in (1 Vol.) Vitriolöl, verdünnt dann mit viel Wasser und kocht 2—3 Stunden lang (ZELINSKY, *B.* 24, 3998). Hierbei entstehen 2 isomere Dimethyladipinsäuren, die man durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser trennt. Erst scheidet sich die  $\alpha$ -Säure aus.

a.  **$\alpha$ -Säure**. Monokline Prismen. Schmelzp.: 140—141°; Siedep.: 320—322°. Elektrische Leitfähigkeit: ZELINSKY, *B.* 24, 4002. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 0,5664 Thle. Säure (Z.). Schwer löslich in Aether und  $CHCl_3$ . —  $Ag_2.C_8H_{12}O_4$ . Krystallinischer Niederschlag.

b.  **$\beta$ -Säure**. Trimetrische Pyramiden. Schmelzp.: 74—76°; Siedep.: 320—322° (Z.). Elektrische Leitfähigkeit: ZELINSKY, *B.* 24, 4002. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 6,7 Thle. Säure. Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Geht, beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200°, in die  $\alpha$ -Säure über. —  $Ag_2.\ddot{A}$ . Krystallinischer Niederschlag.

9. **2,2-Dimethylpentansäure-3-Methylsäure, Dimethyläthylbernsteinsäure**

$(CH_3)_2.C.CO_2H$   
 $C_2H_5.\dot{C}H.CO_2H$ . B. Man erhitzt eine Lösung von Natriumäthylmalonsäurediäthylester in Xylol mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester 21 Stunden lang auf 180—190°, kocht das Produkt mit alkoholischem Kali und fraktionirt die erhaltenen Säuren (BISCHOFF, MINTZ, *B.* 23, 3411; 24, 1050). — Zolllange Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. Siedep.: 235—240°. Elektrisches Leistungsvermögen: WALDEN, *B.* 23, 3412. 1 Thl. löst sich bei 17,5° in 27 Thln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Aceton, schwerer in Benzol, unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin. —  $Ag_2.C_8H_{12}O_4$  (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag.

10. **2,2,4-Trimethylpentandisäure, Trimethylglutarsäure**  $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . B. Entsteht, neben Tetramethylbernsteinsäure, bei 6 stündigem Erhitzen von (3 Thln.)  $\alpha$ -Bromisobuttersäure mit (2 Thln.) Silberpulver auf 120—130° (AUVERS, V. MEYER, *B.* 22, 2013; vgl. HELL, WITTEKIND, *B.* 7, 320). Die bei 200—250° siedenden Antheile des Produktes werden mit dem gleichen Vol. Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,7) 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt versetzt man



mit überschüssiger fester Soda und destillirt im Dampfströme. Den Rückstand säuert man an und destillirt wiederum im Dampfströme. Hierbei geht nur Tetramethylbernsteinsäure (resp. deren Anhydrid) über. Dem Rückstand entzieht Aether die Trimethylglutarsäure (AUWERS, MEYER, *B.* 23, 300). — Flache Blättchen (aus heissem Wasser). Schmilzt, unter Anhydridbildung, bei 97° (A., M.), 95° (H., W). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 406. Leicht löslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in CS<sub>2</sub> und Ligroin.

**Diäthylester** C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Siedep.: 230—231°; spec. Gew. = 1,012 bei 0°, 1,0015 bei 13,5° (HELL, WITTEKIND).

**Anhydrid** C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.CH<sub>2</sub>.CH.CH<sub>3</sub>.CO.O.CO. *B.* Beim Kochen von Trimethylglutarsäure (AUWERS, MEYER, *B.* 23, 305). — Flache atlasglänzende Nadeln (aus heissem Ligroin). Schmelzp.: 95—96°. Siedep.: 262°.

**Bromtrimethylglutarsäure** C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>BrO<sub>4</sub>.

**Anhydrid** C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>BrO<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C.CH<sub>2</sub>.CBr.CH<sub>3</sub>.CO.O.CO. *B.* Beim Eintröpfeln von (16 g) Brom in ein Gemisch aus (6 g) Trimethylglutarsäure und (0,8 g) rothem Phosphor (AUWERS, MEYER, *B.* 23, 306). — Seideglänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 114°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

11. **Tetramethylbutandisäure, Tetramethylbernsteinsäure** CO<sub>2</sub>H.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Entsteht, neben Trimethylglutarsäure, bei 6 stündigem Erhitzen von (3 Thln.) α-Bromisobuttersäureäthylester mit (2 Thln.) getrocknetem Silberpulver auf 120—130° (V. MEYER, AUWERS, *B.* 22, 2013; 23, 297). — Krystalle. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 200°; von 180° an langsam erhitzt, bei 190—192°, dabei in das Anhydrid übergehend. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 404. Schwer löslich in kaltem Wasser, mässig in Aether, CHCl<sub>3</sub> und CS<sub>2</sub>, leicht in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. Geht, durch Behandeln mit Phosphor und Brom, in das Anhydrid über.

**Anhydrid** C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. *B.* Durch kurzes Kochen von Tetramethylbernsteinsäure (AUWERS, MEYER, *B.* 23, 304). — Pulver. Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 147°; Siedep.: 230,5° (i. D.). Riecht campherartig. Außerst leicht flüchtig. Kaum löslich in kaltem Wasser, Ligroin und Soda, sehr leicht in Alkohol u. s. w.

12. **Dialdansäure.** *B.* Aus Daldan und Kaliumhypermanganatlösung (WÜRTZ, *Bl.* 28, 170). — Monokline Krystalle; Schmelzp.: 80°; Siedep.: 198° bei 20 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Löslich in Aether. — Na.C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>. Tafeln. — K.C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>. Zerfließliche Krystalle. — Ca(C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba(C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Glasig. — Ag.C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>. Krystallinischer Niederschlag, löslich in siedendem Wasser.

13. **Oxydiacetessigsäure.** Aethylester der Methyläthersäure C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>O.CH<sub>2</sub>.CO.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Siehe S. 609.

## 8. Säuren C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>.

1. **Normalazelaïnsäure** CO<sub>2</sub>H.(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Beim Erhitzen von Butyrofuronsäure C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 195—200° (TÖNNIES, *B.* 12, 1202). — Feine Nadeln (aus CHCl<sub>3</sub>). Schmelzp.: 117—118°.

2. **Azelaïnsäure (Lepargylsäure)** CO<sub>2</sub>H.(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf chinesisches Wachs (BUCKTON, *J.* 1857, 303), Cocosöl (WIRZ, *A.* 104, 261), Ricinusöl (ARPPE, *A.* 124, 86). — *D.* Siehe Korksäure. Die ätherischen Mutterlaugen der Darstellung der Korksäure werden abdestillirt, der Rückstand mit MgCO<sub>3</sub> neutralisirt und die Lösung zum Syrup eingedampft. Das abgeschiedene Salz wird abgesogen, aus Wasser umkrystallisirt und durch HCl zerlegt (GANTTER, HELL, *B.* 14, 1552). — Schmelzpunkte und Verhalten beim Schmelzen der Gemenge von Azelaïnsäure und Korksäure: GANTTER, HELL. — Grobe Blätter oder lange, abgeplattete Nadeln. Schmelzp.: 106°. Destillirt oberhalb 360° grösstentheils unzersetzt und ohne Anhydridbildung. Siedep.: 286,5° bei 100 mm; 265° bei 50 mm; 237° bei 15 mm; 225,5° bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 818). Mol.-Verbrennungswärme = 1140,1 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 216). Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 401. Löslich in 700 Thln. Wasser von 15° (ARPPE), in 389 Thln. von 10° (GROTE, *A.* 130, 209), in jedem Verhältniss in siedendem Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 0,108 Thle.; 100 Thle. Aether lösen bei 11° 1,88 Thle. und bei 15° 2,68 Thle. Säure (GANTTER, HELL, *B.* 14, 561). Sehr leicht löslich in Alkohol. Giebt, beim Glühen mit Baryt, Normalheptan. Beim Glühen mit Kalk entsteht ein komplexes Gemenge (DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 149).

Salze: ARPPE, A. 124, 95 und Z. 1865, 296; GANTTER, HELL. — Die Salze sind in Wasser viel löslicher als die entsprechenden korksaurer Salze und meist in heißem Wasser löslicher als in kaltem. —  $NH_4.C_9H_{15}O_4$ . Blättchen; in Wasser schwerer löslich als das neutrale Salz G., H.). —  $(NH_4)_2.C_9H_{14}O_4$ . Blättchen. Verliert, schon über Schwefelsäure,  $NH_3$  und geht in das saure Salz über. —  $Na_2.C_9H_{14}O_4 + H_2O$ . Blättchen. —  $Na_2.C_9H_{14}O_4 + Na.C_9H_{15}O_4$ . Krystallkörner (A.). —  $K.C_9H_{15}O_4 + C_9H_{16}O_4$ . Schwer lösliche, kugelige Aggregate (G., H.). —  $K.C_9H_{15}O_4$  (G., H.). —  $K_2.C_9H_{14}O_4$ . Blättchen (G., H.). Krystallisiert mit  $2H_2O$  in feinen, scheibenförmig gruppierten Nadeln (A.). —  $Mg.C_9H_{14}O_4 + 3H_2O$ . Fettglänzende Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  3,63 Thle. und bei  $100^\circ$  4,74 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $Ca.C_9H_{14}O_4$ . Eine ammoniakalische Azelainsäurelösung giebt, erst beim Kochen mit  $CaCl_2$ , einen körnig-krystallinischen Niederschlag (charakteristisch) (GROTE). 100 Thle. Wasser lösen bei  $17,5^\circ$  0,186 Thle. und bei  $100^\circ$  0,193 Thle. Salz (G., H.). —  $Sr.C_9H_{14}O_4 + H_2O$ . Undeutliche Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,930 Thle. und bei  $100^\circ$  1,853 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). Scheidet sich, beim Verdampfen seiner warmen, wässrigen Lösung, mit  $2H_2O$  in dünnen Krusten ab (A.). —  $Ba(C_9H_{15}O_4)_2$ . Pulver (A.). —  $Ba.C_9H_{14}O_4 + H_2O$ . Undeutliche Krusten. 100 Thle. Wasser lösen bei  $26,5^\circ$  0,650 Thle. und bei  $100^\circ$  0,628 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $(Ba.C_9H_{14}O_4)_2 + Ba(C_9H_{15}O_4)_2$ . Körniger Niederschlag (A.). —  $Zn.C_9H_{14}O_4$ . Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei  $12^\circ$  0,026 Thle. Salz (G., H.). —  $Cd.C_9H_{14}O_4$ . Niederschlag, aus feinen Nadelchen bestehend. 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,064 Thle. Salz (G., H.). — Vom Thonerdesalz lösen 100 Thle. Wasser bei  $13^\circ$  0,0011 Thle. (G., H.). —  $Pb.C_9H_{14}O_4$ . Pulveriger Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei  $24^\circ$  0,006 Thle. Salz (G., H.). —  $Mn.C_9H_{14}O_4 + 3H_2O$ . Hellrothe Flitter und Blättchen (A.). 100 Thle. Wasser lösen bei  $14^\circ$  0,206 Thle. und bei  $100^\circ$  0,108 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $Fe(OH)(C_9H_{14}O_4) + 2H_2O$ . Ziegelrother, pulveriger Niederschlag (A.). 100 Thle. Wasser lösen bei  $14,5^\circ$  0,0018 Thle. Salz (G., H.). —  $Co.C_9H_{14}O_4 + 6H_2O$ . Hellrothe, lange, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei  $13^\circ$  0,693 Thle. und bei  $100^\circ$  0,225 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $Ni.C_9H_{14}O_4 + 6H_2O$ . Apfelgrüne Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  0,683 Thle. und bei  $100^\circ$  0,563 Thle. wasserfreies Salz (G., H.). —  $Cu.C_9H_{14}O_4$ . Blaugrüner Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei  $23^\circ$  0,010 Thle. Salz (G., H.). —  $Ag_2.C_9H_{14}O_4$ . Pulveriger Niederschlag (A.). 100 Thle. Wasser lösen bei  $14^\circ$  0,0015 Thle. Salz (G., H.). Hält nach GROTE bei  $100^\circ$  noch  $\frac{1}{2}H_2O$ , das bei  $150^\circ$  entweicht.

**Diäthylester**  $C_{13}H_{24}O_4 = C_9H_{14}O_4(C_2H_5)_2$ . Siedet unter Zersetzung bei  $260^\circ$  (ARPPE, Z. 1865, 298).

3. **Heptan-4, 4-Dimethylsäure, Dipropylmalonsäure**  $(C_3H_7)_2C(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Malonsäureester, Propyljodid und Zink (FÜRTH, M. 9, 318). — Kleine Krystallkörner (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $158^\circ$ .

4. **Heptan-3, 5-Dimethylsäure, Diäthylglutarsäure**  $CH_3[CH(C_2H_5).CO_2H]_2$ . B. Beim Erhitzen von Diäthylidicarboxylglutarsäure für sich oder von Diäthylidicarboxylglutarsäuretetraäthylester mit Schwefelsäure (von  $70\%$ ) (DRESSSEL, A. 256, 187). — Krystallmasse. Schmelzp.:  $63^\circ$ . Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, Ph. Ch. 5, 406. Sehr leicht löslich in Aether. —  $Ag_2.C_9H_{14}O_4$ . Niederschlag.

5. **Heptan-2, 4-Dimethylsäure, s-Methylpropylglutarsäure**  $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CH(C_3H_7).CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Propylisobutenyltricarbonsäure auf  $168^\circ$  entstehen 2 isomere Methylpropylglutarsäuren (BISCHOFF, TIGERSTEDT, B. 23, 1940).

a.  $\alpha$ -Säure. Nadeln. Schmelzp.:  $44-52^\circ$  (B., T.).

b.  $\beta$ -Säure. Undeutlich krystallinisch. Schmelzp.:  $101-102^\circ$  (B., T.).

6. **2, 2-Dimethylhexansäure-3-Methylsäure, Dimethylpropylbernsteinsäure**  $(CH_3)_2C.CO_2H$   $C_3H_7.CH.CO_2H$ . B. Durch Erhitzen der Säure  $(CH_3)_2C(CO_2H).C(C_3H_7).(CO_2H)_2$  [dargestellt aus 202 g Propylmalonsäurediäthylester mit 195 g  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester, 23 g Natrium und 200 g Xylol bei  $180-200^\circ$  u. s. w.] (BISCHOFF, B. 24, 1056). — Trimetrische (Doss, B. 24, 1059) Prismen (aus kaltem Wasser). Schmelzp.:  $140^\circ$ . 1 Thl. löst sich bei  $17,5^\circ$  in 230 Thln. Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton und Eisessig, unlöslich in Ligroin und  $CS_2$ . Wird von Salzsäure bei  $250^\circ$  nicht verändert.

7. **2, 6-Dimethylheptandisäure, 2, 6-Dimethylpimelinsäure**  $CH_3[CH_2.CH(CH_3).CO_2H]_2$ . B. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Verseifen von 2, 6-Dimethyl-2, 6-Diacetpimelinsäureester durch verd. alkoholisches Kali (KIPPING, MACKENZIE, Soc. 59, 577). Der Diäthylester entsteht, neben anderen Körpern, aus Methylacetessigsäureester, (wasserhaltigem) Natriumäthylat und Trimethylenbromid (K., M.). Beim Er-



hitzen von Dimethylpentantetracarbonsäure  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}(\text{CH}_3)[\text{CH}_2]_3\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$  auf 200 bis 220° (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 831). — Prismen (aus Ligroin); (die unreine Säure krystallisiert schwer). Schmelzp.: 80—81°; Siedep.: 250—251° bei 53 mm; 260—262° bei 75 mm (K., M.). Schmelzp.: 74—76° (P., P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol,  $\text{CHCl}_3$ ; fast unlöslich in kaltem Ligroin. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 701. —  $\text{Ba.C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$  (bei 100°). Amorph; unlöslich in Holzgeist. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Niederschlag.

Diäthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 190—191° bei 80 mm; 178—180° bei 55 mm (KIPPING, MACKENZIE). Spec. Gew. = 0,9817 bei 4°; 0,9728 bei 15° (P., P.). Mischbar mit Alkohol.

8. Beim Kochen von Dicyandimethylpimelinsäurediäthylester mit konc. Kalilauge und Erwärmen der erhaltenen Säure mit Vitriolöl entstehen 2 isomere **Dimethylpimelinsäuren** (ZELINSKY, *B.* 24, 4004).

a.  $\alpha$ -Säure. Allmählich erstarrendes Oel. Schmelzp.: 71—73° (Z.).

b.  $\beta$ -Säure. Oel.

## 9. Säuren $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ .

1. **Sebacinsäure (Fettsäure, Ipomsäure)**  $\text{CO}_2\text{H}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei der trockenen Destillation von Oelsäure oder Oelsäure enthaltenden Fetten (REDTENBACHER, *A.* 35, 188). Bei der Destillation von Ricinusöl mit Aetzkali (BOUIS, *A.* 80, 303; 97, 34). Beim Kochen von Wallrath, Stearinsäure (ARPE, *Z.* 1865, 296), Convolvulinsäure, Jalapin, Jalapinsäure u. s. w. (MAYER, *A.* 83, 143; 95, 160; NEISON, BAYNE, *J.* 1874, 625) mit Salpetersäure. Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Korksäuremonoäthylesters (BROWN, WALKER, *A.* 261, 121). — *D.* Man lässt 100 g Ricinusöl mit 200 ccm Natronlauge (von 40%) einige Stunden bei 40° stehen, zerschlägt den festen Kuchen, presst ab und erhitzt in einem eisernen Gefäß 3 Stunden lang mit (1 Mol.) festem Natron, solange das Gemisch nach Oktylalkohol riecht. Dann schüttet man die Masse in 3 l heißen Wassers und fällt die Lösung mit Salzsäure (WITT, *B.* 7, 220; BÜDTKER, *Dissertat.*). — Federartige Krystalle oder dünne Blättchen. Schmelzp.: 133—133,5°; Siedep.: 294,5° bei 100 mm; 273° bei 50 mm; 243,5° bei 15 mm; 232° bei 10 mm (KRAFFT, NÖRDLINGER, *B.* 22, 818). Molek.-Verbrennungswärme = 1291,9 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 200); 1295,3 (STORMANN). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 284. Löst sich bei 100° in 50 Thln. Wasser, bei 85° in 100 Thln., bei 51° in 240 Thln., bei 23° in 700 Thln., bei 17° in 1000 Thln. (NEISON, BAYNE). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Glühen mit Baryt, in  $\text{CO}_2$  und Oktan. Beim Glühen mit Kalk erhält man Sebacin  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , Valeraldehyd und Oenanthol (CALVI, *A.* 91, 110; PETERSEN, *A.* 103, 184; vgl. DALE, SCHORLEMMER, *A.* 199, 149). Wird von Salpetersäure zu Adipinsäure, Bernsteinsäure (ARPE, *Z.* 1865, 295) und Glutarsäure (CARETTE, *Bl.* 45, 270) oxydiert. Liefert mit  $\text{KMnO}_4$  dieselben Produkte wie mit  $\text{HNO}_3$  (CARETTE). Nach NEISON ist Chromsäuregemisch ohne Wirkung auf Sebacinsäure. Chlor wirkt auf Sebacinsäure nur im Sonnenlichte ein und erzeugt teigige Monochlorsebacinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClO}_4$  und Dichlorsebacinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_4$  (CARLET, *J.* 1853, 429).

Salze: NEISON, *Soc.* 27, 301. —  $\text{Na.C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4$ . —  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . —  $\text{K.C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4$ . —  $\text{K}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . —  $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4)_2$ . —  $\text{Mg.C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . —  $\text{Ca.C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Niederschlag. —  $\text{Sr}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4)_2$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4)_2$ . Leicht lösliche Nadeln. —  $\text{Ba.C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Krystallkrusten. —  $\text{Zn.C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . —  $\text{Hg.C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . —  $\text{Hg}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . —  $\text{Al}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4)_3$ . —  $\text{Pb.C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Amorpher Niederschlag. —  $\text{Co.C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Soll nach WITT (*B.* 7, 219)  $2\text{H}_2\text{O}$  enthalten, was NEISON (*B.* 9, 280) nicht bestätigt fand. —  $\text{Cu.C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . —  $\text{Ag}_2\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ .

Dimethylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . Nadeln oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 38°. Siedet nicht unzersetzt bei 288° (NEISON, *J.* 1876, 576; vgl. CARLET, *J.* 1853, 430).

Monoäthylester (Aethylsebacinsäure)  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{C}_2\text{H}_5$  entsteht in kleiner Menge, neben dem Diäthylester, beim Behandeln von Sebacinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (NEISON, *J.* 1876, 577). — Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 713.

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Erstarrt bei 4—5°. Siedet unzersetzt bei 307—308°; spec. Gew. = 0,9650 bei 16° (NEISON, *J.* 1876, 576). Spec. Gew. = 0,96824 bei 15°; = 0,96049 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 518).

Normaldibutylester  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ . Flüssig. Siedep.: 344—345°; spec. Gew. = 0,9417 bei 0°; 0,9329 bei 15° (GEHRING, *Soc.* 52, 801). Liefert mit Chlor, im Sonnenlicht,  $\text{C}_{10}\text{Cl}_{16}\text{O}_4(\text{C}_4\text{Cl}_9)_2$ .

Diisoamylester  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ . Siedep.: über 360°. Spec. Gew. = 0,9510 bei 18° (NEISON, *J.* 1876, 577). Beim Behandeln mit verdünntem alkoholischen

Aetznatron entsteht ziemlich viel Sebacinsäure-Monoisoamylesternatrium  $(C_6H_{11})Na.C_{10}H_{19}O_4$ . Durch Essigsäure wird daraus der freie Monoisoamylester gefällt, ein Oel, das bei  $10^\circ$  krystallinisch erstarrt und bei  $325^\circ$  in Sebacinsäure und Sebacinsäurediisoamylester zerfällt (NEISON). Liefert mit Chlor im Sonnenlicht  $C_{10}Cl_{16}O_4(C_6Cl_{11})_2$ .

**Sebacin**  $C_{16}H_{30}O_8$  (?) =  $(C_3H_5)_2(OH)_4(C_{10}H_{16}O_4)$ . B. Aus Sebacinsäure und Glycerin bei  $200^\circ$ ; durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Sebacinsäure und Glycerin bei  $100^\circ$  (BERTHELOT, A. ch. [3] 41, 293). — Krystallinisch.

**Anhydrid**  $C_{10}H_{16}O_8$ . B. Aus Sebacylchlorid und sebacylsaurem Natrium bei  $200^\circ$  (AUGER, A. ch. [6] 22, 363). — Warzen (aus Benzol). Schmelzp.:  $78^\circ$ .

**Sebacylchlorid**  $C_{10}H_{16}O_2Cl_2$ . Flüssig. Siedep.:  $220^\circ$  bei 75 mm;  $203^\circ$  bei 30 mm (AUGER).

**Perchlorsebacinsäure**  $C_{10}Cl_{18}O_4$ .

**Perchlordinormalbutylester**  $C_{18}Cl_{34}O_4 = C_{10}Cl_{16}O_4(C_8Cl_{18})_2$ . B. Bei langsamem Einleiten von Chlor, im Sonnenlicht, in  $C_{10}H_{16}O_4(C_8H_9)_2$ , schließlich bei  $230^\circ$  (GEHRING, Soc. 52, 801). — Schmelzp.:  $172^\circ$ . Siedep.:  $200^\circ$ . Sublimirt leicht in hexagonalen Prismen.

**Perchlordiisoamylester**  $C_{20}Cl_{36}O_4 = C_{10}Cl_{16}O_4(C_6Cl_{11})_2$ . B. Bei langsamem Einleiten von Chlor im Sonnenlicht in  $C_{10}H_{16}O_4(C_6H_{11})_2$ , schließlich bei  $230^\circ$  (GEHRING). — Schmelzp.:  $179^\circ$ . Sublimirt leicht in langen, rhombischen Prismen.

**2, 9-Dibromsebacinsäure**  $C_{10}H_{16}Br_2O_4 = CO_2H.CHBr.C_6H_{12}.CHBr.CO_2H$  (CLAUS, STEINKAULER, B. 20, 2882; AUWERS, BERNHARDI, B. 24, 2232). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $115^\circ$  (CL., Str.);  $117,5-119^\circ$  (A., B.). Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Benzol und Eisessig. Unlöslich in Ligroin. Beim Kochen mit Alkalien oder Erden entsteht Oxysebaceinsäure. Beim Kochen mit Silberoxyd wird Dioxysbacinsäure gebildet. —  $Na_2C_{10}H_{14}Br_2O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $K_2C_{10}H_{12}Br_2O_4$ . Unendlich krystallinisch. Kaum löslich in kaltem Wasser. —  $Ca.C_{10}H_{14}Br_2O_4 + 2H_2O$ . Glänzende Körner. —  $Ba.A + 2H_2O$ . Warzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. —  $Pb.A$ . Niederschlag. —  $Ag_2.A$ . Niederschlag.

**Dimethylester**. Kleine, glänzende Tafeln. Schmelzp.:  $50^\circ$  (CLAUS, STEINKAULER).

**2, 2, 3, 4, 5-Tetramethylhexandisäure** (?). B. Entsteht in sehr kleiner Menge, neben Methyläthylelessigsäure, beim Behandeln von Methylbromäthylelessigsäure mit Natriumal amalgam (PAGENSTECHER, A. 195, 121).  $2C_6H_9BrO_2 + 2H = C_{10}H_{18}O_4 + 2HBr$ . — Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.:  $184-194^\circ$ . In kaltem Wasser wenig löslich, ziemlich leicht in heissem. Löslich in Aether.

**3, 3-Methylotkantsäure-2-Methylsäure, sek. Heptylmalonsäure**  $CH_3.(CH_2)_4.CH(CH_3).CH(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäureester mit Sekundärheptylbromid (VENABLE, B. 13, 1651). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $97-98^\circ$ . Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Ligroin.

**Diäthylester**  $C_{14}H_{26}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $263-265^\circ$  (VENABLE).

**4, 3-Methylnonandisäure, Methylazelaänsäure**  $CO_2H.CH_2.CH(CH_3).[CH_2]_5.CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Isoheptantetracarbonsäure auf  $200^\circ$  (FREER, PERKIN, Soc. 53, 218).  $(CO_2H)_3.CH.CH(CH_3).[CH_2]_4.CH(CO_2H)_2 = C_{10}H_{18}O_4 + 2CO_2$ . Man stellt aus der Säure den Ester dar und zerlegt diesen durch alkoholisches Kali. — Krystallinisch. Schmelzp.:  $43-45^\circ$ . Destillirt, in kleinen Mengen, unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, scheidet sich aber aus dieser Lösung ölig aus und erstarrt erst beim Stehen über  $H_2SO_4$  im Vakuum. —  $Ag_2.A$ . Amorpher Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_{14}H_{26}O_4 = C_{10}H_{16}O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $212-215^\circ$  bei 100 mm (Fr., P.).

**5, 2, 5-Dimethylhexan-3, 4-Dimethylsäure** (?). a.  $\alpha$ -Säure. B. Die Ester der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure entstehen bei vierstündigem Erhitzen auf  $150^\circ$  von (1 Thl.)  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester mit (1 Thl.) fein vertheiltem Silber (HELL, MAYER, B. 22, 49). Man fraktionnirt das Produkt, verseift den bei  $260-270^\circ$  siedenden Antheil mit alkoholischem Kali und destillirt die entstandenen Säuren mit Wasserdampf. Hierbei geht die  $\alpha$ -Säure über, während die  $\beta$ -Säure im Rückstand bleibt. — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei  $167-168^\circ$ . Geht, bei langsamem Erhitzen, bei  $150-160^\circ$  in das Anhydrid über. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ , etwas schwerer in Benzol. —  $Mg.C_{10}H_{16}O_4 + 7H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  10,6 Thle. wasserfreies Salz. —  $Ca.A + 4H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $21^\circ$  3,3 Thle. wasserfreies Salz. —  $Sr.A + 3H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  15,3 Thle. wasserfreies Salz. —  $Ba.A + 5H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $17^\circ$  7,7 Thle. wasserfreies Salz. —  $Zn.A$ . Niederschlag. 100 Thle. Wasser von  $24^\circ$  lösen 0,066 Thle. Salz. —  $Cd.A + 4H_2O$ .



Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,84 Thle. wasserfreies Salz. — Pb.Ä. Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 0,058 Thle. Salz. — Mn.Ä + 7H<sub>2</sub>O. Fleischfarben; krystallinisch. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 4,71 Thle. wasserfreies Salz. — Co.Ä + 7H<sub>2</sub>O. Lasurblaue Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 8,34 Thle. wasserfreies Salz. — Ni.Ä + 5H<sub>2</sub>O. Hellgrüne Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 24° 8,32 Thle. wasserfreies Salz. — Cu.Ä + H<sub>2</sub>O. Smaragdgrüner, krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,099 Thle. wasserfreies Salz. — Ag<sub>3</sub>.Ä. Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,062 Thle. Salz.

b. *β-Säure*. B. Siehe die *α-Säure* (HELL, MAYER, B. 22, 52). — Harte, körnige Krystalle (aus Benzol). Schmilzt bei 199–200°, ohne ein Anhydrid zu bilden. Sublimirt bei höherer Temperatur in Nadeln. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und CHCl<sub>3</sub>. — Mg<sub>3</sub>C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> + 5H<sub>2</sub>O. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 12,5 Thle. wasserfreies Salz. — Ca.Ä + 2H<sub>2</sub>O. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 5,7 Thle. wasserfreies Salz. — Sr.Ä + 4H<sub>2</sub>O. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 16,6 Thle. wasserfreies Salz. — Ba.Ä + 2H<sub>2</sub>O. Krystallhaut. — Zn.Ä. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0,195 Thle. Salz. — Cd.Ä + 3H<sub>2</sub>O. 100 Thle. Wasser lösen bei 31° 2,292 Thle. wasserfreies Salz. — Pb.Ä. Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0,045 Thle. Salz. — Mn.Ä + 3H<sub>2</sub>O. Krystallinisch. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 5,9 Thle. wasserfreies Salz. — Co.Ä + 3H<sub>2</sub>O. 100 Thle. Wasser lösen bei 23° 6,65 Thle. wasserfreies Salz. — Ni.Ä + 4H<sub>2</sub>O. 100 Thle. Wasser lösen bei 25° 4,7 Thle. wasserfreies Salz. — Cu.Ä. Blaigrüner Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen 0,024 Thle. — Ag<sub>3</sub>.Ä. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0,046 Thle. Salz.

6. *Säure aus Campholensäure* C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>. B. Beim Versetzen von 10 g Campholensäure C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>, gelöst in 160 g sehr verd. Natronlauge mit 30 g KMnO<sub>4</sub>, gelöst in 1 l Wasser (WALLACH, A. 269, 339). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 144–145°. Destillirt theilweise unzersetzt. — Ag.Ä. Gallertartiger Niederschlag.

## 10. Säuren C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>.

1. *Nonan-4, 6-Dimethylsäure, Dipropylglutarsäure* CH<sub>3</sub>[CH(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>).CO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>. B. Beim Erhitzen von Dipropyldicarboxylglutarsäure für sich oder von deren Tetraäthylester mit Schwefelsäure (von 70%) (DRESSSEL, A. 256, 190). — Nadeln (aus Aether). Schmilzt gegen 89°.

2. *2, 6-Diäthylpimelinsäure* CH<sub>3</sub>[CH<sub>2</sub>.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>. B. Durch Erhitzen von 2, 6-Diäthylpentantetracarbonsäure auf 210–220° (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 838). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 96–97°. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 0,234 Thle. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, Soc. 61, 701.

Diäthylester C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Flüssig. Siedep.: 209–211° bei 100 mm; spec. Gew. = 0,9667 bei 4°, 0,9583 bei 15° (P., Pr.)

3. *Brassylsäure*. B. Entsteht, neben Dioxybehenolsäure und Brassylsäurealdehyd, bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure C<sub>22</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub> (HAUSKNECHT, A. 143, 45). Löst man das Gemenge dieser drei Körper in Alkohol, so krystallisirt zuerst Dioxybehenolsäure aus. Das Filtrat scheidet, beim Stehen, den öligen Brassylaldehyd ab. Man destillirt ihn im Dampfstrom über und lässt ihn mit Brom und Wasser stehen, wobei Brassylsäure sich ausscheidet. — Schuppen. Schmelzp.: 108,5°. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in siedendem, leicht in Alkohol und Aether. — Ca.C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — Ag<sub>2</sub>.C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>.

## II. Säuren C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>.

1. *Dekamethylendicarbonsäure* CO<sub>2</sub>H.(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Man kocht Bromundekylsäuremethylester mit Alkohol und KCN und verseift das Produkt mit alkoholischem Kali (NÖRDLINGER, B. 23, 2357). Die alkalische Lösung säuert man an und fraktionnirt den Niederschlag im Vakuum. Den bei 10 mm oberhalb 230° siedenden Antheil verwandelt man in das Baryumsalz, behandelt dieses mit Aether und löst es dann in Eisessig. Die essigsäure Lösung fällt man mit Wasser, kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus und destillirt ihn zuletzt im Vakuum. — Silberglänzende Schüppchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 124,5–125,5°; Siedep.: 245° bei 10 mm. 1 Thl. Säure löst sich in 891 Thln. Wasser von 100°.

2. *Georetinsäure*. V. In der erdigen Braunkohle von Gerstewitz bei Weissenfels (BRÜCKNER, J. 1852, 647). — D. Die Braunkohle wird mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Der Rückstand, mit 80procentigem Alkohol erschöpft, hinterlässt Leukopetrin C<sub>50</sub>H<sub>84</sub>O<sub>3</sub>, das aus absolutem Alkohol, (worin es bei Siedehitze

wenig löslich ist) in Nadeln krystallisirt. In die alkoholische Lösung gehen verschiedene Körper über; alkoholische Bleizuckerlösung fällt daraus georetinsaures Blei, das man mit concentrirter Essigsäure zerlegt. Gelöst bleibt ein durch Bleizucker nicht fällbarer pulveriger Körper  $C_{25}H_{40}O_3$ . — Georetinsäure krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln. — Das Ammoniaksalz verliert beim Verdampfen alles Ammoniak.

Aus einer dunkelbraunen Varietät von Braunkohle wurden durch Weingeist (von 80%) Georetinsäure und Harze ausgezogen. Absoluter Alkohol löste aus dem Rückstande Geomyricin, Geocerinsäure und Geoceraïn (BRÜCKNER).

Aus dem Alkohol krystallisirt zunächst Geomyricin  $C_{34}H_{68}O_2$  in mikroskopischen Krystallen. Schmelzp.: 80–83°. — Das Filtrat vom Geomyricin giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen Niederschlag von geocerinsaurem Blei. Die freie Geocerinsäure  $C_{28}H_{56}O_2$  löst sich leicht in heißem Weingeist und scheidet sich, beim Erkalten, fast vollständig als gallertartige Masse ab. Schmelzp.: 82°. — Im Filtrat vom geocerinsaurem Blei bleibt das indifferente Geoceraïn  $C_{28}H_{56}O_2$ . Dasselbe scheidet sich, beim Eindampfen, gallertartig aus. Schmelzp.: 80°.

Frühere Versuche über die Bestandtheile der erdigen Braunkohle von Gerstewitz: WACKENRODER, J. 1849, 710.

## 12. Säuren $C_{13}H_{24}O_4$ .

1. **2, 6-Dipropylpinelinsäure, Undekan-4, 8-Dimethylsäure**  $CH_2[CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H]_2$ . B. Beim Erhitzen von 1, 5-Dipropylpentan-1, 1, 5, 5-Tetracarbonsäure auf 200–220° (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 837). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 95–96°. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 0,049 Thle. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, Soc. 71, 701. —  $Ag_2\bar{A}$ . Körniger Niederschlag.

Diäthylester  $C_{17}H_{32}O_4 = C_{13}H_{22}O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 224–226° bei 100 mm; spec. Gew. = 0,9578 bei 4°; 0,9495 bei 15° (P., P.).

2. **2, 6-Diisopropylpinelinsäure, 2, 8-Dimethylnonan-3, 7-Dimethylsäure**  $CH_2[CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H]_2$ . B. Analog der Dipropylpinelinsäure (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 840). — Nadeln (aus Ligroïn). Schmelzp.: 96–98°. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 0,096 Thle. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, Soc. 71, 701.

Diäthylester  $C_{17}H_{32}O_4$ . Dickflüssig. Siedep.: 220–222° bei 100 mm; spec. Gew. = 0,9651 bei 4°; 0,9567 bei 15° (P., P.).

13. **n-Dodekandicarbonsäure, Tetradekandisäure**  $C_{14}H_{28}O_4 = CO_2H[CH_2]_{12}CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Korksäuremonoäthylesters (BROWN, WALKER, A. 261, 123). — Blättchen. Schmelzpunkt: 123°. Mälig löslich in kaltem Alkohol und Aether. —  $K_2C_{14}H_{24}O_4$ . —  $Mg\bar{A}$ . —  $Ba\bar{A}$ . Niederschlag. —  $Cu\bar{A}$ . Blaugrüner Niederschlag. —  $Ag_2\bar{A}$ .

Diäthylester  $C_{18}H_{34}O_4 = C_{14}H_{24}O_4(C_2H_5)_2$ . Glänzende Krystallmasse. Schmelzp.: 27° (BROWN, WALKER).

14. **2, 6-Diisobutylpinelinsäure, 2, 10-Dimethyldekan-4, 8-Dimethylsäure**  $C_{15}H_{28}O_4 = CH_2[CH_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H]_2$ . B. Beim Erhitzen von 1, 5-Diisobutylpentan-tetracarbonsäure auf 200–220° (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 842). — Schmelzp.: 82–84°. 100 Thle. Wasser lösen bei 13,5° 0,038 Thle.

Diäthylester  $C_{19}H_{36}O_4 = C_{15}H_{26}O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 235–237° bei 100 mm; spec. Gew. = 0,9444 bei 4°; 0,9363 bei 15°.

15. **Thapsiasäure**  $C_{16}H_{30}O_4$ . B. Durch Behandeln der getrockneten Wurzeln von Thapsia garganica L. mit Aether wird ein Harz ausgezogen, das sich unter Zersetzung, in kalter, concentrirter wässriger Kalilauge löst. Durch Säuren werden aus der alkalischen Lösung Thapsiasäure, Normalcaprylsäure und ein indifferenter, blasenziehender Körper ausgeschieden. Bleibt die alkalische Lösung 24 Stunden lang stehen, so krystallisirt thapsiasaures Kalium aus, das man mit wenig kaltem Wasser wäscht und dann durch HCl zerlegt (CANZONERI, G. 13, 514). — Glänzende Schüppchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 123–124°. Fast unlöslich in Wasser,  $CS_2$  und Benzol; löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Destillirt unzersetzt. Geht, beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid, in das Anhydrid  $C_{16}H_{28}O_3$  über. —  $K_2C_{16}H_{28}O_4 + xH_2O$ . Glänzende Prismen. —  $BaC_{16}H_{28}O_4$  (bei 120°). Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser. —  $Ag_2C_{16}H_{28}O_4$ . Unlöslicher Niederschlag.

Anhydrid  $C_{16}H_{28}O_3$ . D. Man kocht Thapsiasäure mit Essigsäureanhydrid (CANZONERI, G. 13, 516). — Krystallpulver (aus Benzol). Schmelzp.: 71°.



**16. Säuren  $C_{17}H_{32}O_4$ .**

1. **Tetradekylmalonsäure**  $C_{14}H_{28}.CH(CO_2H)_2$ . *B.* Bei viertägigem Kochen von  $\alpha$ -Cyanpalmitinsäure oder Tetradekylmalonaminsäure mit alkoholischem Kali (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 991). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 117—118°. Fast unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol. —  $Ca.C_{17}H_{30}O_4$ . Pulveriger Niederschlag. —  $Zn.A.$  Niederschlag. —  $Cd.A.$  Niederschlag. —  $Cu.A.$  Hellgrüner Niederschlag. —  $Ag_2.A.$  Niederschlag.

2. **Roccellsäure.** *V.* In der Flechte *Roccella fuciformis* (HEEREN, *Gm.* 7, 1379). — *D.* Die Flechte wird mit Kalkmilch extrahirt, der Rückstand mit Salzsäure aufgekocht und das Unlösliche in verdünnter Natronlauge gelöst. Man fällt die Lösung mit Salzsäure, behandelt den Niederschlag mit Chlorwasser in der Wärme und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. Oder: man extrahirt die Flechte mit verdünntem Ammoniak und fällt die Lösung mit  $CaCl_2$ . Der Niederschlag wird mit  $HCl$  zerlegt (HESSE, *A.* 117, 334). — Prismen, unlöslich selbst in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Löslich in Borax und Soda. Schmelzp.: 132°. In höherer Temperatur verflüchtigt sich die Säure, dabei theilweise in Anhydrid übergehend.

Salze: HESSE. — Roccellsäure quillt in concentrirter Kalilauge auf und löst sich erst beim Verdünnen mit Wasser. In alkoholischem Kali löst sich die Säure leicht. Beim Abdampfen erhält man fettglänzende Krystalllamellen des Kaliumsalzes. —  $Ca.C_{17}H_{30}O_4 + H_2O$ . Amorpher Niederschlag. —  $Ba.C_{17}H_{30}O_4$  (bei 100°). Niederschlag, unlöslich in Alkohol. —  $2Pb.C_{17}H_{30}O_4 + Pb(OH)_2 + 2H_2O$ . —  $Ag_2.C_{17}H_{30}O_4$ .

Diäthylester  $C_{21}H_{40}O_4 = C_{17}H_{30}O_4(C_2H_5)_2$ . Oel. Wird von Ammoniak bei 118° kaum angegriffen (HESSE, *A.* 117, 340).

Anhydrid. *D.* Man erhitzt Roccellsäure auf 220—280°, behandelt den Rückstand bis zur schwach basischen Reaktion mit verdünnter Sodalösung und schüttelt mit Aether aus (HESSE, *A.* 117, 340). — Oel. Leicht löslich in Aether, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Löst sich leicht in warmem Ammoniak, dabei zum Theil in ölige Roccellaminsäure  $C_{17}H_{32}NO_3$  übergehend.

**17. Säuren  $C_{18}H_{34}O_4$ .**

1. **Hexadekylendicarbonsäure, Heptadekansäure-3-Methylsäure (Tetradekylbernsteinsäure)**  $CH_3(CH_2)_{13}.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Das Nitril entsteht bei 30-stündigem Erhitzen auf 160—190° von (18 g) Cetenbromid  $C_{16}H_{32}.Br_2$  mit (15 g) KCN und (25 g) Alkohol (KRAFFT, GROSJEAN, *B.* 23, 2355). Man extrahirt mit Aether, schüttelt die ätherische Schicht mit Wasser, hebt die Aetherschicht ab und fraktionirt sie im Vakuum. Den bei 15 mm bei 230—280° übergehenden Antheil verseift man mit alkoholischem Kali. — Krystalle. Schmilzt, unter Wasserabspaltung, bei 121°. —  $Ag_2.C_{18}H_{32}O_4$ . Krystallinisch.

Anhydrid.  $C_{18}H_{32}O_3$ . *B.* Beim Schmelzen von Hexadekylendicarbonsäure (KRAFFT, GROSJEAN, *B.* 23, 2355). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 89°. Siedep.: 245—248° bei 15 mm.

2. **Oktodekandisäure, n-Dekahexandicarbonsäure**  $CO_2H.(CH_2)_{16}.CO_2H$ . *B.* Der Diäthylester entsteht bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes des Sebacinsäuremonoäthylesters (BROWN, WALKER, *A.* 261, 125). — Platten (aus Alkohol). Schmelzp.: 118°. Wenig löslich in Aether. —  $K_2.C_{18}H_{32}O_4$ . —  $Mg.A.$  —  $Ba.A.$  —  $Cu.A.$  Bläulichgrüner Niederschlag.

Diäthylester  $C_{22}H_{42}O_4 = C_{18}H_{32}O_4(C_2H_5)_2$ . Krystallmasse. Schmelzp.: 43° (BROWN, WALKER). Mäßig löslich in kaltem Alkohol und Aether.

**18. Säuren  $C_{19}H_{36}O_4$ .**

1. **Dioktylmalonsäure, Heptadekan-9,9-Dimethylsäure**  $(C_8H_{17})_2C.(CO_2H)_2$ . *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Malonsäurediäthylester mit 2 Mol. Natriumäthylat und 2 Mol. Oktyljodid (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 204, 163). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 75°. —  $Ca.C_{19}H_{34}O_4$ . Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Diäthylester  $C_{23}H_{44}O_4 = C_{19}H_{34}O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 338—340°; spec. Gew. = 0,896 bei 18°/15° (CONRAD, BISCHOFF).

2. **Oktodekansäure-2-Methylsäure, Cetylmalonsäure (Hexadekylmalonsäure)**  $CH_3(CH_2)_{15}.CH(CO_2H)_2$ . *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Malonsäurediäthylester mit (1 Mol.) Natriumäthylat und (1 Mol.) Cetyljodid (GUTHZEIT, *A.* 206,

357). Bei 6–7tägigem Kochen von  $\alpha$ -Cyanstearinsäure mit alkoholischem Kali (HELL, SADOMSKY, B. 24, 2781). — Glänzende rhombische Täfelchen (aus heißem Eisessig). Schmelzp.: 121,5–122° (H., S.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aetheralkohol, warmem Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin.

Salze: HELL, SADOMSKY. —  $Ba.C_9H_{34}O_4$ . Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 270°. —  $Zn.A.$  Pulveriger Niederschlag. Zersetzt sich gegen 230°. —  $Cd.A.$  Pulveriger Niederschlag. Zersetzt sich gegen 250°. —  $Cu.A.$  Graugrünes Pulver. Zersetzt sich gegen 210°.  $Ag_2.A.$  Pulveriger Niederschlag.

**19. Säure**  $C_{25}H_{48}O_4$ . B. Beim Erhitzen (von 1 Thl.) des Glykols  $C_{25}H_{52}O_2$  mit (2½ Thln.) Natronkalk auf 250–260° (STÜRCKE, A. 223, 300). — Krystallinische Flocken (aus Ligroin und Aether). Schmelzp.: 102,5°. Löslich in siedendem Benzol und Alkohol. —  $Pb.C_{25}H_{48}O_4$  (bei 105°). Niederschlag. Zersetzt sich bei 125°. Unlöslich in siedendem Aether, Alkohol, Benzol, leicht löslich in siedendem Eisessig.

**20. Dicytymalonsäure**  $C_{35}H_{68}O_4 = (C_{16}H_{33})_2.C(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht durch Behandeln von Malonsäurediäthylester mit (2 Mol.) Natriumäthylat und (2 Mol.) Cetyljodid (GUTHZEIT, A. 206, 362). — Undeutliche Krystallaggregate (aus Alkohol). Schmelzp.: 86–87°. Schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol. —  $Ag_2.C_{35}H_{66}O_4$ . Flockiger Niederschlag.

## C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

### I. Einbasische Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

Säuren der Reihe  $C_nH_{2n-4}O_4$  entstehen bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf die Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ . — Ketonsäuren  $C_nH_{2n-4}O_4$  entstehen durch Einführen von Säureradikalen  $C_nH_{2n-1}O$  in die Ketonsäuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ . Behandelt man z. B. das Natriumsalz des Acetyllessigäthers mit Acetylchlorid, so erhält man den Ester der Diacetyllessigsäure.  $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Cl = (CH_3.CO)_2.CH.CO_2.C_2H_5 + NaCl$ . Ebenso entstehen die Homologen:  $CH_3.CO.C(C_2H_5)Na.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Cl = (CH_3.CO)_2.C(C_2H_5).CO_2.C_2H_5 + NaCl$ . — Auch durch die Einwirkung von Chloraceton  $C_2H_5ClO$  auf Acetyllessigäther hat man eine Ketonsäure  $C_nH_{2n-4}O_4$  dargestellt.

Mehrere dreiatomig-zweibasische Säuren  $C_nH_{2n-2}O_5$  (Itamalsäure  $C_5H_8O_5$  u. a.) verlieren sehr leicht Wasser und liefern Anhydride  $C_nH_{2n-4}O_4$ , die sich wie einbasische Säuren verhalten.

### I. Säuren $C_5H_8O_4$ .

1. **Acetbrenztraubensäure, 2, 4-Pentandionsäure (Acetonoxalsäure)**  $CH_3.CO.CH_2.CO.CO_2H$ .

Methylester  $C_6H_8O_4 = C_5H_7O_4.CH_3$ . Schmelzp.: 63–64°; spec. Gew. = 1,1589 bei 60°; 1,1432 bei 100°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 61, 853.

Aethylester  $C_7H_{10}O_4 = C_5H_7O_4.C_2H_5$ . B. Beim Eintröpfeln eines Gemisches aus Aceton und Oxaläther in die abgekühlte Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. absol. Alkohol (CLAISEN, STYLOS, B. 20, 2189).  $(CH_3)_2CO + C_2O_4(C_2H_5)_2 = C_7H_{10}O_4 + C_2H_5.OH$ . — Krystallinisch. Schmelzp.: 18°; Siedep.: 213–215°; 134–135° bei 40–41 mm; spec. Gew. = 1,124 bei 21° (CL., Sr.). Siedep.: 113–116° bei 19 mm; spec. Gew. = 1,1318 bei 15°; 1,1239 bei 25°; 1,1079 bei 50°; 1,0860 bei 100; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 61, 854. Wird durch Eisenchlorid tief dunkelroth gefärbt. Färbt sich, beim Kochen mit Eisessig und etwas festen Natriumacetat, blauviolett (CL., Sr., B. 21, 1141). Gibt mit Oxaläther (und Natriumäthylat) Acetondioxalsäureester. Bei der Einwirkung von wässriger Natronlauge entsteht eine bei 90–91° schmelzende Säure  $C_9H_{12}O_6$  (?). — Das Kupfersalz bildet hellgrüne Nadelchen (B. 21, 1141).

2. **4, 5-Pentanonsäure, Glyoxylpropionsäure**  $CHO.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Entsteht, neben Diacetyl, bei 5–6stündigem Kochen von 20 g Dibromlävulinsäure mit 200 g Wasser (WOLFF, A. 260, 91). — Dickes Oel, das im Exsiccator firmissartig erstarrt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether u. s. w. Reducirt leicht FEHLING'sche Lösung. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Bernsteinsäure oxydirt. Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin. — Die Salze sind meist amorph.



**2. Säuren  $C_6H_8O_4$ .****1. Diacetessigsäure, 2,4-Pentandion-3-Methylsäure (Acetylacetessigsäure)**  
( $CH_3CO$ )<sub>2</sub>.CH.CO<sub>2</sub>H.

**Aethylester**  $C_6H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$ . *B.* Beim Eingießen einer ätherischen Lösung von Natriumacetessigäther in eine ätherische Lösung von überschüssigem Acetylchlorid (ELION, *R.* 3, 248). Entsteht, neben Essigäther, Acetessigester und dem Salze  $(C_6H_{11}O_4)_3Al$  (s. u.), beim Eintragen der Verbindung  $C_6H_7O_4.AlCl_3$  (aus Acetylchlorid und  $AlCl_3$ , S. 459) in kalt gehaltenen Alkohol (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 257; GUSTAVSON, *J. pr.* [2] 37, 109).  $C_6H_7O_4.AlCl_3 + C_2H_6O = C_6H_{12}O_4 + HCl + AlCl_3$ . Man gießt das Produkt in Wasser und destillirt das gefällte Oel erst an der Luft und dann im Vakuum. — *D.* Man löst 9 g Natrium in 65 g Acetessigsäureäthylester, verdünnt mit demselben Volumen Aether und tröpfelt 30 g Acetylchlorid, gelöst in dem doppelten Volumen Aether, hinzu (JAMES, *A.* 226, 211). Man verdunstet die ätherische Lösung, wäscht den Rückstand mit  $NaHSO_3$ , löst ihn dann in kalter Natronlauge, schüttelt die Lösung mit Aether aus, fällt hierauf mit verdünnter  $H_2SO_4$  und destillirt den gefällten Ester, nach dem Waschen und Trocknen, im Vakuum (ELION). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 200–205° (*J.*). Siedep.: 122–124° bei 50 mm (NEF, *A.* 266, 102). Spec. Gew. = 1,101 bei 15° (*E.*); bei 15° = 1,064 (*J.*). Siedep.: 103–105° bei 19 mm; spec. Gew. = 1,1073 bei 4°; 1,0967 bei 15°; 1,0889 bei 25°; 1,0724 bei 50°; 1,0499 bei 100°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 856. Wenig löslich in Wasser. Beim Schütteln mit Eisenchloridlösung entsteht eine himbeerrothe Färbung. Wird durch kaltes Wasser langsam zersetzt in Essigsäure und Acetessigäther. Mit Natriumäthylat entstehen Natriumacetessigäther und Essigsäureäthylester. Das Natriumsalz wird von Äthyljodid erst bei 150° angegriffen; dabei entsteht Äthylacetessigester (ELION). Acetylchlorid wirkt auf das Natriumsalz ein unter Rückbildung von Diacetessigester. — Starke Säure; treibt Essigsäure aus.

**Salze:** JAMES. —  $Na.C_6H_{11}O_4$ . *D.* Man versetzt Diacetessigester mit Natriumäthylat und dann mit Aether (ELION, *R.* 3, 255). — Pulver. Unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin, löslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich bald in Natriumacetat und Acetessigester. —  $Al(C_6H_{11}O_4)_3$ . Hinterbleibt beim Abdestilliren des Acetylacetessigesters (s. o.) (COMBES). Man krystallisirt den Rückstand aus Ligroin und dann wiederholt aus absol. Alkohol um. Blassgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129–130°. Sehr leicht löslich in heissem, absolutem Alkohol. Wird von kalten Mineralsäuren nicht verändert.  $NH_3$  scheidet Thonerde ab. —  $2Hg(C_6H_{11}O_4)_2 + HgCl_2$ . *B.* Aus Quecksilberacetessigester und Acetylchlorid (NEF, *A.* 266, 122). — Triklone (MUTHMANN, *A.* 266, 123) Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 105°. —  $Ni(C_6H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$ . Hellgrüner, krystallinischer Niederschlag, erhalten aus Diacetessigsäureester,  $NiSO_4$  und  $NH_3$ . —  $Cu(C_6H_{11}O_4)_2 + 2H_2O$ . Himmelblauer, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Schütteln des Esters mit Kupferacetat (Trennung des Diacetessigäthers von Acetessigäther). Verliert das Krystallwasser über  $H_2SO_4$  und wird dann smalteblau. Schmilzt bei 148° zu einer grünen Flüssigkeit. Sehr wenig löslich in Wasser. Das wasserfreie Salz löst sich leicht in Alkohol und Aether mit blauer Farbe.

**2. Triacetsäure, 3,5-Hexandionsäure**  $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.CO_2H = CH_3.C(OH).CH.CO.CH_2.CO_2H$ . Anhydrid  $C_6H_6O_3$ . *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1 Thl. Dehydracetsäure mit 3 Thln.  $H_2SO_4$  (von 90°/o) auf 130° (COLLIE, *Soc.* 59, 609).  $C_6H_6O_3 + H_2O = C_6H_8O_3 + CH_3.CO_2H$ . Man gießt in 4 Thle. kalten Wassers. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 188–189°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether,  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin. Zerfällt bei 250° in  $CO_2$  und Acetylaceton. Wird durch konc. Natronlauge oder verd.  $H_2SO_4$  in  $CO_2$ , Aceton und Essigsäure zerlegt. Brom wirkt bromirend. Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes entsteht ein Amid  $C_6H_7NO_2$ . Verbindet sich mit  $NH_3O$ . —  $K.C_6H_6O_3$  (über  $H_2SO_4$ ). Krystallinisch. —  $Ba.A_2$  (bei 130°). — Ag.A. Körniger Niederschlag.

**Amid**  $C_6H_7NO_2$ . *B.* Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes auf 100° (COLLIE, *Soc.* 59, 617). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung gegen 315°.

**Oxim**  $C_6H_8NO_4 = C_6H_8(N.OH)O_3$ . *B.* Bei 24stündigem Stehen des Anhydrids  $C_6H_6O_3$  mit Hydroxylaminlösung (COLLIE, *Soc.* 59, 614). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 230–231° (kor.).

**Bromderivat**  $C_6H_5BrO_3$ . *B.* Beim Stehen einer eisessigsauren Lösung des Anhydrids  $C_6H_6O_3$  mit Brom (COLLIE, *Soc.* 59, 612). — Lange Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 200°. Wird, durch Aufkochen mit Natronlauge, nicht zerlegt, wohl aber durch verd.  $H_2SO_4$ . —  $Ba(C_6H_5BrO_3)_2 + H_2O$ . Nadeln. Verliert im Vakuum (über  $H_2SO_4$ ) das Krystallwasser und geht bei 130° über in  $Ba(C_4H_5BrO_3)_2$ . —  $Ag.C_6H_5BrO_4$  (über  $H_2SO_4$ ). Niederschlag, aus haarfeinen Nadeln bestehend.

**Nitroderivat**  $C_6H_5NO_5 = C_6H_5(NO_3)_2O_3$ . *B.* Durch Lösen des Anhydrids  $C_6H_6O_3$  in kaltgehaltener Salpeterschwefelsäure (COLLIE, *Soc.* 59, 616). Man gießt auf Eis. — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmelzp.: 210–212° (kor.).

**3. Pentendioxycarbonsäure**  $\begin{matrix} C(OH).CH_2 \\ \text{CH}.CH_2 \end{matrix} > C(OH).CO_2H$ . Dichlor-R-Pentendioxy-carbonsäure  $C_6H_6Cl_2O_4 = \begin{matrix} C(OH).CHCl \\ \text{CHCl}.CH_2 \end{matrix} > C(OH)CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung der Trichlorpentendioxycarbonsäure (s. u.) mit Natriumamalgam (HANTZSCH, *B.* 20, 2785). Man trägt nur so lange Natriumamalgam ein, als dieses noch rasch zerfließt, säuert dann an und schüttelt mit Aether aus. — GroÙe, glänzende Prismen. Schmelzp.: 176–177°. Beim Erhitzen mit überschüssigem Brom und etwas Wasser auf 100° entstehen  $CO_2$ , Oxalsäure und Chlorpentabromaceton. Löst sich in Vitriolöl, dabei in HCl und Chlordiketoamenylcarbonsäure  $C_6H_5ClO_4$  zerfallend. Wird von konc. Natronlauge zunächst in HCl und eine Säure  $C_6H_5ClO_4$  zerlegt. Bei längerem Erhitzen mit konc. Natronlauge auf 100° erfolgt Spaltung in  $CO_2$ , HCl und das Natriumsalz des Diketons  $C_5H_5ClO_4$ . Liefert ein bei 132–134° schmelzendes Acetylderivat.

Das Ammoniakalsalz schmilzt bei 185°.

**Methylester**  $C_6H_5Cl_2O_4 = C_6H_5Cl_2O_4.CH_3$ . *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (HOFFMANN, *B.* 22, 1265). — Rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 177 bis 178°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit alkoholischem  $NH_3$  auf 130° entsteht Dichlordioxyypikolin  $C_6H_5Cl_2NO_2$ .

**Trichlor-R Pentendioxycarbonsäure**  $C_6H_5Cl_3O_4 = \begin{matrix} OH.C.CCl_2 \\ \text{CHCl}.CH_2 \end{matrix} > C(OH).CO_2H$ .

*B.* Beim Einleiten von Chlor in eine alkalische Lösung von Phenol oder s-Trichlorphenol (HANTZSCH, *B.* 20, 2781).  $C_6H_6O + 10Cl + 3H_2O = C_6H_5Cl_3O_4 + 7HCl$ . — *D.* Man löst 40 g Phenol in 800 g Natronlauge (1 Thl. NaOH, 10 Thle.  $H_2O$ ), verdünnt auf 1½ l und leitet, unter Eiskühlung, rasch Chlor ein, bis die schwarz gewordene Lösung wieder hell-chokoladebraun geworden ist (HOFFMANN, *B.* 22, 1264). Dann übersättigt man mit HCl, filtrirt und schüttelt das Filtrat wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der noch etwas Aether enthaltende Rückstand, unter Abkühlen, mit konc. wässerigem  $NH_3$  versetzt. Das gebildete Ammoniakalsalz filtrirt man ab, krystallisirt es aus warmem Wasser um, übergießt es mit mäÙig konc.  $H_2SO_4$  und schüttelt mit Aether aus. — Feine, wavellitartige Nadelchen (aus Wasser). Krystallisirt nur in reinem Zustande und auch dann nur langsam aus Lösungsmitteln. Scheidet sich zuweilen mit 4  $H_2O$  in groÙen Polyedern ab. Schmilzt unter Zersetzung bei 176 bis 177°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Brom und etwas Wasser entsteht erst Trichlorbromketo-hexamethylen  $C_6H_5Cl_3BrO$  und dann (bei 120°)  $CO_2$ , Oxalsäure und  $\alpha$ -Dichlortetrabromaceton. Löst sich in Vitriolöl, dabei in HCl und Dichlordiketoamenylcarbonsäure  $C_6H_5Cl_2O_4$  zerfallend. Wird von HJ und von kochender Salpetersäure nicht verändert. Wird von Natriumamalgam zunächst in Dichlorpentendioxycarbonsäure umgewandelt. Die wässerige Lösung verliert, in der Wärme, rasch HCl. Zerfällt, beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser, in HCl und Dioxydiketopentamethylencarbonsäure  $C_6H_6O_6$ . Koncentrirte alkoholische Kalilauge bewirkt totale Zersetzung in KCl und  $K_2CO_3$ . Liefert ein Diacetylderivat. —  $NH_4.C_6H_5Cl_3O_4 + 2H_2O$ . Stark glänzende, rhombische Prismen. Schmeckt sehr süÙ. Zersetzt sich bei 125°. Schwer löslich in kaltem Wasser, kaum in Alkohol.

**Methylester**  $C_6H_5Cl_3O_4 = C_6H_5Cl_3O_4.CH_3$ . *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (HANTZSCH, *B.* 20, 2783). — Nadeln. Schmelzp.: 126°. Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem  $NH_3$  auf 80°, Trichlordioxyypikolin  $C_6H_5Cl_3NO_2$ .

**Diacetylderivat**  $C_{10}H_9Cl_3O_6 = C_6H_5Cl_3O_4.(C_2H_3O)_2$ . *B.* Beim Kochen der Säure mit Essigsäureanhydrid (HANTZSCH). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt unter totaler Zersetzung bei 188–192°. Unlöslich in kaltem Wasser, wird von heiÙem langsam verseift. Leicht löslich in Soda und Alkalien.

### 3. Säuren $C_7H_{10}O_4$ .

1. **3-Methyl-2,4-Pentandion-3-Methylsäure, Methyl-diacetessigsäure (Acetylmethylacetessigsäure)**  $(CH_3.CO)_2.C(CH_3).CO_2H$ . Aethylester  $C_9H_{14}O_4 = C_7H_9O_4.C_2H_5$ . *B.* Durch EingieÙen einer ätherischen Lösung von Acetylchlorid in eine ätherische Lösung von Methylacetessigsäureäthylester (JAMES, *A.* 226, 219). — Siedet nicht unzersetzt bei 205–220°. Wenig löslich in Wasser. Wird durch Eisenchlorid himbeerroth gefärbt. Wird durch kaltes Wasser sehr langsam zersetzt. Wird nicht gefällt durch Kupferacetat.





**7. Säuren  $C_{11}H_{18}O_4$ .**

1. **3-Methyl-2,8-Nonandion-3-Methylsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ - $\omega$ -Diacetylcapron-säure**  $CH_3 \cdot CO \cdot C_3H_7 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

**Aethylester**  $C_{13}H_{22}O_4 = C_{11}H_{17}O_4 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man trägt allmählich 32 g Methylacetessigsäureäthylester in die Lösung von 5,1 g Natrium in 60 g absol. Alkohol ein, fügt 40 g Methyl- $\omega$  Brombutylketon  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ . hinzu und kocht 3 Stunden lang (KIPPING, PERKIN, *Soe.* 55, 345). — Flüssig. Siedep.: 255–260° bei 220 mm. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Methyl-diacetyl-pentat  $C_{10}H_{18}O_2$ ,  $CO_2$  und Alkohol.

2. **Säure  $C_{11}H_{18}O_4$  (?)**. *B.* Entsteht, neben anderen Körpern, bei mehrtägigem Ueberleiten von CO über ein auf 180° erhitztes Gemenge von Natriumacetat und Natriumisoamylat (POETSCH, *A.* 218, 83). — Nadeln. Schmelzp.: 139°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Destillirt unzersetzt (?).

**8. Dibutrylbuttersäure, 5,9-Dodekandionsäure**  $C_{12}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

**Anhydrid  $C_{10}H_{18}O_3$** . *B.* Beim Erhitzen von 43 g Butrylchlorid mit 20 g  $AlCl_3$  auf 60° entsteht eine Verbindung  $C_{12}H_{19}O_3 \cdot AlCl_4$  (?), die durch Wasser in  $HCl$ ,  $AlCl_3$  und  $C_{12}H_{20}O_4$  zersetzt wird. Man behandelt das Produkt mit  $CHCl_3$ , verdunstet die Chloroformlösung und destillirt den Rückstand im Vakuum (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 264). — Durchsichtige Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 107°. Siedep.: 216° bei 14 mm. Verbindet sich mit alkoholischem Kali zu dem Salze  $K \cdot C_{12}H_{19}O_4$ .

**9. Palmitoxylsäure  $C_{16}H_{32}O_4$** . *B.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Palmitolsäure  $C_{16}H_{32}O_2$  (SCHRÖDER, *A.* 143, 35). — Blättchen. Schmelzp.: 67°. Leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. —  $Ag \cdot C_{16}H_{31}O_4$ . Wird als körniger Niederschlag erhalten beim Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit  $AgNO_3$ .

**10. Säuren  $C_{18}H_{32}O_4$ .**

1. **Stearoxylsäure**. *B.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stearolsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  (OVERBECK, *A.* 140, 63). Bei 10 Minuten langem Stehen einer alkalischen Lösung von Stearolsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  mit Chamäleonlösung (von 1,5%) (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 953). — Blätter. Schmelzp.: 86°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem. —  $Ba(C_{18}H_{31}O_4)_2$ . Zäher, halbfester Niederschlag, unlöslich in Alkohol. —  $Ag \cdot C_{18}H_{31}O_4$ . Fällt als krystallinisches Pulver nieder.

2. **Ricinstearoxylsäure**. *B.* Beim Schmelzen von gepulverter Ricinstearolsäure  $C_{18}H_{32}O_3$  mit  $1\frac{1}{2}$  Thln. frisch gefällten, feuchten Silberoxyds und Kochen der Masse mit Wasser. Das Silbersalz wird mit  $HCl$  zerlegt und die freie Säure durch Aether ausgeschüttelt. Mit rauchender Salpetersäure und Ricinstearolsäure erhält man keine Ricinstearoxylsäure (ULRICH, *Z.* 1867, 550). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom. —  $Ba(C_{18}H_{31}O_4)_2$ . Voluminöser Niederschlag. —  $Ag \cdot C_{18}H_{31}O_4$ . Körniger Niederschlag; wird durch Kochen mit Alkohol völlig zersetzt.

**11. Lithofellinsäure  $C_{20}H_{36}O_4 + H_2O$** . Einige orientalische Bezoare (Gallensteine einer Antilope) bestehen fast ganz aus dieser Säure. Diese Bezoare schmelzen beim Erhitzen und lösen sich in heissem Weingeist (GÖBEL, *A.* 39, 237; WÖHLER, *A.* 41, 150). Daneben enthalten die Bezoare Lithobilinsäure (ROSTER, *J. Th.* 1879, 241). — *D.* Die Bezoare werden in kochendem Weingeist gelöst. Aus der rohen Säure stellt man das Natriumsalz dar und fällt dieses in der Wärme mit  $BaCl_2$ , wobei Lithobilinsäure gefällt wird (ROSTER). — Mikroskopische, hexagonale (GRATTAROLA, *J.* 1880, 831) Säulen. Schmelzp.: 204 bis 205°. Krystallisirt aus 33procent. Alkohol mit  $1H_2O$  (R.). Unlöslich in Wasser. Löslich in 6,5 Thln. kochendem absoluten Alkohol und in 29,4 Thln. bei 20°. Löslich in 47 Thln. kochendem und in 444 Thln. kaltem absoluten Aether (G.). Die Säure und ihre Salze drehen nach rechts. Geht, beim Kochen mit Salzsäure, in ein braunes Harz über (HOPPE, *J.* 1863, 655). Giebt mit Zucker und Vitriolöl die violettrote Gallenreaktion (STRECKER, *A.* 67, 53). Färbt sich mit warmer konc. Salzsäure intensiv rothviolett (R.). — Verhalten gegen Salpetersäure: MALAGUTI, SARZEAUD, *A.* 44, 289.

Das Natriumsalz krystallisirt nicht aus Alkohol beim Verdampfen, sondern nur beim Erkalten der heissgesättigten Lösung (HOPPE). —  $Ba(C_{20}H_{36}O_4)_2 + 10H_2O$ . Lange, hexagonale Prismen (GRATTAROLA). Schmelzp.: 185–186° (R.). In Wasser und Alkohol



leicht löslich (Unterschied von Cholalsäure). — Beim Füllen der Salze mit Bleizucker entstehen basische Bleisalze. —  $\text{Ag}_2\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{O}_4$ . Flockiger Niederschlag, löslich in Wein-geist (ETTLING, WILL, A. 39, 242).

**12. Dioxybehenolsäure**  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_4$ . B. Aus Behenolsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{O}_2$  und rauchender Salpetersäure (HAUSSKNECHT, A. 143, 46). — Kleine, gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 90–91°. In Alkohol schwer löslich. —  $\text{Ag}_2\text{C}_{22}\text{H}_{39}\text{O}_4$ . Niederschlag.

## 2. Zweibasische Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$ .

Es giebt gesättigte und ungesättigte Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$ . Die ungesättigten Säuren entstehen aus den zweibasischen Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ : 1. Durch Entziehung von Halogenwasserstoff aus den monohalogen-substituierten Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ . So zerfällt Brombernsteinsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in HBr und Fumarsäure.  $\text{C}_4\text{H}_5\text{BrO}_4 = \text{HBr} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . — 2. Mehrere dihalogen-substituierte Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  liefern, beim Erhitzen mit Jodkalium und Kupfer, Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$ .  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}_4$  (Dibrombernsteinsäure) +  $2\text{KJ} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{KBr} + \text{J}_2$ . — 3. Durch Einführen eines ungesättigten Alkoholradikals an die Stelle von Wasserstoff in der Malonsäure (vgl. S. 637):  $\text{CH}_3\text{:CH.CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  Allylmalonsäure. Diese Reaktion gelingt, bei der Allylmalonsäure, durch Behandeln von Natriummalonsäureester mit Allyljodid. Man kann aber auch ähnlich konstituierte Säuren darstellen durch Erwärmen eines Gemenges von Malonsäure, Aldehyden und Eisessig auf 100°.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH:C}(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Natürlich sind die entstandenen Verbindungen wenig beständig und zerfallen, in der Wärme, leicht in  $\text{CO}_2$  und ungesättigte Säure, so dass z. B. beim Erhitzen von Malonsäure mit Acetaldehyd und Eisessig überhaupt keine Äthylidenmalonsäure entsteht, sondern nur deren Zersetzungsprodukte.  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2 = \text{CH}_3\text{CH:C}(\text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CH:CH.CO}_2\text{H} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Wendet man aber ein Gemenge von Aldehyd, Essigsäureanhydrid und Malonsäureester an, so resultirt Äthylidenmalonsäureester.

Aus den ungesättigten Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  entstehen die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$  durch Einführung von  $\text{CO}_2$ , ebenso wie die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  aus den Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ .  $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2$  (Bromakrylsäure) +  $\text{CNK} = \text{C}_3\text{H}_3(\text{CN})\text{O}_2 + \text{KBr}$  und  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CN})\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})\text{O}_2$  (Maleinsäure). Auch aus den Fettsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  ist es gelungen, Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$  darzustellen. So wird beim Behandeln von  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester mit Natriumäthylat Tetrylendicarbonsäureester gebildet.  $2\text{C}_3\text{H}_4\text{ClO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = 2\text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Durch Zerlegung von zweifach gebromten alkylirten Acetessig-estern mit alkoholischem Kali entstehen Mesakonsäure und deren Homologe.  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{HBr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$  entstehen ferner aus den zweibasischen Oxy Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_5$  durch Erwärmen, wobei  $\text{H}_2\text{O}$  austritt.  $\text{OH.CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2\text{H.CH:CH.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . Die Äthylester der Anhydride von  $\gamma$ -Oxy Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_5$  wandeln sich, beim Erhitzen mit Natrium oder Natriumäthylat in Salze von Estern der isomeren

Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$  um (FITTIG, A. 256, 51).  $\text{C}_4\text{H}_5\text{CH:CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_4\text{H}_5\text{CH:C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$  sind fest und meistens leicht löslich in Wasser. Sie verbinden sich direkt mit Haloiden, Haloïdsäuren und  $\text{HClO}$ . Eine direkte Anlagerung von  $\text{H}_2\text{O}$  gelingt aber nur ausnahmsweise (Bildung von Äpfelsäure aus Fumarsäure). Die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$  sind nicht flüchtig; beim Erhitzen spalten sich viele von ihnen in  $\text{H}_2\text{O}$  und Anhydrid. Diejenigen Säuren, welche beide Carboxylgruppen an einem Kohlenstoffatome enthalten, verlieren, in der Wärme, natürlich  $\text{CO}_2$  und hinterlassen eine Säure  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ .  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (Allylmalonsäure) =  $\text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  (Allylessigsäure).

Die Zerlegung der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$  durch den elektrischen Strom erfolgt überhaupt wie bei den organischen Säuren (vgl. S. 95). Bei den Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$  kommen sehr häufig Umlagerungen vor. Fumarsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$  liefert z. B., beim Erhitzen, das Anhydrid der isomeren Maleinsäure. Ebenso entsteht aus Itakonsäure Citrakonsäureanhydrid, und die Citrakonsäure wandelt sich, beim Kochen mit Salpetersäure, in die isomere Mesakonsäure um. Aber auch die entgegengesetzte Reaktion gelingt: Citrakonsäure wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 125° in Itakonsäure um.

Die gesättigten Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_4$  haben eine ringförmig geschlossene Lagerung der Atome. Ihre Ester entstehen durch Einwirkung von  $\alpha\beta$ -Dibromderivaten der Kohlenwasserstoffe auf Natriummalonsäureester.  $2\text{CHNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{CH}_2\text{Br.CH}_2\text{Br} = \text{CH}_2 \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \text{C}$

$(CO_2.C_2H_5)_2 + 2 NaBr + CH_2(CO_2.C_2H_5)_2$ . Dieselben Ester entstehen beim Destilliren von Pyrazolincarbonsäureestern (Anlagerungsprodukte von Estern der ungesättigten Säuren an Diazoessigsäureester).  $NH \left\langle \begin{array}{c} N:C(CO_2.CH_3) \\ CH(CO_2.CH_3) \end{array} \right\rangle CH_2 = N_2 + \begin{array}{c} CH(CO_2.CH_3) \\ CH(CO_2.CH_3) \end{array} \right\rangle CH_2$ . Diese gesättigten Säuren unterscheiden sich sehr scharf von den ungesättigten dadurch, dass sie von Natriumamalgam und von alkalischer Chamäleonlösung (in der Kälte) nicht angegriffen werden. Selbst Brom wirkt nur sehr langsam ein.

## I. Säuren $C_4H_4O_4$ .

### 1. Fumarsäure (Butendisäure) $CO_2H.CH$ $HC.CO_2H$ V. In *Fumaria officinalis* (WINCKLER,

A. 4, 230), Lichen islandicus (PFAFF, *Berz. Jahresber.* 7, 216), *Glaucium luteum* (PROBST, A. 31, 248), im Kraut von *Corydalis bulbosa* (WICKE, A. 87, 225), in verschiedenen Schwämmen: *Agaricus piperatus* (BOLLEY, A. 86, 44), *Boletus pseudoignarius* u. A. (DESSAIGNE, A. 89, 120). — B. Beim Erhitzen von Aepfelsäure  $C_4H_5O_5$  auf  $150^\circ$  (LASSAIGNE, A. ch. [2] 11, 93; PELOUZE, A. 11, 265) und beim Kochen derselben mit Salzsäure (DESSAIGNE, J. 1856, 463) oder mit viel HBr (KEKULÉ, A. 130, 21). Beim Behandeln von äpfelsaurem Kalk mit  $PCl_5$  und Zerlegen des gebildeten Chlorids mit Wasser (PERKIN, DUPPA, A. 112, 24).  $Ca.C_4H_4O_5 + 3PCl_5 = C_4H_3O_5.Cl_2 + CaCl_2 + 3POCl_3 + 2HCl$  und  $C_4H_5O_5.Cl_2 + 2H_2O = C_4H_4O_5 + 2HCl$ . Beim Schmelzen von Sulfobernsteinsäure mit Kali (MESSEL, A. 157, 20); beim Erhitzen von Brombernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt (KEKULÉ); aus Dibrombernsteinsäure oder Isodibrombernsteinsäure, Jodkalium und Kupfer bei  $150^\circ$  (SWARTS, Z. 1868, 259). Fumarsäureester entsteht aus Dibrom- oder Isodibrombernsteinsäureester (gelöst in feuchtem Aether) und Zinkspänen (MICHAEL, SCHULTHESS, J. pr. [2] 43, 591). Fumarsäureester entsteht beim Kochen von Diazobernsteinsäureester mit Wasser (CURTIUS, KOCH, J. pr. [2] 38, 477). Beim Kochen von malonsaurem Silber mit Dichloressigsäure und wenig Wasser (KOMNENOS, A. 218, 169).  $Ag_2.C_3H_3O_4 + C_2H_2Cl_2O_2 = C_4H_4O_5 + 2AgCl + CO_2$ . Beim Behandeln von Asparagin oder Asparaginsäure mit Methyljodid und Aetzkali (KÖRNER, MENOZZI, G. 13, 352). Fumarsäurechlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid (KAUDER, J. pr. [2] 31, 24).  $C_4H_4O_5.Cl_2 + Cl_2 = C_4H_3O_5.Cl_2 + 2HCl$ . Beim Abdampfen einer mit 2 Mol. Brom versetzten wässrigen Lösung von Brenzschleimsäure (LIMPRICHT, A. 165, 289). Beim Behandeln von  $\beta$ -Dichlorpropionsäureester mit Cyankalium und Zerlegen des Produktes mit Kali; daneben entsteht wesentlich inaktive Aepfelsäure (WERIGO, TANATAR, A. 174, 368).  $C_3H_4Cl_2O_2.C_2H_5 + 2KCN = C_4H_5(CN)O_5.C_2H_5 + 2KCl + HCN$  und  $C_3H_2(CN)O_2.C_2H_5 + 3H_2O = C_4H_4O_5 + NH_3 + C_2H_5(OH)$ . Beim Kochen von Chloräthyltricarbonsäureester mit Salzsäure (BISCHOFF, A. 214, 46).  $(CO_2.C_2H_5).CH_2.CCl(CO_2.C_2H_5)_2 + 3H_2O = C_4H_4O_5 + CO_2 + HCl + 3C_2H_5.OH$ . Bei der Einwirkung von konzentriertem Königswasser auf Proteinstoffe (MÜHLHÄUSER, A. 101, 176). Das Nitril entsteht aus festem Acetyldijodid und KCN (KAISER, Am. 12, 101). Maleinsäure (s. d.) lässt sich sehr leicht in Fumarsäure umwandeln. Sie geht beim Erhitzen für sich im Rohr oder in wässriger Lösung auf  $210^\circ$  theilweise in Fumarsäure über (TANATAR, J. 22, 310; SKRAUP, M. 12, 112). — D. Man erhitzt Aepfelsäure in Portionen von  $\frac{1}{2}$  kg 40 Stunden lang, in einem emailirten offenen Topf auf  $140-150^\circ$  im Oelbade, löst die völlig erstarrte Masse in heißem Wasser, lässt erkalten und filtrirt die Fumarsäure ab; das Filtrat wird eingedampft und nochmals in gleicher Weise behandelt (BAEYER, B. 18, 676; vgl. JUNGLEISCH, Bl. 30, 147). Man gießt Bromsuccinylbromid  $C_4H_3BrO_2.Br_2$  in siedendes Wasser (250 ccm auf je 100 g in Arbeit genommene Bernsteinsäure), kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, gießt genügend siedendes Wasser hinzu, um Alles zu lösen, und filtrirt oder man dampft die Brombernsteinsäure wiederholt mit Wasser ab (VOLHARD, A. 242, 158; 268, 256).

— Kleine Prismen, Nadeln oder breite Blätter. Sublimirt bei  $200^\circ$  fast unzersetzt, ohne zu schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen entsteht, unter starker Verkohlung, Maleinsäure, resp. deren Anhydrid. Spec. Gew. = 1,625 (TANATAR, TSCHELEBJEW, J. 22, 549). Löslich in 148,7 Thln. Wasser von  $16,5^\circ$  (CARIUS, A. 142, 153); in 21 Thln. kaltem Weingeist von 76% (PROBST). Neutralisationswärme (durch Natron) = 26,597 Cal.; Lösungswärme = -5,901 Cal. (GAL, WERNER, Bl. 47, 159). Molekularbrechungsvermögen des Natriumsalzes = 47,08 (KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 347). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 380. Verbrennungswärme = 319,278 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 23, 186); 320,7 Cal. (STOHMANN u. A., J. pr. [2] 40, 216). Maleinsäureanhydrid liefert mit  $PCl_5$  wieder Fumarsäurechlorid. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam oder beim Erhitzen mit konc. HJ, in Bernsteinsäure über. Ebenso wirkt Zink bei Gegenwart von Kalilauge. In freier Fumarsäure löst sich Zink zu fumarsaurem Zink (KEKULÉ, A. Spl. 2, 110). Bei der Elektrolyse einer konc. wässrigen Lösung von fumarsaurem Na-



trium treten am + Pol Acetylen (und  $\text{CO}_2$ ) auf, während am — Pol Natriumsuccinat gebildet wird (KEKULÉ, A. 131, 85). Fumarsäure verbindet sich, langsam in der Kälte, rasch bei  $100^\circ$ , mit Brom zu Dibrombernsteinsäure. Fumarsäure verbindet sich mit rauchender (bei  $0^\circ$  gesättigter) Bromwasserstoffsäure erst bei  $100^\circ$  (im Rohr) zu Brombernsteinsäure. Verbindet sich, beim Kochen mit Kaliumsulfatlösung, zu sulfobernsteinsäurem Kalium. Der Diäthylester liefert mit Natriummalonsäurediäthylester eine Tetracarbonensäure, die, beim Kochen mit konc. Kali, in  $\text{CO}_2$  und Tricarballysäure zerfällt (MICHAELIS, SCHULTHESS, J. pr. [2] 45, 56). Wird von Chamäleonlösung zu Traubensäure oxydiert. Bei 56 stündigem Erhitzen von Fumarsäure mit Natronlauge auf  $100^\circ$  entsteht inaktive Aepfelsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ . Eine isomere Aepfelsäure entsteht beim Erhitzen von Fumarsäure mit viel Wasser auf  $150^\circ$ . Beim Kochen von Fumarsäure mit Anilin entsteht kein Anilid (Unterschied von Maleinsäure) (MICHAEL, B. 19, 1373). — Fumarsäureanhydrid existiert nicht: aus fumarsäurem Silber und Acetylchlorid entstehen Fumarsäure und Essigsäureanhydrid (A. LIAPIN, Z. 13, 140). Von reinem Acetylchlorid wird Fumarsäure, in hoher Temperatur, völlig zersetzt; mit essigsäurehaltigem Acetylchlorid entsteht aber ein Produkt, das bei der Destillation Maleinsäureanhydrid liefert (ANSCHÜTZ, B. 14, 2792), neben etwas Chlorbernsteinsäureanhydrid. Nach PERKIN (B. 15, 1073) wird auch mit reinem Acetylchlorid und Fumarsäure bei  $140^\circ$  ein Produkt erhalten, das Maleinsäureanhydrid und wenig Chlorbernsteinsäureanhydrid enthält.

*Konstitution.* (WISLICENUS, räumliche Anordnung der Atome S. 28). Aus der

OH  
„bevorzugten Konfiguration“  $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  der Aepfelsäure ergibt sich für die bei

höchstens  $150^\circ$  entstehende Fumarsäure die Formel  $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{H} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ . Die Maleinsäure

$\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  kann aus der weniger bevorzugten Konfiguration  $\begin{array}{c} \text{OH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{HC} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$  der Aepfelsäure

entstehen. Da in höherer Temperatur Moleküle mit weniger bevorzugter Konfiguration in größerer Menge entstehen, so wird auch, je höher man die Aepfelsäure erhitzt, um so mehr Maleinsäure entstehen. Aus dem Aepfelsäureanhydride (welches nur aus der weniger

H  
bevorzugten Konfiguration hervorgehen kann)  $\begin{array}{c} \text{OH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{H} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{O}$  kann überhaupt keine Fumar-

säure entstehen. Daher entsteht aus Acetäpfelsäureanhydrid, aus Chlor- oder Brombernsteinsäureanhydrid, in der Hitze, immer nur Maleinsäureanhydrid.

Salze: RIECKHER, A. 49, 31; CARIUS, A. 142, 153. —  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$ . Monokline Prismen (DELFFS, J. 1850, 371). —  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . Krystallisiert mit  $1\text{H}_2\text{O}$  und mit  $3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . Krystallisiert in dicken (monoklinen?) Tafeln (CARIUS, B. 4, 929), in kaltem Wasser schwer löslich. —  $2\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Nadelförmige Prismen. 100 Thle. Wasser von  $19,5^\circ$  lösen 2,66 Thle. In Alkohol unlöslich. Wird beim Kochen mit Alkohol nicht verändert (CARIUS). —  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Weingeist. —  $\text{MgC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Hält bei  $100^\circ$  noch  $2\text{H}_2\text{O}$ . Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 1, 538. —  $\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Schwer in Wasser lösliche Tafeln. Hält, über Schwefelsäure getrocknet,  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (CARIUS). —  $\text{SrC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{BaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen, Tafeln oder Säulen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $17^\circ$  0,9663 Thle. wasserfreies Salz (CARIUS). Hält  $3\text{H}_2\text{O}$ ; geht, beim Kochen mit Wasser, in das wasserfreie, in Wasser so gut wie unlösliche, Salz über (ANSCHÜTZ, B. 12, 2282). —  $\text{ZnC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  und  $+ 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Hg}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . —  $\text{PbC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schieferrhombische Täfelchen und Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in heissem. —  $\text{PbC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ). Wird durch Fällen von kochender Bleiessiglösung mit fumarsäurem Ammoniak erhalten (vgl. OTTO, A. 127, 178). —  $\text{Mn}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$  (bei  $200^\circ$ ). Zimmtbrauner, unlöslicher Niederschlag. —  $\text{Co}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{NiC}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Wird als blaues Krystallmehl erhalten beim Erwärmen von Kupferacetat mit Fumarsäure (R.). Hält, nach dem Trocknen über Schwefelsäure,  $1\text{H}_2\text{O}$  (CARIUS). —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . Mikrokrystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. Nach CARIUS hält das kalt gefällte Salz  $1\text{H}_2\text{O}$ , das bei  $90^\circ$  entweicht. Es löst sich reichlich in heissem Wasser.

Fumarsäureester. Man stellt dieselben am besten dar durch Behandeln von Fumarsäure mit Alkoholen und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Wendet man  $\text{HCl}$  an der Stelle von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an, so

ist dem Produkte Chlorbernsteinsäureester beigemischt. Beim Erwärmen der Fumarsäureester mit (alkoholhaltigen) Natriumalkoholaten entstehen Ester von Oxybernsteinsäure (PURDIE, *Soc.* 39, 356).  $C_4H_2O_4(C_2H_5)_2 + Na.C_2H_5O = C_2H_5.CO_2.CH(OC_2H_5).CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.CO_2.CH(OC_2H_5).CHNa.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_2H_5.CO_2.CH(OC_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.NaO$ . Beim Erwärmen mit Jod gehen die Maleinsäureester glatt in Fumarsäureester über (ANSCHÜTZ). Die Fumarsäureester verhalten sich gegen  $NH_3$  und Methylamin ganz wie die Maleinsäureester. Die Fumarsäureester der Phenole zerfallen beim Destillieren erst in  $CO_2$  und Zimmtsäureester und dann in  $CO_2$  und Kohlenwasserstoffe (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 18, 1948).  $C_4H_2O_4(C_6H_5)_2 = CO_2 + C_5H_7O_2.C_6H_5$  und  $C_9H_7O_2.C_6H_5 = CO_2 + C_4H_{12}$  (STILBEN).

**Dimethylester**  $C_6H_8O_4 = C_4H_2O_4(CH_3)_2$ . *B.* Beim Behandeln von Fumarsäure oder Maleinsäure mit Holzgeist und HCl (OSIPOW, *Ж.* 11, 288). Beim Kochen von Diazobernsteinsäuredimethylester mit Wasser (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 477).  $CH_3O.CO.CN.CH_2.CO_2.CH_3 = C_4H_2O_4(CH_3)_2 + N_2$ . — Triklone Prismen (BODEWIG, *J.* 1881, 717). Schmelzpt.:  $102^{\circ}$ ; Siedep.:  $192^{\circ}$  (i. D.) (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Natriummethylat entsteht ein Körper  $C_{11}H_{12}O_7$  (?) (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 472).

**Monoäthylester (Aethylfumarsäure)**  $C_6H_8O_4 = C_4H_2O_4.C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Fumarsäure mit 1,5 Thln. absolutem Alkohol auf  $120^{\circ}$  (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 297). Man versetzt die Lösung von 50 g Fumarsäurediäthylester in 150 cem absol. Alkohol mit der Lösung von 17,5 g KOH in 500 cem absol. Alkohol, unter Schütteln, filtriert, verdunstet das Filtrat, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die wässrige Lösung wird dann mit HCl übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt (SHIELDS, *Soc.* 59, 738). — Dünne Tafeln. Schmelzpt.:  $70^{\circ}$ . Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 714. — K.A. Schuppen. Leicht löslich in Alkohol (SH.). — Ag.Ä. Krystallinischer Niederschlag. Löslich in 436 Thln. Wasser von  $8,9^{\circ}$ ; in 331 Thln. von  $12,1^{\circ}$ .

**Diäthylester**  $C_8H_{10}O_4 = C_4H_2O_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Aepfelsäurediäthylester und  $PCl_5$  (HENRY, *A.* 156, 177). Aus fumarsaurem Silber und  $C_2H_5J$  (ANSCHÜTZ, *B.* 11, 1644; 12, 2282). Bei der Einwirkung von feinvertheiltem Silber auf Dibrombernsteinsäurediäthylester (GORODETZKY, HELL, *B.* 21, 1801). — Siedep.:  $218,5^{\circ}$  (kor.) (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 299). Spec. Gew. = 1,0626 bei  $10^{\circ}$ ; 1,0496 bei  $25^{\circ}$  (PERKIN, *Soc.* 53, 575, 710). Spec. Gew. bei  $t^{\circ}/4^{\circ} = 1,073\ 99 - 0,001\ 13.t + 0,051\ 1.t^2$  (KNOPS, *A.* 248, 190). Brechungsexponenten, Dispersionskoeffizient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Molek. Verbrennungswärme = 661,25 Cal. (OSIPOW, *A. ch.* [6] 20, 390). Liefert mit Natriummethylat zunächst Fumarsäuredimethylester; mit überschüssigem Natriummethylat entsteht dann Trimethylmalat  $CH_3O.C_4H_4O_4(CH_3)_3$ . Mit alkoholischem  $NH_3$  entstehen bei  $105^{\circ}$ : Asparaginsäurediäthylester, Asparagininimid  $C_4H_6N_2O_2$  und ein Syrup (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 227).

**Diisopropylester**  $C_{10}H_{16}O_4 = C_4H_2O_4(C_3H_7)_2$ . Siedet nicht unzersetzt bei  $225 - 226^{\circ}$  (OSIPOW, *Ж.* 20, 256). Spec. Gew. bei  $t^{\circ}/4^{\circ} = 1,04047 - 0,09101.t - 0,059\ 7.t^2$  (KNOPS, *A.* 248, 191). Brechungsexponenten, Dispersionskoeffizient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS.

**Diisobutylester**  $C_{12}H_{20}O_4 = C_4H_2O_4(C_4H_9)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $170^{\circ}$  bei 160 mm (PURDIE, *Soc.* 39, 354). Liefert, beim Erwärmen mit Natriumisobutylat, Isobutoxybernsteinsäure  $C_4H_5(OC_4H_9)_2O_4$ .

**Chlorid**  $C_4H_2O_3.Cl_2$ . *B.* Aus  $PCl_5$  und Aepfelsäure (PERKIN, DUPPA, *A.* 112, 26), Fumarsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 86) oder Maleinsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 14, 2548). Vgl. Maleinsäurechlorid. — Siedep.:  $160^{\circ}$  (P.);  $60^{\circ}$  bei 14 mm (ANSCHÜTZ, WIRTZ, *B.* 18, 1947). Spec. Gew. = 1,4202 bei  $15^{\circ}$ ; 1,4095 bei  $25^{\circ}$  (PERKIN, *Soc.* 53, 575). Liefert mit fumarsaurem Silber Maleinsäureanhydrid (PERKIN, *B.* 14, 2545).

**Chlorfumarsäure**  $C_4H_3ClO_4 = CO_2H.CCl:CH.CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Weinsäure oder (wasserfreier) Traubensäure mit 5,5 Thln.  $PCl_5$  wird Chlorfumarsäurechlorid  $C_4HClO_3.Cl_2$  erhalten, das man durch Erhitzen im Luftstrom auf  $120^{\circ}$  von beigemischtigtem  $POCl_3$  befreit (PERKIN, DUPPA, *A.* 115, 105; PERKIN, *Soc.* 53, 695). I.  $C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2 + 4PCl_5 = C_2H_2Cl_2(COCl)_2 + 4POCl_3 + 4HCl$  und II.  $C_2H_2Cl_2(COCl)_2 = C_2HCl(COCl)_2 + HCl$ . Chlorfumarsäurechlorid entsteht auch beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 28). Chlorfumarsäure entsteht bei der Oxydation von  $\beta$ -Chlorbrenzschleimsäure (durch verd.  $HNO_3$ ), von  $\beta\delta$ - oder  $\alpha$ -Dichlorbrenzschleimsäure (durch Bromwasser) (HILL, JACKSON, *Privatmitth.*) — Kleine Warzen. Schmelzpt.:  $191^{\circ}$  (KAUDER). Sublimiert unzersetzt und ohne ein Anhydrid zu bilden. Zersetzt sich beim Kochen, unter Abgabe von HCl, CO und  $CO_2$ . Aeufserst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, kaum löslich in Benzol und Ligroin. Wird von Natriumamalgam in Bernsteinsäure übergeführt (PERKIN, *A.* 129, 373). Durch Erhitzen



von Chlorfumarylchlorid mit  $\text{PCl}_5$  auf  $230^\circ$  entstehen die beiden Chloride  $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{O}$  (s. S. 704), und zwar das  $\beta$ -Chlorid in größerer Menge. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Anilidomaleinanilsäure. Verbindet sich nicht mit Brom bei  $100^\circ$ .

Salze: KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 30. —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{HClO}_4$ . Monokline (MUSHMAN, *Soc.* 53, 699) Krystalle. Mälsig löslich in Wasser (PERKIN, *Soc.* 53, 699). —  $\text{K.C}_4\text{H}_2\text{ClO}_4$ . Triklone (ÜSSING, *Sdc.* 53, 698) Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  3,843 Thle. Salz (PERKIN). —  $\text{Ba.C}_4\text{HClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Wasserklare Prismen. Ziemlich löslich in Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{HClO}_4$ . Ziemlich unbeständiger, amorpher Niederschlag.

Dimethylester  $\text{C}_6\text{H}_7\text{ClO}_4 = \text{C}_4\text{HClO}_4(\text{CH}_3)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $224^\circ$  (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 32).

Diäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_4 = \text{C}_4\text{HClO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . HENRY (A. 156, 178) erhielt Chlorfumarsäureester aus Weinsäureester und  $\text{PCl}_5$ . Zur Darstellung desselben lässt man absoluten Alkohol allmählich zu Chlorfumarsäurechlorid fließen. Man fällt mit viel Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $250^\circ$ ; Siedep.:  $202\text{--}203^\circ$  bei 210 mm; spec. Gew. = 1,2048 bei  $4^\circ$ ; 1,19372 bei  $15^\circ$ ; 1,1849 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 53, 701; vgl. CLAUS, A. 191, 80). Liefert mit verd.  $\text{NH}_3$  den Ester  $\text{NH}_2\text{CO.C}_2\text{HCl.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  und mit concentrirtem Ammoniak:  $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}(\text{CO.NH}_2)_2$ . Cyankalium wirkt in wässrig-alkoholischer Lösung auf den Ester leicht ein, wahrscheinlich unter Bildung eines Substitutionsproduktes. Kocht man das Produkt mit Kali oder Salzsäure, so resultirt Bernstein-säure (CLAUS).  $\text{C}_4\text{H}_2\text{ClO}_4 + \text{HCN} = \text{C}_4\text{H}_2(\text{CN})_2\text{O}_4 + \text{HCl}$ . —  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CN})_2\text{O}_4 + \text{HCN} = \text{C}_4\text{H}_2(\text{CN})_3\text{O}_4$  (Dicyanbernsteinsäure) und  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CN})_4\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$ .

Chlorid  $\text{C}_4\text{HClO}_4 = \text{C}_2\text{HCl}(\text{COCl})_2$ . Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $184,5$  bis  $187,5^\circ$  (kor.); Siedep.:  $142\text{--}144^\circ$  (kor.) bei 210 mm; spec. Gew. = 1,5890 bei  $4^\circ$ ; 1,5731 bei  $15^\circ$ ; 1,5623 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 53, 696).

Bromfumarsäure  $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}_4 = \frac{\text{H.C.CO}_2\text{H}}{\text{CO}_2\text{H.C.Br}}$ . B. Beim Erhitzen von Isobrom-bernsteinsäure auf  $180^\circ$  oder Kochen derselben mit Wasser (KEKULÉ, A. Spl. 2, 91; A. 130, 1), oder durch Zerlegen derselben mit Silberoxyd, in der Kälte (DEMUTH, MEYER, B. 21, 267). Aus Dibrombernsteinsäure und Wasser, im Rohr, bei  $140^\circ$  (BANDROWSKI, B. 12, 345). Aus Brommaleinsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte (PETRI, A. 195, 67; ANSCHÜTZ, B. 10, 1885). Beim Schütteln von Acetylendicarbonsäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$  mit bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure (BANDROWSKI, B. 15, 2697). Beim Kochen von  $\beta$ -Brombrenzschleimsäure oder  $\beta\delta$ -Dibrombrenzschleimsäure mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  (HILL, SANGER, A. 232, 64). — D. Siehe Brommaleinsäure. — Blätter. Schmelzp.:  $177\text{--}178^\circ$  (PETRI, A. 195, 63). In Wasser ausnehmend löslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Die freie Säure geht durch Destillation oder Erhitzen auf  $200^\circ$  in Brommaleinsäure, resp. deren Anhydrid über. Gibt mit Brom dieselbe Tribrombernsteinsäure wie Brommaleinsäure. Gibt, beim Behandeln mit Natriumamalgam, Fumarsäure und dann Bernsteinsäure (PETRI). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, sehr langsam in der Kälte, rasch bei  $100^\circ$  unter Bildung von Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure. —  $\text{Ba.C}_4\text{HBrO}_4 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  3,67 Thle. wasserfreies Salz (WISLICENUS, A. 246, 56). —  $\text{Pb.C}_4\text{HBrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag, leicht löslich in Bleizucker. Wird aus dieser Lösung, durch Alkohol, krystallinisch gefällt (KEKULÉ, A. 130, 8). 1 Thl. des Salzes löst sich bei  $20^\circ$  in 993 Thln. Wasser (MICHAËL, *J. pr.* [2] 46, 215). —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Körnig krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich äußerst leicht beim Kochen mit Wasser. Die Lösung des Salzes in verdünnter  $\text{HNO}_3$  scheidet, beim Kochen, kein  $\text{AgBr}$  ab (K.).

Dimethylester  $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_4 = \text{C}_4\text{HBrO}_4(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus dem Silbersalz und  $\text{CH}_3\text{J}$  in Gegenwart von trockenem Aether (HILL, PALMER, *Am.* 9, 152). — Dickflüssig. Nicht flüchtig. Beim Erwärmen von Brommaleinsäuredimethylester mit Jod (ANSCHÜTZ, B. 12, 2284). — Schmelzp.:  $30^\circ$ .

Aethylester  $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}_4 = \text{C}_4\text{H}_2\text{BrO}_4\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Silbersalz und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , in Gegenwart von gewöhnlichem Aether (HILL, PALMER). — Prismen. Schmelzp.:  $88\text{--}89^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und in heißem Benzol, weniger in  $\text{CS}_2$  oder Ligroin.

Diäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrO}_4 = \text{C}_4\text{HBrO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus dem Silbersalz,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und wasserfreiem Aether (H., P.). — Dickflüssig. Nicht flüchtig.

Dibromfumarsäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{BrO}_4 = \frac{\text{CO}_2\text{H.C.Br}}{\text{Br.C.CO}_2\text{H}}$ . B. Durch Eintragen von Brom in eine wässrige Lösung von Acetylendicarbonsäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$  (BANDROWSKI, B. 12, 2213). — Scheidet sich, aus kaltem Wasser, in langen Krystallen ab. Schmilzt bei  $219\text{--}220^\circ$  unter theilweiser Zersetzung. In Alkohol und Aether äußerst leicht löslich. Wird von überschüssigem Brom total zerstört. Scheint beim Destilliren in die isomere Dibrommalein-

säure überzugehen. Eine wässrige Lösung der freien Säure wird nicht gefällt durch Bleizucker (Unterschied von Dibrommaleinsäure). —  $Ba.C_4Br_2O_4$ . Wird aus der wässrigen Lösung, durch absol. Alkohol, in glasglänzenden Prismen gefällt. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  59,52 Thle. Salz (WISLICIENUS, *A.* 246, 59). —  $Pb.C_4Br_2O_4$ . Kurze Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich bei  $17^\circ$  in 92 Thln. Wasser (MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 215). Verbrennt ohne Explosion. —  $Ag_2.A + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag, explodirt heftig beim Erhitzen.

Diäthylester  $C_8H_{10}Br_2O_4 = C_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$ . Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $67-68^\circ$  (MICHAEL). Beim Erhitzen mit Zinkstaub (und feuchtem Aether) entsteht Acetylen-dicarbonsäureester.

## 2. Maleinsäure $CO_2H.C.H.CHO_2H$ . B. Bei der Destillation von Aepfelsäure (LASSAIGNE,

*A. ch.* [2] 11, 93; PELOUZE, *A.* 11, 263) oder Fumarsäure (PELOUZE). Fumarsäure liefert, beim Erwärmen mit Acetylchlorid und Eisessig auf  $100^\circ$ , Maleinsäureanhydrid; dieser Körper entsteht auch aus fumarsaurem Silber und Fumarsäurechlorid (PERKIN, *B.* 14, 2545). Chlor- und Brombernsteinsäureanhydrid zerfallen bei der Destillation glatt in HCl, resp. HBr und Maleinsäureanhydrid (ANSCHÜTZ, BENNERT, *B.* 15, 643). Ebenso verhält sich Acetyläpfelsäureanhydrid, also, wie es scheint, die Anhydride aller monosubstituirten Bernsteinsäuren. Beim Erhitzen von bernsteinsaurem Silber mit Sand auf  $180^\circ$ , neben Bernsteinsäure, Silber und Kohle (BOURGOIN, *Bl.* 20, 70).  $Ag_2.C_4H_4O_4 = C_4H_4O_4 + Ag_2$ . Beim Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Acetylchloracetat entsteht ein Ester (Maleinsäureester?), der beim Verseifen mit Baryt, Maleinsäure liefert (TANATAR, *B.* 12, 1563).  $2CHCl.CO_2.C_2H_5 + 4Na = 4NaCl + C_2H_2(CO_2.C_2H_5)_2$ . Entsteht, neben Aepfelsäure, beim Kochen von  $\alpha$ -Bromakrylsäure mit KCN und Zerlegen der gebildeten  $\alpha$ -Cyanakrylsäure durch Kali (TANATAR, *B.* 13, 159). Beim Kochen von Trichlorphenomalsäure mit Baryt (KEKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 185).  $C_5H_3Cl_3O_3 + H_2O = C_4H_3O_4 + CHCl_3$ . — *D.* Man destillirt Aepfelsäure rasch bei  $200^\circ$  und führt das Destillat, durch Behandeln mit Acetylchlorid, in Maleinsäureanhydrid über. Dies wird durch Destillation gereinigt, aus Eisessig oder  $CHCl_3$  unkrystallisirt und dann mit Wasser behandelt (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2281). — Man übergießt Aepfelsäure mit überschüssigem Acetylchlorid und destillirt das Produkt, sobald die Entwicklung von HCl nachlässt (PERKIN, *B.* 14, 2547; ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2791).

Monokline Prismen (BODEWIG, *J.* 1881, 716; vgl. LOSCHMIDT, *J.* 1865, 394). Schmelzp.:  $130^\circ$ . Spec. Gew. = 1,590 (TANATAR, TSCHELEBIJEV, *Ж.* 22, 549). Löslich in 2 Thln. Wasser von  $10^\circ$  (LASSAIGNE). Lösungswärme =  $-4,438$  Cal; Neutralisationswärme (durch Natron) = 26,620 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 47, 158). Mol. Verbrennungswärme = 327,480 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 189); 326,9 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 217). Molekularbrechungsvermögen = 39,90 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 380. Zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf  $100^\circ$  völlig in Wasser und Anhydrid (REICHER, *R.* 2, 312). Fängt bei  $160^\circ$  zu sieden an und geht bei rascher Destillation größtentheils unzersetzt über, weil das überdestillirende Anhydrid sich sofort wieder mit dem abgespaltenen Wasser verbindet. Bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird sie in Wasser und Anhydrid gespalten. Erhitzt man Maleinsäure für sich in Rohr oder in 10–30 procentiger Lösung auf  $200^\circ$ , so geht sie vollständig in Fumarsäure über. Gegen Natriumamalgam, Kaliumsulfatlösung oder bei der Elektrolyse verhält sich Maleinsäure wie Fumarsäure. Mit Brom verbindet sie sich, schon in der Kälte, rasch zu Isodibrombernsteinsäure, dabei geht aber auch zugleich ein Theil Maleinsäure in Fumarsäure über (PETRI, *A.* 195, 59). Beim Aufkochen mit konc. Jod- oder Bromwasserstoffsäure geht Maleinsäure in Fumarsäure über (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 134), ebenso beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 93) und beim Erwärmen mit Salzsäure (KEKULÉ, STRECKER, *A.* 223, 186). Bleibt Maleinsäure (oder ihr Anhydrid) mit bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure kalt stehen, so entstehen äquivalente Mengen Fumarsäure und Brombernsteinsäure (FITTIG, *A.* 188, 91). Auch andere Mineralsäuren ( $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3AsO_4$ ) und organische Säuren (besonders Oxalsäure) bewirken eine theilweise Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure. Ebenso die aufeinander folgende Wirkung von  $SO_2$  und  $H_2S$  (obgleich  $SO_2$  oder  $H_2S$  einzeln angewandt, nicht wirken). Bei der Zerlegung maleinsaurer Salze (des Pb, Cu, Cd) durch  $H_2S$  entsteht Fumarsäure, neben Maleinsäure (SKRAUP, *M.* 12, 119, 133). Wird von verdünnter Channäleonlösung zu inaktiver Weinsäure oxydirt. Maleinsäure liefert, beim Kochen mit Anilin, ein Anilid (MICHAEL, *B.* 19, 1373).

Von der Fumarsäure unterscheidet sich die Maleinsäure in auffallender Weise durch ihre bedeutend größere Löslichkeit in Wasser. Sie wird daher, aus ihren Salzen, nicht durch Mineralsäuren gefällt. Maleinsäure wird von Barytwasser gefällt, Fumarsäure nicht.



Salze: BÜCHNER, *A.* 49, 60. —  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Triklone Krystalle (BODEWIG, *J.* 1881, 716). —  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$  (bei 100°). —  $\text{Mg}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Mg}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 538. —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ca}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (bei 100°). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Sr}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Sr}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Verliert bei 100°  $4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Neutralisieren einer konc. wässrigen Maleinsäurelösung mit Barytwasser entsteht, nach einigen Minuten, eine zitternde Gallerte, die zu Krystallblättchen austrocknet. Hält  $1\text{H}_2\text{O}$  (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2283) und krystallisiert monoklin (HINTZE, *J.* 1884, 463). Nach BÜCHNER krystallisiert das Salz aus kochendem Wasser in Nadeln. —  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grofse, triklone Krystalle. Schmelzp.: 105° (RICHTER, *Z.* 1868, 454). —  $\text{Zn}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ni}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (bei 100°). —  $\text{Pb}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Freie Maleinsäure wird durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag geht, auf Wasserzusatz, in Blättchen über. Unlöslich in Essigsäure (PELOUZE). —  $\text{Pb}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{PbO}$  (bei 100°). *D.* Man tröpfelt maleinsaures Ammoniak in Bleiessig. Der Niederschlag löst sich beim Kochen und scheidet sich später krystallinisch aus (OTTO, *A.* 127, 178). —  $\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (bei 100°). Hellblaue Krystalle, in kochendem Wasser wenig löslich. —  $\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$  (bei 100°).

Die Maleinsäureester werden durch Behandeln von maleinsaurem Silber mit Alkalijodiden erhalten. Dabei ist jede Spur freien Jods zu vermeiden, weil die Maleinsäureester, beim Erwärmen mit Jod, quantitativ in Fumarsäureester übergehen (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2282). Mit alkoholischem Ammoniak verbindet sich Maleinsäurediäthylester zu (inaktivem) Asparaginsäurediäthylester; mit alkoholischem Methylamin entstehen ebenso Methylasparaginsäureester und das Amid  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_4\text{H}_3(\text{CO.NH.CH}_3)_2$ .

**Dimethylester**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . Flüssig. Siedep.: 205° (i. D.); spec. Gew. = 1,1529 bei 14° (A.). Spec. Gew. bei  $t^{9/4}_0 = 1,17309 - 0,001093.t + 0,03122.t^2$  (KNOPS, *A.* 248, 192). Brechungsexponenten, Dispersionskoeffizient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Mol.-Verbrennungswärme = 669,6 Cal. (OSIPOW, *Ph. Ch.* 4, 484). Geht, mit Bromdämpfen in Berührung, allmählich in Fumarsäureester und dann in Dibrombernsteinsäureester über. Liefert mit Natriummethylat Methoxybernsteinsäureester.

**Monoäthylester**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (OSIPOW, *Z.* 20, 263). Aus dem Anhydrid und absol. Alkohol (SHIELDS, *Soc.* 59, 740). — Syrup. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 714. — Na.Ä. Eisblumenartige Krystalle (O.). — K.Ä. Schuppen (aus Alkohol).

**Diäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 225° (i. D.) (ANSCHÜTZ). Siedep.: 223,0° (kor.); 180,5° (kor.) bei 212 mm; spec. Gew. = 1,0780 bei 10°; 1,0740 bei 15°; 1,0658 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 573, 710). Spec. Gew. bei  $t^{9/4}_0 = 1,08972 - 0,001071.t + 0,0217.t^2$  (KNOPS, *A.* 248, 193). Brechungsexponenten, Dispersionskoeffizient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Natriummalonsäurediäthylester erzeugt den Ester  $\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$ .

**Diisopropylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ . Siedet nicht unersetzt bei 232–235° (OSIPOW, *Z.* 20, 256). Spec. Gew. bei  $t^{9/4}_0 = 1,04778 - 0,039467.t + 0,035.t^2$  (KNOPS, *A.* 248, 194). Brechungsexponenten, Dispersionskoeffizient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS.

**Chlorid**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ . *B.* Siehe Fumarsäurechlorid (S. 699). Bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Maleinsäureanhydrid scheint zunächst Maleinsäurechlorid zu entstehen (ANSCHÜTZ, WIRTZ). Destilliert man das Produkt im Vakuum, so geht bei 70–71° bei 11 mm Maleinsäurechlorid über, das aber, bei längerem Stehen oder beim Destillieren an der Luft, sich in Fumarsäurechlorid umwandelt.

**Anhydrid**  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ . *D.* Man destilliert ein Gemenge gleicher Vol. Fumarsäure und  $\text{P}_2\text{O}_5$  (TANATAR, *Z.* 22, 312). Aus Fumarsäure und  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{PCl}_5$  oder  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{POCl}_3$  (VOLHARD, *A.* 268, 255). — Trimetrische Krystalle (BODEWIG, *J.* 1881, 716). Schmelzp.: 60° (FITTING, *A.* 188, 87); 53° (ANSCHÜTZ, *B.* 12, 2281). Siedep.: 196° (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 88); 202° (i. D.) (ANSCHÜTZ); 82° bei 14 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2791). Mol.-Verbrennungswärme = 336,9 Cal. (OSIPOW, *Ph. Ch.* 4, 484). Verbindet sich mit Brom bei 100° zu Isodibrombernsteinsäureanhydrid. Gibt mit  $\text{PCl}_5$  Fumarsäurechlorid (PERKIN, *B.* 14, 2548). Liefert, beim Erhitzen mit einer gesättigten Lösung von HCl in Eisessig auf 100°, Chlorbernsteinsäure.

**Chlormaleinsäure**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{ClO}_4 = \text{CO}_2\text{H.CCl}:\text{CH.CO}_2\text{H}$ . *a. α-Derivat.* *B.* Siehe das Anhydrid (PERKIN, *Soc.* 53, 706). Man erwärmt das Anhydrid mit Wasser. — Mikroskopische Tafeln. Wandelt sich, beim Abdampfen mit konc. HCl, in Chlorfumarsäure um. —  $2\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{ClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Krystalle. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{ClO}_4$ . Trimetrische (HAUSHOFER, *Soc.* 53, 707), glänzende Krystalle. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 15° 29,2 Thle. Salz. —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{HClO}_4$ . Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_8H_{11}ClO_4 = C_4HClO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz und  $C_2H_5J$  (PERKIN, *Soe.* 53, 708). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei  $235^\circ$ ; Siedep.:  $189,5-190,5^\circ$  (kor.) bei 210 mm; spec. Gew. = 1,1821 bei  $15^\circ$ ; 1,1740 bei  $25^\circ$ .

**Anhydrid**  $C_4HClO_3$ . *B.* Bei raschem Destilliren von Chlorfumarsäure; beim Erhitzen von Chlorfumarsäure mit Chlorfumarylchlorid auf  $125^\circ$  (PERKIN, *Soe.* 53, 703). Wird am besten dargestellt durch Erhitzen von Chlorfumarsäure mit Acetylchlorid auf  $150-160^\circ$  (P.). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei  $34,5^\circ$ . Siedep.:  $196,3^\circ$  (kor.);  $150-151^\circ$  bei 210 mm; spec. Gew. = 1,5664 bei  $4^\circ$ ; 1,5526 bei  $15^\circ$ ; 1,5421 bei  $25^\circ$ .

*b. Chlormaleinsäure.* *B.* Benzol vereinigt sich mit chloriger Säure zu Trichlorphenomalsäure  $C_6H_3Cl_3O_3$ . In den Mutterlaugen von dieser Säure ist eine amorphe (isomere?) Säure enthalten, die sich mit Aether ausschütteln lässt (CARIUS, *A.* 142, 139; vgl. dagegen: KÉKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 183). Erwärmt man sie mit Barytwasser, so entstehen  $BaCl_2$ ,  $BaCO_3$  und chlormaleinsaures Baryum. Man entfernt das gelöste Chlor mit Silberoxyd, das Baryum mit Schwefelsäure, neutralisirt die Hälfte der Lösung mit Potasche und erhält, durch Hinzufügen der anderen Hälfte Säure, schwerlösliches saures chlormaleinsaures Kalium (CARIUS, *A.* 155, 217). — Die freie Säure krystallisirt in kleinen Nadeln. Schmelzp.:  $171-172^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Destillirt bei  $180^\circ$  unter Anhydridbildung; das Anhydrid verbindet sich mit Wasser zu Chlormaleinsäure. Wird von  $HJ$  zu Bernsteinsäure reducirt.

Salze: CARIUS. —  $K_2C_4H_2ClO_4 + H_2O$ . Rhombische (?) Krystalle. 100 Thle. Wasser von  $16^\circ$  lösen 6,13 Thle. wasserhaltigen Salzes. —  $Ba_2C_4HClO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallrinden in heißem Wasser kaum löslicher als in kaltem. —  $Pb_2C_4HClO_4$  (bei  $100^\circ$ ). Amorpher Niederschlag.

*c. Chlormaleinsäure (oder Chlorfumarsäure?).* *B.* Beim Schütteln von Acetylendicarbonsäure  $C_4H_2O_4$  mit rauchender Salzsäure (BANDROWSKI, *B.* 15, 2695). — Warzen, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Schmelzp.:  $178^\circ$  (B.). Destillirt unter Zersetzung bei etwa  $190^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $K_2C_4H_2ClO_4$ . Tetragonale Prismen (B.). Schwer löslich in Wasser. —  $Pb_2C_4HClO_4 + 2H_2O$ . Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker. Wird sehr bald krystallinisch. —  $Ag_2C_4HClO_4 + H_2O$ . Feinkrystallinischer Niederschlag, aus mikroskopischen, sechsseitigen Blättchen bestehend (B.).

**Dichlormaleinsäure**  $C_4H_2Cl_2O_4 = C_2Cl_2(CO_2H)_2$ . *B.* Beim Kochen des Imids (s. d.)  $C_4Cl_2O_2.NH$  dieser Säure (dargestellt durch Kochen von Perchlorpyrokoll-Oktachlorid mit Wasser) mit Kalilauge (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2395). Man säuert die Lösung mit  $H_2SO_4$  an und schüttelt mit Aether aus. Die Säure entsteht, neben  $NH_3$  und Tetrachlorpyrrol, beim Schütteln von Pyrrol mit einer Lösung von  $NaClO$  (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1744). Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erwärmen der beiden Chloride  $C_4Cl_6O$  (s. unten) mit Vitriolöl (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 3). Eine kleine Menge Dichlormaleinsäurechlorid entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Succinylchlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 27). Dichlormaleinsäure bildet sich bei der Oxydation von  $\beta\gamma$ -Dichlorbrenzschleimsäure oder von Trichlorbrenzschleimsäure durch verd.  $HNO_3$  (HILL, JACKSON, *Privatmitth.*). Beim Schütteln von Hexachlor-p-diketohexen mit überschüssiger Natronlauge (von 10%) (ZINCKE, FUCHS, *A.* 267, 20).  $CO \begin{smallmatrix} \diagup CCl_2 CCl_2 \\ \diagdown CCl_2 CCl_2 \end{smallmatrix} CO + 2H_2O = C_2H_2Cl_2O_4$

+  $C_2HCl_3 + HCl$ . Beim Auflösen von Perchloracetylakrylsäure in Natronlauge (ZINCKE, *B.* 25, 2230).  $CCl_3.CO.CCl_2.CCl_2.CO_2H + H_2O = C_2H_2Cl_2O_4 + CHCl_3$ . — Feine Nadeln (aus Lignoïn + Aether). Sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und Lignoïn. Zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Anhydrid. Umwandlung in  $\alpha$ -Dichlorakrylsäure s. d. Imid der Dichlormaleinsäure. —  $Ba_2C_4Cl_2O_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen (Z., *B.* 25, 2230). —  $Ag_2C_4Cl_2O_4$ . Krystallinischer Niederschlag, der aus siedendem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt. Verpufft beim Erhitzen.

**Dimethylester**  $C_6H_6Cl_2O_4 = C_4Cl_2O_4(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Anhydrid mit Holzgeist und  $HCl$  (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 5). — Flüssig. Siedep.:  $225^\circ$ .

**Anhydrid**  $C_4Cl_2O_3$ . *B.* Beim Erhitzen der Dichlormaleinsäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2396). — Blättchen. Schmelzp.:  $119-120^\circ$ . Sublimirbar. Sehr löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$  und Benzol.

**Chloride**  $C_4Cl_6O$ . *B.* Beim Erhitzen von Succinylchlorid mit  $PCl_5$  auf  $230^\circ$  entstehen zwei isomere Chloride ( $\alpha$  und  $\beta$ )  $C_4Cl_6O$  (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 2).  $C_4H_4O_2.Cl_2 + 4PCl_5 = C_4Cl_6O + 4HCl + POCl_3 + 3PCl_3$ . Beim Erhitzen von Chlorfumarsäurechlorid (aus Weinsäure und  $PCl_5$ ) mit  $PCl_5$  auf  $230^\circ$  entsteht vorwiegend das  $\beta$ -Chlorid  $C_4Cl_6O$ , neben dem  $\alpha$ -Chlorid (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 33). — *D.* Man kocht (1 Mol.) Bernsteinsäure mit (2 Mol.)  $PCl_5$  und destillirt das Produkt, wobei das über  $130^\circ$  Siedende getrennt aufgefangen wird. Je 30 g dieses Destillates erhitzt man mit 45 g  $PCl_5$ , im Rohr, auf  $230^\circ$  und fraktionirt das erhaltene Produkt. Den bei  $125-215^\circ$  siedenden



Antheil trägt man in Wasser ein und destillirt das gefällte Oel mit Wasser. Hierbei geht zunächst flüssiges  $\alpha$ -Chlorid über, dann festes  $\beta$ -Chlorid (KAUDER).

a.  $\alpha$ -Chlorid  $C_2Cl_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle Cl_2$  (?). Flüssig. Siedet gegen  $200^\circ$ . Destillirt unzersetzt mit Wasserdämpfen. Wird durch Erhitzen mit Wasser auf  $130^\circ$  oder durch Kochen mit wässriger Natronlauge sehr langsam in Dichlormaleinsäure umgewandelt. Diese Umwandlung erfolgt rasch durch alkoholisches Natron und beim Erhitzen mit Vitriolöl. Nimmt direkt weder Chlor, noch Brom auf. Beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Natriumamalgam (in alkoholischer Lösung) entsteht Bernsteinsäure. Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des Chlorids wird sofort  $NH_4Cl$  abgeschieden. Mit Anilin entsteht eine bei  $196^\circ$  schmelzende, krystallisirte Verbindung. Beim Erhitzen mit  $PCl_5$  auf  $240$ – $270^\circ$  geht das  $\alpha$ -Chlorid  $C_2Cl_2O$  zum Theil in das  $\beta$ -Chlorid über, gleichzeitig wird  $C_2Cl_6$  gebildet.

b.  $\beta$ -Chlorid  $C_2Cl_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ CCl_2 \end{smallmatrix} \right\rangle O$  (?). B. Siehe das  $\alpha$ -Chlorid. Entsteht auch beim Erhitzen des  $\alpha$ -Chlorids mit  $PCl_5$  auf  $240$ – $250^\circ$  (KAUDER). — Blätter. Schmelzp.:  $41^\circ$ ; Siedep.:  $209^\circ$ . Riecht campherig. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$  und Benzol. Sublimirt äußerst leicht. Ist gegen Wasser beständiger als das  $\alpha$ -Chlorid, da es selbst beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf  $130^\circ$  kaum zersetzt wird. Beim Erhitzen mit Vitriolöl erfolgt aber Bildung von Dichlormaleinsäureanhydrid. Alkoholisches Ammoniak wirkt selbst bei  $130^\circ$  schwer ein; bei  $140^\circ$  erfolgt bereits Verkohlung. Wird durch Kochen mit Anilin nicht verändert.

Brommaleinsäuren  $C_4H_3BrO_4 = \begin{smallmatrix} H.C.CO_2H \\ BrC.CO_2H \end{smallmatrix}$ . B. Entsteht, neben Dibrombernsteinsäure, Isodibrombernsteinsäure, Isobrommaleinsäure und Dibrommaleinsäure, beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Wasser und Brom auf  $180^\circ$  (KEKULÉ, A. 130, 1). Beim Kochen von neutralem dibrombernsteinsäuren Baryum fällt traubensaures Baryum nieder, während  $BaBr_2$  und saures brommaleinsaures Baryum gelöst bleiben (KEKULÉ, A. Spl. 1, 367).  $2C_4H_2Br_2O_4.Ba = Ba(C_4H_2BrO_4)_2 + BaBr_2$ . Dieselbe Säure entsteht, neben Isobrommaleinsäure und sehr wenig einer Dibrombernsteinsäure, beim Erhitzen von Fumarsäure mit (zwei Atomen) Brom und 20 Thln. Wasser, im Rohr, auf  $100^\circ$  (CARIUS, A. 149, 264). Man entzieht die Säuren der Lösung mit Aether, verdunstet den Aether und erhält, beim Krystallisiren des Rückstandes über Schwefelsäure, zunächst Isobrommaleinsäure und dann Brommaleinsäure. Das Bromid  $C_4HBr(CO.Br)_2$  der Brommaleinsäure entsteht beim Eintragen von Brom in, mit Wasser angerührte,  $\beta$ -Dibrombrenzschleimsäure (HILL, SANGER, B. 17, 1761). Brommaleinsäure entsteht beim Erwärmen von  $\beta$ -Dibrombrenzschleimsäure mit rauchender Schwefelsäure (HILL, PALMER, Am. 10, 421). Der Diäthylester (Bromfumarsäurediäthylester?) entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Dibrombernsteinsäurediäthylester (PUM, M. 9, 446). — D. 1 Thl. Dibrombernsteinsäure wird zwei bis drei Stunden lang mit 20 Thln. Wasser gekocht und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt (PETRI, A. 195, 62). — Strahlig vereinigte Nadeln oder Prismen. Schmelzp.:  $128^\circ$ . Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 381. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt an sehr feuchter Luft. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Anhydrid. Wird von Natriumamalgam in Fumarsäure (PETRI) und dann in Bernsteinsäure übergeführt. Bei der Elektrolyse von brommaleinsaurem Natrium entsteht am + Pol Kohlenoxyd (neben  $HBr$ ) (KEKULÉ, A. 131, 87).  $Na_2.C_4HBrO_4 = Na_2 + 4CO + HBr$ . Beim Kochen mit verdünnter Barytlösung wird Brommaleinsäure nicht verändert; beim Kochen mit überschüssigem, concentrirtem Aetzbaryt entstehen  $HBr$ , Essigsäure und Oxalsäure (CARIUS). Beim Kochen von Brommaleinsäure mit Anilin entsteht dieselbe Anilidomaleinsäure wie aus Chlorfumarsäure oder Bromfumarsäure. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu Dibrombernsteinsäure; daneben wird Isobrommaleinsäure gebildet (PETRI). Aus Brommaleinsäurediäthylester und Natriummalonsäurediäthylester resultirt Propargylentetracarbonsäureester  $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$ .

Salze: KEKULÉ, A. Spl. 1, 371. —  $Ca.C_4HBrO_4 + 2H_2O$ . Kleine Warzen. Verliert  $1H_2O$  über Schwefelsäure (K.). —  $Ca.C_4HBrO_4 + Na_2.C_4HBrO_4 + 4H_2O$ . —  $Ba(C_4H_2BrO_4)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Warzen, unlöslich in Alkohol (K.). —  $Ba.C_4HBrO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallpulver; 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  1,74 Thle. wasserfreies Salz (WISLICIENUS, A. 246, 58). Wird aus wässriger Lösung, durch Alkohol, in Nadeln gefällt. —  $Pb.C_4HBrO_4 + H_2O$ . Brommaleinsäure giebt mit Bleizucker einen anfangs verschwindenden Niederschlag. Später wird der Niederschlag beständig und löst sich beim Kochen leicht auf. Beim Erkalten wird er als ein körniges Pulver abgeschieden. Er löst sich leicht in viel Bleizucker (KEKULÉ, A. 130, 10). —  $Ag_2.C_4HBrO_4$ . Käsiger Niederschlag, fast unzersetzt

löslich in siedendem Wasser und daraus in Nadeln krystallisirend (KEKULÉ; SCHERKS, A. 227, 234).

**Dimethylester**  $C_6H_8BrO_4 = C_4HBrO_4(CH_3)_2$ . B. Aus dem Silbersalz und Methyljodid (bei Abwesenheit freien Jodes) (ANSCHÜTZ, B. 12, 2284). — Siedep.: 237–238°, oder 126–129° bei 30–40 mm. Geht, beim Erwärmen mit Jod, in Monobromfumarsäureester über.

**Diäthylester**  $C_8H_{10}BrO_4 = C_4HBrO_4(C_2H_5)_2$ . Siedep.: 256°, oder 143° bei 30–40 mm, spec. Gew. = 1,4095 bei 17,5° (ANSCHÜTZ).

**Bromid**  $C_4HBrO_4 = C_4HBr(CO_2Br)_2$ . Siehe Brombrenzschleimsäure.

**Anhydrid**  $C_4H_2Br_2O_3$ . B. Bei der Destillation von Brommaleinsäure (KEKULÉ, A. Spl. 1, 368). Beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäureanhydrid, im Rohr, auf 180° (KEKULÉ, A. Spl. 2, 88). Aus Dibrombernsteinsäure und Essigsäureanhydrid bei 120–130° (ANSCHÜTZ, B. 10, 1884). — Siedep.: 215° (i. D.). Verbindet sich mit rauchender HBr, in der Kälte, zu Dibrombernsteinsäure; daneben entsteht Isobrommaleinsäure (ANSCHÜTZ).

**Dibrommaleinsäure**  $C_4H_2Br_2O_4 = \begin{matrix} CBr.CO_2H \\ \text{---} \\ CBr.CO_2H \end{matrix}$  B. Beim Bromiren von Bernsteinsäure (s. Brommaleinsäure). Die Säure ist mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig, sehr leicht aber mit den Dämpfen von concentrirter Bromwasserstoffsäure. Sie lässt sich daher durch Destillation von Brommaleinsäure trennen. Das Destillat wird bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet (KEKULÉ, A. 130, 2). Entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure; von Oxydationsmitteln ( $Ag_2O$ , Bromwasser,  $HNO_3$ ) auf Mucobromsäure  $C_4H_2Br_2O_3$  (HILL, B. 13, 734; vgl. LIMPRICHT, A. 165, 294). Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Dibrombrenzschleimsäure und Tribrombrenzschleimsäure mit verdünnter Salpetersäure (HILL, SANGER, A. 232, 90). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von Brom, in Gegenwart von Natron, auf Pyrrol (CIAMICIAN, SILBER, B. 18, 1765). Beim Erwärmen von Dibromdinitropyrrrol mit Vitriolöl (C., S., B. 20, 2599).  $NH_4C_2Br_2(NO_2)_2 + 2H_2O = C_4H_2Br_2O_4 + NH_3 + 2NO$ . Beim Eintragen von (1 Thl.) Tetrabromthiophen in (10 Thle.) auf  $-18^\circ$  gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (ANGELI, CIAMICIAN, B. 24, 76). Entsteht, neben Dibromfumarsäure u. s. w., bei der Einwirkung von Brom, in Gegenwart von viel Wasser, auf Acetylcendicarbonsäure  $C_4H_2O_4$  (WISLICENUS, A. 246, 85). — D. Man lässt Mucobromsäure einige Tage mit rauchender Salpetersäure stehen, verdunstet die fest gewordene Masse auf dem Wasserbade und destillirt den Rückstand (HENDRIXSON, Am. 12, 326). — Undeutliche, nadelförmige Krystallaggregate. Schmelzp.: 123,3° (CIAMICIAN, SILBER, B. 17, 558). Außerst löslich in Wasser, Alkohol, Aether; unlöslich in Benzol,  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ , Ligroin. Geht schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in das Anhydrid über.

$Ba.C_4Br_2O_4 + 2H_2O$ . Rhombische Tafeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 19° 5,66 Thle. wasserfreies Salz (HILL). Krystallisirt auch mit  $3H_2O$ ; wird aus der wässrigen Lösung, durch absol. Alkohol, wasserfrei gefällt (WISLICENUS, A. 246, 60). —  $Pb.C_4Br_2O_4 + H_2O$ . Die freie Säure wird von Bleizucker gefällt. Das Salz löst sich etwas in siedendem Alkohol und krystallisirt daraus in mikroskopischen Nadeln. 1 Thl. Salz löst sich bei 17° in 721 Thln. Wasser (MICHAËL, J. pr. [2] 46, 215). —  $Ag_2.C_4Br_2O_4$ . Körnig-krystallinischer Niederschlag. Aus verdünnten Lösungen werden feine Nadeln erhalten. Detonirt heftig beim Schlag. Explodirt beim Erhitzen. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Erst beim Erhitzen mit Wasser auf 150° scheidet sich  $AgBr$  ab, und es entsteht Essigsäure (HENDRIXSON).

**Dimethylester**  $C_6H_8Br_2O_4 = C_4Br_2O_4(CH_3)_2$ . Flüssig. Siedep.: 158° bei 20 mm (PUM, M. 9, 451).

**Diäthylester**  $C_8H_{10}Br_2O_4 = C_4Br_2O_4(C_2H_5)_2$ . B. Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Acetylcendicarbonsäurediäthylester in  $CHCl_3$  (PUM, M. 9, 449). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 170–175° bei 15 mm (P.). Siedep.: 162–164° bei 20 mm (MICHAËL). Liefert mit Natriummalonsäurediäthylester den Dimalonylmaleinsäureester  $C_{10}H_{12}O_{12}(C_2H_5)_6$ .

**Anhydrid**  $C_4Br_2O_3$ . D. Durch Destillation von Dibrommaleinsäure im Kohlen säurestrom (HILL, B. 13, 736). — Sublimirt in breiten Nadeln. Schmelzp.: 114–115° (H.); 117–118° (CIAMICIAN, ANGELI, B. 24, 1347). Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Benzol, Ligroin.

**Jodmaleinsäure (Jodfumarsäure) (?)**  $C_4H_4JO_4$ . B. Beim Schütteln von Acetylcendicarbonsäure  $C_4H_2O_4$  mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure (BANDROWSKI, B. 15, 2697). — Feine, glasglänzende Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 182–184°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $K.C_4H_4JO_4$ . Kleine Krystalle. Wenig löslich in Wasser. —  $Pb.C_4H_4JO_4 + 2H_2O$ . Amorpher Niederschlag, der bald krystallinisch wird. —  $Ag_2.C_4H_4JO_4$ . Amorpher, später krystallinisch werdender Niederschlag.



**Acetylendicarbonsäuredijodid (Dijodmaleinsäure [?])**  $C_4H_2J_2O_4 = CO_2H.CJ.CJ.CO_2H$ . *B.* Bei 5—6 stündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  einer alkoholischen Lösung gleicher Mol. von Acetylendicarbonsäure und Jod (BRUCK, *B.* 24, 4118). — Nadelchen (aus Aether + Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $192^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. —  $Ba.C_4J_2O_4 + 3H_2O$  (?). —  $Ag_2.A$ . Krystallinischer Niederschlag.

### 3. Butanolalsäure $CHO.CH:C(OH).CO_2H$ (?).

**Mucooxychlorsäure**  $C_4H_3ClO_4 = CHO.CCl:C(OH).CO_2H$  (?). *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von 1 Thl. Mucochlorsäure und 35 Thln. Wasser, bei  $0^\circ$ , mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. feingepulvertem Barythydrat (HILL, PALMER, *Am.* 9, 160).  $C_4H_3Cl_2O_4 + H_2O = C_4H_3ClO_4 + HCl$ . Man lässt über Nacht stehen, entfernt den noch gelösten Baryt durch  $CO_2$  und füllt durch das gleiche Vol. Alkohol mucooxychlorsaures Baryum. Man zerlegt das Baryumsalz durch die theoretische Menge verd.  $H_2SO_4$ . — Prismen (aus Wasser). Schmelzpunkt:  $114-115^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, fast unlöslich in  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Benzol und Ligroin. Wird durch Eisenchlorid, selbst in sehr verdünnter Lösung, tief granatroth gefärbt.  $C_4H_3ClO_4 + Br_2 + H_2O = C_2H_2O_4 + C_2HClBr_2O + 2HBr$ . Wird von Bromwasser in Oxalsäure und Chlordibromacetaldehyd  $C_2HClBr_2O$  zerlegt. Beim Erhitzen mit überschüssigem Baryt erfolgt Spaltung in  $CO_2$  und Ameisensäure, Oxalsäure und  $HCl$ . —  $K_2.C_4HClO_4$ . Kleine Tafeln. —  $Ba.C_4HClO_4 + 2H_2O$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ag_2.C_4HClO_4$ . Niederschlag.

**Monoäthylester**  $C_6H_7ClO_4 = C_4H_3ClO_4.C_2H_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz und  $C_2H_5J$ , in Gegenwart von wasserhaltigem Aether (HILL, PALMER, *Am.* 9, 164). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.:  $94-95^\circ$ . Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ , schwer in Ligroin. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

**Diäthylester**  $C_8H_{11}ClO_4 = C_4HClO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz und  $C_2H_5J$  (H., P.). — Dickflüssig.

**Mucooxybromsäure**  $C_4H_3BrO_4 = CHO.CBr:C(OH).CO_2H$  (?). *B.* Beim Versetzen einer kalten, wässrigen Lösung von Mucooxybromsäure mit ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) Barythydrat (HILL, PALMER, *Am.* 9, 148).  $C_4H_3Br_2O_4 + H_2O = C_4H_3BrO_4 + HBr$ . Aus der durch  $CO_2$  vom Baryt befreiten Lösung wird durch Alkohol das Baryumsalz gefällt. — Die freie Säure, aus dem Baryumsalz durch  $H_2SO_4$  abgeschieden, ist ein allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. Schmelzp.:  $111-112^\circ$ . Aeusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; fast unlöslich in  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Benzol und Ligroin. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv granatroth gefärbt. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Zersetzt sich, beim Kochen mit Barytwasser (oder mit  $BaCO_3$ ) in  $HBr$ ,  $CO_2$ , Ameisensäure und Oxalsäure. Bromwasser bewirkt Spaltung in Oxalsäure und Bromal. —  $K_2.C_4HBrO_4 + H_2O$ . Rhombische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba.C_4HBrO_4 + 2H_2O$ . Feine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Verliert im Exsiccator  $1H_2O$ . —  $Ag_2.C_4HBrO_4$ . Krystallinischer Niederschlag.

### 4. Methylenmalonsäure (Methylenpropandisäure) $C_4H_4O_4 = CH_2:C(CO_2H)_2$ .

**Dimethylenmalonsäurediäthylester**  $C_{16}H_{24}O_8 = [CH_2:C(CO_2.C_2H_5)_2]_2$ . *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und  $CH_3J$ , entsteht ein öliger Methylenmalonsäureester, der sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigt. Bei der Destillation zerfällt derselbe in einen festen und einen flüssigen polymeren Ester (ZELINSKY, *B.* 22, 3295).

a. **Feste Modifikation.** Paraffinähnliche, amorphe Masse. Schmelzp.:  $155-156^\circ$ . Liefert, bei der Destillation, ein flüssiges Destillat, das sich allmählich wieder in die feste Modifikation umwandelt. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Nimmt 1 Mol. Brom auf. Liefert mit konc. Kalilauge eine Säure  $C_4H_6O_5$ .

b. **Flüssige Modifikation.** Siedep.:  $280-300^\circ$  bei 90—100 mm (Z.).

## 2. Säuren $C_5H_8O_4$ .

Itakon-, Citrakon- und Mesakonsäure (Methylbutendisäure)  $CH_3.C(CO_2H)_2$ :  $CH.CO_2H$  stehen in demselben Verhältniss zu einander wie Fumarsäure und Maleinsäure. Itakonsäureanhydrid entsteht bei der Destillation von Citronensäure und geht bei der Destillation in Citrakonsäureanhydrid über. Citrakonsäure wandelt sich, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure oder mit konc. Jodwasserstoffsäure, in Mesakonsäure um. Durch Erhitzen mit Wasser auf  $120^\circ$  wird Citrakonsäure in Itakonsäure zurückgeführt. Alle drei Säuren geben mit Natriumal amalgam dieselbe Brenzweinsäure  $CH_3.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . Die Additionsprodukte von Brom, Haloidsäuren u. s. w. sind aber verschieden.

Durch Erhitzen der drei Säuren  $C_5H_6O_4$  mit Isobutylalkohol bestimmte MENSCHUTKIN (Z. 13, 527) die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung dieser Säuren. Er fand dieselbe für Itakonsäure = 29,30, für Mesakonsäure = 37,87 und für Citrakonsäure = 47,42. — Citrakon- und Mesakonsäureester besitzen eine gleiche Molekularrefraktion (Brühl, B. 14, 2736).

1. **Itakonsäure.** B. Bei der Destillation von Citronensäure (BAUP, A. 19, 29), Akonitsäure (CRASSO, A. 34, 63) oder Itamalsäure  $C_5H_8O_6$  (SWARTS, Z. 1867, 649). Aus Citronensäure und reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser bei 160° (MARKOWNIKOW, PURGOLD, Z. 1867, 264). Aus Akonitsäure und Wasser bei 180° (PEBAL, A. 98, 94). Entsteht, in geringer Menge, beim Erhitzen von Citrakonsäure mit konc. Natronlauge auf 100° (DELISLE, A. 269, 82). Beim Erhitzen von citrakonsaurem Natrium mit Wasser auf 170–190° (D.). Beim Behandeln von  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -Crotonsäure mit alkoholischem Cyankalium in der Kälte scheint ein Itakonsäurenitril zu entstehen (CLAUS, LISCHKE, B. 14, 1090). — D. Citrakonsäureanhydrid wird mit 2–3 Vol. Wasser 6–8 Stunden lang auf 150° erhitzt und der Röhreninhalt in flache Schalen ausgegossen. Die von der ausrückten Itakonsäure abgegossene Mutterlauge, welche, beim Concentriren, keine Krystalle mehr giebt, wird auf's neue mit Wasser erhitzt (FITZIG, A. 188, 72; WILM, A. 141, 28). — Rhombenoktaeder. Schmelzp.: 161°. Löslich in 17 Thln. Wasser von 10°, in 12 Thln. Wasser von 20°, in 4 Thln. Alkohol (von 88%) bei 15° (BAUP). Löslich in Aether. Spec. Gew. = 1,573–1,632 (SCHRÖDER, B. 13, 1072). Elektrisches Leitungsvermögen: OSWALD, Ph. Ch. 3, 383. Molek. Verbrennungswärme = 477,815 Cal. (LUGININ, A. ch. 6 [23, 194]. Lösungswärme (in Wasser): 5,923 Cal. (bei 20°); Neutralisationswärme (durch Natron) = 25,695 Cal. (GAL, WERNER, B. 47, 160). Molekularbrechungsvermögen der Itakonsäure: KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 348. Verbindet sich mit Chlor, Brom, HCl, HBr, HI; mit unterchloriger Säure zu Chloritamalsäure  $C_5H_7ClO_5$ . Bei der Elektrolyse von Itakonsäure werden s-Allylen  $CH_2:C:CH_2$  (?), Akrylsäure und Mesakonsäure erhalten (AARLAND, J. pr. [2] 6, 265). Verhalten der Itakonsäure gegen Blausäure: BARBAGLIA, B. 7, 465. Freie Itakonsäure wird durch Eisenchlorid wenig geröthet. Bei Siedehitze entsteht mit überschüssigem Eisenchlorid ein unlöslicher, rothbrauner Niederschlag; itakonsaures Ammoniak giebt mit  $FeCl_3$  einen braunen Niederschlag, der sich mit dunkelrothbrauner Farbe in überschüssigem Eisenchlorid löst. Durch Kochen wird diese Lösung gefällt, der Niederschlag löst sich aber beim Erkalten (AARLAND, J. pr. [2] 6, 263).

Salze: BAUP. —  $NH_4C_5H_5O_4$ . Tafeln, löslich in 1,25 Thln. Wasser von 12°. Krystallisiert mit  $H_2O$  in Nadeln. —  $K_2C_5H_5O_4 + H_2O$ . Blätter (CRASSO, A. 34, 65). — Elektrisches Leitungsvermögen des Magnesiumsalzes: WALDEN, Ph. Ch. 1, 538. —  $Ca(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$ . Löslich in 13 Thln. Wasser von 12°. —  $Ca_2C_5H_4O_4 + H_2O$ . Nadeln, löslich in 45 Thln. Wasser von 18°, nicht reichlicher in heissem Wasser. —  $Sr_2C_5H_4O_4 + H_2O$  (CRASSO). —  $Ba(C_5H_5O_4)_2 + H_2O$ . —  $Ba_2C_5H_4O_4 + H_2O$  (CR.). —  $Pb_2C_5H_4O_4 + H_2O$ . Pulver. —  $Pb_2C_5H_4O_4 + PbO$  (ORTO, A. 127, 181). —  $Ag_2C_5H_4O_4$ . Pulver, kaum löslich in siedendem Wasser.

**Dimethylester**  $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$ . B. Aus Itakonsäure mit HCl und Holzgeist (ANSCHÜTZ, B. 14, 2787). — Siedep.: 210–212,5°; spec. Gew. = 1,1399 bei 14,7° (A.). Spec. Gew. bei  $t/4^\circ = 1,14974 - 0,001597 \cdot t + 0,041005 \cdot t^2$  (KNOPS, A. 248, 200). Brechungsexponenten, Dispersionskoeffizient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS.

**Polymerer Dimethylester.** Brechungsvermögen: KNOPS, A. 248, 202.

**Diäthylester**  $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (SWARTS, J. 1873, 579). Beim Behandeln von Itakonsäure mit HCl und Alkohol (PETRI, B. 14, 1634; ANSCHÜTZ, B. 14, 2787). — Flüssig. Siedep.: 227,7–227,9° (kor.); spec. Gew. = 1,0504 bei 15°; 1,0427 bei 25° (PERKIN, Soc. 53, 584). Spec. Gew. bei  $t/4^\circ = 1,06562 - 0,09654 \cdot t - 0,046 \cdot t^2$  (KNOPS, A. 248, 201). Brechungsexponenten, Dispersionskoeffizient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Wird beim Aufbewahren dickflüssig und wandelt sich endlich in eine glasartige Modifikation um. Diese ist durchsichtig, spröde, von glasartigem Bruch und starkem Lichtbrechungsvermögen. Bei der Destillation zersetzt sich die glasartige Modifikation völlig (A.). Brechungsexponenten der glasartigen Modifikation: KNOPS, A. 248, 203.

**Chlorid**  $C_5H_4O_2Cl_2$ . B. Aus Itakonsäure-Anhydrid und  $PCl_5$  (PETRI, B. 14, 1635). — Flüssig. Siedep.: 89° bei 17 mm; riecht heftig zu Thränen reizend.

**Anhydrid**  $C_5H_4O_3$ . B. Findet sich unter den Destillationsprodukten der Citronensäure (ANSCHÜTZ, B. 13, 1542). Bildet sich beim Erwärmen von Itakonsäure (A., B. 13, 1539) oder itakonsaurem Silber (MARKOWNIKOW, B. 13, 1844) mit Acetylchlorid. — Rhombische Prismen (aus  $CHCl_3$ ) (BODEWIG, J. 1881, 732). Schmelzp.: 68°. Siedet unzersetzt bei 139–140° bei 30 mm. Wandelt sich, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck, in Citrakonsäureanhydrid um. Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$ ; sehr wenig



in kaltem Aether. Mol. Verbrennungswärme = 481,8 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 419). Verbindet sich mit Wasser (viel rascher als Citrakonsäureanhydrid) zu Itakonsäure.

**Chloritakonsäure**  $C_5H_5ClO_4$ . *B.* Beim Erhitzen von Akonsäure  $C_5H_4O_4$  mit Salzsäure (SWARTS, *J.* 1873, 584). — Krystallinische Krusten, in Wasser wenig löslich. Geht, beim Kochen mit Wasser, in Akonsäure über.

**Bromitakonsäure**  $C_5H_5BrO_4$ . *B.* Aus Akonsäure  $C_5H_4O_4$  und HBr; bei der trocknen Destillation von Itadibrombrenzweinsäure (SWARTS, *J.* 1873, 584). Das Anhydrid  $C_5H_4BrO_3$  entsteht bei der Destillation von Itadibrombrenzweinsäureanhydrid (PETRI, *B.* 14, 1637). — Krystallwarzen, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei  $164^\circ$  unter Zersetzung. Wird durch kochendes Wasser oder Alkalien in HBr und Akonsäure zerlegt; Zink oder Zinn reduciren die wässrige Lösung zu Itakonsäure.

2. **Citrakonsäure** =  $\begin{matrix} CH_2.C.CO_2H \\ HC.CO_2H \end{matrix}$  *B.* Bei der Destillation von Citronensäure (LASAIGNE, *A. ch.* [2] 21, 100) oder Itakonsäure (CRASSO, *A.* 34, 68), Milchsäure (ENGELHARDT, *A.* 70, 243 und 246), Citramalsäure (CARIUS, *A.* 129, 160), Oxypyroweinsäure (DEMARÇAY, *B.* 9, 962). Aus Citronensäure und HJ, neben  $CO_2$  und wenig Akonitsäure (KÄMMERER, *A.* 139, 269). Entsteht, neben Mesakonsäure und Carboxymesakonsäure, beim Erhitzen von Monochlorpropenyltricarbonsäuretriäthylester mit Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 23, 1934). — *D.* Bei  $100^\circ$  getrocknete Citronensäure wird (in Antheilen zu 100 g) möglichst rasch destillirt, bis hellbraune Flüssigkeit übergeht. Durch wiederholte Rectifikation wird reines Citrakonsäureanhydrid dargestellt und dies mit Wasser verbunden (KEKULÉ, *Lehrb.* 2, 319 und 320; WILM, *A.* 141, 28). — Vierseitige, monokline Säulen. Schmelzp.:  $80^\circ$ . Zerfällt bei der Destillation in Wasser und Anhydrid. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. Zerfließlich. Löslich in 0,42 Thln. Wasser von  $15^\circ$  (BAUP). Spec. Gew. = 1,617 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). Elektrisches Leitungsvermögen: ÖSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 382; des Natriumsalzes: O., *Ph. Ch.* 1, 107. Neutralisationswärme (durch Natron) = 27,023 Cal.; Lösungswärme in Wasser bei  $19^\circ$  = -2,793 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 47, 159). Mol. Verbrennungswärme = 483,522 (LUGININ, *A. ch.* [6] 23, 194). — Das Molekularbrechungsvermögen der Citrakonsäure ist = 48,16 und jenes des Citrakonsäureanhydrides = 42,45 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 349). Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf  $120^\circ$ , in Itakonsäure über. Bei der Elektrolyse von citrakonsaurem Kalium tritt Allylen auf, neben wenig Akrylsäure und Mesakonsäure (AARLAND, *J. pr.* [2] 7, 142). Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure, in der Kälte, zu Citrabrombrenzweinsäure. Beim Kochen mit HCl, HBr oder HJ wird Mesakonsäure gebildet. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen Mesakonsäure und Oxalsäure (GOTTLIEB, *A.* 77, 265), mit concentrirter Salpetersäure werden Eulyt und Dyslyt erhalten (BAUP, *A.* 81, 96). Beim Erhitzen mit konc. Natronlauge entstehen Mesakonsäure und wenig Itakonsäure; beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser auf  $190^\circ$  entsteht nur Itakonsäure (DELSLE, *A.* 269, 82). Chlor, in wässriges citrakonsaures Natrium geleitet, erzeugt Chlorcitramalsäure  $C_5H_7ClO_5$  und daneben Chlormethakrylsäure, offenbar durch Zersetzung zunächst gebildeter Citradichlorbrenzweinsäure entstanden. Durch überschüssiges Chlor entstehen dann (aus der Chlormethakrylsäure) Trichlorisobuttersäure (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 8, 87) und Trichloraceton (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 369). Brom, in eine wässrige Lösung von citrakonsaurem Kalium eingetragen, erzeugt Dibrombuttersäure und bei überschüssigem Kali Dibrompropionsäure (CAHOURS, *A.* 64, 353). Citrakonsäure verbindet sich leicht mit aromatischen Monoamidoderivaten (Anilin, m-Amidobenzoessäure), aber nicht mit sekundären und tertiären, aromatischen Basen (MICHAEL, *B.* 19, 1390). — Freie Citrakonsäure wird von Eisenchlorid, in der Kälte, nicht verändert; beim Erhitzen mit überschüssigem Eisenchlorid entsteht eine braunrothe Färbung, die beim Erkalten verschwindet. Citrakonsaures Ammoniak färbt sich mit Eisenchlorid roth, beim Kochen fällt ein Niederschlag aus, der beim Erkalten sich löst. Stark überschüssiges Eisenchlorid erzeugt, in der Hitze, nur eine rothe Färbung (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 263). Salze: CRASSO, *A.* 34, 71. —  $NH_4.C_5H_4O_4$  +  $Ca(C_5H_5O_4)_2$  +  $3H_2O$ . Monokline Tafeln (BODEWIG, *J.* 1881, 731). —  $Ca.C_5H_4O_4$  +  $5H_2O$ . Tafeln (FITTIG, *A.* 188, 65, vgl. KÄMMERER, *A.* 148, 326). Hält bei  $100^\circ$   $1H_2O$  zurück. —  $Sr(C_5H_5O_4)_2$  +  $3H_2O$ . —  $Ba(C_5H_5O_4)_2$  +  $H_2O$ . Seideglänzende Nadeln. —  $Ba.C_5H_4O_4$  +  $2\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen, schwer löslich in heissem Wasser (ENGELHARDT, *A.* 70, 246). —  $Pb(C_5H_5O_4)_2$ . Krystalldrusen (DUMAS, *A.* 8, 19; GOTTLIEB, *A.* 77, 267). —  $Pb.C_5H_4O_4$ . Fällt bei Siedehitze als san liger wasserfreier Niederschlag aus. Beim Füllen in der Kälte entsteht ein gallertartiger Niederschlag mit  $2H_2O$ . —  $Pb.C_5H_4O_4$  +  $PbO$ . Weisses, in Wasser fast unlösliches Krystallmehl (CRASSO, OTTO, *A.* 127, 181). —  $Ag.C_5H_5O_4$ . Krystalle, in Wasser viel leichter löslich als das neutrale Salz (GOTTLIEB, *A.* 77, 266). —  $Ag.C_5H_4O_4$ . Krystallisirt aus siedendem Wasser in langen Nadeln, aus kalter Lösung in Säulen mit  $1H_2O$ .

**Dimethylester**  $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$ . Aromatisch riechendes Oel. Löslich in 35 Thln. Wasser bei 15°. Siedep.: 210,5° (i. D.); spec. Gew. = 1,1172 bei 13,3° (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2785). Spec. Gew. = 1,1312 bei 4°; 1,1208 bei 15°; 1,1131 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 583; vgl. *B.* 14, 2541). Spec. Gew. bei  $t^0/4^0 = 1,13093 - 0,0,1037.t + 0,0,59.t^2$  (KNOPS, *A.* 248, 197). Brechungsexponenten, Dispersionskoeffizient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS.

**Diäthylester**  $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$ . *D.*: PETRI, *B.* 14, 1634; PERKIN, *B.* 14, 2542. — Flüssig. Siedep.: 231°; spec. Gew. = 1,047 bei 15° (ANSCHÜTZ). Siedep.: 230,3° (kor.); spec. Gew. = 1,0567 bei 4°; 1,0468 bei 15°; 1,0395 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 53, 583). Spec. Gew. bei  $t^0/4^0 = 1,08139 - 0,0,9301.t - 0,0,94.t^2$  (KNOPS, *A.* 248, 198). Brechungsexponenten, Dispersionskoeffizient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei 127° und bei 178—179° schmelzende Krystalle.

**Chlorid**  $C_5H_4O_4Cl_2$ . *B.* Aus der Säure und  $PCl_5$  (O. STRECKER, *B.* 15, 1640). — Flüssig. Siedep.: 95° bei 17,5 mm; Spec. Gew. = 1,408 bei 16,4°. — Beim Behandeln von Citrakonsäureanhydrid mit  $PCl_5$  entsteht wesentlich Mesakonsäurechlorid (PETRI, *B.* 14, 1635; vgl. dagegen GERHARDT, CHIOZZA, *A.* 87, 294).

**Anhydrid**  $C_5H_4O_3$ . *D.* Durch Destillation von Citrakonsäure (s. d.) oder Citronensäure. — Schmelzp.: 7° (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2788). Siedep.: 213—214° (i. D.); 122° bei 43 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 13, 1542). Spec. Gew. = 1,2617 bei 4°; 1,2504 bei 15°; 1,2420 bei 25°; 1,2246 bei 51,45°; 1,2119 bei 77,5°; 1,2055 bei 98,6° (PERKIN, *Soc.* 53, 577). Spec. Gew. bei  $t^0/4^0 = 1,26739 - 0,001111.t + 0,0,2.t^2$  (KNOPS, *A.* 248, 199). Brechungsexponenten, Dispersionskoeffizient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Geht bei anhaltendem Kochen, zum Theil auch schon bei der Destillation, in Xeronsäureanhydrid  $C_8H_{10}O_3$  über (FITTIG, *A.* 188, 64).

**Chlorcitrakonsäure**  $C_5H_5ClO_4$ . *B.* Chlorcitramalsäure  $C_6H_7ClO_5$  zerfällt bei der trockenen Destillation in Wasser und Chlorcitrakonsäureanhydrid (GOTTLIEB, *J. pr.* [2] 8, 73). Ebenso verhält sich Citradichlorbrenzweinsäure (SWARTS, *J.* 1873, 582). — Die freie Säure existiert nicht; beim Zerlegen ihrer Salze (des Baryumsalzes mit Schwefelsäure) wird sofort das Anhydrid in Freiheit gesetzt. Durch Zink und Salzsäure wird dieses in Brenzweinsäure übergeführt (G.).

$Ca.C_5H_3ClO_4$ . Mikroskopische Warzen, wenig löslich in Wasser (S.). —  $Ba.C_5H_3ClO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$  (G.),  $+ 4H_2O$  (S.). Ziemlich schwer löslich in Wasser, noch weniger in Weingeist. —  $Pb.C_5H_3ClO_4$ . Amorphes, wenig lösliches Pulver. —  $Ag.C_5H_3ClO_4$ . Kleine Prismen. —  $Ag_2.C_5H_3ClO_4$ . Sehr kleine Krystalle, in kaltem Wasser schwer löslich. In der Wärme ziemlich beständig.

**Anhydrid**  $C_5H_3ClO_3$ . Blättchen. Schmelzp.: 98—100°. Siedet unzersetzt bei 212° (SWARTS, *J.* 1873, 583). Sublimirt bei niedriger Temperatur. Löst sich langsam in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ .

**Bromcitrakonsäure**  $C_5H_5BrO_4$ . *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Citrakonsäureanhydrid mit Brom auf 140° (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 103); bei der Destillation von Citradibrombrenzweinsäure (KEKULÉ, *A. Spl.* 2, 97); beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit Brom und Wasser auf 120° (LAGERMARK, *Z.* 1870, 299; FITTIG, KRUSEMARK, *A.* 206, 19). Beim Eintragen von (1 Thl.) Tribrom- $\beta$ -Thiotole in (10 Thle.) auf  $-18^0$  gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (ANGELI, CIAMICIAN, *B.* 24, 76). Das Silbersalz der Bromcitrakonsäure entsteht beim Eintragen von  $Ag_2O$  in eine kalte, verdünnte Lösung von Citradibrombrenzweinsäure (BOURGOIN, *Bl.* 31, 252; 32, 388). — Die freie Bromcitrakonsäure erhält man beim Lösen des Anhydrids in heißem Wasser. Sie geht schon beim Eindampfen im Wasserbade, und selbst beim Stehen über Schwefelsäure, in Anhydrid über. Von Natriumamalgam wird sie in Brenzweinsäure übergeführt (L.). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Sodälösung (F., K.).

**Salze:** LAGERMARK. —  $(NH_4)_2.C_5H_3BrO_4$ . —  $K_2.C_5H_3BrO_4$ . Zerfließliche, krystallinische Masse. —  $Ca.C_5H_3BrO_4 + 2H_2O$ . Leicht löslich in Wasser, daraus durch absoluten Alkohol fällbar. Scheidet sich aus heißer, konzentrierter Lösung in charakteristischen Krystallen mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  ab (F., K.). —  $Ba.C_5H_3BrO_4 + H_2O$ . Scheidet sich beim Verdunsten der Lösung, in der Hitze, in feinen Nadeln ab, die sich später zu Blättern zusammenlegen (F., K.). —  $Ag_2.C_5H_3BrO_4$ . Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser bräunt (L., B.). Unlöslich in Wasser (L.). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 130°, in  $CO_2$  und Allylen (B.).

**Anhydrid**  $C_5H_3BrO_3$ . Bromcitrakonsäure geht, schon beim Abdampfen der wässrigen Lösung oder beim Stehen über Schwefelsäure, in das Anhydrid über (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 104). — *D.* Man erhitzt je 10 g Brenzweinsäure, 8 cem Brom und 10 cem Wasser 42 Stunden lang auf 120° oder 9 Stunden lang auf 133—134°. Im letzteren Falle ist die Ausbeute kleiner durch sekundäre Zersetzungsprodukte ( $CO_2$  u. a.) (BOURGOIN, *Bl.* 28, 99).



— Große Blätter (aus  $\text{CS}_2$ ). Schmelzp.:  $99-100^\circ$  (FITTIG, KRUSEMARK, A. 206, 19). Siedep.:  $220^\circ$  (LAGERMARK, Z. 1870, 300). Mit Wasserdämpfen flüchtig. Spec. Gew. = 1,935 bei  $23^\circ/4^\circ$  (B.). Elektrische Leitfähigkeit: ANGELI, G. 22 [2] 26. Wenig löslich in kaltem Wasser, auflösbar leicht in heißem, leicht in heißem Schwefelkohlenstoff, wenig in  $\text{CHCl}_3$ , sehr leicht in Alkohol und Aether.

**Eulyt und Dyslyt.** B. Aus Citrakonsäure und konc. Salpetersäure (BAUP, A. 81, 102). — D. 10 g Citrakonsäure, gelöst in 10 g  $\text{H}_2\text{O}$ , werden mit 15 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) am Kühler erwärmt, bis die Reaktion beginnt, nach deren Beendigung man mit Wasser fällt. Das ausgeschiedene Öl wäscht man mit Wasser, bringt es durch Umrühren zum Erstarren und unterwirft es einer fraktionierten Krystallisation aus Alkohol. Zunächst krystallisiert Dyslyt (BASSETT, Z. 1871, 701; Soc. 59, 979). CIAMICIAN, ZATTI (G. 19, 264) lassen die salpetersaure Lösung in der Kälte stehen, waschen das Auskrystallisierte mit Soda, lösen es dann in Benzol und fällen, durch Ligroin, Eulyt. Die Darstellung von Dyslyt gelang ihnen nicht.

**Dyslyt**  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$ . Lange, feine Nadeln. Schmelzp.:  $200,5^\circ$  (BASSETT, Soc. 59, 979). Löslich bei  $10^\circ$  in 2200 Thln. Alkohol von (88%) und in 1500 Thln. Alkohol (von  $97^\circ/10^\circ$ ). In Wasser unlöslich. Gibt mit alkoholischem Kali salpetrigsaures Salz.

**Eulyt**  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_7$ . Krystallisiert aus Chloroform in großen Prismen. Schmelzp.:  $101$  bis  $102,5^\circ$  (C., Z.). Sublimierbar (?). Löslich bei  $10^\circ$  in 170 Thln. Alkohol (88%) und in 10000 Thln. Wasser. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol und Essigäther. Wird von alkoholischem Kali, schon in der Kälte, unter Bildung von salpetrigsaurem Salz und braunem Harz zersetzt. Jod und Kali erzeugen  $\text{CHJ}_3$ . Beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat entsteht ein Körper, dessen Phenylhydrazinderivat  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_4$  orangefarbene Blättchen bildet und bei  $110-111^\circ$  schmilzt (ANGELI, B. 24, 1304).

### 3. Mesakonsäure $\text{CO}_2\text{H.C.C.C.H}_3$ $\text{H.C.C.O}_2\text{H}$

B. Beim Kochen von Citrakonsäure mit verdünnter Salpetersäure (GOTTLIEB, A. 77, 268), konc. HJ (KEKULÉ, A. Spl. 2, 94), HBr (FITTIG, A. 188, 77 und 80) oder konc. Natronlauge (DELISLE, A. 269, 82). Beim Behandeln von Citrakonsäure mit Alkohol und HCl entsteht Mesakonsäureester (?) (SWARTS, J. 1873, 579). Beim Erhitzen einer konc. wässrigen Lösung von Itakon- und Citrakonsäure auf  $180-200^\circ$  (SWARTS, J. 1873, 579). Aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure mit Jodkalium und Kupfer bei  $150^\circ$  (SWARTS, Z. 1868, 259). Beim Behandeln von Dibrommethylacetessigester mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 448).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_2\text{O}_3$ .  $\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4 + 2\text{HBr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Das Monoäthylester entsteht beim Kochen von Dibrommethylacetessigester mit 30 Thln. Wasser und  $\text{BaCO}_3$  (CLOËZ, Bl. [3] 3, 599). Entsteht, neben Citrakonsäure und Carboxymesakonsäure, beim Erhitzen von Monochlorpropenyltricarbonsäuretriäthylester mit HCl (BISCHOFF, B. 23, 1934). Beim Kochen des Bromierungsprodukts von Propenyltricarbonsäure mit konc. HCl (BISCHOFF, B. 23, 3421). — D. Man verdampft ein Gemenge von 2 Thln. Citrakonsäureanhydrid, 2 Thln. Wasser und 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,074, d. h. 1 Thl. konc. Säure und 4 Thl. Wasser) bis zum Beginn der Entwicklung rother Dämpfe. Die abgeschiedene Säure wird einmal aus Wasser umkrystallisiert (FITTIG, A. 188, 73). — Krystallisiert aus Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in Prismen. Schmelzp.:  $202^\circ$  (SWARTS). 100 Thle. Wasser von  $18^\circ$  lösen 2,7 Thle. und bei Siedehitze 117,9 Thle. Mesakonsäure (PEBAL, A. 78, 130). Löslich in 38 Thln. Wasser von  $14^\circ$  und in 29 Thln. bei  $22^\circ$  (BAUP, A. 81, 97). 100 Thle. Weingeist (von 90%) lösen bei  $17^\circ$  30,6 Thle. und bei Siedehitze 95,7 Thle. Säure (P.). 1 Thl. Säure löst sich in 2,6 Thln. Weingeist (von 88%) bei  $22^\circ$  (B.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 382. Elektrisches Leitungsvermögen des Magnesiumsulfates: WALDEN, Ph. Ch. 1, 538. Neutralisationswärme (durch Natron) = 27,267 Cal.; Lösungswärme in Wasser bei  $19^\circ = -5,493$  Cal. (GAL, WERNER, Bl. 47, 159). Mol. Verbrennungswärme = 479,060 Cal. (LUGININ, Ph. Ch. 2, 550). Molekularbrechungsvermögen = 47,98 (KANONIKOW, J. pr. [2] 31, 349). Sublimiert unzersezt. Ein Mesakonsäureanhydrid existiert nicht: aus Mesakonsäure und Acetylchlorid entsteht Citrakonsäureanhydrid (PETRI, B. 14, 1636). Beim Erhitzen mit konc. Natronlauge entstehen Citrakonsäure und Itakonsäure (DELISLE). Verbindet sich nicht mit Bromwasserstoff in der Kälte, wohl aber beim Erhitzen auf  $100-140^\circ$  zu Citrabrombrenzweinsäure. Ebenso verhält sich Mesakonsäure gegen rauchende Salzsäure. Auch mit Brom verbindet sich Mesakonsäure, erst in der Wärme, zu Mesadibrombrenzweinsäure. Chlor in wässriger Mesakonsäure geleitet, erzeugt Chlorcitraamalsäure  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_5$ . Dieselbe Säure entsteht, neben Trichloracetone, beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von mesakonsaurem Natrium. Bei der Elektrolyse von mesakonsaurem Kalium tritt Allylen auf (AARLAND, J. pr. [2] 7, 142). Mesakonsäure liefert, beim Kochen mit Anilin, kein Anilid (Unterschied von Citrakonsäure und Itakonsäure). — Mesakonsäure färbt sich wenig mit

Eisenchlorid. Beim Kochen entsteht ein gelatinöser, braungelber Niederschlag, der sich beim Erkalten löst. Mesakonsaures Ammoniak giebt mit  $FeCl_3$  einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich weder beim Kochen, noch in überschüssigem Eisenchlorid löst (AARLAND, *J. pr.* [2] 6, 264).

Salze: PEBAL. —  $NH_4.C_5H_5O_4$ . Sehr kleine Prismen, löslich in 8 Thln. Wasser von  $15^\circ$  (BAUP). —  $Ca.C_5H_4O_4 + H_2O$ . Sehr kleine Nadeln, löslich in 16,5 Thln. Wasser von  $20^\circ$ . Unlöslich in Alkohol (B.). Bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung entstehen glänzende Prismen  $Ca.C_5H_4O_4 + 6H_2O$  (DELISLE). —  $Ba(C_5H_5O_4)_2 + 2H_2O$ . Warzen oder Tafeln. —  $Ba.C_5H_5O_4 + 4H_2O$ . Monokline Krystalle, ziemlich leicht in Wasser löslich. In Wasser viel leichter löslich als das Baryumsalz der Itakon- oder Citrakonsäure (PETRI). —  $Pb(C_5H_5O_4)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Kleine Nadeln. —  $Pb.C_5H_4O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Fällt in der Kälte krystallinisch aus. Beim Füllen in der Siedehitze ist das Salz harzartig und hält nur  $1H_2O$ . — Essigmesakonsaures Blei.  $2Pb.C_5H_4O_4 + Pb(OH).C_2H_3O_2 + PbO$ . Durch Füllen von mesakonsaurem Salz mit Bleiessig (OTTO, *A.* 127, 182). —  $Cu.C_5H_4O_4 + 2H_2O$  (B.). —  $Ag.C_5H_5O_4$ . Nadeln, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. —  $Ag_2.C_5H_4O_4$ . Käsigcr Niederschlag.

Dimethylester  $C_5H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$ . *D.*: PERKIN, *B.* 14, 2542; *Soc.* 53, 586. — Flüssig. Siedep.:  $203,5^\circ$ ; spec. Gew. = 1,1293 bei  $11,8^\circ$  (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2785). Siedep.:  $205,5-206,5^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,1360 bei  $4^\circ$ ; 1,1253 bei  $15^\circ$ ; 1,1170 bei  $25^\circ$  (PERKIN). Spec. Gew. bei  $t/4^\circ = 1,14243-0,001073.t$  (KNOPS, *A.* 48, 195). Brechungs-exponenten, Dispersionskoeffizient und mol. Brechungsvermögen: KNOPS. Löslich in 122 Thln. Wasser bei  $15^\circ$ .

Monoäthylester  $C_7H_{10}O_4 = C_5H_5O_4.C_2H_5$ . *B.* Siehe die Säure (CLOËZ). — Prismen. Schmelzp.:  $67-68^\circ$ .

Diäthylester  $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$ . Siedep.:  $229^\circ$  (i. D.) bei 760 mm (PETRI, *B.* 14, 1634). Spec. Gew. = 1,0598 bei  $4^\circ$ ; 1,0492 bei  $15^\circ$ ; 1,0415 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 53, 585). Spec. Gew. bei  $t/4^\circ = 1,06849-0,001152.t + 0,0323.t^2$  (KNOPS, *A.* 248, 196). Brechungsexponenten, Dispersionskoeffizient und molekulares Brechungsvermögen: KNOPS. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem.

Chlorid  $C_5H_4O_4.Cl_2$ . *B.* Aus Mesakonsäure und  $PCl_5$ . Ist auch das Hauptprodukt der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Citrakonsäureanhydrid (PETRI, *B.* 14, 1635). — Flüssig. Siedep.:  $80^\circ$  bei 17 mm.

#### 4. 1, 1- $\alpha$ -Trimethylendicarbonsäure (Vinakonsäure, Aethylenmalonsäure)

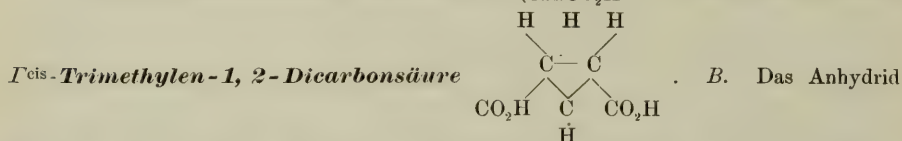
$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > C(CO_2H)_2 + H_2O$ . *B.* Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Aethylenbromid (W. PERKIN, *B.* 17, 54; *Soc.* 47, 807; FITTIG, RÜDER, *A.* 227, 13). PERKIN trägt die Lösung von 9 g Natrium in 90–100 g absolutem Alkohol in ein abgekühltes Gemisch aus 30 g Malonsäureester und 36 g Aethylenbromid ein. Man erhitzt das Gemisch, im Rohr, auf  $100^\circ$ , destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über  $K_2CO_3$  entwässert und fraktionirt. Aus dem bei  $203-210^\circ$  übergehenden Antheil wird, durch Natriumäthylat und Benzylchlorid, der beigemengte Malonsäureester als Benzylmalonsäureester entfernt. Der Aethylenmalonsäureester wird durch alkoholisches Kali verseift und das gebildete Kalisalz mit Schwefelsäure und Aether behandelt (vgl. STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 478). — FITTIG und RÜDER erzielen eine grössere Ausbeute durch Anwendung von bloß einem Atom Natrium. Das Natrium wird in der 15–20fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, dann 1 Mol. Malonsäureester zugegeben und hierauf 1 Mol. Aethylenbromid. Das Gemisch wird 25–30 Stunden lang gekocht, dann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird destillirt und der bei  $200-215^\circ$  übergehende, rohe Diäthylester in kochende Aetzbarytlösung eingetragen. Man kocht einige Zeit, löst dann alles in Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, die auskrystallisirte Säure abgepresst und aus  $CHCl_3$  umkrystallisirt. Hierbei bleibt Malonsäure ungelöst. Aus der Aethylenmalonsäure wird zunächst das Baryumsalz dargestellt. — Dünne Prismen oder Nadeln (aus  $CHCl_3$ ); trikline (HAUSHOFER, *J.* 1885, 1392) Prismen (aus Aether). Krystallisirt aus Wasser mit  $1H_2O$  in Prismen. Schmelzp.:  $140^\circ$ . Leicht löslich in Aether, äußerst leicht in Wasser. Mol. Verbrennungswärme = 483,3 Cal. (STR., KL.). Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in  $CO_2$ , eine Säure  $C_5H_6O_2$  und das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxybuttersäure. Verbindet sich direkt mit (2 At.) Brom. Verbindet sich mit  $HBr$  zu  $\gamma$ -Bromäthylmalonsäure  $C_5H_7BrO_4$ . Geht, beim Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$ , in  $\gamma$ -Oxyäthylmalonsäure  $C_5H_8O_5$  über. Wird von Natriumamalgam oder von alkalischer  $KMnO_4$ -Lösung (BUCHNER, *B.* 23, 704) nicht verändert. Entwickelt mit höchst konc. Salpetersäure, in der Kälte, keine  $CO_2$  (FRANCHIMONT, *B.* 19, 1051). —  $Ba(C_5H_6O_4)_2 + 4H_2O$ .



Wird durch Neutralisieren der Säure mit  $\text{BaCO}_3$  bereitet. Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser (F., R.). —  $\text{Ba.C}_5\text{H}_4\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Kochen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit  $\text{BaCl}_2$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser (F., R.). —  $\text{Pb.A.}$  Amorpher Niederschlag, etwas löslich in heißem Wasser (P.). —  $\text{Cu.A} + \text{H}_2\text{O}$ . Tiefblaue Krystalle. Hält, nach dem Trocknen im Vakuum bei  $100^\circ$ ,  $1 \text{ H}_2\text{O}$  (P.). Wenig löslich in heißem Wasser. —  $\text{Ag.C}_5\text{H}_4\text{O}_4$ . Wird durch Versetzen des sauren Baryumsalzes mit  $\text{AgNO}_3$  in langen Nadeln erhalten. — Sehr leicht löslich in heißem Wasser. —  $\text{Ag}_2.\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag. Etwas löslich in heißem Wasser.

**Diäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $210^\circ$  bei 720 mm;  $213^\circ$  bei 760 mm; spec. Gew. = 1,06463 bei  $15^\circ$ ; 1,05664 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 47, 810). Wird von einem Gemisch von Natriumäthylat und Benzylchlorid nicht angegriffen (PERKIN, *B.* 18, 1735). Molek. Brechungsvermögen = 75,57 (GLADSTONE, *Soc.* 51, 852); magnetisches molek. Drehungsvermögen = 9,166 (PERKIN, *Soc.* 51, 853).

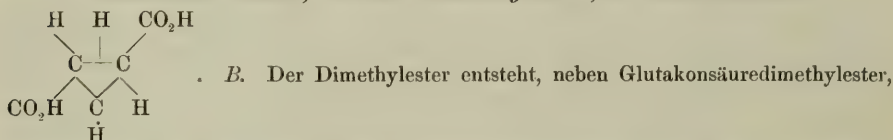
5. **1, 2-( $\beta$ )-Trimethylen dicarbonsäure**  $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{CH.CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH.CO}_2\text{H} \end{array}$ . a. **Maleinöide Säure**,



dieser Säure entsteht beim Erhitzen von Trimethylen tricarbonsäure auf  $184\text{--}190^\circ$  (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 17, 1187).  $(\text{CO}_2\text{H})_2.\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH.CO}_2\text{H} \end{array} = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Trimethylen tetracarbonsäure auf  $200\text{--}230^\circ$  (DRESSEL, *A.* 256, 197). Durch Erhitzen des Anhydrides mit Wasser auf  $140^\circ$  erhält man die Säure. — Glasglänzende, durchsichtige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $139^\circ$  (BUCHNER, *B.* 23, 705). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Mol.-Verbrennungswärme = 484,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 483). Wird von Natriumamalgam und von alkalischer  $\text{KMnO}_4$ -Lösung nicht verändert. —  $\text{Ca.C}_5\text{H}_4\text{O}_4$ . Seideglänzende Krystalle.

**Anhydrid**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ . Glänzende Nadeln (C., G.). Schmelzp.:  $59^\circ$  (BUCHNER). Schwer löslich in Aether.

b. **Fumaroide Säure**, *trans*-Trimethylen-1, 2-Dicarbonsäure



beim Erhitzen von Pyrazolin-3,5-Dicarbonsäuredimethylester auf  $160\text{--}185^\circ$  (BUCHNER, *B.* 23, 703).  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 = \text{C}_5\text{H}_4(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 + \text{N}_2$ . Man trennt die beiden aus den Estern dargestellten Säuren durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser. Zuerst scheidet sich Trimethylen dicarbonsäure aus. — Nadelchen (aus Aether). Schmelzp.:  $175^\circ$ . Destillirt unzersetzt. In Wasser etwas schwerer, in Aether etwas leichter löslich als Glutakonsäure. Wird von Natriumamalgam oder von alkalischer Chamäleonlösung nicht angegriffen. Acetylchlorid ist ebenfalls ohne Einwirkung. Beim Erhitzen des Silbersalzes entsteht das Anhydrid der isomeren *trans*-Dicarbonsäure. —  $\text{Ag}_2.\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$ . Schwer löslich in siedendem Wasser.

**Dimethylester**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4 = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $205\text{--}215^\circ$  bei 718 mm (BUCHNER).

6. **Aethylidenmalonsäure**  $\text{CH}_3.\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . **Diäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Bei zweitägigem Erhitzen eines Gemenges von (1 Mol.) Malonsäurediäthylester, (2 Mol.) Aldehyd und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Essigsäureanhydrid auf  $100^\circ$  (KOMNENOS, *A.* 218, 157).  $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Man entfernt aus dem Produkte, durch Erhitzen, zunächst den überschüssigen Aldehyd und Malonsäureester und fraktionirt den Rückstand im Vakuum. Erst geht Aethylidenmalonsäureester über, dann Aethylidenedimalonsäureester  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . — Aetherisch, etwas nach Campher riechendes Oel. Siedep.:  $115\text{--}118^\circ$  bei 17 mm. Spec. Gew. = 1,0435 bei  $15^\circ$ . Bei längerem Stehen des Esters mit Barytwasser, in der Kälte, entstehen Oxyäthylmalonsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , Malonsäure,

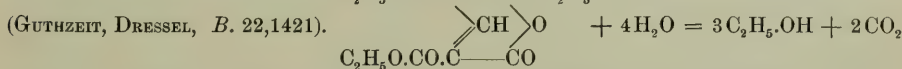
Alkohol und Aldehyd. Beim Verseifen des Esters durch alkoholische Kalilauge scheint Aethylidenmalonsäuresalz zu entstehen, daneben aber auch Malonsäure. Unterwirft man die erhaltenen, freien Säuren der Destillation, so geht das Anhydrid der Aethylidendiessigsäure  $C_6H_{10}O_4$  über.

**Trichloräthylidenmalonsäure**  $C_6H_3Cl_3O_4 = CCl_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ . **Diäthylester**  $C_9H_{11}Cl_3O_4 = C_5H_6Cl_3O_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Chloral, Malonsäurediäthylester und Essigsäureanhydrid auf  $150-160^\circ$  (KOMNENOS, A. 218, 169). — Dickflüssiges Öl. Siedep.:  $160-164^\circ$  bei 23 mm.

**7. Crotonsäure**  $CH_3 \cdot CH : C(CO_2H)_2$  (?). (Identisch mit Aethylidenmalonsäure?). *B.*  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Crotonsäure (S. 508) wird mit Cyankalium in Cyancrotonsäure übergeführt und diese mit Salzsäure zerlegt (CLAUS, A. 191, 74).  $C_4H_7ClO_2 \cdot C_2H_5 + KCN + H_2O = C_4H_5(CN)O_2 + KCl + C_2H_5OH + C_4H_5(CN)O_2 + 2H_2O = C_6H_6O_4 + NH_3$ . — Die Säure bildet undeutliche, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.:  $119^\circ$ . Zerfällt oberhalb  $130^\circ$  in  $CO_2$  und Crotonsäure. Verbindet sich mit HBr zu einer Säure  $C_6H_7BrO_4$ . —  $NH_4 \cdot C_6H_5O_4$ . —  $K \cdot C_6H_5O_4 + 2H_2O$ . —  $K_2 \cdot C_6H_4O_4 + H_2O$ . Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Pb \cdot C_6H_4O_4$ . Pulver, unlöslich in Wasser. —  $Ag_2 \cdot C_6H_4O_4$ . Flockiger Niederschlag.

**Dimethylester**  $C_7H_{10}O_4 = C_5H_4O_4(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz und  $CH_3J$  (CLAUS). — Flüssig, nicht flüchtig. Spec. Gew. = 1,14 bei  $15^\circ$ .

**8. Glutakonsäure, Pentendisäure**  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Dicarboxylglutakonsäureester mit Natronlauge oder mit Alkohol und HCl (CONRAD, GUTHZEIT, A. 222, 253).  $C_7H_8O_6(C_2H_5)_4 + 4H_2O = C_5H_6O_4 + 2CO_2 + 4C_2H_5OH$ . Beim Kochen von Aethoxypyrrondicarbonsäureester (s. Säuren  $C_nH_{2n-8}O_6$ ) mit Kalilauge oder Salzsäure



+  $C_5H_6O_4$ . Beim Kochen von Cumalinsäure mit Aetzbarytlösung (PECHMANN, A. 264, 301).  $C_6H_8O_4 + 2H_2O = H \cdot CO_2H + C_5H_6O_4$ . Aus  $\beta$ -Oxyglutarsäure, bei der Destillation im Vakuum oder beim Kochen mit Schwefelsäure (von 60%) (PECHMANN, JENISCH, B. 24, 3256). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.:  $132^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Glutarsäure übergeführt. —  $Zn \cdot C_5H_4O_4$ . Krystalle. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $Ag_2 \cdot C_5H_4O_4$ . Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser.

**Diäthylester**  $C_9H_{14}O_4 = C_5H_4O_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus der Säure mit Alkohol und  $H_2SO_4$  (RUHMANN, MORRELL, Soc. 59, 744). — Flüssig. Siedep.:  $236-238^\circ$ .

Dieselbe (?) **Säure** entsteht in Form ihres Dimethylesters, neben dem Dimethylester der fumaroiden Trimethylen dicarbonsäure (s. d.), beim Destillieren von Pyrazolin-1, 2-Dicarbonsäuredimethylester (BUCHNER, B. 23, 703). — Nadelchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.:  $138^\circ$ . Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht das bei  $86-87^\circ$  schmelzende **Anhydrid**. Alkalische  $KMnO_4$ -Lösung wirkt momentan oxydirend. Natriumamalgam reducirt zu Glutarsäure.

**3-Chlorglutakonsäure**  $C_6H_5ClO_4 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot CCl : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Der Diäthylester entsteht beim allmählichen Uebergießen von 160 g  $PCl_5$  mit 50 g Acetondicarbonsäureester (BURTON, PECHMANN, B. 20, 143).  $CO(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + PCl_5 = C_5H_3ClO_4(C_2H_5)_2 + POCl_3 + HCl$ . Man fällt mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und verdunstet den gut mit Wasser gewaschenen, ätherischen Auszug. Der Rückstand (1 Thl.) wird mit 20–25 Thln. konc. HCl 2–3 Stunden lang gekocht. — Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.:  $129^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in  $CHCl_3$ , unlöslich in kaltem Benzol. Wird von Natriumamalgam in Glutarsäure umgewandelt. Alkoholisches Kali erzeugt Glutinsäure  $C_5H_4O_4$ .

**Tetrachlorglutakonsäure**  $C_6H_2Cl_4O_4$ . *B.* Die Lösung der Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure in Soda wird mit Natronlauge versetzt (ZINCKE, FUCHS, B. 25, 2698).  $C_6H_2Cl_4O_4 + H_2O = C_5H_2Cl_4O_4 + CHCl_3$ . — Tafeln und Blätter (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.:  $109-110^\circ$ . Schwer löslich in Ligroin, leicht in Wasser, Alkohol u. s. w.

**9. Säure**  $C_5H_4Cl_2O_4$ . *B.* Beim Kochen der Mutterlauge von der Darstellung der Trichlorglycerinsäure  $C_3H_3Cl_3O_4$  mit Zinn und Salzsäure (SCHREDER, A. 177, 288). Man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus und schüttelt mit Aether aus. — Prismatische Krystalle. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Zerfließt in Alkohol und Aether. Reducirt Silber- und Kupfersalze, kann aber mit Alkalien ohne Zersetzung erhitzt werden. Wird von Natriumamalgam in Brenzweinsäure übergeführt.



$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_4)_2$ . Mikroskopische Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich. —  $\text{Ba}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. Wird beim Neutralisiren der Säure mit Aetzbaryt erhalten. Neutralisirt man die Säure mit  $\text{BaCO}_3$ , so entsteht  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_4)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Nadeln.

### 3. Säuren $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ .

1. **2-Hexendisäure,  $\Delta\alpha\beta$ -Dihydromukonsäure**  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei gelindem Sieden von (1 Thl.)  $\Delta\beta\gamma$ -Dihydromukonsäure mit (10 Thln.) Natronlauge (von 20%) bis zur Bildung eines Niederschlages (RUPE, *A.* 256, 14). — Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzpunkt: 168–169°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *A.* 256, 15. Mol. Verbrennungswärme = 629,1 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 417). 1 Thl. löst sich, bei Zimmertemperatur, in 111 Thln. Wasser. Acutest schwer löslich in Aether. Wird von  $\text{KMnO}_4$ , in alkalischer Lösung, zu Bernsteinsäure oxydirt. Brom wirkt nur substituierend ein. Der Dimethylester liefert mit Brom  $\alpha\beta$ -Dibromadipinsäuredimethylester.

**Brom- $\Delta\alpha\beta$ -Dihydromukonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_4$ . *B.* Aus  $\Delta\alpha\beta$ -Dihydromukonsäure und Brom (RUPE, *A.* 256, 18). — Feine Nadeln. Schmelzpz.: 158–160°.

**4. 5-Dibromdihydromukonsäurediäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_4 = (\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5).\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Mukonsäureester gelöst in  $\text{CHCl}_3$  und Brom (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* 59, 752). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.: 84–85°. Sehr leicht löslich in Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Beim Kochen mit (4 Mol.) alkoholischem Kali entsteht eine Säure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{BrO}_6$ .

2. **3-Hexendisäure,  $\Delta\beta\gamma$ -Dihydromukonsäure**  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Behandeln von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dichlormukonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$  mit Natriumamalgam (BODE, *A.* 132, 98), mit Zinkstaub und Eisessig (RUPE, *A.* 256, 10) oder besser mit Sn und HCl (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 371, 936). Beim Behandeln von Diacetylendicarbonsäure  $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$  mit Natriumamalgam (BAEYER, *B.* 18, 680). Beim Behandeln von Mukonsäure  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$  mit Natriumamalgam (RUPE, *A.* 256, 26). — *D.* Man trägt (120–140 g) Natriumamalgam (von 4%) in eine auf 0° gekühlte Lösung von (10 g) Dichlormukonsäure in (24 g) Natronlauge und (100 g) Wasser. Man neutralisirt, nach 4–5 stündigem Stehen, mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dampft ein, filtrirt nach dem Erkalten das Glaubersalz ab und fällt das Filtrat durch verd. Salzsäure (RUPE, *A.* 256, 9). — Lange Säulen. Schmelzpz.: 195°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *A.* 256, 15. Mol. Verbrennungswärme = 629,4 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* 10, 417). Löslich in 110 Thln. Wasser von 16°, leicht in heissem und in Weingeist, schwerer in Aether. Geht, beim Kochen mit verd. Natronlauge, in  $\Delta\alpha\beta$ -Dihydromukonsäure über. Wird von Natriumamalgam in Adipinsäure übergeführt (LIMPRICHT, *A.* 165, 263). Bringt man (1 Mol.) Brom in eine heisse wässrige Lösung von Dihydromukonsäure, so entstehen  $\beta$ -Bromdihydromukonsäure  $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_4$  und  $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäure. Lässt man überschüssiges Brom einwirken, so wird Tribromadipinsäure erhalten und beim Erhitzen von Dihydromukonsäure mit (3 Mol.) Brom im Rohr auf 100° Tetrabromadipinsäure.  $\text{KMnO}_4$  oxydirt, in alkalischer Lösung, zu Malonsäure. Dihydromukonsäure ätherificirt sich äusserst leicht, schon beim Kochen mit Alkohol. — Die Salze sind meist lösliche, amorphe oder undeutlich krystallisierende Verbindungen. —  $\text{Zn}.\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Amorph, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. —  $\text{Ag}_2.\text{A}$  (BAEYER).

**Chlordihydromukonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{ClO}_4 = \text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CHCl} \\ \text{O.CO} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$ . *B.* Beim Sättigen einer heissen, wässrigen Lösung von Dihydromukonsäure mit Chlor (RUHEMANN, *Soc.* 57, 940). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzpz.: 119–120°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Kochen mit Wasser rasch in Mukolaktensäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  umgewandelt. Beim Behandeln des Aethylesters mit  $\text{NH}_3$  entsteht Mukonamid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3(\text{NH}_2)_2$ .

**4-( $\beta$ -)Bromdihydromukonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{BrO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CBr}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Aus Dihydromukonsäure, in heisser, wässriger Lösung, und (1 Mol.) Brom (LIMPRICHT, *A.* 165, 265). — Prismen. Schmelzpz.: 183°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in kochendem. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Wird von Silberoxyd in Oxyhydromukonsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$  übergeführt. — Der Dimethylester schmilzt bei 80° (RUPE, *A.* 256, 18). — Der flüssige Diäthylester siedet bei 162–163° bei 35 mm (R., Bl.).

3. **Fum.-Acetrotensäure, 3-Methyl-2-Pentendisäure**  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ . *B.* Entsteht, neben mal.-Acetrotensäure, beim Erwärmen von Carbacetessigsäureester mit etwas über (1 Mol.) Aetzbarytlösung (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 108).  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4.\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ . Man entfernt den Ueberschuss an Baryt durch  $\text{CO}_2$  und dampft ein. Das ausgeschiedene Baryumsalz wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt und die freien

Säuren mit  $CHCl_3$  behandelt, wodurch nur die fum.-Säure gelöst wird. — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 115—116°. Gibt mit Acetylchlorid das Anhydrid der mal.-Säure. —  $Ba.C_6H_4O_4 + 6H_2O$ . Nadeln.

4. **Mal.-Acetrotensäure**  $\begin{matrix} CO_2H.CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} \rangle C : C \langle \begin{matrix} CO_2H \\ H \end{matrix}$ . B. Siehe fum.-Acetrotensäure (GENVRESSE, *A. ch.* [6] 24, 110). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 141°. —  $Ba.C_6H_4O_6 + 5H_2O$ . Unlöslich in Alkohol. —  $Cu.A$  (bei 120°). Amorph. —  $Ag_2.A$ . Gelatinöser Niederschlag.

Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 244—246°; spec. Gew. = 1,02 bei 0° (GENVRESSE).

Anhydrid  $C_6H_6O_3$ . B. Aus Mal.- oder Fum.-Acetrotensäure und Acetylchlorid (GENVRESSE). — Schuppen (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 86°.

5. **Homomesakonsäure (mal.-Acetrotensäure?)**  $CO_2H.CH_2.C(CH_3):CH.CO_2H$ . B. Entsteht, neben  $CO_2$ , Alkohol, Mesityloxyd und Essigsäure, beim Erhitzen von Oxymesitendicarbonsäuremonoäthylester mit überschüssigem Alkali (HANTZSCH, *A.* 222, 31).  $CH_3.C(OH):C(CO_2.C_2H_5).C(CH_3):CH.CO_2H + 2H_2O = C_2H_5.OH + C_2H_5O.OH + C_6H_8O_4$ . Die alkalische, mit  $HCl$  neutralisirte Lösung wird auf dem Wasserbade eingengt, dann stark mit  $HCl$  übersättigt und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, lässt den Rückstand einige Tage über  $H_2SO_4$  stehen, presst die ausgeschiedenen Krystalle scharf ab und krystallisiert sie aus Wasser um. — Kompakte, kleine Prismen. Schmelzp.: 147°. Sublimirt schon gegen 120°. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. —  $NH_4.C_6H_8O_4$ . Beim Einleiten von  $NH_3$  in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol fallen Blätter des neutralen Salzes aus, die, schon beim Stehen über  $H_2SO_4$ , in das saure Salz übergehen. —  $K.C_6H_8O_4$ . Mikrokrystallinischer Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. Löst sich in überschüssigem Kali und wird daraus durch Essigsäure gefällt. —  $Ca.C_6H_8O_4 + H_2O$ . Warzen. —  $Ba.C_6H_8O_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Firniss, der beim Reiben krystallinisch wird. —  $Cu.C_6H_8O_4 + 2H_2O$ . Blaugrüner, kaum krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in siedendem Wasser. —  $Ag_2.C_6H_8O_4$ . Amorpher Niederschlag.

Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 240—242° (HANTZSCH, *A.* 222, 34).

6. **Aethylfumarsäure (Methylmesakonsäure), 2-Pentensäure-3-Methylsäure**  $C_2H_5.C.CO_2H$ . B. Durch aufeinander folgendes Behandeln von Aethylacetessigsäureäthylester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 485; SEMENOW, *J.* 23, 432). Beim Kochen von ( $\alpha$ - oder  $\beta$ -) Monobromäthylbernsteinsäure mit konc.  $HCl$  (BISCHOFF, *B.* 24, 2013). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 193 bis 195°. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in  $CHCl_3$  (Unterschied von Aethylmaleinsäure) und Ligroin. Leicht in Aether. —  $Ca.C_6H_6O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Prismen (SEMENOW). —  $Ba.A + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Warzen (S.). —  $Ag_2.A$ . Nadelchen.

Chlorid  $C_6H_6O_4Cl_2$ . Flüssig (DEMARÇAY).

Amid  $C_6H_{10}N_2O_2 = C_6H_8O_2(NH_2)_2$ . Blättchen. Schmelzp.: 203—204° (DEMARÇAY).

Aminsäureäthylester  $C_8H_{17}NO_3 = NH_2.CO.C_2H_5.CO_2.C_2H_5$ . Lange, glänzende Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 77—77,5° (DEMARÇAY).

7. **Methylcitakonsäure (Aethylmaleinsäure)**  $\begin{matrix} C_2H_5.C.CO_2H \\ H.C.CO_2H \end{matrix}$ . B. Entsteht, neben Methylitakonsäure u. a. Körpern, beim Erhitzen von Methylparakonsäure  $CH_3$ .

$\begin{matrix} O \\ | \\ CH.CH(CO_2H).CH_2 \end{matrix}$  auf 210—220° (FRÄNKEL, *A.* 255, 33). Man verdünnt das Destillat mit Wasser, übersättigt es mit Soda und entfernt, durch Aether, Valerolakton. Dann wird die alkalische Lösung stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt, wobei Methylitakonsäure zurückbleibt. Das saure Destillat neutralisirt man mit Baryt und erhält dann, beim Verdunsten der Lösung, erst das Baryumsalz der Aethylidenpropionsäure und hierauf jenes der Methylcitakonsäure. Das Baryumsalz behandelt man mit starker Salzsäure und Aether. Entsteht auch bei der Destillation der isomeren Methylitakonsäure (FRÄNKEL). Beim Erhitzen von Chlorbutenyltricarbonsäureester oder  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Bromäthylbernsteinsäure mit  $HCl$  (BISCHOFF, *B.* 23, 1936; 24, 2011). Das Anhydrid entsteht bei 10stündigem Erhitzen auf 110° von 1 Thl. Aethylfumarsäure mit 1 Thl. Acetylchlorid (SEMENOW, *J.* 23, 434). — Grofse, dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 100—101°. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Wasser und Aether, löslich in warmem  $CHCl_3$ . Verflüchtigt sich leicht mit Wasser-



dämpfen. Geht schon bei 70° in das Anhydrid über. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, in Methylitakonsäure um. Wird von Natriumamalgam in Aethylbernsteinsäure übergeführt. —  $\text{Ca}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. In heissem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem. —  $\text{Ba}_2\text{A} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadelchen. In heissem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem. Krystallisirt (aus heissen Lösungen) auch mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in Nadeln (S.). —  $\text{Ag}_2\text{A}$  (bei 100°). Niederschlag. Krystallisirt aus heissem Wasser in Nadelchen.

**Anhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ . Flüssig. Siedep.: 142° bei 66 mm (SEMENOW).

8. **2-Methyl-3-Pentendisäure, Methylglutakonsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen von Methyl-dicarboxylglutakonsäuretetraäthylester  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}(\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (dargestellt aus der Natriumverbindung von Dicarboxylglutakonsäure-Tetraäthylester und Methyljodid) mit konc. alkoholischen Kali (CONRAD, GUTHZEIT, A. 222, 259). — Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

9. **Methylitakonsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Siehe Methylcitrakonsäure. Entsteht auch beim Erhitzen von Methylcitrakonsäure mit wenig Wasser auf 150° (FRÄNKEL, A. 255, 36; SEMENOW, Z. 23, 437). Man wäscht das Rohprodukt mit  $\text{CHCl}_3$  und krystallisirt es aus Wasser um. — Prismen. Schmelzp.: 166–167°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Fast unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ . Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether. Wandelt sich, bei der Destillation, theilweise in Methylcitrakonsäure um. Liefert mit Natriumamalgam Aethylbernsteinsäure. —  $\text{Ca}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. Löst sich in kaltem Wasser leichter als in heissem. —  $\text{Ba}_2\text{A} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ag}_2\text{A}$  (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag.

10. **Allylmalonsäure, 4-Pentensäure-2-Methylsäure**  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und Allyljodid (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 168). — Triklone (HAUSHOFER, J. 1884, 1160), monokline (LIWEH, J. 1886, 1370) Prismen (HJELT, A. 216, 52). Schmelzp.: 103°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heissem Benzol. Mol. Verbrennungswärme = 638,1 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 417). Löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure unter Bildung von höchst unbeständiger  $\gamma$ -Brompropylmalonsäure  $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Wird die Lösung verdunstet, so tritt Zerlegung in  $\text{HBr}$  und das Anhydrid der Oxypropylmalonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  ein. —  $\text{Ca}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . Krystallpulver, schwer löslich in Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 60° und zersetzt sich bei 100° vollständig.

**Diäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Siedep.: 222–223° (kor.); 193,5–194,5° (i. D.) bei 330 mm; spec. Gew. = 1,01397 bei 15°; 1,00620 bei 25° (PERKIN, Soc. 45, 538).

11. **Dimethylfumarsäure (Pyrocinchonsäure, Pyrocampbresinsäure, Metacampbresinsäure, Dimethylbutendisäure)**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_3$ . B. Das Anhydrid entsteht bei der trockenen Destillation der Cinchonsäure (WEIDEL, SCHMIDT, B. 12, 1151; vgl. A. 173, 107; WEIDEL, BRIX, M. 3, 608).  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3 + \text{CO}_2$ . Bei der Oxydation von Terpinolöl mit verdünnter Salpetersäure (ROSER, B. 15, 293, 2013). Entsteht, neben Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure, bei vierstündigem Erhitzen von 1 Thl.  $\alpha_2$ -Dichlorpropionsäure mit 2 Thln. Silber (dargestellt durch Erwärmen von 1 Thl.  $\text{AgCl}$  mit 2 Thln. Natronlauge vom spec. Gew. = 1,35 und Glykose) auf 180° (OTTO, BECKURTS, B. 18, 829). Man kocht das Produkt mit Benzol, lässt erkalten, verdunstet die filtrirte Lösung und destillirt den Rückstand mit Wasser. Entsteht auch aus  $\alpha_2$ -Dibrompropionsäure und Silber (O., B., B. 18, 836). Der Äthylester entsteht beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester mit Silberpulver (HELL, ROTHBERG, B. 22, 64). Beim Kochen von Dichlor-s-Dimethylbernsteinsäure  $\text{CH}_3\text{CCl}(\text{CO}_2\text{H})\text{CCl}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_3$  mit Silberpulver und Benzol (OTTO, BECKURTS, B. 18, 849). Beim Behandeln von Anti- oder Para-s-Dimethylbernsteinsäure mit Brom (BISCHOFF, VOIT, B. 23, 646; ZELINSKY, KRAPIWIN, B. 22, 653). Beim Erhitzen des Anhydrids der  $\beta\gamma$ -Dicarboxyl- $\gamma$ -Valerolaktonsäure auf 180° (RACH, A. 234, 44).

$\text{CH}_3\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Bei der Destillation von s-Dimethyläpfelsäure (MICHAEL, TISSOT, J. pr. [2] 46, 300). Beim Erhitzen eines Gemisches aus Brenztraubensäure, bernsteinsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 110° (FIRTIG, PARKER, A. 267, 204). — D. Die Mutterlauge von der Darstellung der Terebinsäure wird destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und die Aetherschicht mit Natron behandelt. Die alkalische Lösung säuert man an und destillirt sie mit Wasser. Die übergehenden Krystalle werden aus Wasser umkrystallisirt (ROSER, B. 15, 1318). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig; aus den Salzen abgeschieden, geht sie sofort in das Anhydrid über. Das Natronsalz giebt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung.

Salze: OTTO, BECKURTS, *B.* 18, 832. —  $Na_2C_6H_6O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blumenkohlartige Massen; wird aus der concentrirten wässrigen Lösung, durch absoluten Alkohol, kleisterartig gefällt und hält dann  $\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Ca.A.$  Blättchen. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem (ROSER; W., B.). —  $Ba.A.$  Perlmutterglänzende Blättchen. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (FITTIG, PARKER). —  $Ag_2.A.$  Voluminöser Niederschlag. Liefert bei der trockenen Destillation das Anhydrid (ROSER).

**Diäthylester.** Durch Behandeln des Anhydrids mit Alkohol und HCl (ROSER). Siedep.: 235—240°.

**Anhydrid  $C_6H_6O_3$ .** Grofse, weiche, perlmutterglänzende Blättchen oder trimetrische Tafeln (aus Wasser) (BREZINA, *M.* 3, 609; FOCK, *J.* 1882, 879). Schmelzp.: 96°; Siedep.: 223° (ROSER). Sublimirt sehr leicht; schon beim Liegen an der Luft. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmeckt sehr süfs. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in  $CHCl_3$ , Benzol, Alkohol und Aether. Wird von concentrirter Salpetersäure nicht angegriffen. Wird von Chromsäuregemisch glatt zu  $CO_2$  und Essigsäure oxydirt. Wird von  $PCl_5$  und Acetylchlorid nicht angegriffen. Geht mit Alkalien in Berührung sofort in die Säure über. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, Oxalsäure. Verbindet sich mit  $NH_3$  zu Pyrocinchonimid. Brom wirkt erst in der Wärme ein; erhitzt man das Anhydrid mit Brom und Wasser, im Rohr, auf 100°, so entsteht Dibromessigsäure. Wird von Natriumamalgam oder beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 220° in s-Dimethylbernsteinsäure und die isomere Methyläthylmalonsäure umgewandelt. Beim Erwärmen des Anhydrides mit Wasser und Zinkpulver entstehen s-Dimethylbernsteinsäure und dimethylfumarsaures Zink (O., B.).

## 12. s-(p-)Tetrylendicarbonsäure, Homoitaconsäure $\begin{matrix} CH_2.CH.CO_2H \\ CO_2H.CH.CH_2 \end{matrix}$ . B.

Der Diäthylester entsteht in sehr kleiner Menge, neben viel  $\alpha$ -Aethylmilchsäure und Aethylmilchsäureester, bei der Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* 208, 333).  $2C_2H_4ClO_2.C_2H_5 - 2HCl = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$ . — Die freie Säure wird durch Kochen des Diäthylesters mit rauchender Salzsäure erhalten. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen. Schmelzp.: 170 bis 171°. Sublimirt in feinen Nadeln. 1 Thl. löst sich bei 17—20° in 26 Thln. kalten Wassers (MARKOWNIKOW, *Ж.* 22, 279). In heißem Wasser viel leichter löslich als in kaltem; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether. Wandelt sich bei der Destillation theilweise in das Anhydrid der o-Tetrylendicarbonsäure um. Nimmt direkt kein Brom auf; beim Erwärmen mit Brom werden  $CO_2$  und HBr gebildet. Verbindet sich nicht mit HBr oder HJ. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140—160° entstehen jodfreie Säuren. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Das Silbersalz liefert mit Acetylchlorid ein Anhydrid  $C_4H_6(CO_2.C_2H_5O)_2$ , das bei der Destillation in Essigsäureanhydrid und das Anhydrid der isomeren o-Säure zerfällt. — Die Salze krystallisiren meist schwer.

Das Natriumsalz ist ein Syrup. —  $Pb.C_6H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystallrinden; einmal ausgeschieden, löst sich das Salz sehr schwer in Wasser. —  $Ag_2.A.$  Amorpher Niederschlag. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

**Dimethylester  $C_6H_{12}O_4 = C_6H_6O_4(CH_3)_2$ .** Siedep.: 220° (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW).

**Diäthylester  $C_{10}H_{16}O_4 = C_6H_6O_4(C_2H_5)_2$ .** Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 230° (M., K.).

## 13. o-Tetrylendicarbonsäure $\begin{matrix} CH_2.CH.CO_2H \\ CH_2.CH.CO_2H \end{matrix}$ . B. Aus dem Anhydrid (s. u.) und

Wasser (MARKOWNIKOW, *Ж.* 22, 285). — Rhomben oder Prismen. Schmelzp.: 138—139°. Siedet, unter Anhydridbildung, bei 252°. 1 Thl. löst sich bei 21° in 2.9 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol, sehr schwer in absol. Aether. —  $Ba.C_6H_6O_4 + 2H_2O$ . Nadeln. Löslich in 150 Thln. kalten Wassers; in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $Ag_2.A.$  Krystallinischer Niederschlag.

**Anhydrid  $C_6H_6O_3 = \begin{matrix} CH_2.CH.CO \\ CH_2.CH.CO \end{matrix} > O$ .** D. Man übergießt s-tetrylendicarbonsaures

Silber mit absol. Aether, fügt allmählich (weniger, als die theoretische Menge) Acetylchlorid hinzu, erwärmt 5 Stunden lang am Kühler und filtrirt. Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel unterwirft man der fraktionirten Destillation (MARKOWNIKOW, *Ж.* 22, 282). Dasselbe Anhydrid entsteht auch, in geringer Menge, bei der Destillation der s-Tetrylendicarbonsäure (Schmelzp.: 170°) (M.). — Nadelchen (aus Aether). Schmelzp.: 49—50°. Siedep.: 254—255° (kor.). Schwer löslich in Aether.

14. **1,1-Tetramethylendicarbonsäure  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix} > C(CO_2H)_2$ .** B. Der Diäthylester dieser Säure entsteht, wenn man in eine abgekühlte Lösung von (14,5 g) Natrium in (160 g)



absolutem Alkohol ein Gemisch von (100 g) Malonsäurediäthylester und (64 g) Trimethylenbromid einträgt (W. H. PERKIN, *Soc.* 51, 2). Man gießt die völlig neutral reagierende Flüssigkeit in das 2–3fache Vol. Wasser, sättigt mit NaCl, schüttelt mit Aether aus und destillirt die ätherische Lösung ab. Der Rückstand wird im Dampfstrom destillirt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  entwässert und destillirt. Durch Erwärmen des Esters mit alkoholischem Kali erhält man das Kaliumsalz der Säure, aus welchem man, durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Aether, die freie Säure isoliren kann. — Glänzende, monokline (HAUSHOFER, *Soc.* 51, 5) Prismen (aus Aether oder Benzol). Schmilzt, bei vorsichtigem Erhitzen, bei 154–156°. Leicht löslich in Wasser, mäßig leicht in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, spärlich in Ligroin. Mol. Verbrennungswärme = 642,4 Cal. (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 486). Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 705. Zfällt bei 210° in  $\text{CO}_2$  und Tetramethylenearbonsäure. Wird von Brom oder HBr, in der Kälte, nicht angegriffen. Entwickelt mit höchst konc. Salpetersäure, in der Kälte, keine  $\text{CO}_2$  (FRANCHIMONT, *B.* 19, 1051). — Salze: PERKIN. —  $\text{Ba.C}_6\text{H}_6\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Pb.A} + \text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , im Vakuum getrocknet). Amorpher Niederschlag, der bei heftigem Schütteln krystallinisch wird. Fast unlöslich in Wasser. —  $\text{Cu.A} + \text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Blaue Nadeln. —  $\text{Ag}_3\text{.A}$ . Niederschlag.

**Diäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 220–221° bei 720 mm; spec. Gew. = 1,05328 bei 9°; = 1,04817 bei 15°; = 1,04051 bei 25° (PERKIN). Brechungsvermögen: GLADSTONE, *Soc.* 51, 4; magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* 51, 4. Riecht campherartig.

15. **1,2-Tetramethylenedicarbonsäure (Aethylenbernsteinsäure)**  $\begin{matrix} \text{CH}_2\text{.CH.CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{.CH.CO}_2\text{H} \end{matrix}$

B. Beim Erhitzen von Tetramethylenetetracarbonsäure über den Schmelzpunkt (PERKIN, *Soc.*

51, 22).  $\text{CH}_2\text{.C}(\text{CO}_2\text{H})_2 = 2\text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . — D. Man erhitzt Tetramethylenetetracarbonsäure mit etwas Wasser, im Rohr, auf 180–200°.

Zur Reinigung stellt man aus der Säure (mit Alkohol und HCl) den Diäthylester dar, destillirt diesen im Vakuum, verseift ihn hierauf mit alkoholischem Kali und behandelt das Kaliumsalz mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Aether. — Federähnliche Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 130° (P.), 138° (STOHMANN, KLEBER, *J. pr.* [2] 45, 480). Geht bei 300° in das Anhydrid über. Mol.-Verbrennungswärme = 642,5 Cal. (ST., KL.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Ligroin und Benzol. Wird von  $\text{KMnO}_4$  zu Oxalsäure oxydirt. — Die ammoniakalische Lösung der Säure scheidet mit  $\text{BaCl}_2$  erst beim Kochen, sechsseitige Tafeln des schwer löslichen Baryumsalzes ab (charakt.). —  $\text{Ag}_2\text{.C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ . Amorpher Niederschlag.

**Diäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 238–242° bei 720 mm (PERKIN).

**Anhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . B. Beim Erhitzen der Säure auf 300° (PERKIN, *Soc.* 51, 25). Krystalle. Schmelzp.: 76–78°. Schwer löslich in Aether und Benzol, leicht in Alkohol. Wird von kaltem Wasser sehr langsam in Tetramethylenedicarbonsäure umgewandelt.

16. **Anhydro- $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Bei der Destillation von  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure im Vakuum (WEIDEL, *M.* 11, 513). — Schwach glänzende, monokline Krystalle. Schmelzp.: 133,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, unlöslich in Benzol. Wird von Natriumamalgam in  $\alpha$ -Methylglutarsäure umgewandelt.

17. **Diakrylsäure**. B. Die paradipimalsauren Salze  $\text{Me}'_2\text{.C}_6\text{H}_8\text{O}_5$  gehen bei 200 bis 250° in Diakrylate  $\text{Me}'_2\text{.C}_6\text{H}_6\text{O}_4$  über. Letztere nehmen an feuchter Luft begierig Wasser auf und gehen wieder in Paradipimalate über (WISLICIENUS, A. 174, 293).

$\text{Na}_2\text{.C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ . Amorph, sehr zerfließlich. —  $\text{Ca.C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ . Lässt sich auch durch Erhitzen von hydrakrylsaurem Calcium  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2$  auf 220° darstellen. —  $\text{Ba.C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ .

18. Die S. 506 beschriebene **Parakrylsäure**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$  (aus  $\beta$ -Jodpropionsäure) ist vielleicht  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{.CH:CH.CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$  zusammengesetzt (BAEYER, B. 18, 680).

19. **Säure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ . B. Bei dreistündigem Kochen von 5 g Saccharon  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  mit 40 g Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) und 1 g rothem Phosphor (KILIANI, A. 218, 368). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 139°. Löslich in Wasser und Aether. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Entfärbt Bromwasser schon in der Kälte. Zweibasische Säure.

#### 4. Säuren $C_7H_{10}O_4$ .

1. *Propylfumar säure, Aethylmesakonsäure, 2-Hexensäure-3-Methylsäure*  $C_3H_7.C.CO_2H$ . B. Durch aufeinander folgendes Behandeln von Propylacetessigsäure-

$H.C.CO_2H$ . B. Durch aufeinander folgendes Behandeln von Propylacetessigsäure-äthylester mit (2 Mol.) Brom und alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 489; SEMENOW, Z. 23, 438). — Blättchen. Schmelzp.: 172,5—173°. Wenig löslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether. Geht, durch Erhitzen mit Acetylchlorid, in Aethylcitronensäureanhydrid über. —  $Ca.C_7H_8O_4 + 2(?)H_2O$ . Prismen. Scheidet sich, beim Erwärmen der kaltgesättigten Lösung, in Nadeln aus. —  $Ag_2.A.$  Nadeln.

2. *Aethylcitronensäure*. B. Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen von Aethylmesakonsäure mit 1 Thl. Acetylchlorid auf 100° (SEMENOW, Z. 23, 439). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 92—94°. —  $Ca.C_7H_8O_4 + H_2O$ . Blättchen. —  $Ba.A + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. —  $Ag_2.A.$  Krystallpulver.

Anhydrid  $C_7H_8O_3$ . Flüssig. Siedep.: 152—153° bei 68 mm (S.).

Aminsäureester  $C_9H_{15}NO_3 = NH_2.C_7H_8O_2.CO_2H_3$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: 78—79° (DEMARÇAY).

Amid  $C_7H_{12}N_2O_2 = C_7H_8O_2(NH_2)_2$ . Schmilzt unter Zersetzung bei 214—215° (D.).

3. *Aethylitakonsäure*. B. Durch Erhitzen von Aethylcitronensäure mit Wasser auf 150° (SEMENOW, Z. 23, 440). — Blättchen. Schmelzp.: 164—165°. Schwer löslich in Wasser. —  $Ca.C_7H_8O_4 + H_2O$ . Blättchen. —  $Ag_2.A.$  Niederschlag.

4. *Aethylglutakonsäure, 4-Hexen-6-Säure-3-Methylsäure*  $CO_2H.CH(C_2H_5).CH:CH.CO_2H$ . B. Beim Kochen von Aethyldicarboxylglutakonsäuretetraäthylester mit alkoholischem Kali (GUTHZEI, DRESSEL, B. 23, 3182).  $(CO_2.C_2H_5)_2.C:CH.C(C_2H_5)(CO_2.C_2H_5) + 6KOH = K_2.C_7H_8O_4 + 4C_2H_5.OH + 2K_2CO_3$ . — Krystallinisch. Schmelzp.: 118—120°. —  $Ag_2.C_7H_8O_4$ . Niederschlag.

5. *Methyläthylmalensäure, 2-Methyl-2-Pentensäure-3-Methylsäure*  $CH_3.C.CO_2H$ .

B. Beim Lösen des Anhydrids (s. u.) in Natronlauge (FITTIG, PARKER, C. H. 267, 214). — Geht, aus ihren Salzen abgeschieden, in das Anhydrid über. —  $Ca.C_7H_8O_4 + H_2O$ . Blättchen. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $Ba.A.$  Glänzende Blättchen. —  $Ag_2.A.$  Niederschlag; Blättchen (aus Wasser).

Anhydrid  $C_7H_8O_3 = \begin{matrix} CH_3.C.CO \\ C_2H_5.C.CO \end{matrix} > O$ . B. Beim Erhitzen von s-Methyläthylbernsteinsäureanhydrid mit Brom und  $CHCl_3$  auf 90—100° (BISCHOFF, B. 23, 3422). Bei 24stündigem Erhitzen auf 140° von (30 g) Brenztraubensäure mit (60 g) brenzweinsäurem Natrium und (36 g) Essigsäureanhydrid (FITTIG, PARKER, A. 267, 214). Bei der Destillation von s-Methyläthyläpfelsäure (MICHAEL, TISSOT, B. 24, 2545; J. pr. [2] 46, 303). — Bleibt bei —18° flüssig. Siedep.: 237° (i. D.) (B.); 122° bei 30 m (M., T.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w.

6. *Terakonsäure, 2-Methyl-2-Penten-5-Säure-3-Methylsäure*  $(CH_3)_2.C:C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Entsteht in kleiner Menge bei der trockenen Destillation der isomeren Terebinsäure (GEISLER, A. 208, 50). Terebinsäureester  $C_{11}H_{18}O_4.C_3H_5$  wandelt sich, durch Auflösen von (einem Atom) Natrium, glatt in Terakonsäuremonoäthylester um. Löst man das Produkt in Wasser und setzt HCl hinzu, so fällt der ölige Monoäthylester aus (W. ROSER, A. 208, 53). Derselbe Monoäthylester entsteht auch beim Behandeln von Terebinsäureester mit (1 Mol.) Natriumäthylat (ROSER, A. 220, 255). Beim Digeriren von Brompinelinsäure mit alkoholischem Kali (SCHLEICHER, A. 267, 130). — Große, trikline Krystalle (aus Aether); glänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 161—163°. Molek.-Verbrennungswärme = 796,1 Cal. (OSIPOW, Ph. Ch. 4, 484). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem und in Alkohol, etwas weniger leicht in Aether. Zerfällt bei der Destillation in Wasser und ein öliges, bei 270—280° unter geringer Zersetzung siedendes Anhydrid, das von Wasser langsam in Terakonsäure zurückverwandelt wird. Mit höchst konzentrierter Bromwasserstoffsäure längere Zeit in Berührung, geht Terakonsäure wieder in Terebinsäure über. Dasselbe erfolgt beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure oder beim Erwärmen mit  $H_2SO_4$  (von 50%) auf 100°. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Brom erzeugt, in Gegenwart von Wasser (aber nicht von  $CS_2$ ), Bromterebinsäure. Ebenso wirkt Chlor.

Salze: GEISLER. —  $Ca.C_7H_8O_4$ . Terakonsäures Ammoniak giebt mit  $CaCl_2$ , langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, einen pulverigen Niederschlag, der, einmal ausge-



schieden, sich selbst in heißem Wasser sehr wenig löst. — Ba.Ä. Terakonsaures Ammoniak giebt mit  $\text{BaCl}_2$  in der Kälte, selbst bei längerem Stehen, keinen Niederschlag; beim Erwärmen scheidet sich aber sehr bald alles Baryumsalz in glänzenden Krystallen ab, die sich in heißem Wasser sehr wenig lösen. —  $\text{Ag}_2\text{Ä}$ . Nadeln oder Krusten. Ziemlich leicht löslich (ROSER).

**Monoäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Bildung des Natriumsalzes s. die freie Säure (ROSER). — Flüssig. Nicht destillierbar. Etwas löslich in Wasser. —  $\text{Na} \cdot \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4$ . Kleine Nadeln (aus wasserfreiem Aether). —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4$ . Nadeln. Wird durch Fällen des Natriumsalzes mit  $\text{AgNO}_3$  erhalten. Aeußerst unbeständig.

**Diäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und  $\text{HCl}$  (FROST, A. 226, 365). — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig. Siedep.:  $254-255^\circ$  (i. D.).

7. **Isopropylfumarsäure, 2-Methyl-3-Penten-5-Säure-3-Methylsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von Isopropylacetessigsäureester mit (2 Mol.) Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 491). — Monokline Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $186-187^\circ$ . Unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ , sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

8. **Allylbernsteinsäure, 5-Pentensäure-3-Methylsäure**  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von Allyläthenyltricarbonsäure auf  $160^\circ$  (HJELT, B. 16, 334).  $(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{C}(\text{C}_3\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2 + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ . — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $93-94^\circ$ . Wird durch rauchende Bromwasserstoffsäure in das isomere Anhydrid der Säure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$  umgewandelt. —  $\text{Ca} \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ . Scheidet sich, beim Abdampfen der Lösung, krystallinisch ab und löst sich wieder beim Erkalten. — Das Baryumsalz ist sehr leicht löslich und amorph. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ . Amorph. Schwer löslich.

**Anhydrid**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ . B. Bei der Destillation der Allylbernsteinsäure (HJELT). — Flüssig. Siedep.:  $250^\circ$ . Unlöslich in Wasser.

9. **Pentamethylendicarbonsäure**  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \diagup \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  B. Beim Erhitzen von Pentamethylentetracarbonsäure  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8$  auf  $200-220^\circ$  (PERKIN, Soc. 51, 244). Zur Reinigung stellt man aus der Säure den Diäthylester dar. — D.: PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 828. — Warzen (aus Wasser). Schmelzp.:  $159-160^\circ$ . Leicht löslich in Essigäther, heißem Wasser und Alkohol, schwer in Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Ligroin und Benzol. Mol.-Verbrennungswärme =  $775,8$  Cal. (STOHMANN, KLEBER, J. pr. [2] 45, 487). Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, Soc. 61, 705. Destillirt fast unzersetzt. Liefert bei längerem Erhitzen auf  $300^\circ$  ein Anhydrid. — Das charakteristische Calciumsalz fällt in Krystallen nieder beim Kochen des Ammoniaksalzes mit  $\text{CaCl}_2$ . Es löst sich nicht wieder beim Erkalten. —  $\text{Ag} \cdot \text{Ä}$ . Amorpher Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

**Diäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . D. Man übergießt 1 Thl. (rohe) Pentamethylendicarbonsäure mit 3 Thln. absol. Alkohol, der vorher völlig mit Salzsäuregas gesättigt ist, lässt 3—4 Stunden stehen, giebt dann Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über  $\text{K}_2\text{CO}_3$  getrocknet, dann verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt (PERKIN, Soc. 51, 245). — Flüssig. Siedep.:  $249-252^\circ$ .

**Anhydrid**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ . B. Bei längerem Erhitzen von Pentamethylendicarbonsäure auf  $300^\circ$  (PERKIN, Soc. 51, 247) — Krystalle. Schmelzp.:  $64-67^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, schwerer in Ligroin, fast unlöslich in  $\text{CS}_2$ .

## 5. Säuren $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

1. **Propylitakonsäure, 3-Heptensäure-3-Methylsäure**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht, neben Heptylsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  und  $\gamma$ -Oxyönanthsäureanhydrid, bei langsamem Destilliren (je 15 g in 1 Stunde) bei  $240^\circ$  von Propylparakon-

—  $\text{O} \quad \text{CO}$  —  
säure  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2$  (FITZIG, A. 255, 84; 256, 106). Man übersättigt das Destillat mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die Sodalösung wird dann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und mit Wasserdämpfen destillirt. Den nicht flüchtigen Rückstand übersättigt man mit Soda, dampft stark ein, übersättigt dann mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Der ätherische Auszug wird verdunstet und der trockene Rückstand mit Chloroform behandelt, wodurch  $\gamma$ -Oxyönanthsäureanhydrid in Lösung geht und Propylitakonsäure ungelöst bleibt. Der Diäthylester entsteht bei  $1\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen, am Kühler, von Propylparakonsäureäthylester mit (1 Mol.) Natriumäthylat (1 Thl. Na, 10 Thle. absol. Alkohol) (FITZIG, SCHMIDT, A. 256, 106). — Kleine, glänzende, büschelförmig vereinigte Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $159^\circ$ . Fast unlöslich in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ , sehr schwer löslich in Benzol, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in warmem Aether. Natriumamalgam erzeugt Butylbernsteinsäure; rauchende Bromwasserstoffsäure

ist bei Zimmertemperatur ohne Einwirkung. Brom erzeugt die bei  $124-124,5^\circ$  schmelzende Propakonsäure  $C_3H_7 \cdot CH \cdot C(CO_2H) : \overset{\text{O}}{\underset{\text{CO}}{CH}}$  (?). —  $Ba \cdot C_8H_{10}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Kleine, glasglänzende Krystalle.

2. **Isobutyrfumarsäure, 5-Methyl-2-Hexensäure-3-Methylsäure**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H) : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Isobutylacetessigester mit (2 Mol.) Brom und dann mit alkoholischem Kali (DEMARÇAY, A. ch. [5] 20, 493). — Kleine Tafeln. Schmelzp.:  $185^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in kochendem Wasser.

3. **Xeronsäure, 3-Hexen-3,4-Dimethylsäure**  $C_2H_5 \cdot C \cdot CO_2H$   $C_2H_5 \cdot \dot{C} \cdot CO_2H$ . B. Xeronsäureanhydrid entsteht beim anhaltenden Kochen von Citrakonsäureanhydrid, daher auch schon bei der Destillation der Citronensäure (FITTIG, A. 188, 59). Das rohe Anhydrid wird mit Wasserdampf überdestillirt und das Destillat mit Wasser und  $CaCO_3$  gelinde digerirt. Man filtrirt und erhitzt zum Sieden, wobei xeronsaures Calcium niederfällt. Das Anhydrid entsteht, neben anderen Körpern, bei 70–80 stündigem Kochen von  $\alpha$ -Dibrombuttersäure mit Silberpulver und Benzol (OTTO, A. 239, 277). — Die freie Säure existirt nicht; aus den Salzen wird, durch Mineralsäuren, ihr Anhydrid in Freiheit gesetzt. Natriumamalgam ist ohne Wirkung. Auch mit Brom verbindet sie sich nicht. Wird von HJ zu Diäthylbernsteinsäure reducirt. Bei der Oxydation des Calciumsalzes mit Chromsäuregemisch entsteht Propionsäure (ROSER, B. 15, 2012).

$Ca \cdot C_8H_{10}O_4 + H_2O$  (charakteristisches Salz). Neutrales xeronsaures Ammoniak giebt mit Chlorkalcium, erst beim Kochen, einen flockigen, bald krystallinisch werdenden Niederschlag. Das gefällte Salz löst sich beim Erkalten kaum auf. Bei  $130-140^\circ$  entweicht nur  $\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Ba \cdot C_8H_{10}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Dem Calciumsalze ähnlich. —  $Ag_2 \cdot C_8H_{10}O_4$ . Pulveriger Niederschlag, wenig löslich in siedendem Wasser.

Anhydrid  $C_8H_{10}O_3$ . B. Siehe die Säure. Beim Erhitzen von s-Diäthylbernsteinsäureanhydrid mit Brom und  $CHCl_3$  auf  $90-100^\circ$  (BISCHOFF, B. 23, 3423). — Erstarrt nicht bei  $-18^\circ$  (FITTIG). Siedep.:  $242^\circ$  (i. D.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Schwerer als Wasser. Löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heißem. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

4. **Methylallylbernsteinsäure, 2-Methyl-5-Hexensäure(1)-3-Methylsäure**  $CH(CH_3) \cdot CO_2H$   $\dot{C}H(C_3H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Methylallyltricarbonsäure auf  $150^\circ$  entstehen zwei isomere Methylallylbernsteinsäuren (HJELT, 25, 490).

a. **Para-Säure**. Lange Prismen. Schmelzp.:  $147-148^\circ$ . Elektrisches Leitungsvermögen: COLLAN, B. 25, 491. Löst sich in 66 Thln. Wasser von  $200^\circ$ . Liefert bei  $170^\circ$  das Anhydrid der Mesosäure. —  $Ca \cdot C_8H_{10}O_4 + H_2O$ . Leicht löslich in Wasser. —  $Ba \cdot \dot{A} + H_2O$ . Leicht löslich in Wasser. —  $Cu \cdot \dot{A}$ . Flockiger Niederschlag. —  $Ag_2 \cdot \dot{A}$ . Pulver.

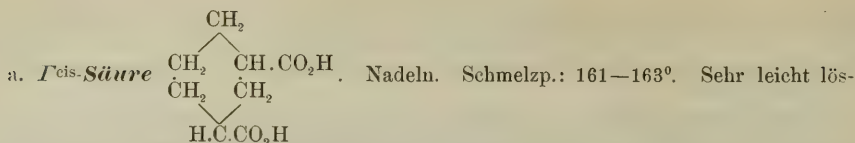
b. **Meso-Säure**. Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $86-87^\circ$  (HJELT). Elektrisches Leitungsvermögen: COLLAN, B. 25, 491. Löst sich in 27 Thln. Wasser. —  $Ca \cdot C_8H_{10}O_4 + H_2O$ . In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $Ba \cdot \dot{A} + 2H_2O$ . Leicht löslich in Wasser.

5. **Methylpentamethylendicarbonsäure**  $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ \diagdown CH_2 \cdot \dot{C}(CO_2H)_2 \end{matrix}$ . B. Der Diäthylester entsteht beim Versetzen einer Lösung von 13 g Natrium in 130 g absol. Alkohol, erst mit 91 g Diäthylmalonat und dann, unter guter Kühlung, mit 65 g 1,4-Dibrompentan  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$  (COLMAN, PERKIN, Soc. 53, 193). Man verseift den Ester durch Kochen mit alkoholischem Kali (3 Mol.), verjagt den Alkohol, säuert den Rückstand mit verd.  $H_2SO_4$  an und schüttelt mit Aether aus. — Prismen (aus Aether). Schmilzt bei  $173-175^\circ$ , dabei in  $CO_2$  und Methylpentamethylencarbonsäure zerfallend. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser. —  $Ag_2 \cdot \dot{A}$ . Niederschlag.

Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_4 = C_8H_{10}O_4(C_3H_5)_2$ . Dickflüssig. Siedep.:  $243-244^\circ$  (COLMAN, PERKIN).

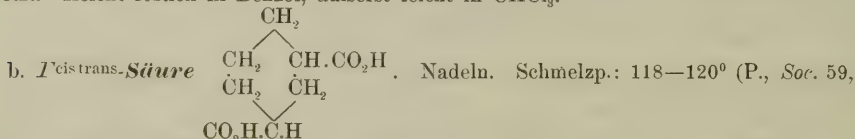
6. **1,3-Hexamethylendicarbonsäure**  $CO_2H \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} CH_2$ . B. Beim Erhitzen von Hexamethylentetracarbonsäure auf  $200-220^\circ$  entstehen zwei isomere Hexamethylen-1,3-Dicarbonsäuren, die man in viel Wasser löst und mit  $CaCO_3$  neutralisirt. Beim Einengen der Lösung krystallisirt zunächst das Salz der *l*-cis-Säure (PERKIN, Soc. 59, 808).





lich in warmem Wasser, Alkohol und Benzol, mäßig in Aether, schwer in Ligroin. Geht, durch Erhitzen mit konc. HCl auf 180°, theilweise in die *l*-cis-trans-Säure über. —  $\text{Ca} \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Sehr schwer löslich. Krystallisirt auch mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Nadeln. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{A}$ . Krystallinischer Niederschlag.

Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ . B. Beim Kochen der Säure mit Acetylchlorid (PERKIN, *Soc.* 59, 812). — Glänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 187—189°. Destillirt fast unzersetzt. Leicht löslich in Benzol, äußerst leicht in  $\text{CHCl}_3$ .



814). Geht, durch Erhitzen mit konc. HCl, theilweise in die *l*-cis-Säure über. Mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid der *l*-cis-Säure. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{A}$ . Niederschlag.

7. Säure  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ . B. Der Diäthylester entsteht, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester (MARKOWNIKOW, KRESTOWNIKOW, *A.* 208, 348). —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Siedep.: 250—253° (M., K.).

## 6. Säuren $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

1. *Isobutylitakonsäure, 2-Methyl-4,7-Heptensäure-5-Methylsäure*  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Destil-

lation von Isobutylparakonsäure  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2$  (SCHNEEGANS, *A.* 255, 107). Beim Erhitzen, am Kühler, von (20 g) Isobutylparakonsäureäthylester mit (1 Mol.) Natriumäthylat (1 Thl. Na, 10 Thle. absol. Alkohol) (FITTIG, KRÄNCKER, *A.* 256, 97). Man erwärmt 2—3 Stunden lang, destillirt dann den Alkohol ab, säuert den Rückstand mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an und schüttelt mit Aether aus. Die freie Säure neutralisirt man, in der Kälte, mit  $\text{CaCO}_3$  und kocht dann auf, wobei sich isobutylitakonsaures Calcium abscheidet. — Undeutliche Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt, unter Anhydridbildung, bei 170°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Wird durch Aufkochen mit konc. Salzsäure oder mit Schwefelsäure kaum verändert. Auch Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. Brom erzeugt Isobutakonsäure  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) : \text{CH}$ . —  $\text{Ca} \cdot \text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Pulveriger Niederschlag. In kaltem Wasser viel leichter löslich als in heißem. —  $\text{Ba} \cdot \text{A}$ . Gleichet dem Calciumsalz. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{A}$ . Niederschlag.

Diäthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4 = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 268° (FITTIG, KRÄNCKER).

2. *Aethylallylbernsteinsäure, 6-Hepten-3,4-Dimethylsäure*  $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$   
 $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$

B. Beim Erhitzen von Aethylallyltricarbonsäure auf 150° entstehen zwei isomere Aethylallylbernsteinsäuren, die man durch fraktionirte Krystallisation aus Wasser trennt (HJELT, *B.* 25, 489). Zuerst scheidet sich die Para-Säure aus.

a. *Para-Säure*. Rhombische Blätter. Schmelzp.: 163—166°. Löst sich bei 20° in 110 Thln. Wasser (Hj.). Beim Erhitzen entsteht wesentlich das Anhydrid der Mesosäure.

b. *Meso-Säure*. Kleine trikline Tafeln. Schmelzp.: 108—111°; löst sich in 37 Thln. Wasser (Hj.).

3. *Methylhexamethyldicarbonsäure*  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$   
 $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der Diäthylester

entsteht beim Versetzen einer erkalteten Lösung von 4,4 g Natrium in 50 g absol. Alkohol erst mit 30 g Diäthylmalonat und dann mit 21 g 1,5-Dibromhexan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr}(\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$  (FREER, PERKIN, *Soc.* 53, 206). Man kocht 5 Stunden lang, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  entwässert und verdunstet. Den Rückstand fraktionirt man im Vakuum und kocht den erhaltenen Ester 6 Stunden lang mit (4 Mol.) alkoholischem KOH. — Krystall-

krusten (aus Wasser). Schmilzt gegen  $147^\circ$ , dabei theilweise in  $CO_2$  und Methylhexamethylencarbonsäure zerfallend. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Wasser. —  $Ag_2A$ . Amorpher Niederschlag.

4. **Pyrocamphensäure**  $C_5H_{10}$   $\begin{cases} CH.CO_2H \\ CH.CO_2H \end{cases}$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht, neben Isopyrocamphensäure, beim Destilliren von Camphensäure  $C_{10}H_{14}O_6$  (MARSH, GARDNER, Soc. 59, 650). Beim Umkrystallisiren des Destillates aus Alkohol scheidet sich zunächst das Anhydrid aus. — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.:  $209^\circ$ . —  $Ba.C_9H_{12}O_4 + H_2O$  (bei  $120^\circ$ ). Büschel; sehr leicht löslich in Wasser.

Anhydrid  $C_9H_{12}O_3$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $178-179^\circ$  (M., G.).

5. **Isopyrocamphensäure**  $C_5H_{10}O_4$ . B. Siehe Pyrocamphensäure (MARSH, GARDNER). — Körner (aus Wasser). Schmelzp.:  $157^\circ$ . Geht, bei der Destillation, theilweise in Pyrocamphensäureanhydrid über.

## 7. Säuren $C_{10}H_{16}O_4$ .

1. **Camphersäure**  $\begin{matrix} CH_2.C(CH_3).CO_2H \\ CH_2.C(C_3H_7).CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2.C(OH.CO_2H).CO \\ CH_2.CH(C_3H_7).CH_2 \end{matrix}$  (?). a. **Gewöhnliche oder Rechtscamphersäure**. B. Bei anhaltendem Kochen von Campher  $C_{10}H_{16}O$  (LAURENT, A. 22, 135) oder Campholsäure  $C_{10}H_{16}O_2$  (KACHLER, A. 162, 262) mit concentrirter Salpetersäure. — D. Man erhitzt 150 g Campher (50 Stunden lang) im Wasserbade mit 2 l Salpetersäure vom spec. Gew. = 1,27 (2 Vol. käufliche Säure und 1 Vol. Wasser) in einem Kolben (von 8 Pfund Inhalt), an den ein Glasrohr vermittelt Gypsbrei angefügt ist. Sind die Dämpfe im Glasrohr nur noch schwach gefärbt, so concentrirt man den Kolbeninhalt, bindet die ausgeschiedene Säure an Natron, zerlegt das Salz mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus Wasser um (WREDEN, A. 163, 323). Nach MAISSEN (J. 1880, 880) eignet sich zur Darstellung von Camphersäure ganz besonders der Rückstand von der Borneoldarstellung (aus Campher mit Natrium und Toluol). 300 g dieses Rückstandes werden mit 800 g roher Salpetersäure und 200 g  $H_2O$  einige Tage lang am Rückflusskühler erhitzt.

Blättchen oder Säulen; monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, J. 1877, 640). Schmelzp.:  $187^\circ$  (KOR.) (RIBAN; vgl. FITTIG, TOLLENS, A. 129, 372; KACHLER, A. 197, 92). Spec. Gew. = 1,193 (SCHRÖDER, B. 13, 1072). Molekulare Verbrennungswärme = 1249,7 Cal. (LUGNIN, A. ch. [6] 18, 384; 23, 219); = 1243,7 (STOHMANN, KLEBER, J. pr. [2] 45, 489). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 402. Rechtsdrehend; das Drehungsvermögen hängt vom Lösungsmittel ab. Für eine Lösung von 15 Gewichtsprocenten ist bei  $20^\circ$   $[\alpha]_D = 46,66$  für Essigsäure, 47,35 für absol. Alkohol, 50,81 für Aceton (HARTMANN, B. 21, 223). Für p Gewichtsprocente Camphersäure gilt für die Lösung in absol. Alkohol bei  $20^\circ$   $[\alpha]_D = 45,921 + 0,04904.p$  (H.). Molekularbrechungsvermögen = 85,30 (KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 349). Neutralisationswärme (durch 2 Mol. NaOH) = 26,3 Cal. (BERTHELOT, A. ch. [6] 7, 198); 27,081 Cal. (GAL, WERNER, Bl. 47, 163). Zerfällt beim Erhitzen in Anhydrid und Wasser. Elektrolyse von camphersaurem Kalium: BOURGOIN, J. 1868, 570. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $170-180^\circ$  geht Camphersäure in Mesocamphersäure über. Bei  $280^\circ$  entsteht eine neue Säure, wahrscheinlich Paracamphersäure (JUNGFLEISCH, J. 1873, 631). Erhitzt man Camphersäure mit rauchender Salzsäure auf  $200^\circ$ , so entstehen die Kohlenwasserstoffe  $C_8H_{14}$  und  $C_8H_{16}$ , neben CO und  $CO_2$  (WREDEN, A. 187, 169).  $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{16} + 2CO_2 = C_8H_{14} + H_2O + CO_2 + CO$ . Bei zwölfstündigem Erhitzen von je 8 g Camphersäure mit 12 ccm destillirter Jodwasserstoffsäure auf  $200^\circ$  entsteht Tetrahydroisoxylol  $C_8H_{14}$ . Wendet man auf je 4 g Camphersäure 8 ccm Jodwasserstoff (spec. Gew. = 1,7) an, so entsteht Hexahydroisoxylol  $C_8H_{16}$ ; ebenso mit bei  $0^\circ$  gesättigter Säure beim Erhitzen auf  $130^\circ$  (WREDEN, A. 187, 156). Beim Erhitzen mit syrupdicker Phosphorsäure auf  $195-200^\circ$  entstehen: CO,  $C_8H_{14}$  (Siedep.:  $119^\circ$ ) und ein bei  $250^\circ$  siedendes Oel (spec. Gew. = 0,889 bei  $21^\circ$ ) (GILLE, Gm. 7, [1] 411). Bei der Destillation von Camphersäure oder campheraminsaurem Ammoniak mit Chlorzink wird Tetrahydroisoxylol, bei der Destillation des Ammoniaksalzes mit Phosphorsäure Camphotereben  $C_{10}H_{18}$ , neben wenig Tetrahydroisoxylol, gebildet (BALLO, A. 197, 322). Beim Erwärmen von Camphersäure mit concentrirter Schwefelsäure entstehen CO und Sulfocamphersäure  $C_9H_{10}SO_6$ . Durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure geht Camphersäure in Camphoronsäure  $C_9H_{12}O_5$  über. Beim Erhitzen von Camphersäure oder deren Anhydrid mit Brom, im Rohr, entstehen zunächst Additionsprodukte und bei weiterem Erhitzen Bromcamphersäure, resp. deren Anhydrid (WREDEN, A. 163, 330). Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf Camphersäure (MEYER, B. 3, 118). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Buttersäure, Pimelinsäure und eine Säure  $C_{10}H_{16}O_6$  (HLASIWETZ, GRABOWSKY, A. 145,



205). Destillirt man Camphersäure mit Natronkalk bei niedriger Temperatur, so entsteht Camphersäureanhydrid, in höherer Temperatur tritt Spaltung in  $\text{CO}_2$  und Phoron  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  ein (MEYER, B. 3, 117). Camphersaurer Kalk zerfällt beim Destilliren in  $\text{CaCO}_3$  und Phoron (GERHARDT, LiÈs, A. 72, 263). Camphersaures Blei zerfällt bei der Destillation in Bleioxyd und Camphersäureanhydrid, neben sehr wenig Phoron (BOUSEIN, J. 1855, 470). Camphersaures Kupfer spaltet sich bei  $200^\circ$  in Camphersäureanhydrid, Wasser und den Kohlenwasserstoff  $\text{C}_8\text{H}_{14}$  (Siedep.:  $105^\circ$ ) (MOITESSIER, J. 1866, 410).  $\text{Cu.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{14} + 2\text{CO}_2 + \text{Cu}$ .

**Löslichkeit der Camphersäure.** 100 Thle. Wasser von  $12^\circ$  lösen 0,625 Thle. Säure (BOURGOIN, J. 1868, 571). Löslich in 10–12 Thln. kochendem Wasser (BOUILLON, BUCHHOLZ, KOSEGARTEN). Löslich in 0,89 Thln. Weingeist bei  $15,5^\circ$  und in 0,68 Thln. bei  $62,5^\circ$  (BRANDES, Berr. J. 4, 193). Unlöslich in  $\text{CS}_2$ .

Die Camphersäure vereinigt sich, direkt, äußerst langsam mit Alkoholen. Bei Versuchen mit Isobutylalkohol fand MENSCHUTKIN (Z. 13, 529), dass die Anfangsgeschwindigkeit der Esterbildung nur = 9,56 beträgt, und der Grenzwert erst nach über 50 stündigen Erhitzen erreicht wird.

Salze: BRANDES; KEMPER, J. 1862, 270; 1864, 402. Drehungsvermögen der camphersauren Salze: HARTMANN, B. 21, 224. Bezeichnet p den Gewichtsprocentgehalt an wasserfreiem Salz, so ist bei  $20^\circ$  für:

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	= 16,447 + 0,14242 p. (p = 11–37)
$\text{Li}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	= 17,750 + 0,23257 p. (p = 13–25)
$\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	= 14,778 + 0,21288 p. (p = 11–37)
$\text{K}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	= 13,081 + 0,13994 p. (p = 19–43)
$\text{Mg.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	= 17,824 + 0,18779 p. (p = 8–16)
$\text{Ca.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	= 16,457 + 0,12276 p. (p = 3–6)
$\text{Ba.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$	= 10,908 + 0,12980 p. (p = 18–36).

$\text{NH}_4\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (?) (MALAGUTI). —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . —  $\text{Li}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Pulver, löslich in 1 Thl. Wasser (K.). Hält 5  $\text{H}_2\text{O}$  (HARTMANN). —  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Undeutliche, zerfließliche Krystalle. Einfluss verschiedener Mengen Natron auf das Drehungsvermögen der Camphersäure: TH. THOMSEN, J. pr. [2] 235, 157. —  $\text{K}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Zerfließlich. —  $\text{Mg.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Dünne Tafeln, löslich in 2,5 Thln. Wasser von  $20^\circ$ . Krystallisiert auch mit  $12\text{H}_2\text{O}$  und mit  $13\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (K.). —  $\text{Ca.C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4$ , krystallisiert wasserfrei in großen Säulen und mit  $7\text{H}_2\text{O}$  in Krusten. —  $\text{Ca.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , löslich in 12 bis 15 Thln. Wasser (K.). —  $\text{Ca.C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4 + 2\text{Ca.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  (K.). —  $\text{Sr.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (EDWARDS, Am. 10, 235). —  $\text{Ba.C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Säulen, löslich in 50 Thln. siedendem und in 120 Thln. kaltem Wasser (K.). —  $\text{Ba.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln, löslich in 1 Thl. Wasser. —  $\text{Zn.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Schwerlösliches Pulver (K.). —  $\text{Hg.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (bei  $100^\circ$ ). Niederschlag (MANNING, Am. 10, 234). —  $\text{Al}_3(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4)_3$  (bei  $100^\circ$ ). Unlöslich in Wasser (EDWARDS, Am. 10, 235). —  $\text{Pb.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Unlöslicher Niederschlag. —  $\text{Cr}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4)_3$  (bei  $100^\circ$ ). Blaugrüner Niederschlag (MANNING). —  $\text{Mn.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (bei  $100^\circ$ ). Camphersaures Kalium giebt mit  $\text{MnSO}_4$ , erst beim Kochen, einen Niederschlag, der sich beim Erkalten löst (MANNING, Am. 10, 233). —  $\text{Ni.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (EDWARDS, Am. 10, 235). —  $\text{Cu.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Hellgrüner Niederschlag, fast unlöslich in Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ .

**Monomethylester (Methylcamphersäure)**  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{CH}_3$ . a. **al-Methylester**  $\text{CO}_2\text{H.C}_8\text{H}_{14}\text{CO}_2\text{CH}_3$ . B. Beim Kochen des al-Methyl-o-Aethylesters oder des Dimethylesters mit (2 Mol.) alkoholischem Kali (von 16%) (BRAUNSCHEWIG, B. 25, 1806; HALLER, B. 25 [2] 665). — Lange Spielfe (aus heißem Wasser). Schmelzp.:  $86-87^\circ$ . [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> =  $+43^\circ 55'$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Ligroin. Liefert mit Phenylcarbimid einen Körper  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_7$  (Schmelzp.:  $62^\circ$ ).

b. **o-Methylester**  $\text{CO}_2\text{H.C}_8\text{H}_{14}\text{CO}_2\text{CH}_3$ . B. Aus Camphersäure mit Alkohol und HCl (BRAUSCHWEIG; LOIR, A. ch. [3] 38, 483; HALLER, B. 25 [2] 665). — Rhombische, sphenoïdische, hemiedrische (OSANN, B. 25, 1808) Tafeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.:  $77-78^\circ$ . Siedep.:  $223^\circ$  bei 21 mm. Zersetzt sich, bei der Destillation an der Luft, in den Dimethylester- und Camphersäure-Anhydrid. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> =  $+51^\circ 52'$ . Liefert mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N.CO}$  einen bei  $78^\circ$  schmelzenden Körper  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_7$ .

**Verbindung  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_7$ , a. al-Derivat.** B. Beim Behandeln von al-Camphersäure-Monomethylester mit Phenylcarbimid (HALLER, B. 25 [2] 725). — Schmelzp.:  $62^\circ$ ; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> =  $81^\circ 27'$ .

b. **o-Derivat.** B. Aus o-Camphersäure-Monomethylester und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N.CO}$  (HALLER). — Schmelzp.:  $78-79^\circ$ ; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> =  $49^\circ 20'$ .

**Dimethylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus der Säure mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und HCl (Br; H.). — Flüssig. Siedep.:  $264^\circ$  bei 738 mm;  $149,5^\circ$  bei 11 mm;  $155^\circ$  bei 15 mm. Spec. Gew. 1,0747 bei  $20^\circ/4'$ . Molek.-Refraktion = 58,07. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> =  $+48,16^\circ$ .

**Monoäthylester**  $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{15}O_4 \cdot C_2H_5$ . a. o- oder  $\alpha$ -*Derivat*. B. Wie der Monomethylester (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 44, 151). Aus der Säure mit Alkohol und HCl (BRÜHL, B. 24, 3409, 3730). — Syrup. Siedep.: 216–219° bei 30 mm; spec. Gew. = 1,1133 bei 0°;  $[\alpha]_D = +39^\circ 11'$  (FRIEDEL, B. 25 [2] 107). Spec. Gew. = 1,0998 bei 20°/4°; Brechungsvermögen u. s. w.: BRÜHL. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt. Zerfällt bei der Destillation in neutralen Ester und Camphersäureanhydrid. Acetylchlorid erzeugt (bei 100°) Camphersäureanhydrid, Essigsäure und  $C_2H_5Cl$ . Wird durch Kochen mit verd. Kalilauge verseift. —  $Ag.C_2H_5.C_{10}H_{14}O_4$ . Gelatinöser Niederschlag.

b. al- oder  $\beta$ -*Derivat*. B. Bei längerem Kochen des Diäthylesters oder des o-Methyl-al-Aethylesters mit 2 Mol. alkoholischem Kali (BRAUNSCHWEIG, B. 25, 1802; vgl. FRIEDEL, B. 25 [2] 107). — Große, rhombisch-hemimorphe (OSANN, B. 25, 1802) Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 57°. Wird von Alkalien viel schwerer verseift als der  $\alpha$ -Monoäthylester.

**Methyl-Aethylester der Camphersäure**  $C_{13}H_{22}O_4 = CH_3O.CO.C_8H_{14}.CO_2.C_2H_5$ .

a. *Methyl-o-Aethylderivat*. B. Aus dem o-Monoäthylester (aus Camphersäure,  $C_2H_5O$  und HCl) mit Natriummethylat und  $CH_3J$  (BRAUNSCHWEIG, B. 25, 1798). — Flüssig. Siedep.: 169,5° bei 33 mm; 276,5–277° bei 746 mm. Spec. Gew. = 1,0548 bei 20°/4°. Molek.-Refraktion = 62,5.  $[\alpha]_D = +38,43^\circ$ .

b. *o-Methyl-al-Aethylderivat*. B. Aus dem Monomethylester (aus Camphersäure,  $CH_3O$  und HCl) mit Natriumäthylat und  $C_2H_5Br$  (Br., B. 25, 1799). — Flüssig. Siedep.: 175° bei 38 mm; 278° bei 747 mm. Spec. Gew. = 1,0647 bei 20°/4°. Molek.-Refraktion = 62,77.  $[\alpha]_D = +45,49^\circ$ . Beim Kochen mit 2 Mol. alkoholischem Kali entsteht der al-Monoäthylester.

**Diäthylester**  $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$ . B. Bei der trockenen Destillation des Monoäthylesters (MALAGUTI, *A. ch.* [2] 64, 152). Man löst das Destillat in Alkohol, lässt das Camphersäureanhydrid ankrystallisieren und fällt die Mutterlauge mit Wasser. Aus dem Monoäthylester mit Natriumäthylat und  $C_2H_5J$  (BRÜHL, B. 24, 3408). — Flüssig. Siedep.: 285–286°; spec. Gew. = 1,029 bei 16°. Siedep.: 155° bei 12–14 mm; spec. Gew. = 1,0495 bei 0°;  $[\alpha]_D = +37^\circ 42'$  (FRIEDEL, B. 25 [2] 107). Brechungsvermögen u. s. w.: BRÜHL, B. 24, 3728. Unlöslich in Wasser. Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen (MEYER, B. 3, 118). Beim Erhitzen mit trockenem Brom auf 120° entsteht Camphersäureanhydrid.

**Tetrachlordiäthylester**  $C_{14}H_2O_4Cl_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_3Cl_2)_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Camphersäurediäthylester (MALAGUTI, *A. ch.* 70, 360). — Oelig. Spec. Gew. = 1,386 bei 14°. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Essigsäure, Camphersäure und Alkohol.

**Camphersäurechlorid (Camphorylchlorid)**  $C_{10}H_{14}O_2Cl_2$ . D. Aus Camphersäure und (2 Mol.)  $PCl_5$  (MOITESSIER, A. 120, 252). — Gelbliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser; wird bei 200° total zersetzt. Zersetzt sich langsam mit kaltem Wasser.

**Camphersäureanhydrid**  $C_{10}H_{14}O_3$ . B. Beim Erhitzen von Camphersäure; aus Camphersäure und (1 Mol.)  $PCl_5$  (GERHARDT, CHIOZZA, A. 87, 294). Beim Lösen von Camphersäure in viel concentrirter Schwefelsäure und Füllen mit Wasser (WALTER). — D. Man kocht Camphersäure mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, B. 10, 1881). Man mengt Camphersäure mit molekularen Mengen Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat und erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbade. Dann zieht man mit kaltem Wasser aus und krystallisiert das Ungelöste aus siedendem Alkohol um (MAISSEN, J. 1880, 881). — Lange, rhombische (MONTGOLFIER, *A. ch.* [5] 14, 86) Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 216–217°. Siedet oberhalb 270° unzersetzt. Spec. Gew. = 1,194 bei 20,5°. Molek. Verbrennungswärme = 1262,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 18, 385; 23, 221); 1252,3 Cal. (STROMANN, *Ph. Ch.* 10, 419). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Inaktiv. Geht, beim Kochen mit Wasser, langsam in Camphersäure über. Bildet mit Ammoniak campheraminsaures Ammoniak.

**Bromcamphersäureanhydrid**  $C_{10}H_{13}BrO_3$ . B. Camphersäure und ihr Anhydrid verbinden sich beim Erhitzen, im Rohr, mit Brom zu Additionsprodukten  $C_{10}H_{16}O_4Br_2$ , resp.  $C_{10}H_{14}O_3Br_2$ , die rubinrothe, lange Prismen bilden und an der Luft in Brom und Camphersäure (oder deren Anhydrid) zerfallen. Erhitzt man längere Zeit, so wird nur Bromcamphersäureanhydrid gebildet (WREDEN, A. 163, 330). — D. Je 12 g geschmolzenen Camphersäureanhydrids werden mit 20–25 g Brom auf 130° erhitzt, bis die Masse homogen roth geworden ist, und dann bei 115° bis zur Farblosigkeit. Durch zeitweiliges Öffnen der Röhren wird der gebildete Bromwasserstoff ausgelassen. Die Krystalle werden abgepresst und aus siedendem Chloroform umkrystallisiert. — Große, trimetrische (GRÜNLING, A. 227, 3) Krystalle. Schmelzp.: 215°. Schwer löslich in Aether. Krystallisiert aus siedendem Alkohol (von 95%) unter theilweiser Zersetzung. Geht, beim Kochen mit Wasser oder durch Natriumamalgam, in das Anhydrid  $C_{10}H_{14}O_3$  der  $\beta$ -Oxycamphersäure



über. Beim Erhitzen mit konzentriertem Ammoniak auf  $150^{\circ}$  entsteht Oxycamphersäure-Imid  $C_{10}H_{15}NO_3$ .  $PCl_5$  ist ohne Wirkung.

**Camphorylsuperoxyd**  $C_{10}H_{14}O_4$  (?). *B.* Aus Camphersäureanhydrid und Barymsuperoxyd (BRODIE, *A.* 129, 284). — Nur in Lösung bekannt. Bleicht Indigo, entwickelt mit Salzsäure Chlor, entfärbt nicht Uebermangansäure. Zerfällt beim Kochen in Sauerstoff und Camphersäure.

Nach KINGZETT (*Soc.* 45, 93) entstehen bei der Einwirkung von  $BaO_2$  auf Camphersäureanhydrid (in Gegenwart von Wasser) camphersaures Baryum und Wasserstoffsuperoxyd, aber kein Camphorylsuperoxyd.

2. **Linkscamphersäure.** *B.* Bei der Oxydation von linksdrehendem Campher (aus dem Oel der *Matricaria Parthenium* L.) mit Salpetersäure (CHAUTARD, *J.* 1863, 556). — Verhält sich ganz wie gewöhnliche Camphersäure, dreht nur eben so viel nach links, wie Letztere nach rechts. Mol. Verbrennungswärme = 1243,9 Cal. (LUGININ, *Ph. Ch.* 3, 47).

3. **Inaktive Camphersäure (Paracamphersäure).** *B.* Beim Vermischen gleicher Mengen Rechts- und Linkscamphersäure in konzentrierter Lösung scheidet sich unter (bis zu  $30^{\circ}$  betragender) Temperaturerhöhung Paracamphersäure ab. Dieselbe Säure entsteht beim Oxydiren von inaktivem (Lavendelöl-)Campher mit Salpetersäure (CHAUTARD, *A.* 127, 121). — Krystallisirt schwierig. Weniger löslich als die isomeren Säuren. 100 Thle. Wasser lösen 1 Thl.; 100 Thle. Alkohol 33 Thle. und 100 Thle. Aether 28 Thle. Säure. In Chloroform ist sie noch schwerer löslich. Mol. Verbrennungswärme = 1252,3 Cal. (LUGININ, *Ph. Ch.* 3, 47). — Das Baryumsalz bildet prismatische, in 10 Thln. Wasser lösliche Nadeln.

**Diäthylester**  $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$ . Siedep.:  $270-275^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,03 bei  $15^{\circ}$  (CHAUTARD, *A.* 127, 124). Beim Zerlegen desselben mit alkoholischem Kali entsteht eine neue inaktive Säure, die pulverförmig, unkrystallisirbar und fast ganz unlöslich ist.

**Anhydrid**  $C_{10}H_{14}O_3$ . Kleine Nadeln (aus Alkohol). 100 Thle.  $CHCl_3$  lösen 25 Thle.; 100 Thle. Aether lösen 4 Thle.; 100 Thle. Alkohol 1,5 Thle. Anhydrid (CHAUTARD). — Eine inaktive (?) Camphersäure entsteht bei der Oxydation von inaktivem, festem Campher (ARMSTRONG, TILDEN, *B.* 12, 1756). — Schmelzp.:  $202^{\circ}$ . — Das Anhydrid schmilzt bei  $223^{\circ}$ .

4. **Mesocamphersäure.** *B.* Beim Erhitzen von je 5 g Camphersäure mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,6) auf  $150-160^{\circ}$  oder bei 30stündigem Erhitzen von je 5 g Camphersäure mit 20 ccm bei  $0^{\circ}$  gesättigter Salzsäure auf  $140^{\circ}$  (WREDEN, *A.* 163, 328). Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Camphersäure, neben Sulfocamphersäure (KACHLER, *A.* 169, 179). Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Campher, daher in kleiner Menge in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure (KACHLER, *A.* 191, 146). Beim Erhitzen von Camphersäure mit Wasser auf 180 bis  $220^{\circ}$  (neben Paracamphersäure?) (JUNGFLEISCH, *B.* 6, 680). Entsteht durch Zusammenbringen von Camphersäure und (linksdrehender) Isocamphersäure (FRIEDEL, *B.* 22 [2] 403). — Krystallisirt undeutlich. Scheidet sich aus Alkohol und Aether als Oel ab. In Wasser leichter löslich als gewöhnliche Camphersäure. Beim Erhitzen entsteht aus Mesocamphersäure gewöhnliches Camphersäureanhydrid. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, ohne in Anhydrid überzugehen. Beim Erwärmen entsteht aber gewöhnliche Sulfocamphersäure. Bei anhaltendem Kochen mit ganz schwacher Salzsäure geht Mesocamphersäure völlig in eine Camphersäure über, die ganz mit der gewöhnlichen übereinstimmt, aber inaktiv ist. — Das Calciumsalz enthält Krystallwasser und krystallisirt in Blättchen.

Ist eine Verbindung von +Camphersäure und —Isocamphersäure.

5. **Isocamphersäure.** Mesocamphersäure lässt sich in Rechtscamphersäure und linksdrehende Isocamphersäure zerlegen (FRIEDEL, *B.* 22 [2] 403). Diese bildet quadratische und orthorhombische Krystalle, schmilzt bei  $172,5^{\circ}$  und löst sich zu 0,38% in Wasser (von  $15,5^{\circ}$ ).  $[\alpha]_D = -46^{\circ}$ .

**Isocamphersäureanhydrid** krystallisirt (aus Alkohol) in seideglänzenden Nadeln. Schmelzp.:  $221^{\circ}$ ; Siedep.:  $305^{\circ}$  (FRIEDEL).

**Monoäthylester**  $C_{12}H_{20}O_4 = C_{10}H_{14}O_4.C_2H_5$ . a.  *$\alpha$ -Derivat.* *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (FRIEDEL, *B.* 25 [2] 107). — Orthorhombische Oktaëder. Schmelzp.:  $75^{\circ}$ ; Siedep.:  $195-197^{\circ}$  bei 18–20 mm; spec. Gew. = 1,1156.  $[\alpha]_D = -49^{\circ}31'$ . Leicht verseifbar.

b.  *$\beta$ -Derivat.* *B.* Aus dem Diäthylester und Kali (FRIEDEL). — Dickes Oel.

**Diäthylester**  $C_{14}H_{24}O_4 = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2$ . Siedep.:  $165^{\circ}$  bei 25–28 mm; spec. Gew. = 1,0473 bei  $0^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D = -48^{\circ}32'$  (FRIEDEL).

6. **Cholecamphersäure (Choloïdänsäure)**  $C_{25}H_{38}O_{11}$  (?). *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Galle (THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 243), auf Choloïdänsäure (REDTENBACHER, *A.* 57, 145) oder auf Cholangsäure  $C_{30}H_{38}O_8$  (TAPPEINER, *A.* 194, 239). Bei der Oxydation von Cholsäure  $C_{24}H_{40}O_5$  mit Salpetersäure (LATSCHINOW, *Ж.* 11, 312; *B.* 12, 1518). — *D.* Man kocht je 1 g Cholsäure einige Stunden lang mit 30 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,28), bis alle Choloïdänsäure gelöst ist, verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade und zieht den Rückstand, nach dem Waschen mit Wasser, mit  $NH_3$  aus. Die ammoniakalische Lösung versetzt man kochend mit überschüssigem Aetzbaryt, filtrirt und säuert das Filtrat mit  $NH_4O$  an. Die freie Säure wird an Baryt gebunden und die wässerige Lösung des Baryumsalzes durch das gleiche Volumen Alkohol gefällt. Man wiederholt das Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol mehrere Male, zerlegt dann das Baryumsalz und krystallisirt die freie Säure aus Alkohol um (LATSCHINOW, *B.* 19, 1522). — Scheidet sich aus der heißen, wässerigen Lösung haarförmig aus. Größere Krystalle lassen sich aus der Lösung in schwachem Weingeist (von 25–30%) erhalten. Bräunt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. 1 Thl. Säure löst sich bei 18° in 6797 Thln. Wasser, in 2771 Thln. absolutem Aether, in 301 Thln. Alkohol (von 28%), in 39,4 Thln. Alkohol (44%), in 13,2 Thln. Alkohol (61%), in 8,4 Thln. Alkohol (78%), in 10,5 Thln. Alkohol (99%). Bei Siedehitze löst sich 1 Thl. Säure in 554 Thln. Wasser und in 33 Thln. Alkohol (von 28%). Für die Lösung in absolutem Alkohol ist (bei 18°)  $[\alpha]_D = +56^{\circ}10'$ ; für die Lösung in Eisessig (bei 18°)  $[\alpha]_D = +57^{\circ}50'$  (LATSCHINOW, *B.* 13, 1052). Unzersezt löslich in konzentrierter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Die Salze sind in Alkohol unlöslich (LATSCHINOW).

$K_2C_{10}H_{15}O_4 + 2H_2O$  (?). Krystallisirbar. —  $K_2C_{10}H_{14}O_4$ . Amorph. —  $Ca.C_{10}H_{14}O_4 + 2H_2O$  (?). Amorph. in kaltem Wasser sehr löslich. —  $Ba.C_{10}H_{14}O_4 + 4\frac{1}{2}$  (5?)  $H_2O$ .  $Ba_3(C_{25}H_{38}O_{11})_2 + 20H_2O$ . Dicke Prismen (*L.*, *B.* 19, 1523). Löslich in 5–6 Thln. Wasser. —  $Pb.C_{10}H_{14}O_4 + 3H_2O$ . Amorpher faseriger Niederschlag. —  $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$ . Faseriger Niederschlag.

Nach CLÈVE (*Bl.* 38, 133) kommt der Choloïdänsäure die Formel  $C_{17}H_{25}O_7$  (?) zu.

Das Bleisalz  $Pb(C_{17}H_{24}O_7)_2 + 2PbO$  (bei 100°) =  $Pb_5(C_{25}H_{38}O_{11})_2$ , erhalten durch Füllen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleizucker, ist ein Pulver. —  $Ag_5.C_{17}H_{25}O_7$  oder  $Ag_5.C_{25}H_{38}O_{11} + 4H_2O$  (*L.*). Wird durch Füllen der mit  $NH_3$  neutralisirten Säurelösung, durch  $AgNO_3$  als ein voluminöser Niederschlag erhalten, der sich bald in mikroskopische Nadeln umwandelt.

**Aethylester**  $C_{60}H_{96}O_{22} = C_{50}H_{71}O_{22}(C_2H_5)_5$ . *B.* Aus cholecamphersaurem Silber und  $C_2H_5J$  entsteht der amorphe Ester  $C_{25}H_{33}O_{11}(C_2H_5)_5$ . Wird derselbe mit Sodalösung erwärmt, so geht er in den sauren Ester  $C_{50}H_{71}O_{22}(C_2H_5)_5$  über (LATSCHINOW, *B.* 19, 1525). Man fällt die Lösung durch eine Säure und krystallisirt den Niederschlag aus Aceton um. — Undeutliche Krystalle. Wird bei 150–170° flüssig und zersetzt sich bei 200°. Leicht löslich in Aceton. Wird durch gelindes Erwärmen mit Vitriolöl in Alkohol und Cholecamphersäure zerlegt. —  $Ba_3(C_{60}H_{96}O_{22})_2$ . Amorph. Löslich in Alkohol. —  $Ag_5.A$ . Amorpher Niederschlag.

**Pseudocholoïdänsäure**  $C_{16}H_{24}O_7$  oder  $C_{25}H_{36}O_{10} + \frac{1}{4}H_2O$ . *B.* Bei längerem Kochen von Cholangsäure mit Salpetersäure (CLÈVE, *Bl.* 38, 135). Man bindet die rohe Säure an Bleioxyd, stellt aus dem Bleisalz und  $C_2H_5J$  den Aethylester dar, verseift diesen durch Baryt, verwandelt das Baryumsalz in das Bleisalz und zerlegt dieses durch  $H_2S$  (LATSCHINOW, *B.* 19, 1526). — Nadeln (aus Eisessig). Ziemlich löslich in kochendem Wasser. Leicht löslich in schwach siedendem Alkohol. Schmilzt nicht und zersetzt sich nicht bei 250°. —  $Ba.C_{25}H_{34}O_{10} + 10H_2O$ . Wird durch Sättigen der Hälfte der Säure mit Baryt erhalten (*L.*). Flache Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser. —  $Pb_3(C_{16}H_{21}O_7)_2$  (bei 100°). Amorpher Niederschlag, erhalten durch Füllen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Bleizucker. —  $Ag_5.C_{16}H_{22}O_7$ . Mikroskopische Nadeln (*Cl.*). —  $Ag_1.C_{25}H_{32}O_{10}$ . Amorpher Niederschlag (*L.*).

**Dimethylester**  $C_{27}H_{40}O_{10} = C_{25}H_{34}O_{10}(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Bleisalz und  $CH_3J$  (LATSCHINOW, *B.* 19, 1528). — Nadeln. Schmelzp.: 194–196°.

**Tetramethylester**  $C_{39}H_{44}O_{10} = C_{25}H_{32}O_{10}(CH_3)_4$ . *B.* Aus dem Silbersalze und  $CH_3J$  (LATSCHINOW). — Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 127–128°.

**Diäthylester**  $C_{29}H_{44}O_{10} + \frac{1}{4}H_2O = C_{25}H_{34}O_{10}(C_2H_5)_2 + \frac{1}{4}H_2O$ . *B.* Aus dem Bleisalz und  $C_2H_5J$  (LATSCHINOW). — Nadeln. Schmelzp.: 245–247°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether. Die Salze lösen sich leicht in Alkohol. —  $Ba.C_{29}H_{42}O_{10} + H_2O$ . Dicke Prismen.

7. **Säure**  $C_{10}H_{16}O_4$ . *B.* Der Ester dieser Säure entsteht, neben 2 Säuren  $C_{10}H_{18}O_4$ , beim Erhitzen von 1 Thl.  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester mit 1 Thl. Silberpulver (HELL, MAYER, *B.* 22, 54). Der bei 280–300° siedende Antheil des Produktes wird mit Alkali



verseift, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdämpfen destilliert. Der nicht flüchtige Rückstand bleibt einige Zeit stehen, wobei sich zunächst noch etwas von der festen Säure  $C_{10}H_{18}O_4$  absetzt. Die syropförmige Mutterlauge wird durch Auflösen in warmem Wasser gereinigt und dann durch Abdampfen mit  $NH_3 + CaCl_2$  in das Kalksalz verwandelt. — Syrup. Wird von  $KMnO_4$  zu  $CO_2$ , Essigsäure, Isovaleriansäure und wenig Diisopropylbernsteinsäure oxydiert. Nimmt kein Brom auf. —  $Ag_2.C_{10}H_{14}O_4$ .

**8. Oxycamphocarbonsäure**  $C_{11}H_{18}O_4 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}}.CH.CH_2.CO_2H$  B. Bei fünf- bis  
 $\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}}.CH.CH(CH_3).CO_2H$ .

sechsstündigem Kochen von 1 Thl. Cyancampher mit Kalilauge (2 Thle. KOH, 8 Thle.  $H_2O$ ) (HALLER, *Dissertation*, Nancy, 1879, S. 29).  $C_{10}H_{15}(CN)O + 3H_2O = C_{11}H_{18}O_4 + NH_3$ . Man fällt die Lösung mit  $H_2SO_4$  und krystallisiert den Niederschlag aus Aether um. Der Diäthylester entsteht bei 24stündigem Erhitzen auf  $150-200^\circ$  von 5 g Camphocarbonsäure mit der Lösung von 0,5 g Natrium in 30 ccm Alkohol (HALLER, MINGUIN, B. 23 [2] 280). — Warzen (aus Aether). Schmilzt bei  $160^\circ$ , sublimiert aber bereits gegen  $130^\circ$  in langen Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und  $CHCl_3$ ; sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Rechtsdrehend:  $[\alpha]_D = +59'18''$ .

$Na_2.C_{11}H_{16}O_4$  (bei  $100^\circ$ ). Tafeln (aus Alkohol). —  $K_2.C_{11}H_{16}O_4$  (bei  $100^\circ$ ). Wachstartige Masse (aus Alkohol). Etwas löslich in absolutem Alkohol. —  $Ca.C_{11}H_{16}O_4 + 6H_2O$ . (Im Vakuum getrocknet). Kleine Prismen. In kaltem Wasser löslicher als in heißem. —  $Ba.C_{11}H_{16}O_4 + 6H_2O$ . (Im Vakuum getrocknet). Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in heißem; unlöslich in Alkohol. —  $Zn.C_{11}H_{16}O_4$  (bei  $110^\circ$ ). Mikroskopische Nadeln. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in heißem; unlöslich in Alkohol. —  $Pb.C_{11}H_{16}O_4$  (bei  $110^\circ$ ). Amorpher, pulveriger Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $Cu.C_{11}H_{16}O_4$  (bei  $115^\circ$ ). Grüner, pulveriger Niederschlag; wird bei  $115^\circ$  blau.

**Monoäthylester**  $C_{13}H_{22}O_4$ . a. **Verbindung**  $CO_2H.C_8H_{14}.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und HCl (HALLER, B. 22 [2] 576). — Halbkristallinisch. Schmelzp.:  $44-45^\circ$ .

b. **Verbindung**  $(CO_2.C_2H_5).C_8H_{14}.CH_2.CO_2H$ . B. Aus dem neutralen Ester oder Cyancampher-Alkoholat und Kali (HALLER). — Schmelzp.:  $77-78^\circ$ .

**Diäthylester**  $C_{15}H_{26}O_4 = C_{11}H_{16}O_4.(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $208-218^\circ$  bei 65 mm (HALLER).

## 9. Säuren $C_{12}H_{20}O_4$ .

1. **Dihexonsäure (Diäthylloxetocarbonsäure)**. B. Bei einstündigem Erwärmen des Anhydrids (s. u.) mit Natronlauge (FITTIG, DUBOIS, A. 256, 138). Die alkalische Lösung wird mit Aether geschüttelt und dann bei  $0^\circ$  mit Salzsäure angesäuert. — Dicke Prismen (absol. Aetheralkohol). Schmelzp.:  $106^\circ$ . Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und  $CHCl_3$ . Wird aus der Lösung der Salze durch  $CO_2$  gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, in  $CO_2$  und Diäthylloxeton  $C_{11}H_{20}O_2$ . Dieselbe Spaltung erfolgt beim Kochen mit Wasser oder beim Stehen mit angesäuertem Wasser. —  $Na.C_{12}H_{19}O_4$  (bei  $80^\circ$ ). Nadelchen. —  $Ca.A_2$ . Amorph. Löslich in absol. Alkohol. —  $Ba.A_2$  (bei  $100^\circ$ ). Glasartig. Löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ag.A_2$ . Flockiger Niederschlag, leicht löslich in Alkohol.

**Anhydrid (Dihexolakton)**  $C_{12}H_{18}O_3$ . B. Das Natriumsalz entsteht bei drei- bis vierstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von (10 g) Caprolakton mit (2 g) Natrium, gelöst in (20 g) absol. Alkohol (FITTIG, DUBOIS, A. 256, 136). Nach dem Abdestillieren des Alkohols löst man die Natriumverbindung in kaltem Wasser und säuert, unter Kühlung auf  $0^\circ$ , mit Salzsäure an. Die saure Lösung schüttelt man sofort mit Aether. Die ätherische Lösung verdunstet man an der Luft und schüttelt den Rückstand erst mit Natronlauge, dann mit Wasser, wodurch beigemengtes Caprolakton entfernt wird. — Zähes Oel. Erstarrt nicht bei  $-18^\circ$ . Siedet, unter geringer Zersetzung, bei  $300^\circ$ . Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht Dihexonsäure, beim Erhitzen mit angesäuertem Wasser Diäthylloxeton  $C_{11}H_{20}O_2$ .

2. **Hydrocampherylgessigsäure**  $CO_2H.C_8H_{14}.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Hydrocampherylmalonsäure  $CO_2H.C_8H_{14}.CH_2.CH(CO_2H)_2$  (WINZER, A. 257, 303). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $141-142^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

D. Säuren  $C_nH_{2n-6}O_4$ .

**1. Acetylendicarbonsäure, Butindisäure**  $C_4H_2O_4 + 2H_2O = CO_2H.C:C.CO_2H + 2H_2O$ . *B.* Beim Behandeln von Dibrom- oder Isodibrombernsteinsäure mit (4 Mol.) alkoholischen Kalis (BANDROWSKY, *B.* 10, 838).  $C_4H_4Br_2O_4 = C_4H_2O_4 + 2HBr$ . Beim Erhitzen von Dibromfumarsäureester mit Zinkspänen und feuchtem Aether auf  $70^\circ$  entsteht Acetylendicarbonsäureester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 230). — *D.* Eine erkaltete Lösung von 50 g Dibrombernsteinsäure in möglichst wenig heißem Alkohol wird mit (4 Mol.) alkoholischer Kalilösung, in kleinen Mengen, eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit darf sich, beim Abkühlen, nicht milchig trüben und muss schwach alkalisch reagieren, sonst fehlt es an alkoholischem Kali. Man filtrirt, nach dem Erkalten ab, wäscht den Niederschlag mit kaltem Alkohol, lässt ihn an der Luft trocken werden, löst ihn dann in möglichst wenig Wasser und versetzt die filtrirte Lösung mit 4,75 g  $H_2SO_4$  (auf 50 g Dibrombernsteinsäure). Nach mehrstündigem Stehen wird das ausgeschiedene Salz abfiltrirt, mit viel Schwefelsäure (von 40%) übergossen und 15–20mal mit Aether extrahirt (BAEYER, *B.* 18, 677, 2269). — Lange Krystalle. Die Krystalle verwittern an der Luft. Verliert über  $H_2SO_4$  das Krystallwasser und krystallisirt dann aus Aether in dicken, glänzenden, viereckigen Tafeln. Schmilzt, wasserfrei, bei  $178-179^\circ$  (MICHAEL). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 381. In Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die wasserfreie Säure ist in Lösungsmitteln weniger löslich als die wasserhaltige Säure (*B.*, *B.* 15, 2694). Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in Bernsteinsäure über. Liefert mit Brom zwei Säuren  $C_4H_2Br_2O_4$ . Ist gleichzeitig nur wenig Wasser vorhanden, so entstehen daneben: HBr,  $CO_2$ , Oxalsäure, Bromfumarsäure und sehr kleine Mengen Brommaleinsäure und Dibrommaleinsäure (WISLIZENUS, *A.* 246, 75). Je mehr Wasser zugegen ist, um so mehr bildet sich Dibrommaleinsäure (W.). Verbindet sich äußerst leicht mit HCl, HBr, HJ zu Chlor-, Brom-, Jodfumarsäure. Bei kurzem Erwärmen des Diäthylesters mit Vitriolöl, auf dem Wasserbade, und Zusatz von Wasser erfolgt Umwandlung in Oxalessigsäureester. Der Dimethylester liefert mit Phenylhydrazin Oxalessigsäuredimethylesterhydrazon. — Zweibasische Säure. Die sauren Salze zersetzen sich beim Erwärmen mit Wasser, ebenso die freie Säure, nach der Gleichung:  $C_4H_2O_4 = CO_2 + C_2H_2O_2$  (Propargylsäure).

$Na_2.C_4O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Feine Nadeln. —  $KH.C_4O_4$ . Kleine Krystalle. Schwer löslich im Wasser. —  $Zn.C_4O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (?). —  $Pb.C_4O_4 + H_2O$ . Kleine Krystalle. In Wasser völlig unlöslich. —  $Cu.C_4O_4 + 3H_2O$ . Blaue Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur (*B.*, *B.* 12, 2212). — Das Silbersalz ist ein krystallinischer, sehr unbeständiger Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit conc. Salpetersäure heftig zersetzt und dabei AgCN abscheidet.

**Dimethylester**  $C_6H_6O_4 = C_4O_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 1 Thl. des Monokaliumsalzes mit 4 Thln. Holzgeist und 2 Thln.  $H_2SO_4$  (BANDROWSKY, *B.* 15, 2694). — Aromatisch und stechend riechendes Oel. Erstarrt nicht bei  $0^\circ$ . Siedet unter geringer Zersetzung bei  $195-198^\circ$ . Verbindet sich mit Diazoessigsäuremethylester zu Acetylendicarbondiazoessigsäuremethylester  $C_8HN_2(CO_2CH_3)_2$ .

**Diäthylester**  $C_8H_{10}O_4 = C_4O_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Man erhitzt 3 Stunden lang, auf dem Wasserbade, 20 g wasserfreie Acetylendicarbonsäure mit 60 g absol. Alkohol und 3 g Vitriolöl (MICHAEL, *J. pr.* [2] 46, 224; vgl. BAEYER, *B.* 18, 2271). — Penetrant riechendes Oel. Siedep.:  $120-121^\circ$  bei 20 mm.

2. Säuren  $C_5H_4O_4$ .

**1. Akonsäure**  $CO_2H.C \begin{smallmatrix} \swarrow CH.O \\ \searrow CH_2.CO \end{smallmatrix} = CO_2H.C \begin{smallmatrix} \swarrow CH_2.O \\ \searrow CH.CO \end{smallmatrix}$  (?). *B.* Beim Kochen von Itadibrombrenzweinsäure mit (überschüssiger) Soda (KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 347), oder bei zweistündigem Kochen mit 10 Thln. Wasser (BEER, *A.* 216, 92).  $C_5H_6Br_2O_4 = C_5H_4O_4 + 2HBr$ . Ebenso aus Bromitakonsäure und Soda (SWARTS, *J.* 1873, 584). — *D.* 29 Thle. Itadibrombrenzweinsäure, in möglichst konzentrierter, wässriger Lösung, werden mit  $10\frac{2}{3}$  Thln. wasserfreier Soda neutralisirt und dann gekocht. Während des Kochens giebt man noch  $5\frac{1}{3}$  Thle. Soda allmählich hinzu, wobei der Neutralisationspunkt nicht zu überschreiten ist, indem sonst ölige Spaltungsprodukte auftreten. Beim Eindampfen krystallisirt akonsaures Natrium, das man mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt (MELLY, *A.* 171, 158). — Rhombische Krystalle (aus Wasser). Krystallisirt aus Aether (im Uhrglase) in charakteristischen, langgezogenen Blättern (M.). Schmelzp.:  $164^\circ$ . Nicht sublimirbar. Löslich in 5,61 Thln. Wasser von  $15^\circ$  (S.). Verbindet sich nicht direkt mit Brom (LIEBERMANN, *A.* 171, 182; BEER, *A.* 216, 96), wird aber von Zink



oder Zinn in Itakonsäure übergeführt (S.). Verbindet sich mit HCl und HBr zu Chlor-, resp. Bromitakonsäure (S.). Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser (BEER, A. 216, 92). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Ameisensäure, Bernsteinsäure und Oxyitakonsäure  $C_5H_8O_5$  (M.).  $C_5H_4O_4 + 2H_2O = CH_2O_2 + C_4H_6O_4$  und  $C_5H_4O_4 + H_2O = C_6H_6O_5$ . — Die Salze sind meist in Wasser leicht löslich. Sie reagieren größtentheils sauer, ebenso der Methylester (MEILLY). Das Baryumsalz  $Ba(C_5H_3O_4)_2$  geht, beim Behandeln mit Aetzbaryt, in ein Salz  $Ba.C_5H_3O_5$  (oxyitakonsaures Baryum?) über (S.).

$Na.C_5H_3O_4 + 3H_2O$ . Dünne Tafeln. Triklone Krystalle (Fock, A. 216, 94). In Wasser leicht löslich (K.). —  $Ba(C_5H_3O_4)_2$ . Krystallisiert schwer. —  $Zn(C_5H_3O_4)_2 + 8H_2O$ . Große Krystalle. —  $Cu(C_5H_3O_4)_2 + 4H_2O$ . Lange, dunkelblaue Prismen. —  $Ag_5.C_5H_3O_4$ . Kleine Schuppen, leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

**Methylester**  $C_6H_6O_4 = C_5H_3O_4.CH_3$ . D. Aus dem Silbersalz und Methyljodid (MEILLY, A. 171, 163). — Lange, dünne Prismen. Schmelzp.:  $85^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, am leichtesten in Aether.

**2. Glutinsäure, Pentindisäure**  $CO_2H.C:C.CH_2.CO_2H$ . B. Beim allmählichen Eintropfen der alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Chlorglutakonsäure  $CO_2H.CH.CCl.CH_2.CO_2H$  in eine 50–60° warme (fünfprocentige) alkoholische Lösung von (3 Mol.) KOH (BURTON, PECHMANN, B. 20, 148). Der gebildete Niederschlag wird abgesogen, mit Alkohol gewaschen, getrocknet, dann mit überschüssiger verd. Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei  $145\text{--}146^\circ$  unter Verlust von  $CO_2$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in  $CHCl_3$  und Benzol. —  $Pb.C_6H_4O_4$ . Niederschlag.

**3. Eine Säure**  $C_5H_4O_4$  entsteht auch beim Behandeln von Bromcitakonsäure mit Kali in der Kälte (BOURGOIN, Bl. 32, 388).

### 3. Säuren $C_6H_6O_4$ .

**1. Mukolaktonsäure**  $CH_2.CO.O$  B. Beim Behandeln von 3,4-Dibrom-  
 $CH:CH_2.CO_2H$ .

adipinsäure (S. 670) mit Silberoxyd (LIMPRICHT, A. 165, 274).  $C_6H_8Br_2O_4 = C_6H_6O_4 + 2HBr$ . Beim Kochen von Chlorhydromukonsäure  $C_6H_7ClO_4$  (Schmelzp.:  $119^\circ$ ) mit Wasser (RUHEMANN, Soc. 57, 940). — Große, monokline (SOLLY, Soc. 57, 942) Krystalle. Schmilzt bei  $100\text{--}105^\circ$ ; nach wiederholtem Umkrystallisiren steigt der Schmelzpunkt auf  $122\text{--}125^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und eine Säure  $C_5H_8O_3$  (?). — Das Silbersalz ist sehr unbeständig. —  $Ba(C_6H_4O_4)_2 + 4H_2O$ . Krystallwarzen, leicht löslich in Wasser und daraus durch Alkohol fällbar.

**2. Mukonsäure, 2,4-Hexadiendisäure**  $CO_2H.CH:CH.CH:CH.CO_2H$ . B. Beim kurzen Kochen von 3,4-Dibromadipinsäure mit alkoholischem Kali (RUPE, A. 256, 23; RUHEMANN, BLACKMAN, Soc. 57, 373). — Kleine Nadeln. Zersetzt sich gegen  $320^\circ$ . 1 Thl. löst sich in 5000 Thln. kalten Wassers. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Natriumamalgam reducirt zu  $\beta\gamma$ -Dihydromukonsäure. Brom erzeugt Tetrabromadipinsäure. —  $K_2.C_6H_4O_4$  (bei  $100^\circ$ ) Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ba.A.$ . —  $Pb.A.$  Niederschlag. —  $Ag_2.C_6H_4O_4$ . Käsiges Niederschlag.

**Dimethylester**  $C_8H_{10}O_4 = C_6H_4O_4(CH_3)_2$ . Lange Nadeln (aus heißem Alkohol). Schmelzp.:  $154^\circ$  (RUPE).

**Diäthylester**  $C_{10}H_{14}O_4 = C_6H_4O_4(C_2H_5)_2$ . Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $63\text{--}64^\circ$  (R., BL.). Sehr leicht löslich in Alkohol.

**Dichlormukonsäure**  $C_6H_4Cl_2O_4$ . a.  $\alpha$ -Säure  $C_6H_4Cl_2O_4 + 2H_2O = CO_2H.CH:CCl.CCl.CH.CO_2H + 2H_2O$  (?). B. Aus Schleimsäure und  $PCl_5$  entsteht Dichlormukonsäurechlorid, das man mit Wasser zerlegt (LIÈS, A. 100, 325). Die gleiche Reaktion erfolgt zwischen saurem zuckersauren Kalium und  $PCl_5$  (BELL, B. 12, 1272; DE LA MOTTE, B. 12, 1571).  $C_6H_{10}O_8 + 6PCl_5 = C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2 + 6POCl_3 + 8HCl$  und  $C_6H_2Cl_2O_2.Cl_2 + 2H_2O = C_6H_4Cl_2O_4 + 2HCl$ . Siehe auch die  $\beta$ -Säure. — D. Man erwärmt ein inniges Gemenge von (1 Mol.) Schleimsäure und (6 Mol.)  $PCl_5$ . Bei  $120^\circ$  wird die Destillation unterbrochen und der Rückstand in Wasser gegossen, wodurch die meiste  $\alpha$ -Dichlormukonsäure gefällt wird (BODE, A. 132, 95). Man schüttelt das wässrige Filtrat mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung, löst den Rückstand in Wasser, filtrirt von etwas  $\alpha$ -Dichlormukonsäure ab und sättigt das Filtrat mit Salzsäuregas, wodurch  $\beta$ -Dichlormukonsäure gefällt wird (RUHEMANN, ELLIOT, Soc. 57, 931). — Lange weiße Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$ . Löslich in 19 Thln. kochendem Wasser, äußerst wenig in kaltem;

leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Beim Erhitzen wird die meiste Dichlormukonsäure zersetzt, nur ein kleiner Theil sublimirt unverändert bei  $260^\circ$ , ohne zu schmelzen. Wird beim Kochen mit Kalk oder Baryt nicht verändert. Natriumamalgam führt die Säure, in der Kälte, in Hydromukonsäure  $C_6H_8O_4$  und, in der Hitze, in Adipinsäure über. Brom wirkt erst bei  $100-140^\circ$  ein und dann unter völliger Zersetzung. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $170-200^\circ$  werden Oxalsäure und Essigsäure gebildet (LIMPRICHT, A. 165, 260).  $C_6H_4Cl_2O_4 + 4H_2O = C_2H_2O_4 + 2C_2H_3O_2 + 2HCl$ . Starke zweibasische Säure. Saure Salze existiren nicht (B.). Eisenchlorid fällt die Säure oder ihr Ammoniaksalz röthlich.

Das Calcium- und Baryumsalz sind ziemlich leicht löslich. Ersteres krystallisirt meist in Warzen, Letzteres in geraden rektangulären Tafeln. — Das Zinksalz ist ein mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag, löslich in 270 Thln. kaltem Wasser. —  $Ag_2.C_6H_2Cl_2O_4$ . Unlöslicher Niederschlag (L.).

**Dimethylester**  $C_8H_8Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2O_4(CH_3)_2$ . Perlmutterglänzende Blättchen (aus heissem Alkohol). Schmelzp.:  $156^\circ$  (RUPE, A. 256, 8).

**Diäthylester**  $C_{10}H_{12}Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus dem Chlorid und Alkohol (WICHELHAUS, A. 135, 251). — Säulen. Schmelzp.:  $95-96^\circ$  (BELL, B. 12, 1273).

**Chlorid**  $C_6H_4Cl_2O_4.Cl_2$ . D. Das durch Abdestilliren von Phosphoroxychlorid befreite Produkt der Einwirkung von (6 Mol.)  $PCl_5$  auf (1 Mol.) Schleimsäure wird abgekühlt und die abgeschiedenen Krystalle aus  $CS_2$  umkrystallisirt (WICHELHAUS, A. 135, 251). — Große Krystalle, die sich an feuchter Luft zersetzen. Beim Zusammenreiben des Chlorids mit festem Ammoniumcarbonat entsteht ein unlösliches Pulver (Dichlormukonsäureamid?).

b.  **$\beta$ -Säure**. B. Aus Schleimsäure und  $PCl_5$  (RUHEMANN, ELLIOTT, Soc. 57, 931). — D. Siehe  $\alpha$ -Dichlormukonsäure. — Nadeln (aus HCl). Schmelzp.:  $189^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser; daraus durch HCl fällbar. Wird von Sn und HCl zu Dihydromukonsäure reducirt. Wandelt sich, beim Stehen mit Bromwasser, in die  $\alpha$ -Säure um (RUHEMANN, DUFTON, Soc. 59, 33). —  $Ba.C_6H_2Cl_2O_4 + H_2O$ . Verliert bei  $100^\circ$   $\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Pb.A + H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Niederschlag.

**Monoäthylester**  $C_8H_8Cl_2O_4 = C_6H_3Cl_2O_4.C_2H_5$ . Prismen. Schmelzp.:  $109-110^\circ$  (RUHEMANN, ELLIOTT). Äußerst löslich in Alkohol und Aether.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{12}Cl_2O_4 = C_6H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $195-196^\circ$  bei 60 mm (R., E.).

**Phosphodichlormukonsäure**  $C_6H_{10}Cl_2P_2O_{12} + 4H_2O = [-CCl(H_2PO_3).CH(OH).CO_2H]_2 + 4H_2O$ . B. Das Chlorid dieser Säure entsteht beim Erwärmen von 1 Mol. Schleimsäure mit 6 Mol.  $PCl_5$  auf  $100^\circ$  (RUHEMANN, DUFTON, Soc. 59, 27). Man filtrirt das noch warme Gemisch; beim Erkalten krystallisirt das Chlorid aus. Dasselbe wird abfiltrirt, durch Eisstücke zerlegt und die Lösung, im Vakuum, über  $H_2SO_4$ , verdunstet. — Orthorhombische (SOLLY, Soc. 59, 28) Prismen. Verliert, im Vakuum, über  $H_2SO_4$ ,  $3H_2O$ , den Rest an Wasser bei  $100^\circ$  und schmilzt dann unter Zersetzung gegen  $185^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $H_3PO_4$  und  $\alpha$ -Dichlormukonsäure. —  $(NH_4)_6.C_6H_4Cl_2P_2O_{12} + 5H_2O$ . —  $K_2.C_6H_3Cl_2P_2O_{12}$ . —  $Ba_2.C_6H_6Cl_2P_2O_{12} + H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Schwer lösliche Krystalle, erhalten durch Füllen der Säure mit  $BaCl_2$ .

**Chlorid**  $C_6H_4Cl_2O_6 = [-CCl(POCl_2).CH(OH).COCl]_2$ . Tafeln (R., D.). Beim Erhitzen mit  $PCl_5$  auf  $120^\circ$  entsteht  $\alpha$ -Dichlormukonsäurechlorid. Wird von Wasser in HCl und Phosphodichlormukonsäure zerlegt. Mit Kalilauge entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dichlormukonsäure.

3. **Säuren**  $C_6H_5ClO_4$ . a. **Chlordiketopentamethylencarbonsäure**. B. Das Salz  $Na_2.C_6H_3ClO_4 + 6H_2O$  scheidet sich ab, wenn eine Lösung von Dichlorpentendioxy-carbonsäure in wenig verdünntem Natron mit dem dreifachen Vol. concentrirter Natronlauge vermischt wird (HANTZSCH, B. 20, 2786).

$$\begin{array}{c} C(OH).CHCl \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ddot{C}Cl.CH_2 \end{array} > C(OH).CO_2H + 3NaOH = Na_2.C_6H_3ClO_4 + NaCl + 3H_2O$$
 — Das Natriumsalz bildet kanariengelbe Nadeln und lässt sich nur aus kaltem Wasser umkrystallisiren. Verliert bei  $120^\circ$  nur  $5H_2O$ . Gibt mit wenig Eisenchlorid eine bräunlich-grüne Fällung, mit überschüssigem Eisenchlorid aber eine intensiv dunkelgrüne Lösung. Säuren zerlegen das Salz, schon in der Kälte, in  $CO_2$  und das Diketon  $C_6H_5ClO_2$ .

b. **Chlordiketoamethylencarbonsäure**  $CH_2Cl.CO.CH:CH.CO.CO_2H$ . B. Beim Auflösen von Dichlorpentendioxy-carbonsäure in überschüssigem Vitriolöl (HANTZSCH, B. 22, 1258). Man verdünnt mit dem 2-3 fachen Vol. Wasser und schüttelt mit Aether aus. Entsteht auch durch Eintragen von Zinkstaub in eine ammoniakalische Lösung von Dichlordiketetoamethylencarbonsäure (s. S. 732) (H.). — Kleine, quadratische Säulen (aus Aether).



Schmilzt bei 121° unter Zersetzung. Zerfällt, beim Destilliren, in CO<sub>2</sub> und Chlordiketo-pentamethylen C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>ClO<sub>2</sub>. — Ag<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>ClO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O.

ε-Dichlor-αδ-Diketoamenylcarbonsäure C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = CHCl<sub>2</sub>.CO.CH:CH.CO.CO<sub>2</sub>H.  
B. Beim Auflösen von Trichlorpentendioxycarbonsäure in überschüssigem Vitriolöl (HANTZSCH, B. 22, 1256). 
$$\begin{array}{c} \text{C(OH).CCl}_2 \\ \text{CCl}_2\text{CH}_2 \end{array} \text{C(OH).CO}_2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4 + \text{HCl.}$$
 Man verdünnt mit dem 2–3fachen Vol. Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Kleine Warzen (aus Wasser). Schmilzt bei 150–151° unter Zersetzung. Zerfällt bei der Destillation in Dichlorketopentamethylen C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub>. Sehr schwer löslich in alkoholhaltigem Benzol. Wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Nimmt direkt Brom auf. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Quadratische Säulen. Schmilzt bei 106° unter totaler Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Ag<sub>2</sub>Ä. Pulveriger Niederschlag.

#### 4. Säuren C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>.

##### 1. Succinylpropionsäure (Chinontetrahydrärcarbonsäure)

CH<sub>3</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H (?). B. Der Aethylester dieser Säure entsteht beim Erwärmen von Succinylbernsteinsäuremonoäthylester auf 100° (HERMANN, A. 211, 320). CO<sub>2</sub>H.C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = CO<sub>2</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. — Die freie Säure, durch Zerlegen des Aethylesters mit viel überschüssigem Kali bereitet, ist ein brauner, sauer reagirender Syrup. Die wässrige Lösung wird durch Spuren von Eisenchlorid vorübergehend schmutzig violett gefärbt; durch mehr Eisenchlorid entsteht eine dunkelbraune Färbung.

Aethylester C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> = C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Hellgelbbraunes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar; schwer mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem, zu stark fluorescirenden Lösungen. Die Lösungen werden durch wenig Eisenchlorid intensiv violett gefärbt. Schmeckt intensiv bitter. Färbt sich an der Luft dunkelbraun und geht in ein zähes Pech über.

2. Cyclopsäure. V. In den Blättern von Cyclopia Vogelii, einem Theesurrogat (CHURCH, Bl. 15, 136). Die Säure wird durch Wasser ausgezogen. — Gelbes Pulver. Die Lösung in Soda fluorescirt.

3. Pinitansäure. V. In den Nadeln von Pinus sylvestris (KAWALIER, J. 1853, 575). In den grünen Theilchen von Thuja occidentalis (KAWALIER, J. 1858, 517). — Röthlichgelbes Pulver. Wird bei 100° weich und klebrig, zersetzt sich bei 130°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die wässrige Lösung der Säure wird von Eisenchlorid dunkelrothbraun gefärbt. Sie giebt mit Bleizucker einen schon in wenig Essigsäure leicht löslichen, gelben Niederschlag. Sie fällt nicht Leimlösung. Ihre ammoniakalische Lösung wird an der Luft rothbraun durch Sauerstoffabsorption. Beim Kochen mit wässriger Salz- oder Schwefelsäure zerfällt sie in ein schwerlösliches, rothes Produkt und einen zuckerartigen Körper.

#### 5. Säuren C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.

1. Ketolaktensäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \\ \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  (?). B. β-Aethylacetobernsteinsäureester zerfällt bei jeder Destillation theilweise in Alkohol und Ketolaktensäureester (YOUNG, A. 216,

45).  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . — Die freie Säure, durch Kochen des Aethylesters mit verdünnter HCl bereitet, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in Krystallen ab. Schmelzp.: 181°. Sehr unbeständig; zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in CO<sub>2</sub> und eine Säure C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Einbasische Säure; lässt man aber die Säure mit überschüssigem Barytwasser, in der Kälte, stehen, so geht sie in die zweibasische Säure C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> über. — Ba(C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 2 1/2 H<sub>2</sub>O. Wird durch Neutralisiren der Säure mit BaCO<sub>3</sub> in glänzenden Krystallen erhalten. Unlöslich in Alkohol. — Ag.C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>. Das Baryumsalz giebt, in konzentrirter Lösung, mit AgNO<sub>3</sub> einen flockigen, in stark verdünnter Lösung einen deutlich krystallinischen Niederschlag.

2. Suberkolsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  (?). B. Entsteht, neben Diäthylätherdioxycork-säure, beim Kochen von Dibromkorksäure mit alkoholischem Kali (HELL, REMPEL, B. 18, 820). Man zerlegt das ausgeschiedene Salz durch Schwefelsäure. — Pulver. Sublimirt bei 225–230°, unter theilweiser Zersetzung, und ohne zu schmelzen. Nimmt direkt Brom

auf. —  $Mg.C_8H_8O_4 + 2H_2O$ . Breite Blätter; sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ca.\bar{A}$ . —  $Ba.\bar{A}$ . Blätter. —  $Ag_2.\bar{A}$ . Feiner und dichter Niederschlag.

3. **Methyldihydropentendicarbonsäure**  $\begin{matrix} CH_3.C(CO_2H) \\ CO_2H.CH.CH_2 \end{matrix} \rangle CH_2$ . B. Man destillirt Diacetyladipinsäureester unter vermindertem Druck und verseift das Destillat durch alkoholisches Kali (PERKIN, *Soc.* 57, 233).  $C_9H_{14}[CH(C_2H_5O).CO_2.C_2H_5]_2 + 3KHO = C_8H_8O_4.K_2 + C_2H_5O_2.K + 2C_2H_5.OH + H_2O$ . Man zerlegt das Kaliumsalz durch HCl und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure neutralisirt man durch Baryt und behandelt die Lösung des Baryumsalzes mit HCl und Aether. Die entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand, im Vakuum über  $H_2SO_4$ , zum Erstarren gebracht, auf porösem Thon getrocknet und aus Wasser umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln oder auch Tafeln. Schmelzp.: 188°. Reichlich löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol,  $CS_2$  und  $CHCl_3$ . Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Zerfällt, beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,65) auf 120°, in  $CO_2$  und das Bromid  $C_8H_{11}Br$ . —  $Ag.C_8H_8O_4$ . Nadeln. Reichlich löslich in heißem Wasser. —  $Ag_2.C_8H_8O_4$ . Niederschlag.

## 6. Säuren $C_9H_{12}O_4$ .

1. **Diäthylmalonsäure, 1,6-Heptadien-4,4-Dimethylsäure**  $(CH_2:CH.CH_3)_2.C(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Malonsäurediäthylester mit Natrium und Allyljodid (CONRAD, BISCHOFF, A. 204, 171). Ebenso aus Diäthylmalonat, Allyljodid und Zink, wobei Propylen entweicht (MATWEJEW, *J. pr.* [2] 39, 451). — Lange trimetrische (HAUSHOFER, J. 1885, 1436) Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzpunkt: 133°. Sehr schwer löslich in  $CS_2$ , löslich in  $CHCl_3$ , leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und heißem Benzol. Liefert mit Brom sofort HBr und das Anhydrid einer Säure  $C_8H_{14}Br_2O_6$ . Mit HBr entsteht das Anhydrid  $C_8H_{12}O_4$  der Dioxydipropylmalonsäure  $C_8H_{14}O_6$ . —  $Na_2.\bar{A}$  (bei 100°). Löslich in Alkohol (M.). —  $Ca.\bar{A}$  (bei 100°) (M.). Leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2.\bar{A}$ . Krystallpulver. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 0,258 Thle. Salz.

Diäthylester  $C_{13}H_{20}O_4 = C_9H_{10}O_4(C_2H_5)_2$ . Siedep.: 240°. Spec. Gew. = 0,996 bei 14°/15° (C., B.). Siedep.: 207,5—208,5° (kor.) bei 260 mm; spec. Gew. = 1,0062 bei 6,5°; 0,9994 bei 15°; 0,99252 bei 25°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 49, 209. Spec. Gew. bei 20°/0° = 0,99181; bei 20°/0° = 0,99328; bei 30°/0° = 0,98707 (M.). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Dimethyldihydropentendicarbonsäure**  $CH_3.CH \begin{matrix} CH_2.C(CO_2H) \\ CH(CO_2H) \end{matrix} \rangle C.CH_3$ . B. Man destillirt Methyldiacetyladipinsäurediäthylester im Vakuum und verseift das Destillat durch alkoholisches Kali (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 81).  $C_{11}H_{14}O_6(C_2H_5)_2 + 2H_2O = C_9H_{12}O_4 + 2C_2H_5.OH + CH_3.CO_2H$ . — Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 180—182°.

7. **Säure  $C_{10}H_{14}O_4$** . B. Beim Behandeln von Natriummalonsäurediäthylester mit einem Gemisch von Allyljodid und Isobutyljodid entsteht nicht Allylisobutylmalonsäureester, sondern der Ester einer Säure  $C_{10}H_{14}O_4$  (BALLO, B. 14, 335). — Die freie Säure krystallisirt. Schmelzp.: 129°. Löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Diäthylester  $C_{14}H_{22}O_4 = C_{10}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 247—250° (BALLO). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

8. **Hederasäure  $C_{16}H_{26}O_4$** . V. In den Epheublättern (DAVIES, J. 1878, 960). — Schmelzpunkt: 223° (BLOCK, B. 22 [2] 61). Giebt ein Nitroprodukt  $C_{16}H_{25}(NO_2)O_4$ .

9. **Fellinsäure  $C_{23}H_{40}O_4$** . V. Findet sich, neben Cholsäure  $C_{24}H_{40}O_6$ , in der Galle des Menschen (SCHOTTEN, H. 10, 187; 11, 268). Die aus der Galle abgeschiedenen Säuren kocht man mit Baryt, wobei das schwerer lösliche fellinsäure Baryum zuerst ausfällt. — Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, amorph gefällt. Krystallisirt aus Aether; scheidet sich aus Benzol in glänzenden, fast rechtwinkligen Täfelchen aus. Die amorphe Säure schmilzt gegen 120°. Schmeckt bitter. Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Giebt mit Vitriolöl und einer Spur Rohrzucker eine dunkelkirschrothe oder blauröthliche Färbung, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. —  $Mg(C_{23}H_{39}O_4)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Glänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Unlöslich in Wasser. —  $Ba.\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Scheidet sich aus der Lösung in wässrigem Alkohol, auf Zusatz von Wasser, in langen Nadeln ab. Löslich in 700—870 Thln. kaltem Wasser und nicht leichter in heißem. Wenig löslich in absol. Alkohol, leichter in verdünntem und daraus durch viel Wasser fällbar.



**E. Säuren  $C_nH_{2n-8}O_4$ .****1. Dehydrodiacetylävulinsäure  $C_9H_{10}O_4 = O \begin{smallmatrix} \swarrow C(CH_3):C.CO.CH_3 \\ \searrow C(CH_3).C.CO_2H \end{smallmatrix} (?)$ .** B. Bei 10 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Ävulinsäure mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid auf  $200^\circ$  (MAGNANINI, B. 15, 1523; G. 19, 277).  $C_9H_8O_3 + (C_2H_3O)_2O = C_9H_{10}O_4 + 2H_2O$ . Man destilliert, im Vakuum, das Essigsäureanhydrid ab und kocht den Rückstand mit Soda aus. Die Sodalösung wird mit Aether ausgeschüttelt, dann mit  $H_2SO_4$  angesäuert und die freie Säure wiederholt durch Aether ausgezogen. — Kleine, monokline (NEGRI, G. 19, 278) Prismen und Tafeln (aus Aether). Schmelzp.:  $151,5-152^\circ$ . Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Liefert mit  $NH_3O$  die Verbindung  $C_9H_{11}NO_4$ . Verbindet sich mit Phenylhydrazin bei  $100^\circ$  zu dem Körper  $C_{15}H_{16}N_2O_8$ , während damit bei  $160^\circ$  der Körper  $C_{14}H_{16}N_2O$  entsteht. Liefert, beim Erhitzen mit  $NH_3$  (spec. Gew. = 0,905) auf  $100^\circ$ , einen Körper  $C_8H_{11}NO$ , der bei  $94,5^\circ$  schmilzt. Derselbe verbindet sich mit  $HCl$ ; bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen von 1 g desselben mit 1 g Benzaldehyd und 15 ccm Kalilauge (von  $33\%$ ) resultirt ein Körper  $C_{15}H_{15}NO$ , der (aus  $CHCl_3$ ) in trimetrischen (G. 22 [1] 447) Krystallen anschießt, bei  $208,5^\circ$  schmilzt und sich leicht in Alkohol und  $CHCl_3$  löst (MAGNANINI, SCHEIDT, G. 22 [1] 446). —  $Ba.A_2 + H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.A. Niederschlag.

**Verbindung  $C_9H_{11}NO_4$ .** B. Bei 24 stündigem Stehen von 1 g Dehydrodiacetylävulinsäure mit 28 g  $H_2O$ , 0,7 g  $NH_3O.HCl$  und 1,5 g  $Na_2CO_3$  (MAGNANINI, SCHEIDT, G. 22 [1] 439). Man fällt durch  $HCl$ . — Nadelchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei  $198$  bis  $199^\circ$  unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, löslich in Soda, schwer löslich in kaltem Alkohol und  $CHCl_3$ .

**Hydrazon  $C_{15}H_{16}N_2O_8$ .** B. Bei  $\frac{1}{4}$  stündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  von 1 g Dehydrodiacetylävulinsäure mit 1,5 g Phenylhydrazin und 50 g Essigsäure (von  $50\%$ ) (MAGNANINI, SCHEIDT, G. 22 [1] 441). — Lange Nadelchen (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei  $185$  bis  $187^\circ$ . Wenig löslich in Benzol, sehr leicht in kochendem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf  $160^\circ$ , in  $CO_2$  und den Körper  $C_{14}H_{16}N_2O$ .

**Verbindung  $C_{14}H_{16}N_2O$ .** B. Bei 4 stündigem Erhitzen auf  $160^\circ$  von 1 Thl. des Hydrazons  $C_{15}H_{16}N_2O_8$  mit 25 Thln. Wasser oder auch von Dehydrodiacetylävulinsäure mit Phenylhydrazin und verd. Essigsäure (MAGNANINI, SCHEIDT). — Schwefelgelbe, monokline (LA VALLE, G. 22 [1] 443) Tafeln oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $137^\circ$ .

**2. Säure  $C_{10}H_{12}O_4$ .** B. Siehe die Säure  $C_8H_{10}O_3$  (aus Isodehydracetsäureäthylester und  $KOH$ ) (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, A. 259, 158). Man reinigt die rohe Säure durch Behandeln mit wenig Aether. — Glasglänzende, prismatische Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $221^\circ$ . Unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser. —  $K_2.C_{10}H_{10}O_4$  (bei  $120^\circ$ ). Glasartige Masse. Sehr hygroskopisch. —  $Ba.A + 4H_2O$ . Nadeln. Krystallisiert aus heißer Lösung mit  $2H_2O$ . 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei  $20^\circ$  in 5,24 Thln. Wasser. —  $Cu.A + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Apfelgrüner Niederschlag.

**Dimethylester  $C_{12}H_{16}O_4 = C_{10}H_{10}O_4(CH_3)_2$ .** Grofse Säulen (aus Aether). Schmelzp.:  $71^\circ$  (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, A. 259, 163). Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**3. Campheroxalsäure  $C_{12}H_{16}O_4 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \swarrow CH.CO.CO_2H \\ \searrow CO \end{smallmatrix}$ .** B. Der Aethylester ent-

steht beim Zusammenbringen von Campher mit Diäthylloxalat, absol. Aether und Natriumdraht (TINGLE, Soc. 57, 653). Man lässt den Ester 2—3 Tage mit alkoholischem Kali stehen. — Grofse, rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.:  $88^\circ$ . Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Natriumamalgam in das Diketon  $C_{12}H_{18}O_3$  umgewandelt.

**Aethylester  $C_{14}H_{20}O_4 = C_{12}H_{18}O_4.C_2H_5$ .** Dickflüssig. Siedet selbst im Vakuum, nicht unzersetzt (TINGLE). Beim Erhitzen mit Anilin auf  $165^\circ$  entsteht Oxanilid. Verbindet sich mit 1 Mol. Phenylhydrazin.

**4. Säuren  $C_{24}H_{40}O_4$ .**

**1. Desoxycholsäure.** B. Bei anhaltender Fäulniss von Rindsgalle (oder Cholsäure) (MYLIUS, B. 19, 375; vgl. GORUP, A. 59, 129). Man fällt die gebildeten Säuren durch Essigsäure, wäscht sie mit Essigsäure und krystallisiert sie aus Eisessig um. — Schmelzp.:  $160-170^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigsäure. Schmeckt bitter.

— Das Natriumsalz wird durch NaOH ölig gefällt. —  $Ba.(C_{24}H_{38}O_4)_2$ . Fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes, auf Zusatz von  $BaCl_2$ , sofort nieder. Unlöslich in absol. Alkohol.

2.  **$\beta$ -Hyocholsäure**  $C_{24}H_{40}O_4 + \frac{1}{4}H_2O$  (?). *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von  $\beta$ -Hyoglykocholsäure mit NaOH (JOLIN, *H.* 13, 234). — Gleicht der  $\alpha$ -Säure (s. S. 736). Schmilzt leichter, als die  $\alpha$ -Säure. Zeigt dieselben Absorptionsstreifen wie die  $\alpha$ -Säure. Ist, in alkoholischer Lösung, rechtsdrehend. —  $Na.C_{24}H_{39}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$  (?) (bei 100°). Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Rechtsdrehend. —  $Ba.A_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (bei 100°). —  $Ag.A + H_2O$  (bei 130°).

5. **Choleinsäure**  $C_{25}H_{42}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . *V.* In der Ochsen-galle (LATSCHINOW, *B.* 18, 3041). — *D.* Man verfäht wie bei der Darstellung von Cholsäure und sucht diese in Tetraedern zu erhalten, die mechanisch ausgelesen werden können. Den Rest der Säure bindet man an Baryt und krystallisiert das Baryumsalz aus kochendem Alkohol um. Das Salz der Choleinsäure scheidet sich hierbei zunächst aus. — Krystallisiert aus heißen, alkoholischen Lösungen in wasserfreien, feinen, flachen Nadeln, die bei 185–190° schmelzen. Krystallisiert aus kalten, alkoholischen Lösungen mit  $\frac{1}{2}H_2O$  in quadratischen Tafeln, die bei 125° erweichen und bei 135–140° unter Wasserabgabe schmelzen. Krystallisiert aus Aceton mit (1 Mol.) Aceton, aus Eisessig mit 1 Mol. Eisessig (L., *B.* 20, 1046). 1 Thl. Säure löst sich bei 20° in 22 000 Thln. Wasser, in 25 Thln. Alkohol (von 75%), in 14,1 Thln. Alkohol (von 98,5%), in 750 Thln. absol. Aether (L., *B.* 19, 1140).  $[\alpha]_D = 56,4^\circ$ . Wird durch Kochen mit HCl verharzt. Geht bei 170–180° in das Anhydrid  $C_{50}H_{82}O_7$  über. Liefert, bei der Oxydation mit angesäuerter Chamäleonlösung, Cholangsäure, mit  $CrO_3$  und Essigsäure Dehydrocholeinsäure  $C_{25}H_{38}O_4$  und mit Chromsäuregemisch Isocholangsäure. — Salze: LATSCHINOW. —  $Ba(C_{25}H_{41}O_4)_2 + 6H_2O$ . Dünne Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Löslich in 1200 Thln. Wasser (L., *B.* 19, 1140). Geht bei wiederholtem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol in das wasserfreie Salz über, das in mikroskopischen Blättchen krystallisiert und in Alkohol und Wasser unlöslich ist, sich aber in wasserhaltigem Alkohol löst (MYLIUS, *B.* 20, 1970). —  $Ag.C_{25}H_{41}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Niederschlag.

Anhydrid  $C_{50}H_{82}O_7$ . *B.* Beim Erhitzen von Choleinsäure auf 170–180° (LATSCHINOW, *B.* 20, 1050). — Fast unlöslich in kochendem  $NH_3$ , in kochendem Alkohol und Aether. Geht durch anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali in Choleinsäure über.

## F. Säuren $C_nH_{2n-10}O_4$ .

I. **Diacetylendicarbonsäure, Hexandiindisäure**  $C_6H_8O_4 + H_2O = CO_2H.C:C.C:CO_2H + H_2O$ . *B.* Bei der Oxydation der Propargylsäure (BAEYER, *B.* 18, 678).  $2C_8H_8O_2 + O = C_6H_8O_4 + H_2O$ . — *D.* Man erwärmt die Lösung von 2 g Propargylsäure in 100 g  $H_2O$  und 10 g NaOH auf 55° und giebt 10% mehr als die theoretische Menge frisch gefällten Kupferoxydulhydrates (durch Eingießen von salzsaurem Kupferchlorür in verd. Natronlauge bereitet) hinzu. Man schüttelt gut um, lässt erkalten und gießt so lange von einer konc. Lösung von rothem Blutlaugensalz hinzu, bis eine abfiltrirte Probe durch eine alkalische Lösung von Phenolisatin violett gefärbt wird (BAEYER, *B.* 18, 2270). Dann gießt man sofort in überschüssige Schwefelsäure (von 20%). Die filtrirte Lösung wird 20 mal mit reinem Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung durch  $CaCl_2$  entwässert und dann, im Dunkeln, mit konzentrirtem alkoholischen Ammoniak gefällt. Das mit Aether gewaschene Ammoniaksalz wird (immer im Dunkeln) auf Filtrpapier getrocknet, dann mit Schwefelsäure (von 20%) übergossen, mit Ligröin (Siedep.: 60°) überschichtet und Aether, unter Umschütteln, zugefügt, bis alle Diacetylendicarbonsäure gelöst ist. Man hebt die Aetherschicht ab, trocknet sie über  $CaCl_2$  und verdunstet sie, erst im Wasserbade und dann an der Luft. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Ligröin gewaschen und im Exsiccator (über  $H_2SO_4$  und Paraffin) getrocknet. — Rautenförmige Tafeln (aus Ligröin und Aether). Färbt sich bei 100° braun und explodirt mit heftigem Knall bei etwa 177°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ , sehr schwer in Ligröin und Benzol. Wandelt sich am Lichte in eine purpurrothe Masse um. Wird durch Natriumamalgam erst in Hydromukonsäure und dann in Adipinsäure übergeführt; gleichzeitig entsteht Propionsäure. Bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung von Diacetylendicarbonsäure mit Zinkstaub und Salzsäure wird nur Adipinsäure gebildet. Bei gleicher Behandlung von Diacetylendicarbonsäurediäthylester entstehen aber  $CO_2$  und Aethylpropargyläther  $C_8H_8.O.C_3H_3$ . Liefert mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bei 30° einen rothen Niederschlag. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung



eines Salzes der Diacetylcendicarbonsäure entweicht  $\text{CO}_2$ , und es entsteht Diacetylcencarbon-säure  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$  (?).

**2.  $\alpha$ -Hyocholsäure**  $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_4$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ -Hyoglykocholsäure mit Kalilauge (STRECKER, A. 70, 191; JOLIN, H. 13, 232). — Wird aus einer Auflösung der Salze, durch Mineralsäuren, harzig gefällt. Scheidet sich aus der ätherischen Lösung in Körnern ab. Schmilzt etwas oberhalb  $100^\circ$  (J.). Unbedeutend löslich in Wasser, reichlich in Alkohol, Aether und Eisessig und bleibt beim Verdunsten amorph zurück. Rechtsdrehend; für die Lösung in Alkohol ist  $[\alpha]_D = 5,9^\circ$ . Schmeckt bitter. Die Lösung des Natriumsalzes wird durch konc. Salzlösungen rascher gefällt, als die des Natriumsalzes der  $\beta$ -Säure. Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit Baryum-, Calciumsalzen und den Lösungen der schweren Metalle flockige Niederschläge. —  $\text{Na.C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_4$  (bei  $100^\circ$ ). Flocken (JOLIN). Sehr leicht löslich in Alkohol. Die wässrige Lösung ist schwach linksdrehend, die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. —  $\text{Ba}(\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_4)_2$ . Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. —  $\text{Ag.A}$  (bei  $90^\circ$ ). Niederschlag.

**3. Chencholsäure**  $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$ . *B.* Durch anhaltendes Kochen von Taurochenocholsäure mit Barytwasser (HEINTZ, WISLICENUS, J. 1859, 635; vgl. OTTO, A. 149, 198). — Amorph, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Die Lösung der Alkalisalze wird durch  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  und alle schweren Metalloxyde gefällt. Das Kalisalz ist löslich in Wasser, aber nicht in konzentrierter, kalter Kalilauge. Giebt die Gallenreaktion. —  $\text{Ba}(\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{O}_4)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Kleine Nadeln, sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Weingeist, nicht in Aether.

## XII. Säuren mit fünf Atomen Sauerstoff.

Die Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff können ein- oder zweibasisch sein. Im ersten Falle enthalten sie nur einmal die Carboxylgruppe und also noch 3 Atome Sauerstoff, welche mit einer oder zwei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden sein können. Sind diese drei Sauerstoffatome als Hydroxyl vorhanden, so hat man es mit einer vieratomig-einbasischen Säure zu thun. Hat die Säure nur zwei oder eine Hydroxylgruppe, so resultiren einbasisch-dreiatomige oder einbasisch-zweiatomige Säuren.

$\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$   
Einbasisch-vieratomige Säure.

$\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CO}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$   
Einbasisch-dreiatomige Säure.

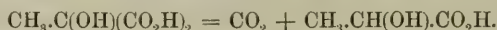
Sind endlich alle drei Sauerstoffatome beiderseits an ein Kohlenstoffatom gebunden, so liegt eine einbasisch-einatomige Säure vor.

In den zweibasischen Säuren mit  $\text{O}_5$  sind natürlich zwei Carboxylgruppen vorhanden, und das letzte Sauerstoffatom kann nur an Kohlenstoff oder zum Theil auch an Wasserstoff gebunden sein. Es entstehen auf diese Weise zweibasisch-zweiatomige und zweibasisch-dreiatomige Säuren.

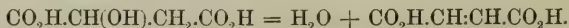
$\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$   
Zweibasisch-dreiatomige Säure.

$\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$   
Zweibasisch-zweiatomige Säure.

Die Säuren mit  $\text{O}_5$  sind nicht flüchtig. Jene Säuren, welche zwei Carboxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, verlieren beim Erwärmen sehr leicht  $\text{CO}_2$ :



Mehratomige Säuren, deren Carboxylgruppen entfernt gelagert sind, verlieren in der Wärme ebenfalls leicht 1 Mol. Wasser.



Bemerkenswerth ist in diesen Fällen der Umstand, dass die Wasserabscheidung zunächst nicht auf Kosten der Hydroxylgruppen im Carboxyl erfolgt.

## A. Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_5$ .

### I. Säure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_5$ .

**Trioxycessigsäure, Aethantriolsäure**  $(\text{OH})_3.\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$ . Die Tetralkylderivate dieser Säure entstehen bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Dichlorglykolsäureester (ANSCHÜTZ, A. 254, 31).  $\text{CH}_3\text{O}.\text{CCl}_2.\text{CO}_2.\text{CH}_3 + 2\text{CH}_3\text{O}.\text{Na} = (\text{CH}_3)_3.\text{C}.\text{CO}_2.\text{CH}_3$

+ 2NaCl. Von  $PCl_5$  werden dieselben in Oxalsäureester umgewandelt.  $(CH_3O)_3C.CO_2.CH_3 + PCl_5 = C_2O_4(CH_3)_2 + 2CH_3Cl + POCl_3$ .

**Tetramethyloxaläther**  $C_6H_{12}O_5 = (CH_3O)_3C.CO_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.:  $76^\circ$  bei 12 mm; spec. Gew. = 1,13116 bei  $20^\circ/4^\circ$  (A.).

**Tetraäthyloxaläther**  $C_{10}H_{20}O_5 = (C_2H_5O)_3C.CO_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $98^\circ$  bei 12 mm; spec. Gew. = 1,00196 bei  $20^\circ/4^\circ$  (A.).

**Dimethyldiäthyloxaläther**  $C_8H_{16}O_5 = (C_2H_5O)_2.C(OCH_3).CO_2.CH_3$ . B. Aus  $CH_3O.CCl_2.CO_2.CH_3$  und  $C_2H_5O.Na$  (A.). — Siedep.:  $90-92^\circ$  bei 13 mm.

**Methyltriäthyläther**  $C_9H_{18}O_5 = (C_2H_5O)_3C.CO_2.CH_3$  oder  $(C_2H_5O)_2.C(OCH_3).CO_2.C_2H_5$ . B. Aus  $CH_3O.CCl_2.CO_2.CH_3$  und  $C_2H_5ONa$  (A.). — Siedep.:  $94,5-96,5^\circ$  bei 12 mm.

**Tetrapropyloxaläther**  $C_{14}H_{28}O_5 = (C_3H_7O)_3C.CO_2.C_3H_7$ . Siedep.:  $256-257^\circ$ ; 129 bis  $130^\circ$  bei 12 mm; spec. Gew. = 0,95657 bei  $20^\circ/4^\circ$  (A.).

**Tetraisobutyloxaläther**  $C_{16}H_{30}O_5 = (C_4H_9O)_3C.CO_2.C_4H_9$ . Siedep.:  $146^\circ$  bei 10 mm; spec. Gew. = 0,92083 bei  $20^\circ/4^\circ$  (A.).

**Tetraisoamyloxaläther**  $C_{22}H_{44}O_5 = (C_5H_{11}O)_3C.CO_2.C_5H_{11}$ . Siedep.:  $190^\circ$  bei 14 mm; spec. Gew. = 0,91405 bei  $20^\circ/4^\circ$  (A.).

## 2. Säuren $C_4H_8O_6$ .

1. **Erythroglucinsäure, 2,3,4-Butantriolsäure (Erythritsäure)**  $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Erythrit  $C_4H_{10}O_4$  mit Salpetersäure (LAMPARTER, A. 134, 260) oder mit Platinmohr (SELL, Z. 1866, 12). Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von Mannit mit  $KMnO_4$  (IWIG, HECHT, B. 19, 469). — D. Man löst 30 g Erythrit in 300 ccm Wasser und giebt 15–20 g vorher mit Bimsstein gemengten Platinmohr hinzu. Die Lösung wird hierauf konzentriert, mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit  $H_2S$  zerlegt (S.). — Man versetzt eine erwärmte konzentrierte Lösung von Erythrit mit rauchender Salpetersäure, dampft ein und fällt mit Barytwasser (L.). — Die freie Säure ist gummiartig (L.); sie bildet lange Nadeln, die von einem Syrup durchtränkt sind (S.). Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Reducirt FEHLING'sche Lösung und alkalische Silberlösung. —  $Ca(C_4H_7O_6)_2 + 2H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol (IWIG, HECHT). —  $Ca.C_4H_7O_6$  (bei  $120^\circ$ ). Flockiger Niederschlag, erhalten aus dem primären Calciumsalz mit Kalkwasser (L., H.). —  $Ba(C_4H_7O_6)_2 + 2H_2O$  (L., H.). —  $Ba.C_4H_7O_6 + H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). B. Beim Fällen der Säure mit Barytwasser. — Amorphes Pulver, unlöslich in Weingeist, wenig löslich in Wasser. Wird aus der Lösung in Säuren nicht durch Alkalien niedergeschlagen (L.). Hält  $2H_2O$ , die es erst bei  $130^\circ$  verliert (IWIG, HECHT). —  $Pb.C_4H_7O_6$  (bei  $160^\circ$ ). Amorpher Niederschlag (L.). — Das Silbersalz ist ein weißer Niederschlag, der sich bald, unter Spiegelbildung, schwärzt.

2. **Trioxysbuttersäure**. B. Beim Erwärmen von (1 Thl.) Lävulose mit (10–12 Thln.)  $HgO$  und (10–12 Thln.) krystallin. Barythydrat (BÖRNSTEIN, HERZFELD, B. 18, 3354). Man entfernt den gelösten Baryt durch  $H_2SO_4$ , vertreibt die vorhandene Ameisensäure durch Destillation und schüttelt mit Aether aus, um Glykolsäure zu entfernen. Den Rückstand sättigt man mit  $CaCO_3$ . Entsteht auch beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Lävulose mit Brom (HERZFELD, A. 244, 291). — Syrup. —  $Ca.A_2 + 4H_2O$ . Wird aus der wässrigen Lösung, durch starken Alkohol, als Krystallpulver gefällt. —  $Ba.A_2 + 2H_2O$ . Gleicht dem Calciumsalze.

**Aethylesterderivat**  $2C_4H_7O_6.C_2H_5 + CaCl_2$ . Entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch des Kalksalzes mit absol. Alkohol (HERZFELD).

3. **Trioxysbuttersäure, Methylolpropandiolsäure**  $(CH_2OH)_2C(OH).CO_2H$ . B. Das Nitril dieser Säure entsteht bei 24stündigem Erhitzen, erst auf  $50^\circ$ , dann auf  $60^\circ$ , von 250 g wässriger Glycerolösung (deren Reduktionsvermögen 50 g Glykose entspricht) mit 30 g wässriger Blausäure (E. FISCHER, TAFEL, B. 22, 106). Man dampft das Produkt im Vakuum auf 150 ccm ein, leitet dann, unter starker Kühlung, Salzsäuregas ein und lässt erst 12 Stunden bei  $0^\circ$ , dann noch 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann verdunstet man das Gemisch, im Vakuum, auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in 1 l Wasser und kocht ihn mit der heißen, konzentrierten Lösung von 450 g krystallisiertem Barythydrat. Das gefällte Barymsalz wird durch Schwefelsäure genau zersetzt und die freie Säure heiß mit  $CaCO_3$  neutralisirt. Das durch Eindampfen gewonnene Calciumsalz zerlegt man durch Oxalsäure. — Feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $116^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, viel schwerer in absol. Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in  $CHCl_3$  und Benzol. Wird von Jodwasserstoffsäure zu Dijodisobuttersäure und Isobuttersäure reducirt. —  $Ca(C_4H_7O_6)_2 + 4H_2O$ . Feine Nadeln. Unlöslich in absol. Alkohol, löslich in der gleichen Menge heißen Wassers. —  $Ba.C_4H_7O_6$  (im Vakuum getrocknet). Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. Wird durch Kochen mit Wasser



theilweise zersetzt. —  $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (im Vakuum getrocknet). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

#### 4. Hydroäpfelsäure (?) S. 742.

**3. Trioxydipropylessigsäure, 2, 4, 6-Heptantriol-4-Methylsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6 = [\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2]_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Uebergießen von 1 Thl. Diallyloxalsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$  mit  $1\frac{1}{2}$  Thln. Vitriolöl bei  $0^\circ$  (BULITSCH, *J. pr.* [2] 39, 91). Man lässt das Gemisch 1 Tag bei  $0^\circ$  stehen, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt, kocht das Filtrat auf und schüttelt es zweimal mit Aether aus. Die wässrige Lösung wird mit Baryt neutralisirt, die Lösung des Baryumsalzes konzentriert, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Flüssigkeit wird nun mit  $\text{PbCO}_3$  neutralisirt, die Lösung des Bleisalzes durch  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt und dann verdunstet. Beim Kochen des Rückstandes mit Aetzbaryt erhält man ein amorphes Salz  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_5)_2$  (im Exsiccator getrocknet), das bei  $120^\circ$  kein Wasser verliert. — Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein und rasch in Anhydrid überzugehen. Beim Ausschütteln des ursprünglichen Einwirkungsproduktes von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Diallyloxalsäure entsteht zunächst ein Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$ . Bleibt das Gemisch aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Diallyloxalsäure längere Zeit stehen, so entsteht ein Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ , das, beim Kochen mit Kalk oder Baryt, Salze  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4)_2$ , resp.  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4)_2$  liefert, die, im Exsiccator getrocknet, bei  $120^\circ$  kein Wasser mehr verlieren.

#### 4. Säuren $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_5$ .

**1. Trioxystearinsäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_5(\text{OH})_3$ . *B.* Entsteht, neben doppelt so viel Isotrioxystearinsäure, bei der Oxydation der im Ricinusöl enthaltenen flüssigen Säuren durch  $\text{KMnO}_4$ , in alkalischer Lösung, und wird von der Isotrioxystearinsäure durch Ausziehen mit kaltem Aether getrennt (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 476; DIJEV, *J. pr.* [2] 39, 341). — Mikroskopische Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.:  $140-142^\circ$ . Unlöslich in kaltem  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CS}_2$ , Benzol,  $\text{CHCl}_3$  und Ligroin, schwer löslich in heißem Wasser, in Aether und kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig. Wird durch  $\text{HJ}$  zu Stearinsäure reducirt. —  $\text{Na} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_5 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — K.A. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ca} \cdot \text{A}_2$  (bei  $100^\circ$ ) (D.). —  $\text{Ba} \cdot \text{A}_2$  (bei  $100^\circ$ ) (D.). —  $\text{Ag} \cdot \text{A}$  (D.).

**Methylester**  $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_5 = \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_5 \cdot \text{CH}_3$ . Sternförmige Krystallaggregate (aus Aether). Schmelzp.:  $110^\circ$  (DIJEV). 100 Thele. der Lösung in Alkohol von 99,5% bei  $21^\circ$  halten 6,95 Thele.; 100 Thele. der Lösung in absol. Aether bei  $18^\circ$  halten 0,818 Thele.

**Trioxystearinsäuretriacetat**  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_8 = (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{32} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Trioxystearinsäure und Essigsäureanhydrid (DIJEV, *J. pr.* [2] 39, 342). — Flüssig.

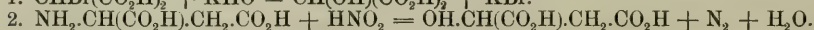
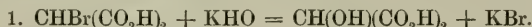
**2.  $\alpha$ -Isotrioxystearinsäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_5(\text{OH})_3$ . *B.* Siehe Trioxystearinsäure (HAZURA, GRÜSSNER, *M.* 9, 477; DIJEV, *J. pr.* [2] 39, 345). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $110-111^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Eisessig, Benzol und Toluol, unlöslich in  $\text{CS}_2$  und Ligroin. Wird von  $\text{HJ}$  zu Stearinsäure reducirt.

Salze: DIJEV. —  $\text{Na} \cdot \text{A}$  (bei  $100^\circ$ ). —  $\text{Ba} \cdot \text{A}_2$  (bei  $100^\circ$ ). —  $\text{Ag} \cdot \text{A}$ .

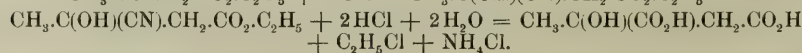
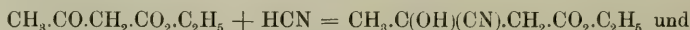
**3.  $\beta$ -Isotrioxystearinsäure.** *B.* Bei der Oxydation von Ricinelaïdinsäure durch eine alkalische Chamäleonlösung (GRÜSSNER, HAZURA, *M.* 10, 199). — Rhombische Prismen (aus Benzol). Schmelzp.:  $114-115^\circ$ . Schwer löslich in heißem Wasser, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Ligroin, leicht in Alkohol.

### B. Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_5$ .

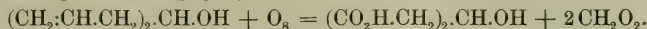
Die zweibasisch-dreiatomigen Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_6$  entstehen aus den zweibasischen Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  ebenso wie die Oxy Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$  aus den um ein Sauerstoffatom ärmeren Fettsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ .



Die Nitrile dieser Säuren erhält man durch Addition von Blausäure an die einbasischen Ketonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$ .



Die zwei ungesättigte Alkyle enthaltenden Alkohole  $C_nH_{2n-2}O$  geben, bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ , Säuren  $C_nH_{2n-2}O_5$ .

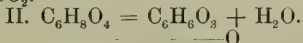
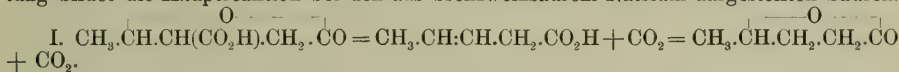


$\gamma$ -Oxysäuren entstehen beim Erhitzen von (entwässerten) Aldehyden mit (1 Mol.) (bei 110° getrockneten) Natriumsalzen der Bernsteinsäure oder Brenzweinsäure und Essigsäureanhydrid auf 100–120° (FRTIG, A. 255, 2).  $R.CHO + CO_2Na.CH_2.CH_2.CO_2Na = R.CH(OH).CH(CO_2Na).CH_2.CO_2Na$ . Wird das Produkt mit Wasser behandelt, so scheidet die entstehende Essigsäure die freie Oxysäure ab, die dabei sofort in ein Anhydrid übergeht. Bei Anwendung von bernsteinsaurem Natrium entsteht nur eine Oxysäure, bei Anwendung von brenzweinsaurem Natrium werden aber zwei Säuren gebildet, und zwar die  $\alpha$ -Säuren in bei weitem überwiegender Menge.

I.  $\alpha$ -Säuren.  $R.CHO + CO_2Na.CH_2.CH(CH_3).CO_2Na = R.CH(OH).CH(CO_2Na).CH(CH_3).CO_2Na$ .

II.  $\beta$ -Säuren.  $R.CHO + CO_2Na.CH_2.CH(CH_3).CO_2Na = R.CH(OH).C(CH_3)(CO_2Na).CH_2.CO_2Na$ .

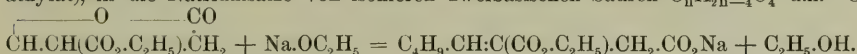
Die Anhydride (Laktone) der  $\gamma$ -Oxysäuren sieden theilweise unzersetzt, zum Theil zerfallen sie, beim Kochen, in  $CO_2$  und ungesättigte Säuren, sowie in  $CO_2$  und Anhydride von Oxysäuren; sie spalten sich dabei ferner in Wasser und die Anhydride isomerer zweibasischer Säuren und zerfallen auch in  $CO_2$  und Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ . Letztere Spaltung bildet die Hauptreaktion bei den aus brenzweinsaurem Natrium dargestellten Säuren.



Gleichzeitig zerfällt ein kleiner Theil der Anhydride (aus Brenzweinsäure dargestellt) in Brenzweinsäure und Aldehyde.

Die Anhydride der  $\gamma$ -Oxysäuren sind einbasische Säuren; Salze derselben lassen sich darstellen durch Sättigen der Anhydride mit  $CaCO_3$  u. s. w., in der Kälte. Kocht man die Anhydride mit Kalkmich u. s. w., so entstehen Salze der  $\gamma$ -Oxysäuren  $C_nH_{2n-2}O_5$ .

Die Ester der Anhydride wandeln sich, beim Erhitzen mit Natrium (oder Natriumäthylat), in die Natriumsalze von isomeren zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-4}O_4$  um.  $C_4H_8$ .



Pyridinmonocarbonsäuren werden, in alkalischer Lösung, von Natriumamalgam in  $NH_3$  und  $\delta$ -Oxysäuren  $C_6H_{10}O_5$  zerlegt.

Die Säuren  $C_nH_{2n-2}O_5$  sind fest, in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich. Sie sind nicht flüchtig. Diejenigen Säuren, welche beide Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatome haben, verlieren in der Wärme  $CO_2$  und gehen in Oxysäuren  $C_nH_{2n}O_3$  über. Diejenigen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_5$ , welche das Hydroxyl (zu einem der Carboxyle) an einer  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stelle enthalten, zerfallen, in der Wärme, in Wasser und eine (zweibasische) Säure  $C_nH_{2n-4}O_4$ .  $OH.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H = CO_2H.CH:CH.CO_2H + H_2O$ . Diejenigen Säuren, welche das Hydroxyl an einer  $\gamma$ -Stelle enthalten, gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur in Anhydride (Laktone) über.  $CH_3.C(CO_2H)(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$



**I. Tartronsäure (Oxymalonsäure), Propanoldisäure**  $C_3H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O = OH.CH(CO_2H)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . B. Bei der freiwilligen Zersetzung der Nitroweinsäure  $C_3H_4(NO_2)_2O_6$  in wässriger Lösung (DESSAIGNES, A. 89, 339). Bei der Reduktion von Mesoxalsäure  $C_3H_2O_6$  mit Natriumamalgam (DEICHEL, Z. 1865, 69). Aus Brommalonsäure und Silberoxyd oder beim Kochen von Bromcyanessigsäure mit Kalilauge (PETRIEW, Z. 10, 152). Chlormalonsäureester giebt, beim Verseifen mit Kali, nur Tartronsäure (CONRAD, BISCHOFF, A. 209, 222). Beim Behandeln von Dibrombrenztraubensäure mit Barytwasser bei 30–40° (GRIMAU, Bl. 27, 440). Bei der Oxydation von Glykose mit Kupferoxyd und Kali (CLAUS, A. 147, 114; s. Gummisäure S. 740). Bei der Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure (?) (SADTLER, B. 8, 1456). Entsteht in kleiner Menge bei der Oxydation von wässrigem Glycerin durch  $KMnO_4$ , bei 5–6° (CAMPANI, BIZZARI, J. 1880, 787; G. 12, 1). Carboxytartronsaures Natrium zerfällt bei 100° in  $CO_2$  und tartronsaures Natrium (GRUBER, B. 12, 514).  $Na_2.C_3H_4O_6 = CO_2 + Na_2.C_3H_4O_5 + H_2O$ . Beim Uebergießen von Cyankalium mit Glyoxylsäure und Kochen des Produktes mit Baryt (BÜTTINGER, B. 14, 729).  $(OH)_2CH.CO_2H + HCN + H_2O = C_3H_4O_5 + NH_3$ . Beim Erwärmen von Trichlormilchsäureester



mit Baryt oder Natron (PINNER, *B.* 18, 753).  $C_6H_5Cl_3O_3 \cdot C_2H_5 + 5NaOH = C_6H_5O_5Na_2 + 3NaCl + C_2H_5OH + 2H_2O$ . — *D.* Man erhitzt in einer auf dem Wasserbade befindlichen Porzellanschale 60 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,925) und fügt nach und nach 20 g Nitroweinsäure hinzu, die erst aus Wasser bei 0° und dann aus Aether umkrystallisiert worden ist. Nach beendeter Gasentwicklung presst man die Krystalle ab, löst sie in Wasser, verdampft bei 100°, behandelt mit Aether und krystallisiert aus Wasser um (DEMOLE, *B.* 10, 1789). — Man trägt in eine auf 60–70° erwärmte, 10procentige Natronlösung (etwas weniger als 5 Mol. NaOH enthaltend) allmählich 1 Mol. Trichlormilchsäureester ein, lässt kurze Zeit stehen, säuert dann mit Essigsäure an und füllt die noch warme Lösung mit  $BaCl_2$ . Nach dem Erkalten filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser und zerlegt ihn mit der theoretischen Menge  $H_2SO_4$ . Die Lösung der freien Säure wird vorsichtig verdunstet und der Rückstand mit warmem Aether ausgezogen (PINNER, *B.* 18, 754, 2852). — Prismatische Krystalle. Die wasserfreie Säure sublimirt bei 110–120° und schmilzt bei 185–187° unter Entwicklung von  $CO_2$  und Bildung von Glykolid (CONRAD, BISCHOFF).  $C_6H_5O_5 = CO_2 + C_6H_5O_2 + H_2O$ . Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 369. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Aether. Verliert bei 100° oder im Exsiccator das Krystallwasser und ist dann in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Neutralisationswärme (durch Natron bei 13°) = 25,57 Cal. (GAL, WERNER, *Bl.* 46, 803; MASSOL, *Bl.* [3] 7, 345). Das saure Ammoniaksalz spaltet sich beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und Glykolsäureamid.

Salze: PETRIEW. —  $(NH_4)_2C_6H_5O_5$  (über Schwefelsäure getrocknet). Nadeln. Zersetzt sich bei 100°. —  $Na_2C_6H_5O_5$  (bei 100°). Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (CONRAD, BISCHOFF). —  $K_2C_6H_5O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . Prismen (MASSOL). —  $K_2C_6H_5O_5 + H_2O$ . Nadeln. Wird durch Alkohol in Blättchen gefällt. Krystallisiert wasserfrei (MASSOL). —  $CaC_6H_5O_5$ . Krystallinisches Pulver. Hält 1  $H_2O$  (C., B.). Hält  $2\frac{1}{2}H_2O$  (?) (PINNER). —  $BaC_6H_5O_5$  (bei 100°). Flockiger Niederschlag, geht bald in Blättchen über. Löslich in sehr viel kochendem Wasser. Krystallisiert mit  $\frac{1}{2}H_2O$  und mit 1  $H_2O$  (GRUBER). Hält 2  $H_2O$  (P.). —  $Cd\cdot\dot{A}$  (GRUBER). —  $PbC_6H_5O_5$  bei 120° (C., B.). In Wasser unlöslicher krystallinischer Niederschlag. —  $Pb_2(C_6H_5O_5)_2 + 2H_2O$  (GRUBER). —  $Mn(C_6H_5O_5)_2$ . Trikline Krystalle, kaum löslich in Alkohol (CAMPANI, BIZZARRI). —  $Ag_2C_6H_5O_5$ . Krystallinischer Niederschlag. Wenig löslich in kochendem Wasser; krystallisiert daraus unzersetzt in Nadeln (C., B.). Zersetzt sich oberhalb 100°.

Diäthylester  $C_6H_{12}O_5 = C_6H_5O_5(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus tartronsaurem Kalk (M. FREUND, *B.* 17, 786) oder tartronsaurem Baryt (PINNER, *B.* 18, 757) mit absolutem Alkohol und HCl. — Flüssig. Siedep.: 222–225° (PINNER, *B.* 18, 2853).

Acetat  $C_6H_{14}O_6 = C_6H_5O_5 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$ . *B.* Entsteht, neben Dicarbintetracarbonsäuretetraäthylester, bei mehrstündigem Erhitzen auf 40–50° von (88 g) Brommalonsäurediäthylester mit einer Lösung von (40 g) Kaliumacetat in absol. Alkohol (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2997). — Oel. Siedep.: 235–245°; 158–163° bei 60 mm; spec. Gew. = 1,131 bei 19°/15°. Brom erzeugt Mesoxalsäurediäthylester.

Gummisäure. Beim Kochen von Glykose mit Kali und Kupferoxydhydrat (oder Kupfercarbonat) entsteht offenbar Tartronsäure (CLAUS, *A.* 147, 114). REICHARDT, welcher diese Reaktion zuerst ausführte (*A.* 127, 300), nannte die Säure Gummisäure und gab ihr die Formel  $C_6H_5O_5$ . Eingehender wurde die Säure von FELSKO untersucht (*A.* 149, 356). Was R. und F. von der Gummisäure angeben, passt auf Tartronsäure. Nach FELSKO ist die Gummisäure dreibasisch, es sind aber die Formeln der Salze (inkl. des Krystallwassers) nur aus den Metallbestimmungen abgeleitet. Direkte Wasserbestimmungen sind nicht gemacht. Es ist daher wohl anzunehmen, dass FELSKO's Salze nur unreine Tartronsäure waren.

Salze: FELSKO. —  $(NH_4)_3C_6H_5O_6 + 2H_2O$ . Beim Neutralisieren der Säure mit Ammoniak erhalten; —  $(NH_4)_2C_6H_5O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Li_2C_6H_5O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Na_2C_6H_5O_5 + H_2O$ . Durch Neutralisieren der Säure mit Soda bereitet; —  $Na_2C_6H_5O_6$ ; —  $K_2C_6H_5O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ; —  $K_2C_6H_5O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ ; —  $K\cdot NaC_6H_5O_6$ ; —  $Ca_3(C_6H_5O_6)_2$ . Fällt beim Versetzen des neutralen Ammoniaksalzes mit  $CaCl_2$  nieder. Löslich in Essigsäure. —  $CaC_6H_5O_6 + H_2O$  (REICHARDT). —  $SrC_6H_5O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . —  $Ba_2(C_6H_5O_6)_2 + 6H_2O$ ; —  $BaC_6H_5O_6$  (REICHARDT). —  $Zn_3(C_6H_5O_6)_2$ . —  $Cd_3(C_6H_5O_6)_2 + 2H_2O$ . —  $HgC_6H_5O_6 + 3H_2O$ . —  $Sn_3(C_6H_5O_6)_2$ . —  $Pb_3(C_6H_5O_6)_2 + 5H_2O$ . —  $U_2(C_6H_5O_6)_3 + 3H_2O$ . —  $NiC_6H_5O_6 + H_2O$ . —  $Co_3(C_6H_5O_6)_2 + 2H_2O$ . —  $Cu_3(C_6H_5O_6)_2 + 5H_2O$ . Flockiger, grüner Niederschlag. —  $Ag_3C_6H_5O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ ; —  $Ag_2C_6H_5O_5 + 2H_2O$ .

## 2. Säuren $C_4H_6O_5$ .

1. *Aepfelsäure, Butanoldisäure*  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . *V.* Sehr verbreitet im Pflanzenreiche, theils frei, theils an Basen gebunden, so namentlich in den Aepfeln

(SCHEELE), Kirschen, Berberizen, im Saft der nicht ganz reifen Vogelbeeren (neben etwas Citronen- und Weinsäure) (LIEBIG, A. 5, 141), in den Stengeln von Rheumarten, in unreifen Trauben (ORDONNEAU, Bl. 3] 6, 261); an Kalk gebunden: in den Beeren von *Rhus coriaria* (TROMMSDORFF, A. 10, 328; vgl. REINSCH, Z. 1866, 221), im Hauslauch (*Sempervivum tectorum*) (BRACONNOT, A. ch. [2] 6, 239; 8, 149; 51, 329), in den Tabaksblättern; im Kraute von *Chelidonium majus* (HAITINGER, M. 2, 485). — B. Beim Behandeln von Asparagin oder Asparaginsäure mit salpetriger Säure (PIRIA, A. 68, 348). Aus Weinsäure und HJ (DESSAINES, A. 117, 134). — D. Aus Vogelbeeren. Der ausgepresste, aufgekochte und filtrirte Saft nicht ganz reifer Vogelbeeren (reife Vogelbeeren enthalten gar keine Aepfelsäure), wird einige Stunden lang mit einer zur Neutralisation nicht ganz hinreichenden Menge Kalkmilch gekocht, der Niederschlag abgeschöpft und dann in ein siedendes Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure und 10 Thln. Wasser eingetragen. Beim Erkalten krystallisirt Calciummonomalat, das man aus Wasser umkrystallisirt. Man fällt es hierauf mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff (LIEBIG, A. 38, 259). — Sehr geeignet zur Darstellung von Aepfelsäure sind die Beeren des Sauerdorns (*Berberis vulgaris*). Sie sind frei von Wein- und Citronensäure (LENSSEN, B. 3, 966; GRAEGER, J. 1872, 796). — REINSCH (Z. 1866, 221) empfiehlt die Fruchtzapfen des Gerbersumachs (*Rhus coriaria*) mit Wasser auszuziehen und direkt mit Bleizucker zu fällen. — Krystallisirt schwer in büschelförmig vereinigten Nadeln. Spec. Gew. = 1.559 bei 0° (SCHRÖDER, B. 12, 1611). Zerfiesslich. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Neutralisationswärme (durch Natron) bei 21° = 24,92 Cal. (GAL, WERNER, Bl. 46, 803; MASSOL, Bl. 3] 7, 151). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 370. Dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts, in verdünnten Lösungen nach links; auch durch Zusatz von Säuren (Essigsäure und besonders Schwefelsäure) wird eine rechtsdrehende wässrige Aepfeläurelösung linksdrehend. Für freie Aepfelsäure ist  $[\alpha]_D = 5,891 - 0,0895 \cdot q$  und für das Natriumsalz  $Na_2 \cdot C_4H_4O_6[\alpha]_D = 15,202 - 0,3322 \cdot q + 0,038184 \cdot q^2$ , wo  $q$  = die in 100 Thln. wässriger Lösung enthaltene Menge Substanz bedeutet (G. SCHNEIDER, A. 207, 263). Danach würde die wasserfreie Aepfelsäure rechtsdrehend sein. [BREMER, Bl. 25, 6] beobachtete  $[\alpha]_D = -3,3^\circ$  für die Säure aus Vogelbeersaft und  $= +3,2^\circ$  für die Aepfelsäure aus (gewöhnlicher) Rechtsweinsäure. — Aepfelsäure schmilzt bei 100° und verliert bei 140° bereits Wasser. Längere Zeit auf 120–130° gehalten, geht sie in Fumarsäure über. Bei 175–180° destillirt Maleinsäure über, während etwas Fumarsäure im Rückstande bleibt. Bei raschem Erhitzen auf 200° destillirt wesentlich Maleinsäureanhydrid über. Beim Kochen von Aepfelsäure mit wässriger Schwefelsäure bei 135° tritt Zersetzung in Aldehyd, CO und CO<sub>2</sub> ein (WEITH, B. 10, 1744).  $C_4H_4O_6 = C_2H_2O + CO + CO_2 + H_2O$ . Dasselbe erfolgt bei der Elektrolyse von Aepfelsäure oder äpfelsauren Alkalien (BOURGOIN, Bl. 9, 427). Bei langem Kochen mit starker Salzsäure geht Aepfelsäure in Fumarsäure über. Beim Erhitzen mit Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure auf 160° bildet sich Fumarsäure (MARKOWNIKOW, A. 182, 351); beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 3 Thle. H<sub>2</sub>O) bilden sich Fumarsäure, Ameisensäure, Aldehyd und CO<sub>2</sub> (ERLENMEYER). Durch diese Bildung von Aldehyd (resp. einer Aldehydsäure CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CHO = CH<sub>3</sub>.CHO + CO<sub>2</sub>) erklärt sich das Entstehen von Kondensationsprodukten beim Erhitzen von Aepfelsäure mit ein- oder mehratomigen Phenolen und Vitriolöl (PECHMANN, B. 17, 929, 1649). Aus Aepfelsäure und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsteht zunächst eine Aldehydsäure. CO<sub>2</sub>H. CH<sub>2</sub>.CH(OH).CO<sub>2</sub>H = H.CO<sub>2</sub>H + CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CHO. (Die gleichzeitig gebildete Ameisensäure wird durch das Vitriolöl in CO und Wasser gespalten.) Die gebildete Aldehydsäure vereinigt sich mit den Phenolen (durch die Gegenwart von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) unter Austritt von Wasser. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH) + CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CHO = OH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. Weil aber die Aldehydsäure an der o-Stelle zum OH in den Benzolkern eintritt, erfolgt sofort Anhydridbildung, welche sich (wegen des Vitriolöls) auch auf die Seitenkette erstreckt. OH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H = 2H<sub>2</sub>O + C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> $\begin{matrix} \diagup O-CO \\ \diagdown CH:CH \end{matrix}$ . Erhitzt man Aepfelsäure für sich mit Vitriolöl oder mit ZnCl<sub>2</sub>, so entsteht ein Kondensationsprodukt der Aldehydsäure. 2CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CHO = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O (s. Säure C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>). — Aepfelsäure wird von Kaliumdichromat zu Malonsäure oxydirt. Beim Kochen mit Braunstein und Wasser entweicht Aldehyd (LIEBIG, A. 113, 14). Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Beim Erhitzen mit Kalihydrat werden Essigsäure und Oxalsäure gebildet. — Jodwasserstoff reducirt zu Bernsteinsäure. Dieselbe Reduktion erfolgt bei der Gährung von äpfelsaurem Kalk mit faulem Käse oder mit Bierhefe. Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des äpfelsauren Kalkes werden (auf 2 Mol.) Bernsteinsäure, (1 Mol.) Essigsäure und CO<sub>2</sub> erhalten, oder 1 Mol. Essigsäure, 2 Mol. Propionsäure und 4 Mol. CO<sub>2</sub> oder Buttersäure, CO<sub>2</sub> und Wasserstoff (Fitz, B. 11, 1896; 12, 481). — PCl<sub>5</sub> erzeugt Fumarsäurechlorid. Mit HBr verbindet sich Aepfelsäure zu Brombernsteinsäure. Natrium, in eine alkoholische Lösung



von Aepfelsäure eingetragen, erzeugt Hydroäpfelsäure  $C_4H_6O_6$  (?) (KÄMMERER, Z. 1866, 712).

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 20°/4° von

Aepfelsäure			Aepfelsaurem Natrium		
Thle.	Aepfelsäure in	Spec. Gew.	Thle.	$Na_2C_4H_4O_6$	Spec. Gew.
100	Thln. Lösung		in 100	Thle. Lösung	
70,125		1,3448	65,526		1,5367
59,987		1,2854	55,262		1,4209
46,467		1,2239	46,840		1,3473
36,660		1,1705	33,913		1,2449
29,062		1,1269	25,269		1,1775
16,649		1,0676	16,885		1,1143
8,402		1,0344	5,267		1,0334

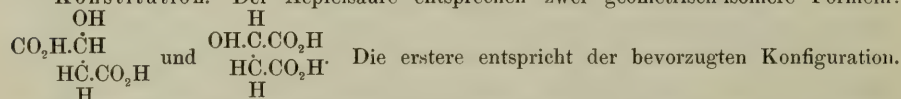
(G. SCHNEIDER, A. 207, 262.)

*Reaktionen der Aepfelsäure.* Freie Aepfelsäure giebt mit Bleizucker einen voluminösen Niederschlag, der in kochendem Wasser harzartig zusammenschmilzt und sich dabei etwas löst. — Eine concentrirte Lösung von äpfelsaurem Alkali giebt, beim Kochen mit Chlorcalcium, einen Niederschlag von Calciummalat. Bei Gegenwart von Salmiak entsteht der Niederschlag nicht, wohl aber auf Zusatz von 1–2 Mol. Alkohol.

Aepfelsäure verhindert die Fällung der schweren Metalloxyde durch Alkalien. Es entstehen nämlich lösliche Doppelsalze, in welchen das Alkali ins Carboxyl, das schwere Metall aber in das Hydroxyl der Gruppe —  $CH(OH)$  — eintritt (CORAY, WISLIGENUS, B. 9, 342). 1 Mol. Aepfelsäure vermag  $\frac{1}{2}$  Atom Kupfer in Lösung zu halten (HOFMEISTER, A. 189, 27). JUETTE (Fr. 7, 489) hat hierauf eine volumetrische Bestimmung der Aepfelsäure (und Weinsäure) mit Eisenoxylösung und Ammoniak gegründet.

Zur Trennung der Aepfelsäure von Oxal-, Wein- und Citronensäure soll man, nach HARTSEN (Fr. 15, 373) das Gemenge der Bleisalze mit verdünnter Essigsäure bei 50–70° behandeln, wobei nur Bleimalat in Lösung geht. — BARFOED (Fr. 7, 403) räth, die concentrirte Lösung der neutralen Ammoniaksalze mit 7–8 Vol. Alkohol (97%) zu vermischen, wodurch blos äpfelsaures Ammoniak gelöst bleibt.

*Konstitution.* Der Aepfelsäure entsprechen zwei geometrisch-isomere Formeln:



Jede Formel enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und daher muss es eine rechts- und eine linksdrehende Aepfelsäure geben. Kommen Moleküle beider Modifikationen in gleicher Menge vor, so resultirt eine optisch-inaktive Aepfelsäure (WISLIGENUS, räumliche Anordnung der Atome, S. 28).

*Aepfelsaure Salze:* LIEBIG, A. 5, 141; 26, 135; HAGEN, A. 38, 257. — Die Salze gehen bei 250–200° in fumarsaure Salze über. Die sauren Salze krystallisiren leichter und sind meist weniger löslich als die neutralen.

$NH_4\cdot C_4H_5O_6$ . Rhombische Säulen. Krystallisation des Salzes: PASTEUR, J. 1853, 411; 1856, 16. 100 Thle. Wasser von 15,7° lösen 32,15 Thle. Salz (PASTEUR, A. 82, 331). Unlöslich in Alkohol. Verhalten in der Hitze s. Fumarimid. Das Salz der Rechtsäpfelsäure dreht + 7,91°; jenes der Linksäpfelsäure = – 6,2° (S. 745). Sättigt man (natürliches) Calciumdimalat mit Ammoniak und fällt den Kalk genau mit Oxalsäure aus, so erhält man ein Ammoniumdimalat vom gleichen Drehungsvermögen = – 6,2° (BREMER, B. 13, 352; vgl. Bl. 25, 6). Ammoniumdimalat verbindet sich mit Ammoniumditartrat (PASTEUR). Spec. Gew. und Drehungsvermögen von:  $NH_4\cdot C_4H_5O_6$ ,  $(NH_4)_2\cdot C_4H_4O_6$ ,  $Li\cdot C_4H_4O_6$ ,  $Li\cdot C_4H_4O_6$ ,  $Na\cdot C_4H_4O_6$ ,  $Na_2\cdot C_4H_4O_6$ ,  $K\cdot C_4H_4O_6$ ,  $K_2\cdot C_4H_4O_6$ ,  $Ba\cdot C_4H_4O_6$ ; SCHNEIDER, A. 207, 266). —  $Na_2\cdot C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . Lange Nadeln (MASSOL, Bl. [3] 7, 151). Drehungsvermögen von  $Na_2\cdot C_4H_4O_6$ : Einfluss der verschiedenen Mengen Natronlauge auf das Drehungsvermögen der Aepfelsäure: TH. THOMSEN, J. pr. [2] 35, 150. —  $Mg(C_4H_5O_6)_2 + 3H_2O$  (?). Flache Säulen. HAGEN nimmt  $4H_2O$  an und sagt, dass das Salz bei 100°  $2H_2O$  verliert. Seine Analysen stimmen aber besser auf  $3H_2O$ , welche bei 100° entweichen. —  $Mg\cdot C_4H_4O_6 + 5H_2O$ . Verliert bei 100°  $4H_2O$  (LIEBIG, A. 5, 148). Wird aus der concentrirten Lösung, durch absoluten Alkohol, wasserfrei niedergeschlagen (H.). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 1, 537. —  $Ca(C_4H_5O_6)_2 + 6H_2O$  (HAGEN; IWIG, HECHT, A. 233, 166). Rhombische Oktaëder. Wird durch Lösen des neutralen Salzes in verdünnter Salpetersäure erhalten (H.). 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,287 Thle.; bei 45° 8,514 Thle.; bei 57° 32,236 Thle. des wasserfreien Salzes (IWIG,

HECHT). Von  $60^\circ$  an erfolgt Zersetzung des sauren Salzes in neutrales Salz und freie Aepfelsäure.  $[\alpha]_D = 5,18^\circ$  (BREMER, *R.* 3, 164). —  $Ca.C_4H_4O_6$ . Fällt beim Kochen einer mit Kalk neutralisirten Aepfelsäurelösung als ein körniges Pulver nieder. Fast unlöslich in kaltem und heißem Wasser. Aus der mit Chlorcalcium versetzten Lösung des neutralen Ammoniaksalzes krystallisiert  $Ca.C_4H_4O_6 + 3 H_2O$  (DESSAIGNES, CHAUTARD; IWIG, HECHT). 100 Thle. Wasser lösen  $15^\circ$  0,839 Thle.; bei  $45^\circ$  0,711 Thle.; bei  $58^\circ$  0,566 Thle.; bei  $65^\circ$  0,600 Thle.; bei  $72^\circ$  0,663 Thle.; bei  $86^\circ$  0,737 Thle. des wasserfreien Salzes (IWIG, HECHT). —  $Ca.C_4H_4O_6 + Ca(OH)_2 + 9(?) H_2O$ . Körnige, kleisterige Masse, erhalten durch Vermischen von 1 Mol. Aepfelsäure mit 2 Mol.  $Ca(OH)_2$  (IWIG, HECHT). —  $Sr.C_4H_4O_6 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Warzen (H.). —  $Ba.C_4H_4O_6 + H_2O$ . Sehr leicht lösliche Schuppen. Fällt beim Kochen der Lösung wasserfrei nieder. —  $Zn(C_4H_5O_5)_2 + 2 H_2O$ . Krystalle, löslich in 23 Thln. kalten Wassers (BRACONNOT). —  $Zn.C_4H_4O_6 + 3 H_2O$ . Monokline Krystalle (HANDL, *J.* 1859, 289). —  $Zn_3(C_4H_5O_5)_2 + 5 H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Entsteht bei anhaltendem Kochen von Aepfelsäure mit überschüssigem Zinkcarbonat. Gallerte, wird bei langem Kochen pulverig (H.). —  $Pb.C_4H_4O_6 + 3 H_2O$ . Flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag. Schmilzt beim Kochen mit Wasser. Wenig löslich in kochendem Wasser und daraus in Nadeln krystallisierend. — Aus einer ammoniakalischen Lösung von Aepfelsäure fällt Bleizucker ein Salz  $Pb_3.C_4H_4O_6$  (PASTEUR), das in kochendem Wasser nicht schmilzt. Dasselbe ist offenbar identisch mit dem Salz  $Pb_3(C_4H_5O_5)_2 + PbO + 2 H_2O$ , das beim Kochen von Bleiessig mit äpfelsaurem Ammoniak als ein amorpher Niederschlag ausfällt (ORRO, *A.* 127, 177). Ist bei  $150^\circ$  wasserfrei. —  $Cu(C_4H_5O_5)_2 + 2 H_2O$ . Blaue Krystalle (H.). —  $Cu.C_4H_4O_6 + H_2O$ . Amorph, dunkelgrün, in Wasser leicht löslich (BRACONNOT). —  $Cu_3(C_4H_5O_5)_2 + 7 H_2O$ . B. Beim Kochen von Kupfercarbonat mit überschüssiger Aepfelsäure fällt ein Salz mit  $5 H_2O$  als grünes Pulver nieder. Wird aber die Lösung bei höchstens  $40^\circ$  verdunstet, so krystallisiert das Salz mit  $7 H_2O$  (LIEBIG). —  $Ag_2.C_4H_4O_6$ . Körniges Krystallpulver, löslich in kochendem Wasser unter Schwärzung (L.).

**Dimethylester**  $C_6H_{10}O_5 = C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$ . B. Entsteht, neben dem Monomethylester, beim Einleiten von Salzsäuregas in eine stark abgekühlte (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952) Lösung von Aepfelsäure in Holzgeist (DEMONDESIR, *A.* 80, 302). Man sättigt mit Potasche und schüttelt mit Aether aus. Kühlt man beim Einleiten von HCl nicht gehörig ab, so ist dem Aepfelsäureester Fumarsäureester beigemischt, der einen ähnlichen Siedepunkt hat (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2790). — Flüssig. Siedep.:  $122^\circ$  bei 10 mm (A.); spec. Gew. = 1,2386 bei  $24,6^\circ$  (A., *A.* 254, 165). Zerfällt bei der Destillation an der Luft in Fumarsäureester und Wasser. — Das Calciumsalz ist in Weingeist löslich.

**Mono- und Diäthylester.** Bildung und Verhalten wie bei den entsprechenden Methylverbindungen (DEMONDESIR). — Der Diäthylester  $C_4H_4O_5(C_2H_5)_2$  siedet bei  $128$  bis  $131^\circ$  bei 15 mm (ANDREONI), bei  $128^\circ$  bei 10 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952), — der Triäthylester  $C_4H_4O_5(C_2H_5)_3$  bei  $118$ – $120^\circ$  (bei 15 mm) (ANDREONI, *B.* 13, 1394).

**Dipropylester**  $C_{10}H_{18}O_5 = C_4H_4O_5(C_3H_7)_2$ . Siedep.:  $151^\circ$  bei 10 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952).

**Monoisoamylester (Isoamyläpfelsäure)**  $C_9H_{16}O_5 = C_4H_5O_5.C_5H_{11}$ . B. Gleiche Moleküle Aepfelsäure und Isoamylalkohol werden längere Zeit auf  $120^\circ$  erhitzt (BREUNLIN, *A.* 91, 323). — Weich, schmierig, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

$NH_4.(C_5H_{11}).C_4H_4O_5$ . Nadeln. —  $Ca(C_5H_{15}O_5)_2 + H_2O$ . Blättrige Krystalle. Schmilzt bei  $100^\circ$  zum Syrup. —  $Ba(C_5H_{15}O_5)_2$  (?). — Das Bleisalz ist unlöslich und schmilzt unter heißem Wasser.

**Salpetersaurer Aepfelsäurediäthylester**  $C_8H_{13}NO_7 = C_2H_5.O.CO.CH_2.CH(ONO_2).CO_2.C_2H_5$ . B. Aepfelsäurediäthylester wird in einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt (HENRY, *B.* 3, 532). — Dickes Oel. Spec. Gew. = 1,2024 bei  $16^\circ$ .

**Acetyläpfelsäure**  $C_6H_8O_6 = C_2H_3O_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Aus Acetyläpfelsäureanhydrid (s. u.) und (1 Mol.) Wasser (ANSCHÜTZ, BENNERT, *A.* 254, 165). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $132^\circ$ . Wird von Wasser leicht gespalten.

**Dimethylester**  $C_8H_{10}O_6 = C_2H_3O_2.C_2H_3(CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Aus Aepfelsäuredimethylester und Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952). — Siedep.:  $126^\circ$  bei 14 mm (ANSCHÜTZ, BENNERT, *A.* 254, 166). Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in Fumarsäureester und Essigsäure.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{16}O_6 = C_2H_3O_2.C_2H_3(CO_2.C_2H_5)_2$ . Flüssig. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Siedep.:  $265,7^\circ$  bei 729 mm (kor.) (WISLIZENUS, *A.* 129, 181). Siedep.:  $137^\circ$  bei 10 mm; zersetzt sich bei der Destillation an der Luft unter Abspaltung von Essigsäure (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952).

**Dipropylester**  $C_{12}H_{20}O_6 = C_2H_3O_2.C_2H_3(CO_2.C_3H_7)_2$ . Siedep.:  $157^\circ$  bei 12 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1952).



**Acetyläpfelsäureanhydrid**  $C_6H_6O_6 = \begin{matrix} C_2H_3O_2 \cdot CH \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > O$ . B. Man erwärmt Äpfelsäure mit Acetylchlorid und destillirt das Produkt im Vakuum. Anfangs geht hierbei Maleinsäureanhydrid über (ANSCHÜTZ, *B.* 14, 2791; *A.* 254, 166). — Syrup, der bald zu einer faserig-krystallinischen Masse erstarrt. Schmelzp.: 53–54°. Siedep.: 160–162° bei 14 mm. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Essigsäure und Maleinsäureanhydrid. Zerfließt an feuchter Luft zu Essigäpfelsäure.

**Inaktive Äpfelsäuren.** V. An Kalk gebunden (GAROT, *J.* 1853, 409) in den Blättern der gemeinen Esche (*Fraxinus excelsior*) (GINTL, *J.* 1868, 800).

a. **Aus Asparaginsäure** u. s. w. B. Aus inaktiver Asparaginsäure und salpetriger Säure (PASTEUR, *A.* 82, 330). Aus Brombernsteinsäure und Silberoxyd (KEKULÉ, *A.* 117, 126; 130, 24). Beim Erhitzen von Fumarsäure mit viel Wasser auf 150–200° (JUNGFLEISCH, *B.* 30, 147; *A.* PICTET, *B.* 14, 2648; ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1950). Beim Behandeln von  $\beta_2$ -Dichlorpropionsäureäthylester mit (2 Mol.) Cyankalium und Kochen des Produktes mit Kali (WERIGO, TANATAR, *A.* 174, 368). Beim Kochen von  $\beta_2$ -dibrompropionsaurem Kalium mit 2 Mol. KCN u. s. w. (dabei entsteht zugleich Maleinsäure) (TANATAR, *B.* 13, 160). Aus Oxaleissäureäthylester und Natriumamalgam, in sauer gehaltener Lösung (W. WISLICENUS, *B.* 24, 3417; 25, 2448). Nach VAN'T HOFF (*B.* 18, 2170) ist die inaktive Äpfelsäure aus inaktiver Asparaginsäure identisch mit der inaktiven Äpfelsäure aus Fumarsäure oder Traubensäure.

Die inaktive Äpfelsäure krystallisirt leichter als die aktive, ist nicht zerfließlich und in Wasser weniger löslich. Schmelzp.: 112–115° (KEKULÉ), 125–126° (W. WISLICENUS), 133° (PASTEUR), 105–108° (PICTET). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 371. Bei raschem Erhitzen der inaktiven Äpfelsäure entsteht Fumarsäure, daneben aber bedeutend weniger Maleinsäure als bei gleicher Behandlung der aktiven Äpfelsäure (VAN'T HOFF, *R.* 4, 419). — Die Salze haben die gleiche Zusammensetzung wie jene der natürlichen Äpfelsäure und verhalten sich übereinstimmend; das Bleisalz schmilzt ebenfalls unter Wasser. Verschiedenheiten zeigen sich nur in der Krystallform (PASTEUR, *A.* 82, 330 und *J.* 1853, 410). Das Cinchoninsalz spaltet sich, beim Krystallisiren, nicht in optisch-aktive Salze.

$NH_4C_4H_4O_6$ . Krystallisirt, wasserfrei, in denselben Formen wie das Salz der aktiven Säure, zeigt aber keine hemiëdrischen Flächen wie Letzteres. Ausserdem krystallisirt es mit  $1H_2O$  in monoklinen Krystallen (HINTZE, *B.* 18, 1950). —  $Na_2C_4H_4O_6$ . Krystallpulver (W.). — Das saure Calciumsalz krystallisirt in derselben Form wie jenes der aktiven Säure, aber ohne hemiëdrische Flächen. Die Äpfelsäure aus  $\beta_2$ -Dibrompropionsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 100° und entwickelt bei 160° Kohlensäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Calcium- und Baryumsalz sind krystallinisch und in Wasser leicht löslich. — Das Bleisalz schmilzt nicht unter Wasser und löst sich nicht in überschüssigem Bleizucker (TANATAR).

**Diäthylester**  $C_8H_{14}O_6 = C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 255°; 150–152° bei 27 mm; spec. Gew. = 1,124 bei 21°/4° (WISLICENUS, *B.* 25, 2448).

b. **Aus Fumarsäure oder Maleinsäure.** B. Man erhitzt 1 Thl. Fumarsäure mit 4 Thln. Aetznatron und 40 Thln. Wasser 100 Stunden lang auf 100° (LOYDL, *A.* 192, 80; BREMER, *R.* 4, 181). Ebenso aus Maleinsäure (VAN'T HOFF, *B.* 18, 2713). Entsteht auch schon beim Erhitzen von Fumarsäure mit Wasser auf 180° (SKRAUP, *M.* 12, 113). Beim Eintragen von  $\gamma$ -Trichlor- $\alpha$ -Oxybuttersäure in konc. Kalilauge (GARZAROLI, *M.* 12, 563). — Harte Krystallkrusten. Schmelzp.: 132–136°. Optisch-inaktiv. Weniger zerfließlich als die natürliche Säure. Zerfällt bei 200° in Wasser, Fumarsäure und Maleinsäure. —  $NH_4C_4H_4O_6$ . Trimetrische Krystalle (VAN'T HOFF, *B.* 18, 2170, 2713). Krystallisirt mit  $1H_2O$  monoklin (VAN'T HOFF). —  $CaC_4H_4O_6$ . Wird zuweilen mit  $1H_2O$  krystallisirt erhalten. Merkelijk löslich in kaltem und heissem Wasser. — Die Lösung des Calciumsalzes in verdünnter Salpetersäure giebt nur einen Syrup. Nur durch Zusatz freier Äpfelsäure zum neutralen Calciumsalz lässt sich ein saures Calciumsalz  $CaC_4H_4O_6 + C_4H_6O_6 + H_2O$  gewinnen. —  $PbC_4H_4O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Pulveriger, amorpher Niederschlag; backt beim Kochen zusammen. —  $Ag_2C_4H_4O_6 + \frac{2}{3}H_2O$ . Amorpher Niederschlag. In heissem Wasser kaum löslich.

Wahrscheinlich entsteht dieselbe inaktive Äpfelsäure beim Zerlegen von Chloräthenyltricarbonsäureäthylester mit Kalilauge (BISCHOFF, *A.* 214, 48).  $CH_2(CO_2C_2H_5)CCl(CO_2C_2H_5) + 5KHO = K_2C_4H_4O_6 + KCl + 3C_2H_5.OH + K_2CO_3$ .

Äthersäureester einer Oxybernsteinsäure entstehen beim Erwärmen von Fumarsäureestern oder Maleinsäureestern mit Natriumalkoholaten (PURDIE, *Soc.* 39, 347; 47, 867).  $C_4H_2(CO_2C_2H_5)_2 + C_2H_5.OH = C_2H_3(OC_2H_5)(CO_2C_2H_5)_2$ .

**Methoxylbernsteinsäure**  $C_6H_8O_6 = CO_2H.CH_2.CH(OCH_3).CO_2H$ . *B.* Der Dimethylester entsteht bei zweitägigem Stehen von 1 Thl. Fumarsäuredimethylester oder Maleinsäuredimethylester mit ( $\frac{1}{95}$  At.) Natrium, und 1 Thl. Holzgeist (PURDIE, *Soc.* 47, 863, 867; PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 469). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 101–103°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Na_2.C_6H_8O_6$ . —  $K.C_6H_8O_6$ . Krystalle. Schwer löslich in Wasser. —  $Ca.C_6H_8O_6$  (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Kochen einer neutralen Lösung der Säure mit  $CaCl_2$  (charakteristisch). —  $Zn.C_6H_8O_6 + 4H_2O$ . Beim Verdampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt das Salz als ein Gummi, das beim Reiben krystallinisch wird und sich schwer in Wasser löst.

**Dimethylester**  $C_8H_{12}O_6 = CH_3O.C_2H_3(CO_2.CH_3)_2$ . Gypsformige Krystalle (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.: 28°; Siedep.: 218–220° (P., M.).

**Aethoxylbernsteinsäure**  $C_8H_{10}O_6 = CO_2H.CH_2.CH(OC_2H_5).CO_2H$  (PURDIE, *Soc.* 39, 348; 47, 865). Dicker Syrup, der bei längerem Stehen zu rhombischen (?) Krystallen erstarrt. Schmelzp.: 84–86°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Bleiessig keinen Niederschlag, wird aber in neutraler Lösung von Bleinitrat gefällt. —  $Ca.C_8H_{10}O_6$ . Krystallpulver, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ba.C_8H_{10}O_6 + H_2O$ . Mikroskopische Krystalle, leicht löslich in Wasser. —  $Pb.C_8H_{10}O_6$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $Ag_2.C_8H_{10}O_6$ . Flockiger Niederschlag, der beim Stehen körnig wird; etwas löslich in Wasser.

**Aethylester**  $C_{10}H_{18}O_6 = C_6H_8O_5(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 195–200° bei 250 mm (P., *Soc.* 39, 348).

**Isobutoxylbernsteinsäure**  $C_8H_{14}O_6 = CO_2H.C_2H_3(OC_4H_9).CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von Fumarsäureisobutylester mit Natriumisobutylat (PURDIE). — Dicker Syrup, der im Vakuum zu einer krystallinischen, zerfließlichen Masse erstarrt. —  $Ca.C_8H_{14}O_6$  (im Vakuum getrocknet). Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. —  $Ag_2.C_8H_{14}O_6$ . Unlöslicher, flockiger Niederschlag.

*c. Aus Traubensäure.* *B.* Bei der Reduktion von Traubensäure mit HJ wird inaktive Aepfelsäure erhalten (BREMER, *Bl.* 25, 6). — Durch Krystallisation ihres Cinchoninsalzes gelingt es, die inaktive Aepfelsäure in Rechts- und Linksäpfelsäure zu spalten (BREMER, *B.* 13, 352). Durch Vermischen gleicher Mengen der sauren Ammoniaksalze von Rechts- und Linksäpfelsäure erhält man das saure Ammoniaksalz der inaktiven, spaltbaren Aepfelsäure (VAN'T HOFF, *R.* 4, 130).

*d. Aus Acetylen.* *B.* Beim Erhitzen von (5 Thln.) Acetylendibromid  $CHBr:CHBr$  mit (4 Thln.) KCN und (28 Thln.) Alkohol auf 100° und Zerlegen des gebildeten Nitrils durch Kochen mit Kali (SABANEJEW, *A.* 216, 275). — Krystalle. Die bei 100° getrocknete Säure fängt bei 155° zu schmelzen an, wird aber erst bei 163–168° völlig flüssig. Leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2.C_4H_4O_6$ .

**Monobromäpfelsäure**  $C_4H_5BrO_6$ . *B.* Beim Kochen von dibrombernsteinsäurem Natrium entsteht saures bromäpfelsäures Natrium (KERULÉ, *A. Spl.* 1, 360).  $Na_2.C_4H_5BrO_6 + H_2O = Na.C_4H_4BrO_6 + NaBr$ . Dieses Salz krystallisiert in Warzen oder Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Beim Kochen mit Kalkwasser liefert es traubensaures Calcium. Natriumamalgam führt das Salz in Bernsteinsäure über, indem vielleicht zunächst Brommaleinsäure entsteht. —  $Pb.C_4H_3BrO_6$ . Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser. Entsteht beim Füllen des sauren Natriumsalzes mit Bleizucker. Kann aus heisser Bleizuckerlösung umkrystallisiert werden.

**2. Isoäpfelsäure, Methylpropanoldisäure**  $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$ . *B.* Bromisobernsteinsäure wird mit Silberoxyd gelinde erwärmt (SCHMÖGER, *J. pr.* [2] 14, 81; 19, 168; 24, 38; FIRTIG, *Org. Chem.* 10. Aufl. S. 233). — Monokline (?) Krystalle, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmilzt bei ungefähr 140° unter Zersetzung und zerfällt bei 160° in  $CO_2$  und gewöhnliche Milchsäure. Inaktiv. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser und Brom auf 100°,  $CO_2$  und  $\alpha$ , $\gamma$ -Dibrompropionsäure. — Eine Lösung des neutralen Ammoniaksalzes (5% Säure enthaltend) wird durch  $BaCl_2$ , aber nicht durch  $CaCl_2$ , gefällt. —  $Ba.C_4H_6O_6 + 2H_2O$ . Amorpher Niederschlag; löst sich in 100 Thln. kochenden Wassers und krystallisiert daraus in viereckigen Tafeln. —  $Pb.A.$  Amorph, schmilzt nicht unter Wasser. —  $Ag_2.A.$  Nadeln.

**Aethyläthersäure**  $C_6H_{10}O_6 = C_2H_5O.C(CH_3).(CO_2H)_2$ . *B.* Aus Bromisobernsteinsäure und alkoholischem Kali (TANATAR, *J.* 21, 559; 22, 313). — Nadeln. Schmelzp.: 110°. Sehr leicht löslich in Wasser und Aether.

**3. Methyltartronsäure**  $CH_3.C(OH)(CO_2H)_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen der entsprechenden Aminsäure  $CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$  mit Barythydrat (BÖTINGER, *B.* 14, 148). — *D.* Man lässt 10 g Brenztraubensäure allmählich zu fein gepulvertem Cyankalium fließen, fügt dann 12 cm konzentrierter Salzsäure hinzu, gießt das Gemisch in



eine Lösung von 20 g Barythydrat in 250 ccm Wasser und kocht 2 Stunden lang am Kühler (BÖTTINGER, *B.* 17, 144). — Müsste mit Isoäpfelsäure identisch sein. — Rhomboëdrische Krystalle. Schmilzt unter starker Entwicklung von  $\text{CO}_2$  bei  $178^\circ$ . Zerfällt, beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure, in  $\text{CO}_2$  und Gährungsmilchsäure. Die Salze der schweren Metalle sind schwer löslich in Wasser. —  $\text{Ba.C}_6\text{H}_8\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $130^\circ$ ). Schweres Krystallpulver. Fällt erst beim Kochen des Ammoniaksalzes mit Baryumacetat aus. —  $\text{Zn.A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver. —  $\text{Ag}_2.\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver.

4. **Methylolpropandisäure**  $\text{OH.CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . **Aethyläthersäure**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{CO}_2\text{H.CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{OC}_2\text{H}_5$ . *B.* Der Ester dieser Säure findet sich unter den Einwirkungsprodukten von Mithylenjodid auf ein Gemenge von Malonsäureester und Natriumäthylat (TANATAR, *Z.* 22, 33, 39). — Wird von HJ bei  $150^\circ$  in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und Oxyisobornsteinsäure zerlegt. Zerfällt bei der Destillation in  $\text{CO}_2$  und den Ester einer (anderen) Säure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{Ca.C}_6\text{H}_8\text{O}_5$  (bei  $120^\circ$ ). Amorph. Die kalte, wässrige Lösung wird beim Kochen gefällt. —  $\text{Ba.A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Amorph. In kaltem Wasser leichter löslich als in kochendem. —  $\text{Ag}_2.\text{A}$ . Amorpher Niederschlag.

5. **Acetoxyglykolsäure (3-Butanon-2, 4-diolsäure,  $\alpha\gamma$ -Dioxyacetessigsäure)**  $\text{CH}_2(\text{OH}).\text{CO.CH}(\text{OH}).\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Der Triäthylester  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  entsteht beim Behandeln einer Lösung von Glykoläthyläthersäureester in Benzol mit Natrium (CONRAD, *B.* 11, 58; vgl. GEUTHER, WACKENRODER, *J.* 1867, 454).  $2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CO.CH}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ . Das unmittelbare Produkt der Reaktion ist eine Natriumverbindung, welche man mit einer dem angewandten Natrium äquivalenten Menge (50 procentiger) Essigsäure zerlegt. Ebenso entsteht der Triäthylester, wenn man eine Lösung von (5,3 g) Natrium in (60 g) absol. Alkohol allmählich mit (20 g) Aethoxylehloracetessigester versetzt und dann 3 Stunden lang kocht (ERLENBACH, *A.* 269, 28).

**Triäthylester (Diäthoxyacetessigsäureäthylester)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Flüssig. Siedep.:  $245^\circ$ ;  $131-132^\circ$  bei 11 mm. Mischbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Zersetzt sich, beim Kochen mit Alkalien, in Alkohol,  $\text{CO}_2$  und s-Diäthoxyaceton. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Löst Natrium. Gibt ein in Wasser unlösliches Baryumsalz.

### 3. Säuren $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$ .

1.  **$\alpha$ -Oxyglutarsäure, 2-Pentanoldisäure**  $\text{CO}_2\text{H.CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . *V.* In der Rübenzuckermelasse (LIPPMANN, *B.* 15, 1156). — *B.* Aus Glutaminsäure und salpetriger Säure (RITTHAUSEN, *J. pr.* 103, 239; WOLFF, *A.* 260, 128). — *D.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem Glutaminsäure in (1 Mol.) sehr verdünnter Salzsäure bei  $0^\circ$  allmählich mit Kaliumnitrit (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 348). Man verdünnt mit Wasser und kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit überschüssigem  $\text{ZnCO}_3$  (WOLFF). — Die freie Säure ist fest und zerfällt, aber unbeständig. Sie löst sich nur in Wasser und Alkohol leicht auf. Geht, bei  $100^\circ$ , völlig in das Anhydrid über. —  $\text{Mg.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische, rhombische Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (M.). —  $\text{Ca.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung mit Alkohol (R.). Beim Sättigen des Anhydrids mit  $\text{CaCO}_3$ , in der Kälte, entsteht ein Salz  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2 = \text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (?). Dasselbe bildet sauer reagirende, feine Nadeln, die bei  $150^\circ$   $2\text{H}_2\text{O}$  verlieren (WOLFF). —  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_5)_2 = \text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (?). Wird wie das saure Calciumsalz dargestellt (W.). Glasig, sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei  $100^\circ$  und verliert bei  $100-115^\circ$   $2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erwärmen der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz  $\text{Zn.C}_5\text{H}_8\text{O}_5$  aus. —  $\text{Zn.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Pb.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Warzen. Sehr schwer löslich in Wasser (R.). —  $\text{Ag}_2.\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$ . Flockig-schleimiger Niederschlag, der, aus siedendem Wasser, in feinen Nadeln krystallisiert.

**Anhydrid (Butyrolaktan- $\gamma$ -Carbonsäure)**  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ . Zerfließliche Nadeln. Schmelztp.:  $49-50^\circ$  (WOLFF, *A.* 260, 129). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol und  $\text{CS}_2$ . Wird von HJ leicht zu Glutarsäure reduziert. Geht, beim Kochen mit Wasser, theilweise in Oxyglutarsäure über; beim Kochen mit Wasser und Carbonaten ist die Umwandlung eine vollständige. —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_4)_2$  (im Vakuum getrocknet). Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

2.  **$\beta$ -Oxyglutarsäure, 3-Pentanoldisäure**  $\text{OH.CH}(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Beim Eintragen von  $900-1000$  g Natriumamalgam (von  $4^\circ$ ), bei  $0^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom, in eine mit (180 g) Soda neutralisirte Lösung von (100 g) roher Acetondicarbonsäure in (1200 ccm) Wasser (PECHMANN, JENISCH, *B.* 24, 3250). — Nadeln (aus Wasser). Schmelztp.:  $95^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bei der Destillation im Vakuum oder beim Kochen

mit Schwefelsäure (von 60%) entsteht Glutarsäure —  $Cu.C_5H_6O_5$ . Blauer krystallinischer Niederschlag.

**Diäthylester.** Siedep.: 150° bei 11 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 25, 1976).

**Methyläthersäure**  $C_6H_{10}O_5 = CH(OCH_3)(CH_2.CO_2H)_2$ . *B.* Bei der Oxydation von Diallylcarbinolmethyläther mit  $KMnO_4$  (RIABININ, *J. pr.* [2] 23, 274; *Z.* 11, 398).  $(CH_2:CH.CH_2)_2.CH.OCH_3 + O_{10} = (CO_2H.CH_2)_2.CH.OCH_3 + 2CO_2 + 2H_2O$ . — *D.* Man lässt ein Gemenge von 16 g Diallylcarbinolmethyläther, 134 g  $KMnO_4$  und 2680 ccm Wasser 24 Stunden kalt stehen, filtrirt dann, konzentriert das Filtrat und übersättigt es mit  $H_2SO_4$ . Die freien Säuren werden in Aether aufgenommen und hierauf an Kalk gebunden, wobei etwas Calciumoxalat ungelöst zurückbleibt. — Syrup, der nur bei langem Stehen im Exsiccator theilweise erstarrt. —  $Ca.C_6H_8O_5$  (bei 100°). —  $Ba.Ä$  (bei 100°). Kugelförmige Krystallaggregate. —  $Ag_2.Ä$ . Kurze, dünne Prismen.

3. **Oxypropyroweinsäure**  $OH.CH(CH_2.CO_2H)_2$  (?). *B.* 1,3-Dichlorpropanol(2)  $CH_2Cl.CH(OH).CH_2Cl$  wird mit Cyankalium und etwas Alkohol 24 Stunden lang auf 100° erhitzt und das Produkt mit Kali gekocht (SIMPSON, *A.* 133, 74). — Krystalle. Schmilzt bei ungefähr 135°. Wird nicht durch Kalkwasser gefällt. —  $Ag_2.C_5H_6O_5$ . Zersetzt sich bei 100°.

**Diäthylester**  $C_9H_{16}O_5 = C_5H_6O_5(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 295 bis 300° (S.).

Ist bei der Bildung von SIMPSON's Oxypropyroweinsäure und der  $\beta$ -Oxyglutarsäure keine molekulare Umwandlung erfolgt, so müssten beide Säuren identisch sein.

4.  **$\alpha$ -Aethyltartronsäure, 2-Butanolsäure-2-Methylsäure**  $C_2H_5.C(OH)(CO_2H)_2$ . *B.* Beim Verseifen von Chlorisobrenzweinsäureester  $C_5H_5ClO_2(C_2H_5)_2$  mit Barytwasser (CONRAD, GUTHZEIT, *A.* 209, 233). Beim Verseifen von Aethyljodmalonsäureester  $C_2H_5.CJ(CO_2.C_2H_5)_2$  mit Barytwasser (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *A.* 239, 127). — Krystallinisch erstarrter Syrup. Schmilzt bei 98°, unter Entwicklung von  $CO_2$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei 180° in  $CO_2$  und  $\alpha$ -Oxybuttersäure. — Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

**Aethyltartronsäurediäthylesteracetat**  $C_{11}H_{18}O_6 = (CO_2.C_2H_5)_2.C(C_2H_5)O.C_2H_3O$ . *B.* Bei 10 stündigem Kochen von Natriumtartronsäurediäthylesteracetat mit  $C_2H_5J$  und Aether (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2999). — Oel. Siedep.: 151–153° bei 30 mm.

5.  **$\beta$ -Oxyäthylmalonsäure, 3-Butanolsäure-2-Methylsäure**  $CH_3.CH(OH).CH(CO_2H)_2$ . *B.* Entsteht, neben Malonsäure, bei zweitägigem Stehen von 1 Thl. Aethylenmalonsäureester mit 20 Thln. Barytwasser (KOMNENOS, *A.* 218, 163).  $CH_3.CH:C(CO_2.C_2H_5)_2 + 3H_2O = C_5H_8O_5 + 2C_2H_5O$ . Das gebildete Baryummalonat bleibt ungelöst, während aus der Lösung, durch Alkohol, das Salz der Oxyäthylmalonsäure gefällt wird. — Zähflüssiger Syrup. —  $Ag_2.Ä$ . Amorpher Niederschlag.

6.  **$\gamma$ -Oxyäthylmalonsäure, 4-Butanolsäure-2-Methylsäure**  $OH.CH_2.CH_3.CH(CO_2H)_2$ . *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Kochen von  $\gamma$ -Bromäthylmalonsäure  $CH_2Br.CH_2.CH(CO_2H)_2$  mit Wasser (FITTIG, RÖDER, *A.* 227, 19). Beim Kochen des Anhydrides mit Barytwasser entsteht oxyäthylmalonsaures Baryum. Aethylenmalonsäure wandelt sich bei ein- bis zweiminutenlangem Kochen mit Schwefelsäure (gleiche Theile  $H_2SO_4$  und  $H_2O$ ) glatt in Oxymalonsäure um (F., R.). — Zerfällt bei 120° in  $CO_2$ ,  $H_2O$  und Butyrolakton  $CH_2 \begin{matrix} \swarrow CH_2O \\ \searrow CH_2CO \end{matrix}$ .

$Ba.C_5H_6O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Verfilzte Krystallaggregate. Verliert bei 100° 1  $H_2O$ . —  $Ag_2.Ä$ . Voluminöser Niederschlag. Scheidet sich aus heißem Wasser in kleinen Kryställchen ab.



**Anhydrid (Carbobutyrolaktensäure)**  $C_5H_6O_4 = \dot{C}H_2.CH_2.\dot{C}H.CO_2H$ . Syrup. In Wasser leicht löslich: wird der wässrigen Lösung nicht durch Aether entzogen (FITTIG, RÖDER). Zerfällt bei 120° in  $CO_2$ , das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxybuttersäure und eine Säure  $C_4H_6O_2$ . —  $Ba(C_5H_5O_4)_2$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

7. **Itamalsäure, 4-Butanolsäure-3-Methylsäure**  $CH_2(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Itachlorbrenzweinsäure mit Wasser oder Alkalien (SWARTS, *Z.* 1867, 648); ebenso aus Itabrombrenzweinsäure (FITTIG, *A.* 188, 76). Parakonsaures Calcium  $Ca(C_5H_7O_4)_2$  wandelt sich, beim Kochen mit Wasser und  $CaCO_3$ , in itamalsaures Calcium um (BEER, *A.* 216, 88). — *D.* Man kocht Itachlor- (oder -brom)brenzweinsäure mit überschüssigem Calciumcarbonat, neutralisirt mit Kalkmilch, kocht auf, filtrirt, verdampft und fällt mit Alkohol itamalsaures Calcium (S.). Kocht man Itabrombrenzweinsäure mit Kalk, so krystallisirt beim Verdunsten zunächst itakonsaures Calcium. Das Filtrat davon giebt



mit Alkohol einen Niederschlag von itamalsäurem Calcium (F.). Man befreit den Niederschlag, durch Waschen mit siedendem Wasser, von beigemengtem  $\text{BaBr}_2$  (BEER). — Die freie Säure existirt nicht, sondern zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Parakonsäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ . Die Salze bleiben, beim Verdunsten in gelinder Wärme, syrupförmig zurück. Durch Kochen mit Wasser gehen sie in krystallinische Pulver über.

Salze: SWARTS. —  $\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5 + \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$ . Hexagonale Tafeln. —  $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$ . —  $\text{CaC}_5\text{H}_6\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  und  $+ 3\text{H}_2\text{O}$ . Hält  $1\text{H}_2\text{O}$ ; ist in siedendem Wasser nahezu unlöslich (BEER). —  $\text{PbC}_5\text{H}_6\text{O}_5$ . Käsiger, wasserhaltiger Niederschlag. Aus kochenden Lösungen fällt das Salz wasserfrei aus. —  $\text{CuC}_5\text{H}_6\text{O}_5$ . —  $2\text{CuC}_5\text{H}_6\text{O}_5 + \text{CuO}$ . —  $\text{Ag}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Ist kalt gefällt gallertartig. Aus kochenden Flüssigkeiten fällt das Salz wasserfrei und krystallinisch aus.

**Aethylester.** Flüssig, nicht unzersetzt flüchtig (SWARTS, Z. 1867, 650).

**Anhydrid (Parakonsäure)**  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{O} \end{matrix}$ . B. Beim Behandeln

von Itachlorbrenzweinsäure mit (1 Mol.) Silberoxyd (SWARTS, J. 1866, 404), oder beim längeren Kochen mit Wasser, namentlich bei höherer Temperatur im zugeschmolzenen Rohr, doch findet dabei immer zugleich Bildung von Itamalsäure statt (SWARTS, Z. 1867, 651). Man sättigt die concentrirte Lösung des Säuregemenges mit Kalk und fällt, durch Alkohol, itamalsäures Calcium. Das in der Lösung bleibende parakonsaure Salz wird durch Aether gefällt. Itamalsäure zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Parakonsäure (BEER, A. 216, 84). — D. Man kocht 1 Thl. Itabrombrenzweinsäure einige Stunden lang mit 10 Thln. Wasser am Kühler, entfernt die gebildete Bromwasserstoffsäure durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  und etwa gelöstes Silber durch  $\text{H}_2\text{S}$  (BEER). — Aeufserst zerfließliche, krystallinische Masse. Schmelzp.:  $57-58^\circ$  (BEER). Giebt bei der Destillation Citrakonsäureanhydrid. Verbindet sich mit  $\text{HBr}$  zu Itabrombrenzweinsäure. — Die Salze können nicht durch Sättigen des Anhydrids mit Basen dargestellt werden, da hierbei immer itamalsäure Salze entstehen. Man zerlegt das Silbersalz durch Chloride. —  $\text{NaC}_5\text{H}_6\text{O}_4$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{AgC}_5\text{H}_6\text{O}_4$ . D. Man neutralisirt das Anhydrid mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  und verdunstet die Lösung im Vacuum. — Kleine Krystalle, ziemlich löslich in siedendem Wasser; geht, beim Kochen mit Silberoxyd, in itamalsäures Silber über.

**Chloritamalsäure**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_5$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine, mit Soda übersättigte, Lösung von Itakonsäure (MORAWSKI, J. pr. [2] 7, 158; vgl. WILM, A. 141, 28). Beim Verdunsten über Schwefelsäure einer mit Chlor gesättigten, wässerigen Lösung von Itakonsäure (SWARTS, J. 1873, 583). Die nach MORAWSKI dargestellte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Kleine Krystalle. Schmelzp.:  $150^\circ$  (S.). Sehr leicht löslich in Wasser. Die konc. Lösung giebt mit Baryumacetat keinen Niederschlag (Unterschied von Chlorcitramalsäure). Die Salze sind äufserst unbeständig und zersetzen sich schon beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur. Das Calciumsalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Chlorcalcium und oxyparakonsaures Calcium  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5)_2$ , welches, beim Kochen mit Aetzkalk, in itaweinsaures Calcium übergeht. Wird Chloritamalsäure mit überschüssigem Baryt gekocht, so entsteht Oxyitakonsäure.

8. **Citramalsäure (2-Methyl-2-Butanoldisäure,  $\beta$ -Oxybrenzweinsäure,  $\alpha$ -Methyloxybernsteinsäure,  $\alpha$ -Methylglüpfelsäure)**  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}, \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln einer wässerigen, 10 procentigen Lösung von Chlorcitramalsäure mit Zink, zuletzt unter Zusatz von etwas Salzsäure. Man neutralisirt mit Ammoniak, verdünnt stark und fällt mit Bleizucker. Der Niederschlag von citramalsäurem Blei wird mit  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt (CARIUS, A. 129, 160; MORAWSKI, J. 1878, 721). Man vermischt 50 g Acetessigester, gelöst in 150 g Aether mit 25 g gepulvertem KCN (von  $98\%$ ), setzt, bei Eiskühlung und unter häufigem Umschütteln, allmählich (1 Mol.)  $\text{HCl}$  (bei  $10\%$  gesättigt) hinzu und lässt zwei Wochen stehen. Man verdunstet dann im Wasserbade zur Trockne und kocht den Rückstand 6–8 Stunden lang mit einem großen Ueberschuss an  $\text{HCl}$ , verdunstet zur Trockne und zieht mit Essigäther aus (MICHAEL, J. pr. [2] 46, 287; DEMARÇAY, Bl. 27, 120; MORRIS, Soc. 37, 6). I.  $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCN} = \text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . II.  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Bei 14 tägigem Kochen von Isovaleriansäure mit verdünnter Salpetersäure (BREIT, B. 14, 1782; 15, 2318). — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.:  $119^\circ$  (M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei  $200^\circ$  in Wasser und Citrakonsäureanhydrid. — Die neutralen Salze krystallisiren leicht, die sauren Salze sind meist amorph. —  $\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$  (bei  $100^\circ$ ). Rhombische Tafeln. Enthält Krystallwasser (C.). —  $\text{MgC}_5\text{H}_8\text{O}_5$  (M.). —  $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Nadeln (M.). —  $\text{CaC}_5\text{H}_8\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Fällt beim Vermischen concentrirter Lösungen des Ammoniaksalzes und  $\text{CaCl}_2$  als

flockiger Niederschlag aus. Beim Erhitzen verdünnter Lösungen beider Körper scheiden sich schwerlösliche Schuppen  $Ca.C_6H_6O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$  ab (BR.). —  $Ba(C_6H_7O_6)_2 + 2H_2O$ . Leicht lösliche Krusten (M.). —  $Ba.C_6H_6O_5 + 2H_2O$ . Sprödes Gummi; wird erst bei  $200^\circ$  wasserfrei. —  $Zn.C_6H_6O_5 + 2H_2O$ . Mikroskopische Krystalle. Verliert alles Wasser erst bei  $200^\circ$  (M.). Glänzende Würfel (MICHAEL). —  $Pb.C_6H_6O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Krusten. —  $Pb.C_6H_6O_5.PbO + 3H_2O$ . Wird aus citramalsurem Ammoniak durch Bleiessig als flockiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag gefällt. —  $Ag_2.C_6H_6O_5$ . Sehr beständige, mikroskopische Nadeln. Verpufft beim Erhitzen (M.).

**3-Chlorcitramalsäure**  $C_6H_7ClO_5 = CO_2H.CHCl.C(OH.CH_3).CO_2H$ . B. Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf citrakonsaure Salze (CARIUS, A. 126, 204) oder auf freie Citrakonsäure (MELIKOW, FELDMANN, A. 253, 87). Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Citradichlorbrenzweinsäure (GOTTLIEB, A. 160, 101; vgl. SWARTS, J. 1873, 582) oder von Mesadichlorbrenzweinsäure (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 466). Entsteht, neben Trichloraceton, beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von mesakonsaurem Natrium (MORAWSKI, J. pr. [2] 12, 392). — D. Man leitet Chlor in eine mäßig verdünnte Lösung von citrakonsaurem Natrium, bis eine Trübung eintritt. Man fällt mit Baryumacetat, wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, übergießt ihn mit konc. Salzsäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockene. Der Rückstand wird mit Aether extrahirt. Oder: Man trocknet und pulvert das Baryumsalz, übergießt es mit 90 procentigem Alkohol und leitet Salzsäuregas ein. Das  $BaCl_2$  wird abfiltrirt und das Filtrat in mäßiger Wärme eingedampft (GOTTLIEB). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.:  $139^\circ$  (MELIKOW, FELDMANN, A. 253, 89). Geht, beim Erhitzen mit 10 Thln. Wasser auf  $110-120^\circ$ , in Citraweinsäure  $C_6H_8O_5$  über. Daneben tritt Spaltung in  $CO_2$ ,  $HCl$  und Aceton ein. Chlorcitramalsaures Baryum giebt, beim Kochen mit Wasser, citraweinsaures Baryum und  $BaCl_2$ , neben  $CO_2$  und Aceton. Kocht man Chlorcitramalsäure mit überschüssigem Baryt, so entsteht citraweinsaures und oxycitrakonsaures Baryum (MORAWSKI, J. pr. [2] 10, 68). Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak, Amidocitramalsäure.

Salze: GOTTLIEB. —  $Ba.C_6H_7ClO_5 + 4H_2O$ . Mikroskopische, monokline Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, aber nicht ohne Zersetzung. Verliert über Schwefelsäure oder bei  $30-40^\circ$   $2H_2O$ . —  $Pb.C_6H_7ClO_5 + 4H_2O$ . Scheidet sich aus verdünnten Lösungen (der Säure oder des Kaliumsalzes und Bleizucker) in nadelförmigen oder schuppigen Krystallen aus. Verliert leicht  $2H_2O$ . —  $Ag_2.C_6H_7ClO_5$ . Kleine Krystalle; scheidet, schon bei mäßiger Wärme, Chlorsilber ab.

**9.  $\beta$ -Methyläpfelsäure, 2-Methyl-3-Butanoldisäure**  $CO_2H.CH(OH).CH(CH_3).CO_2H$ . B. Entsteht, neben ihrem Mono- und Diäthylester, beim Versetzen innerhalb 2 Stunden von (50 g) Methyloxalessigester, vertheilt in (500 g) Wasser, mit (700–720 g) Natriumamalgam (von  $2\frac{1}{2}\%$ ) (W. WISLICENUS, B. 25, 199). Man hält durch verd.  $H_2SO_4$  die Lösung annähernd neutral. Bei 10–12 tägigem Stehen einer wässrigen Lösung von Hydrochloroxycitrakonsäure mit Zink (MICHAEL, TISSOT, J. pr. [2] 46, 294). — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.:  $123^\circ$ . Mischbar mit Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen entstehen Citrakonsäureanhydrid und etwas Mesakonsäure. —  $Na_2.C_6H_8O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ca.C_6H_8O_5 + 3H_2O$ . Amorph. Unlöslich in Alkohol. —  $Ba.A + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Glänzende Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $Zn.A + 6H_2O$ . Glänzende, prismatische Krystalle. —  $Pb.A + H_2O$ . Amorpher Niederschlag. —  $Ag_2.A$ . Niederschlag.

**Aethylester**  $C_8H_{12}O_6 = C_6H_7O_5.C_2H_5$ . —  $Na.C_8H_{11}O_6$ . Nadelchen. Schmelzp.:  $166$  bis  $167^\circ$  (WISLICENUS). Äußerst leicht löslich in Wasser.

**Diäthylester**  $C_8H_{16}O_6 = C_6H_6O_5(C_2H_5)_2$ . Oel. Siedep.:  $250^\circ$  bei 745 mm;  $138^\circ$  bei 17 mm (W.).

**Hydrochloroxycitrakonsäure**  $C_6H_7ClO_5 = CO_2H.CH(OH).CCl(CH_3).CO_2H$ . B. Oxycitrakonsäure verbindet sich leicht mit rauchender Salzsäure bei  $110-120^\circ$  (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 443). Entsteht schon beim Auflösen von Oxycitrakonsäure in (bei  $0^\circ$  gesättigter) Salzsäure (MELIKOW, FELDMANN, A. 253, 91). — Rhombische Tafeln oder Blättchen. Krystallisirt besonders schön aus rauchender Salzsäure. Schmilzt unter Zersetzung bei  $160-162^\circ$ . In Wasser leicht löslich. Zerfällt in höherer Temperatur, zum größten Theile, in  $HCl$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und Propionsäure. Wird durch Natriumamalgam in  $\beta$ -Methyläpfelsäure umgewandelt. — Die Salze sind äußerst unbeständig, da die Säure durch Basen leicht in ihre Komponenten —  $HCl$  und Oxycitrakonsäure — gespalten wird. Eine mit Baryt übersättigte Lösung von Hydrochloroxycitrakonsäure scheidet, schon beim Stehen in der Kälte, Krystalle von oxycitrakonsaurem Baryum aus. Rasch erfolgt dies beim Kochen. Kocht man jedoch eine neutrale Lösung des Baryumsalzes mit Wasser, so wird, neben  $BaCl_2$  und oxycitrakonsaurem Salz, auch Baryumcarbonat gebildet. —  $Ca.C_6H_7ClO_5 + 2H_2O$  (M., F.).



**Hydrobromoxyetrakonsäure**  $C_6H_7BrO_5$ . *B.* Bei mehrstündigem Stehen von Oxyetrakonsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure (SCHERKS, *A.* 227, 240). — Kleine Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei  $156^\circ$ .

10. **Säure**  $C_5H_8O_5$ . *B.* Beim Schmelzen von Sulfobrenzweinsäure mit Kali (WIELAND, *A.* 157, 41). — Kleine harte Krystalle, sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Aether. — Das Baryumsalz ist leicht löslich in kaltem Wasser. —  $Ag_2.C_5H_8O_5 + H_2O$ . Zersetzt sich bei  $100^\circ$ .

WIELAND hält die Säure für identisch mit SIMPSON's Oxyppyroweinsäure. Vielleicht ist sie Itamalsäure.

11. **Säure**  $C_5H_8O_5$ . *B.* Beim Kochen von Bromcyanbuttersäure mit Kali (PETRIEW, *Eghis*, *X.* 7, 143). — Flüssig. Die Salze sind amorph. — Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich. Das Bleisalz ist unlöslich. —  $Ag_2.C_5H_8O_5$ . Flockiger Niederschlag, in Wasser reichlich löslich.

#### 4. Säuren $C_6H_{10}O_5$ .

1.  **$\alpha$ -Methyloxyglutarsäure, 2,2-Methylpentanoldisäure**  $\begin{matrix} CO_2H \\ CH_3 \end{matrix} > C(OH).CH_2$ .  $CH_2.CO_2H$ . *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei 24stündigem Kochen des Anhydrids

(der Oxyisocaprinsäure)  $(CH_3)_2C(CH_2)_2CO$  mit (9 Thln.) verdünnter Salpetersäure (1 Vol. rohe Salpetersäure, 2 Vol. Wasser) (BREDT, *A.* 208, 62). Die saure Flüssigkeit wird im Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit  $CaCO_3$  neutralisirt und das Calciumsalz, aus der konzentrierten wässerigen Lösung, durch Alkohol gefällt. Das Anhydrid entsteht auch bei 14tägigem Kochen von Isocaprinsäure mit der verdünnten Salpetersäure (BREDT, *B.* 14, 1781). Lävulinsäure verbindet sich mit Blausäure zu einem Nitril, das durch  $HCl$  in  $NH_3$  und  $\alpha$ -Methyloxyglutarsäure zerlegt wird (KRECKELER, TOLLENS, BLOCK, *A.* 238, 287). — *D.* Man tropft langsam 100 g Lävulinsäure in ein abgekühltes Gemisch von 60 g KCN und 20 g  $H_2O$ , lässt 24 Stunden lang kalt stehen und giebt dann vorsichtig 90 g  $HCl$  (spec. Gew. = 1,19) hinzu. Nach 10stündigem Stehen wird das Produkt wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit 100 g  $HCl$  (spec. Gew. = 1,19) auf dem Wasserbade erhitzt. Hierauf schüttelt man wieder mit Aether aus und bindet die freie Säure an Aetzbaryt. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich zunächst methyloxyglutarsaures Salz aus, oder man destillirt die freie Säure im Vakuum (K., T., B.). — Die freie Säure existirt nicht; aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in Wasser und das Anhydrid. —  $Ca.C_6H_8O_5 + 7H_2O$ . Büschel von Nadeln (aus heißem Wasser) (BR.). —  $Ba.C_6H_8O_5 + 4H_2O$ . Mikroskopische Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$   $\frac{3}{4}H_2O$  (KR., T., B.). Fast unlöslich in heißem Wasser. —  $Sr.A + 4H_2O$ . Gleich dem Baryumsalze (K., T., B.). —  $Zn.A$  (K., T., B.). —  $Ag_2.A$ . Sehr voluminöser, schleimiger Niederschlag; sehr wenig löslich in siedendem Wasser (BR.).

**Anhydrid**  $C_6H_8O_4 = \begin{matrix} CO_2H \\ CH_3 \end{matrix} > C \begin{matrix} O \\ CH_3 \end{matrix} .CH_2.CO$ . Nadeln oder Prismen. Schmelzp.:  $68-70^\circ$  (BREDT). Siedet im Vakuum fast unzersetzt bei  $200-215^\circ$  (KRECKELER, TOLLENS, BLOCK). Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Giebt mit Jod und Natronlauge kein Jodoform (Unterschied von Lävulinsäure). Geht sehr leicht, schon beim Kochen mit Wasser und  $CaCO_3$ , in  $\alpha$ -Methyloxyglutarsäure über. Wird von kochender, rauchender Salpetersäure nicht angegriffen (BREDT, *B.* 14, 1780). Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl auf  $100^\circ$ , in  $CO$  und Lävulinsäure. —  $Ca(C_6H_8O_4)_2 + 4-5H_2O$ . *D.* Aus dem Salze  $Ca.C_6H_8O_5$  und dem Anhydrid (K., T., B.). Krystalle. —  $Ag.C_6H_7O_4$ . Wird durch Versetzen des Anhydrids mit  $Ag_2CO_3$  und Waschen des erhaltenen Salzes mit Aether erhalten. Leicht löslich in Wasser.

**Methylester**  $C_7H_{10}O_4 = C_6H_7O_4.CH_3$ . *B.* Aus dem Anhydrid mit Holzgeist und  $HCl$  (KRECKELER, TOLLENS, BLOCK, *A.* 238, 296). — Flüssig. Siedep.:  $252^\circ$ .

**Aethylester**  $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $262^\circ$  (K., T., B.).

2.  **$\beta$ -Methyloxyglutarsäure, 3,3-Methylpentanoldisäure**  $CH_3.C(OH)(CH_2.CO_2H)_2$ . *B.* Bei der Oxydation von Methylallylcarbinol mit  $KMnO_4$  (SOROKIN, *J. pr.* [2] 23, 276).  $C_5H_{14}O + O_{10} = C_6H_{10}O_5 + 2CO_2 + 2H_2O$ . — *D.* Man gießt allmählich und unter Abkühlen 1 Thl. Methylallylcarbinol in eine (vierprocentige) Lösung von 5 Thln.  $KMnO_4$ , verdunstet die filtrirte Flüssigkeit bis zur Krystallisation und säuert mit  $H_2SO_4$  an. Die freien Säuren werden in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand an Bleioxyd gebunden. Hierbei bleiben Oxalsäure und Bernsteinsäure(?) ungelöst, während Methyloxyglutarsäure in Lösung geht. — Syrup. Die Salze

sind meist amorph. —  $Ca.C_6H_8O_5$  (bei  $110^\circ$ ). Amorph, unlöslich in Alkohol. —  $Zn.\bar{A}$ . Verhält sich ganz wie das Calciumsalz. —  $2Cu.\bar{A} + Cu(OH)_2 + 5H_2O$ . Scheidet sich, beim Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes, in kleinen Blättchen ab. —  $Ag_3.\bar{A}$ . Gelblicher Niederschlag, zersetzt sich grösstentheils beim Erwärmen mit Wasser, ein Theil des Salzes scheidet sich aber beim Erkalten krystallinisch aus.

3.  **$\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure, 2-Methylol-Pentandisäure**  $CO_2H.CH(CH_2OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Entsteht, neben Anhydro- $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure  $C_6H_8O_4$ , beim Eintragen von Natriumamalgam (von 4%) in eine siedende Lösung von (40 g) Nikotinsäure und (200 g) KOH in (0,8 l) Wasser (WEIDEL, *M.* 11, 503). — Zähes Oel, das allmählich krystallinisch erstarrt. Bei der Destillation entstehen Anhydro- $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure, ein öliges Anhydrid  $C_6H_8O_2$  (Siedep.:  $222-226^\circ$  bei 56 mm) und eine Säure  $C_6H_{10}O_3$ . —  $Ba.C_6H_8O_5$  (bei  $220^\circ$ ). Gummi.

**Aethylester**  $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$ . *B.* Entsteht, neben  $\delta$ -Chlor- $\alpha$ -Methylglutarsäureester beim Behandeln von  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -Methylglutarsäure mit absol. Alkohol und HCl-Gas (WEIDEL, *M.* 11, 504). Man fraktionnirt das Produkt im Vakuum. — Dickes Oel. Siedep.:  $245-247^\circ$  bei 56 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Bei der Einwirkung von  $PJ_2(+H_2O)$  entstehen  $C_2H_5J$  und  $\alpha$ -Methylglutarsäure.

4.  **$\delta$ -Oxyäthylbernsteinsäure, 5-Pentanolsäure-3-Methylsäure**  $CO_2H.CH_2.CH(C_2H_4OH).CO_2H$ . *B.* Entsteht, neben dem Anhydrid  $C_6H_8O_4$ , beim Eintragen von Natriumamalgam (von 4%) in eine siedende Lösung von (30 g) isonikotinsaurem Natrium in (1,2 l) Wasser (WEIDEL, *M.* 11, 517). Entsteht, neben Cinchonsäure, beim Behandeln von Cinchomeronsäure mit Natriumamalgam (WEIDEL, HOFF, *M.* 13, 601). — Zerfließliche Krystalle. —  $Ba.C_6H_8O_5$  (bei  $220^\circ$ ). Amorph. Leicht löslich in Wasser.

**Aethylester**  $C_8H_{12}O_4 = C_6H_7O_4.C_2H_5$ . *B.* Entsteht, neben Chloräthylbernsteinsäureester, aus Oxy- $\alpha$ -Aethylbernsteinsäure mit absol. Alkohol und HCl-Gas (WEIDEL, *M.* 11, 518). — Dickes Oel. Siedep.:  $242-245^\circ$  bei 54 mm (WEIDEL, HOFF).

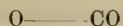
5.  **$\gamma$ -Oxypropylmalonsäure, 4-Pentanolsäure-2-Methylsäure**  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H)_2$ . *B.* Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Verdunsten der Lösung von Allylmalonsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure (HJELT, *A.* 216, 53). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht, schon bei kurzem Kochen der wässrigen Lösung, in das Anhydrid über. Bei  $200^\circ$  zerfällt die Säure in  $CO_2$  und  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure. —  $Ca.C_6H_8O_5$ . Feine Blättchen, in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. —  $Ba.\bar{A}$ . Feine, verfilzte Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser. Unlöslich in Alkohol. —  $Ag_3.\bar{A}$ . Feinflockiger Niederschlag.

**Anhydrid (Carbovalerolaktonsäure)**  $C_6H_8O_4 = CH_3.CH.CH_2.CH(CO_2H).CO$ . Syrup (HJELT). Löslich in Aether. Liefert, beim Kochen mit Barytwasser, Salze der Oxypropylmalonsäure. —  $Ba(C_6H_8O_4)_2$ . Blätter. In Wasser und Alkohol löslicher als das Salz der  $\gamma$ -Oxypropylmalonsäure  $Ba.C_6H_8O_5$ .

6. **Methylitamalsäure, 4-Pentanolsäure-3-Methylsäure**  $CH_3.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Bei einstündigem Kochen des Anhydrids (s. u.) dieser Säure mit Barytwasser (FRÄNKEL, *A.* 255, 23). — Die freie Säure zerfällt sofort in Wasser und das Anhydrid. —  $Ca.C_6H_8O_5 + 3H_2O$ . Nadelchen. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in heissem. —  $Ba.\bar{A} + 3H_2O$ . Amorph. —  $Ag_3.\bar{A}$ . Flockiger Niederschlag.

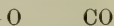
**Anhydrid (Methylparakonsäure)**  $C_6H_8O_4 = CH_3.CH(CH_2OH).CH_2.CHO$ . Man erhitzt 1 Mol. bernsteinsaures Natrium (bei  $140^\circ$  getrocknet) mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. entwässertem Acetaldehyd und 1 Mol. Essigsäureanhydrid 12 Stunden lang, im Rohr, auf  $100^\circ$  und dann 24 Stunden lang auf  $115-120^\circ$  (FRÄNKEL, *A.* 255, 18). Man destillirt das Produkt mit Wasserdämpfen, verdampft den Rückstand, säuert ihn dann stark mit HCl an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet. Man zieht den Rückstand mit  $CHCl_3$  aus, verdunstet die Chloroformlösung und krystallisirt das hinterbleibende Anhydrid aus Benzol um. — Seideglänzende Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.:  $78-79^\circ$ ; die geschmolzene und erstarrte Substanz zeigt den konstanten Schmelzpunkt  $83-84^\circ$ . Außerst löslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Aceton; schwer löslich in Benzol und noch schwerer in Ligroin. Unlöslich in  $CS_2$ . Zerfällt bei der Destillation theilweise in  $CO_2$ , Aethylidenpropionsäure, in das Anhydrid  $C_6H_8O_2$  der  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure und in 2 Säuren  $C_6H_8O_4$  (Methylitakonsäure und Methylcitrakonsäure). —  $Ca.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Undeutliche Krystalle. Außerst löslich in Wasser. —  $Ba.\bar{A}_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Feine Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ag.\bar{A}$ . Flockiger Niederschlag. Löst sich leicht in heissem Wasser und krystallisirt daraus in Prismen.





**Dichlormethylparakonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_4 = \text{CHCl}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \dot{\text{C}}\text{H}_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Trichlormethylparakonsäure mit Eisessig und Zinkstaub (MILLER, *A.* 255, 53). — Warzen (aus Wasser). Schmelzp.: 142°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol.

**Trichlormethylitamsäure**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_5 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Kochen von Trichlormethylparakonsäure (s. u.) mit Wasser und  $\text{CaCO}_3$  (MILLER, *A.* 255, 46). —  $\text{Ca}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_5$ . Schwer lösliches Pulver.



**Anhydrid (Trichlormethylparakonsäure)**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_4 = \text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \dot{\text{C}}\text{H}_2$ . *B.* Bei 3—4stündigem Erhitzen auf 110—120° von 1 Mol. wasserfreiem Chloral mit (1 Mol.) wasserfreiem Natriumsuccinat und (1 Mol.) Essigsäureanhydrid (MILLER, *A.* 255, 43). Man behandelt das Produkt mit warmem Wasser, säuert stark mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an und lässt stehen. Die abfiltrirte Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt. Die im Niederschlage noch befindliche Trichlormethylparakonsäure gewinnt man durch Ausziehen mit warmem Wasser und Schütteln der filtrirten wässrigen Lösung mit Aether. — Feine Nadelchen. Schmelzp.: 97°. Fast unlöslich in  $\text{CS}_2$ , leicht löslich in warmem Benzol, ungemein leicht in Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Zerfällt schon durch kalte Barytlösung in  $\text{HCl}$  und Isocitronensäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . Das Calciumsalz geht, beim Kochen mit Wasser, in das Calciumsalz der Trichlormethylitamsäure über. —  $\text{Ca}_2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Prismen. —  $\text{Ba}_2\text{A}$ . Langsam krystallinisch erstarrender Syrup. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Niederschlag, feine Nadeln (aus heißem Wasser).

7.  $\alpha\beta$ -Dimethyloxybernsteinsäure, 2-Methyl-3-Butanolsäure-3-Methyl-  
CO<sub>2</sub>H

**säure (Oxyadipinsäure)**  $\text{CH}_3 \cdot \dot{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Kochen des Additionsproduktes von  $\text{HCN}$  an Methylacetessigsäure-Aethylester mit Salzsäure (KÖNIG, *B.* 12, 769). — *D.*: MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 298. — Leicht lösliche Prismen. Schmelzpunkt: 143° (*M.*). Zerfällt bei der Destillation in  $\text{CO}_2$  und Dimethylmaleinsäureanhydrid. Geht schon beim Stehen über Schwefelsäure, zum Theil, in Anhydrid über. —  $\text{Na}_2\text{A}$  (*K.*). —  $\text{Ca}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Lange Prismen. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem. —  $\text{Ba}_2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Tafeln. —  $\text{Ag}_2\text{A} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag, wandelt sich, beim Stehen unter Wasser, in glänzende Würfel um.

8. **Isoarabinsäure**. *B.* Bei 15stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 100 g Weinsäure mit einer wässrigen Lösung von 100 g Eisenvitriol in 200 ccm Wasser (BALLO, *B.* 22, 751; CONRAD, *B.* 25, 2447). Man erwärmt auf dem Wasserbade, dampft dann ein und extrahirt den Rückstand mit Alkohol (vom spec. Gew. = 0,81). Man verdampft das alkoholische Extrakt, löst den Rückstand in Wasser, neutralisirt mit Kalkmilch und filtrirt. Das gebildete Calciumsalz zersetzt man durch die theoretische Menge Oxalsäure oder verwandelt es in das Bleisalz und zerlegt dieses durch  $\text{H}_2\text{S}$ . Beim Versetzen der eingedampften wässrigen Lösung der Säure mit Alkohol und Aether scheidet sich allmählich wenig Isoarabinsäurehydrat  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  aus. — Dicker Syrup. Rechtsdrehend; für  $p = 25,1$  und  $t^\circ = 20^\circ$  ist  $[\alpha]_D = +20^\circ$ . Mischbar mit Wasser. Wandelt sich, schon beim Erhitzen mit Wasser oder Kalilauge, in Weinsäure um (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 25, 1965). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Die Salze reduciren ammoniakalische Silberlösung. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$ . Krystalle. —  $\text{Ca}_2\text{A} + 9\text{H}_2\text{O}$ . Gummiartig. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ca}_2\text{A} + \text{CaO} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Pulver. Unlöslich in Wasser.

**Hydrat**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* *S.* Isoarabinsäure (BALLO, *B.* 22, 753). — Krystallinisch. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

9. **Adipomalsäure**. *B.* Beim Kochen von Bromadipinsäure mit Kali (GAL, GAY-LUSSAC, *Bl.* 14, 8). — Zähle Masse, wird allmählich krystallinisch. —  $\text{Pb}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag. Schmilzt unter kochendem Wasser. Krystallisirt aus heißer Bleizuckerlösung in Schuppen. Verliert in gelinder Wärme  $2\text{H}_2\text{O}$ .

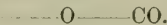
10. **Paradipimalsäure**. *B.* Hydrakrylsaures Natrium zerfällt bei 250° in Wasser, Natriumakrylat und paradipimalsaures Natrium (WISLICENUS, *A.* 174, 285).  $3\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 = \text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Auch beim Behandeln von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Silberoxyd entsteht etwas Paradipimalsäure (WISLICENUS, *A.* 174, 292). — *D.* Das auf 250° erhitzte Natriumhydrakrylat wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols gefällt. Hierdurch fällt paradipimalsaures Natrium als ein Syrup nieder, während Natriumakrylat in Lösung bleibt. — Syrup; wird im Vakuum steif und gummiartig. Zerfließt rasch an feuchter Luft. Wird von Jodwasser-

stoffsäure, im Rohr, zu Paradipinsäure  $C_6H_{10}O_4$  reducirt. Paradipimalsaure Salze gehen beim Erhitzen auf 200—250° in Diakrylate  $Me'_2.C_6H_6O_4$  über, welche an feuchter Luft begierig Wasser aufnehmen und wieder paradipimalsaure Salze erzeugen. —  $Na_2.C_6H_6O_5 + H_2O$  (im Vakuum). Wird aus wässriger Lösung, durch Alkohol, syrupförmig gefällt. Wird mit absolutem Alkohol in Berührung pulverig. Zerfließt an feuchter Luft. —  $Ba.C_6H_6O_5$ . Klebriger Niederschlag, der bald erhärtet. —  $Pb.C_6H_6O_5$  (bei 110°). Flockiger Niederschlag. Schmilzt nicht unter Wasser. —  $Cu.C_6H_6O_5 + H_2O$  (über Schwefelsäure getrocknet). Blaugrün.

11. **Säure**  $C_6H_{10}O_5$ . *B.* Entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit 3 Thln.  $CaO$  (PINNER, *B.* 16, 1730). Der erhaltene Rückstand wird mit der sechs- bis achtfachen Menge Wasser angerührt, die filtrirte Lösung mit  $CO_2$  behandelt und das erhaltene Kalksalz, aus concentrirter wässriger Lösung, durch Alkohol gefällt. — Zerfließliches Gummi. —  $K_2.C_6H_6O_5$ . Krystallinische, sehr hygroskopische Masse. —  $Ca.C_6H_6O_5$ . Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als harzig-flockiger Niederschlag erhalten. —  $Cu.C_6H_6O_5 + 1\frac{1}{2}Cu(OH)_2$ . Grüner, amorpher Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kalksalzes mit Kupferacetat, in der Hitze. Leicht löslich in Essigsäure.

## 5. Säuren $C_7H_{12}O_5$ .

1. **Aethylitamsäure, 4-Hexanolsäure-3-Methylsäure**  $C_7H_7.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Bei einstündigem Kochen von Aethylparakonsäure (s. u.) mit Kalkmilch (DELISLE, *A.* 255, 59). — Die freie Säure zerfällt sofort in Wasser und Aethylparakonsäure. —  $Ca.C_7H_{10}O_5 + 5H_2O$ . Nadeln. In heißem Wasser etwas schwerer löslich als in kaltem. Unlöslich in Alkohol. —  $Ba.A + 3H_2O$ . Gleicht dem Calciumsalze. —  $Ag_2.A$ . Amorpher Niederschlag.



**Anhydrid (Aethylparakonsäure)**  $C_7H_{10}O_4 = C_2H_5.CH.CH(CO_2H).CH_2$ . *B.* Bei 25 bis 30stündigem Erhitzen auf 110—120°, im Rohr, von 1 Mol. bernsteinsäurem Natrium (bei 140° getrocknet), 1 Mol. Propionaldehyd und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (DELISLE, *A.* 255, 56). Darstellung wie bei Methylparakonsäure. — Verfilzte Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 85°. Leicht löslich in Wasser, ungemein leicht in  $CHCl_3$  und Aether, etwas schwerer in Ligroin, fast unlöslich in  $CS_2$ . Liefert, bei der Destillation, das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxycapronsäure und Hydrosorbinsäure  $C_6H_{10}O_2$ . —  $Ca.A_2 + 2H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba.A_2 + 3H_2O$ . Kleine Prismen. —  $Ag.A$ . Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus heißem Wasser in Nadeln.

2. **5-Hexanolsäure-3-Methylsäure**  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Die freie Säure ist nicht bekannt, da sie, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und ihr Anhydrid zerfällt. Das Anhydrid entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Allylbernsteinsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure (HJELT, *B.* 16, 334). Es entsteht auch beim Schmelzen des Anhydrids  $C_8H_{10}O_6$  der Säure  $C_8H_{12}O_7$  (HJELT, *B.* 16, 1259).  $C_3H_6.C(CO_2H).CH_2$   
 $\begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{C} \text{O} \quad \text{C} \text{O}_2\text{H} \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{O} \end{array} = CO_2 + C_7H_{10}O_4$ . —  $Ba.C_7H_{10}O_5$ . Amorph; unlöslich in Alkohol.

**Anhydrid (Carbocaprolaktonsäure)**  $C_7H_{10}O_4 = C_3H_6.CH.CH_2.CO_2H$ . Krystalle  
 $\begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{C} \text{O} \\ \text{O} \text{---} \text{C} \text{O} \end{array}$   
 (aus Alkohol). Schmelzp.: 68—69° (HJELT). Siedet fast unzersetzt bei 260°. Schwer löslich in Aether. —  $Ba(C_7H_9O_4)_2$ .

3. **s-Methyläthylpöfelsäure, 2,2-Methylpentanolsäure-3-Methylsäure**  $CH_3.C(OH).CO_2H$   
 $C_2H_5.CH.CO_2H$ . *B.* Aus Aethylacetessigester mit  $HCN$  u. s. w., wie bei  $\beta$ -Oxybrenzweinsäure (MICHAEL, TISSOT, *J. pr.* [2] 46, 302). — Leicht lösliche Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 131,5—132°. Zerfällt bei der Destillation in  $CO_2$  und das Anhydrid der Methyläthylfumarsäure. —  $Zn.C_7H_{10}O_5 + 4H_2O$ . Große Prismen; schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ag_2.A$ . Mikroskopische Nadeln (aus heißem Wasser).

4. **Diaterebinsäure, 2,2-Methylpentanolsäure(5)-3-Methylsäure**  $(CH_3)_3.C(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . Existirt nicht im freien Zustande. Man kennt nur Salze und Ester derselben. Beim Ansäuern der Salze fällt sofort das Anhydrid aus. Dieses Anhydrid  $C_7H_{10}O_4$  entsteht bei der Oxydation von Terpentinöl oder Colophonium mit Salpetersäure (BROMEIS, *A.* 37, 297; RABOURDIN, *A.* 52, 391; CAILLOT, *A. ch.* [3] 21, 27). Die zweibasische Terakonsäure  $C_7H_{10}O_4$  wandelt sich, bei einigem Stehen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, glatt in Terebinsäure um (GEISLER, *A.* 208, 54). Beim Behandeln von Terebilensäure  $C_7H_8O_4$  (S. 768) mit Natriumamalgam (FROST, *A.* 226, 370).

Salze: s. Salze des Anhydrids und Terebinsäureäthylester.



**Diäthylester**  $C_{11}H_{20}O_5 = C_7H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz  $C_7H_{10}O_5Ag_2$ , Aethyljodid und Aether (SVANBERG, EKMAN, *J.* 1855, 650). — Dicke Flüssigkeit. Acetylchlorid wirkt darauf heftig ein und erzeugt **Acetyldiaterebinsäureester**  $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_9(C_2H_3O)_2O_5(C_2H_5)_2$ , eine Flüssigkeit, die schon an feuchter Luft sich rasch in Terebinsäure und Essigäther zersetzt (MIELCK, *A.* 180, 69).



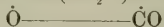
**Anhydrid (Terebinsäure)**  $C_7H_{10}O_4 = (CH_3)_2\dot{C}.CH(CO_2H).\dot{C}H_2$ . *B.* Siehe Diaterebinsäure. — *D.* Man erhitzt in einer Retorte von 30 l Inhalt (ERDMANN, *A.* 228, 179) am Kühler 1000—1125 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,18—1,16) auf nahezu 100° und lässt tropfenweise 125 g Terpentinöl zufließen. Ist die Hälfte des Oeles eingetragen, so befördert man durch Erwärmen den Eintritt der Reaktion. Treten keine rothen Dämpfe mehr auf, so gießt man den Retortinhalt in ein Gefäß, lässt auf 40° erkalten und gießt vom Harze ab (MIELCK, *A.* 180, 47). Die Flüssigkeit wird in Schalen auf dem Wasserbade zum Syrup eingedampft und dieser noch heiß in geräumige Kolben gebracht. Man oxydirt nun zunächst mit gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure und dann unter zeitweiligem Zusatz von rauchender Salpetersäure, bis die Lösung keine Oxalsäure mehr enthält. Dann wird mit viel Wasser verdünnt, von der ausgeschiedenen Terephthalsäure abfiltrirt und das Filtrat verdunstet. Die auskrystallisirte Terebinsäure reinigt man durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser (BREDT, *A.* 208, 37). — Krystallisirt aus Alkohol in großen, monoklinen Krystallen. Schmilzt bei 174° (M.), fängt aber schon bei 100° an sich zu verflüchtigen. Wenig löslich in kaltem Wasser, viel mehr in siedendem. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 402. Molek. Verbrennungswärme = 778,4 Cal. (OSPOW, *Ph. Ch.* 3, 614; 4, 580). Zerfällt bei der Destillation oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150° glatt in  $CO_2$  und Brenzterebinsäure  $C_6H_{10}O_2$ . Auch bei der trockenen Destillation entsteht Brenzterebinsäure und daneben das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxyisocaprönsäure, sowie eine kleine Menge Terakonsäure  $C_7H_{10}O_4$ . Je rascher die Destillation erfolgt, um so mehr bildet sich Brenzterebinsäure und um so weniger Oxyisocaprönsäureanhydrid (GEISLER, *A.* 208, 37). Auch beim Kochen mit Schwefelsäure (2 Theile.  $H_2SO_4$ , 7 Theile.  $H_2O$ ) wird Oxyisocaprönsäureanhydrid gebildet. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 17° werden  $CO_2$  und Isobutylelessigsäure gebildet; Letztere offenbar durch Reduktion zuvor gebildeter Brenzterebinsäure. Zink und Schwefelsäure sind ohne Wirkung. Durch Kaliumhyperpermanganat oder beim Schmelzen mit Aetzkali wird Essigsäure gebildet (WILLIAMS, *B.* 6, 1097). Wird von Chromsäuregemisch kaum angegriffen (FITTIG, KRAFFT, *A.* 208, 77). Rauchende Salpetersäure wirkt nicht ein. Natriumamalgam oder (1 Mol.) Natriumäthylat wandelt den Terebinsäureäthylester in Terakonsäureester um. Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirtem Barytwasser auf 150 bis 170°, in Aceton und Bernsteinsäure (FROST, *A.* 226, 374).  $C_7H_{10}O_4 + H_2O = C_3H_6O + C_4H_6O_2$ . Beim Erhitzen mit alkoholischem  $NH_3$  auf 100° entsteht eine Säure  $C_6H_{10}NO_2$  (s. Amidoderivat der Säure  $C_6H_{10}O_2$ ); mit Anilin entsteht bei 150° Brenzterebinsäureanilid. Einbasische Säure, giebt aber, beim Behandeln mit starken Basen, Salze der zweibasischen Diaterebinsäure.

$Ba(C_7H_9O_4)_2 + 2H_2O$ . Amorph (WILLIAMS; SVANBERG, EKMAN, *J.* 1855, 650). Kocht man das Salz mit überschüssigem Baryt und entfernt den freien Baryt durch Kohlensäure, so wird durch Alkohol krystallinisches diaterebinsaures Baryum  $Ba.C_7H_{10}O_5 + 3H_2O$  gefällt. —  $Ag.C_7H_9O_4$ . Krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Wird durch Sättigen der Säure mit  $Ag_2CO_3$  oder  $Ag_2O$  erhalten. Aus der Mutterlauge erhielt WILLIAMS ein krystallisirtes Salz  $Ag.C_7H_9O_4 + C_7H_{12}O_5$  (bei 110°). —  $Ag_2.C_7H_{10}O_5$  entsteht als krystallinischer Niederschlag aus diaterebinsaurem Baryum und  $AgNO_3$ . — Das Bleisalz ist in Wasser leicht löslich (RABOURDIN).

**Terebinsäureäthylester**  $C_9H_{14}O_4 = C_7H_9O_4.C_2H_5$ . *B.* Aus Terebinsäure, Alkohol und HCl (ROSER, *A.* 220, 255). — Flüssig. Siedep.: 273—275° (i. D.); spec. Gew. = 1,111 bei 16°. Löst sich langsam in verdünnter Natronlauge unter Bildung des Diaterebinsäuresalzes  $C_7H_{10}O_5(C_2H_5).Na$ . Liefert mit Natrium oder (1 Mol.) Natriumäthylat das Natriumsalz des Terakonsäureesters  $C_7H_8O_4(C_2H_5).Na$ .

**Chorterebinsäuren**  $C_7H_7ClO_4$ . *B.* Beim Behandeln von Terebinsäure mit (3 Mol.)  $PCl_5$  entsteht ein öliges Chlorid  $\dot{C}_7H_8ClO_3.Cl (= C_7H_{10}O_4 + 2PCl_5 - POCl_3 - 2HCl - PCl_3)$ , das, beim Kochen mit Wasser, zwei isomere Chlorterebinsäuren liefert. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirt zunächst die  $\alpha$ -Säure (ROSER, *A.* 220, 259; vgl. WILLIAMS).

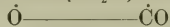
a.  $\alpha$ -Säure  $(CH_3)_2.C.CH(CO_2H).CHCl$ . Gefiederte Nadeln (aus Wasser). Schmilzt



unter Zersetzung bei 191° (R.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Natriumamalgam in Terebinsäure zurück verwandelt. Zerfällt oberhalb 190°

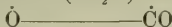
in HCl und Terebilensäure  $C_7H_8O_4$ . Scheidet, beim Kochen mit Natriumäthylat, Terebilensäure und beim Kochen mit Soda Oxyterebinsäure  $C_7H_{10}O_5$  aus. Nach WILLIAMS soll beim Kochen mit Baryt chlordiaterbinsäures Baryum  $Ba.C_7H_9ClO_5 + H_2O$  entstehen (?). —  $Ca(C_7H_5ClO_5)_2 + 2H_2O$ . Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.). —  $Pb.A. + 3H_2O$  (W.). — Ag.A. Leicht lösliche Nadeln (R.).

b.  $\beta$ -Säure  $(CH_3)_2.C.CCl(CO_2H).CH_3$ . Findet sich in der Mutterlauge von der Dar-



stellung der  $\alpha$ -Säure (ROSER). Entsteht in größerer Menge beim Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührte, Terakonsäure  $C_7H_{10}O_4$  (FROST, A. 226, 368). — Wasserklare, trimetrische Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei  $168^\circ$  (FROST). In Wasser leichter löslich als die  $\alpha$ -Säure. Zerfällt, beim Abdampfen mit Wasser, leicht in HCl und Terebilensäure.

$\beta$ -Bromterebinsäure  $C_7H_9BrO_4 = (CH_3)_2.C.Br(CO_2H).CH_3$ . B. Beim Eintragen



von (1 Mol.) Brom in ein Gemisch aus 1 Thl. (1 Mol.) Terakonsäure und 2 Thln. Wasser (FROST, A. 226, 366). — Grobse, glänzende Krystalle (aus Aether). Schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung bei  $151^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Aether, sehr schwer in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$  und Benzol. Zerfällt, beim Abdampfen mit Wasser, in HBr und Terebilensäure. Wird von Natriumamalgam leicht in Terebinsäure umgewandelt.

5. *Isobutyltartronsäure, 4-Methyl-2-Pentanolsäure-2-Methylsäure*  $(CH_3)_2.CH.CH_2.C(OH)(CO_2H)_2$ . B. Beim Versetzen von Isobutylmalonsäureester durch Kalilauge (GUTZEIT, A. 209, 237). — Sehr zerfließliche, krystallinische Masse. Schmelzp.:  $110-114^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei  $180^\circ$  in  $CO_2$  und Isobutylglykolsäure  $C_6H_{12}O_5$ . — Das Ammoniaksalz giebt mit  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$  u. s. w. Fällungen.

6. *Isopropyläpfelsäure, 2-Methyl-3-Pentanolsäure(5)-3-Methylsäure (Oxypimelinsäure)*  $(CH_3)_2.CH.C(OH)\begin{array}{l} \text{CO}_2H \\ \text{CH}_2.CO_2H \end{array}$ . B. Beim Erhitzen von Brom-pimelinsäurediäthylester mit (3 Mol.) wässrigem Kali (SCHLEICHER, A. 267, 132). — Glänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.:  $154^\circ$ . —  $Ca.C_7H_{10}O_5$ . Krystallinisch. — Pb.A. Niederschlag.

7. *Oxyamylendicarbonsäure*  $C_5H_{10}O(CO_2H)_2$ . B. Bei vierstündigem Erhitzen von je 2 g Chlormekonsäure  $C_5H_8ClO_6$  mit 12–14 g rauchender Jodwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  (HILSEBEIN, J. pr. [2] 32, 148). — Durchsichtige Spiefse (aus Wasser). Schmelzp.:  $149^\circ$ . Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether, unlöslich in  $CHCl_3$  und Benzol. Zerfällt, beim Glühen mit Kalk, in  $CO_2$  und einen Alkohol  $C_5H_{12}O$ . —  $Ag_2.C_5H_{10}O_5$ . Krystallpulver, unlöslich in Wasser.

Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_6 = C_5H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und HCl (HILSEBEIN, J. pr. [2] 32, 150). — Dickliche Flüssigkeit. Siedet gegen  $250^\circ$ .

8. *Hydroshikiminsäure*. B. Beim Versetzen einer Lösung von Shikiminsäure  $C_7H_{10}O_5$  in Wasser (und etwas HCl) mit Natriumamalgam (EYKMAN, B. 24, 1287). — Amorph oder auch monokline (E., B. 24, 1288) Prismen. Schmelzp.:  $175^\circ$ ; spec. Gew. = 1,47 bei  $9^\circ$ . Für eine 16,5procentige, wässrige Lösung ist  $(\alpha)_D = -18,2^\circ$ . Brechungsquotient  $n_D = 1,3812$ . Elektrisches Leitungsvermögen: E. 1 Thl. Säure löst sich in etwa 7 Thln. kalten Wassers. Beim Erhitzen entsteht Benzoësäure. —  $Ag.C_7H_{11}O_5$ .

Shikiminsäuredibromid  $C_7H_{10}Br_2O_5$ . B. Aus Shikiminsäure, in konc. wässriger Lösung, und Brom (EYKMAN, B. 24, 1290). — Glänzende, trimetrische (E., B. 24, 1290) Tetraëder (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung, gegen  $188^\circ$ . Elektrisches Leitungsvermögen: EYKMAN. Für eine Lösung von (1,5 g) in (10,4 g) Wasser ist  $(\alpha)_D = -58^\circ$ . Beim Abdampfen der wässrigen Lösung oder beim Versetzen mit  $Ag_2O$  entsteht der Körper  $C_7H_9BrO_5$ . Barytwasser erzeugt Dioxhydroshikiminsäure. Wird von Zink (+ Essigsäure) zu Shikiminsäure reducirt.

Verbindung  $C_7H_9BrO_5$ . B. Beim Abdampfen einer wässrigen Lösung von Shikiminsäuredibromid oder beim Versetzen derselben mit  $(1/2)$  Mol. feuchtem  $Ag_2O$  (EYKMAN, B. 24, 1292). — Keulenförmige, hemimorphe, hexagonale (E., B. 24, 1293). Nadeln. Schmelzpunkt:  $235^\circ$ ; spec. Gew. = 1,965 bei  $11^\circ$ .  $(\alpha)_D = +22,8^\circ$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $17^\circ$  6,3 Thle. Schwer löslich in absol. Alkohol, Aether und kaltem Eisessig. Reagirt neutral.

## 6. Säuren $C_8H_{14}O_5$ .

1. *Propylitamalsäure, 4-Heptanolsäure-3-Methylsäure*  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Bei einstündigem Kochen von Propylparakonsäure (s. S. 756)



mit Kalkmilch (SCHMIDT, A. 255, 72). — Die freie Säure zerfällt sofort in Wasser und das Anhydrid. —  $\text{Ca.C}_5\text{H}_8\text{O}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ . In heißem Wasser erheblich schwerer löslich als in kaltem. —  $\text{Ba.A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schuppen. In heißem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem. —  $\text{Ag}_2\text{.A}$ . Käsiger Niederschlag.



**Anhydrid (Propylparakonsäure)**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_7\text{.CH.CH(CO}_2\text{H).CH}_2$ . B. Bei 36 stündigem Erhitzen auf  $120^\circ$  von 23 g Natriumsuccinat (bei  $140^\circ$  getrocknet) mit 10 g Butyraldehyd und 15 g Essigsäureanhydrid (SCHMIDT, A. 255, 68). Darstellung wie bei Methylparakonsäure. — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.:  $73,5^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Benzol, sehr leicht in  $\text{CHCl}_3$ , äußerst schwer in heißem Ligroin, unlöslich in  $\text{CS}_2$ . Liefert bei der Destillation Heptylsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ ,  $\gamma$ -Oxy-önanthesäureanhydrid und Propylitakonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Der Aethylester liefert, mit alko-holischem Natriumäthylat, Propylitakonsäure. —  $\text{Ca.A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Warzen. —  $\text{Ba.A}_2$ . Amorphes Pulver. —  $\text{Ag.A}$ . Flockiger Niederschlag; lange Nadeln (aus heißem Wasser).

**Aethylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{.C}_2\text{H}_5$ . Flüssig. Siedep.:  $211\text{--}216^\circ$  bei 96 mm (FITTIG, SCHMIDT, A. 256, 106).

**2. Isopropylitamsäure, 2-Methyl-3-Hexanolsäure(6)-4-Methylsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH(OH).CH(CO}_2\text{H).CH}_2\text{.CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen von Isopropylparakonsäure (s. u.) mit Barytwasser (ZANNER, A. 255, 89). — Die freie Säure zerfällt sofort in Wasser und das Anhydrid. —  $\text{Ba.C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Nadeln. In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $\text{Ag}_2\text{.A}$ . Krystallinischer Niederschlag.



**Anhydrid (Isopropylparakonsäure)**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{C}_3\text{H}_7\text{.CH.CH(CO}_2\text{H).CH}_2$ . B. Bei 40 stündigem Erhitzen auf  $110\text{--}120^\circ$  von 1 Mol. wasserfreiem Natriumsuccinat mit Iso-butyraldehyd und Essigsäureanhydrid, wie bei Methylparakonsäure (ZANNER, A. 255, 86). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.:  $68\text{--}69^\circ$ . Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in  $\text{CS}_2$ , leicht in Wasser, Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Liefert bei der Destillation  $\gamma$ -Oxyiso-önanthesäureanhydrid und Isoheptylsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ . —  $\text{Ca.A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Ba.A}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. —  $\text{Ag.A}$ . Flockiger Niederschlag; Nadeln (aus heißem Wasser).

**3.  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Trimethylglutarsäure, 2,2,4-Trimethyl-4-Pentanoldisäure**  $\text{CO}_2\text{H.C(CH}_3)_2\text{.CH}_2\text{.C(OH)(CH}_3\text{).CO}_2\text{H}$ . Siehe das Anhydrid.

**Anhydrid**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C.CH}_2\text{.C(CH}_3\text{).CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von Brom-



trimethylglutarsäure mit Kalilauge (AUWERS, MEYER, B. 23, 307). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.:  $103\text{--}104^\circ$ . Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, schwerer in  $\text{CS}_2$ , schwer in Ligroin. —  $\text{Ag.C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4$ . Pulveriger Niederschlag.

#### 4. Oxyisopropylglutarsäure, 3-Methoäthylol(3)-Pentandisäure.

**$\beta$ -Chloroxyisopropylglutarsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_5 = (\text{CH}_3)_2\text{C(OH).CCl(CH}_2\text{.CO}_2\text{H)}_2$ .

**Monoäthylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClO}_5 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClO}_5\text{.C}_2\text{H}_5$ . B. Entsteht, neben Oxyisobutyryl-triacetsäurediäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{(C}_2\text{H}_5)_2$ , bei zweitägigem Erhitzen auf dem Wasserbade einer mit (8,5 g) festem Acetonchloroform und (44,5 g) Acetessigester versetzten Lösung von (4 g) Natrium in absol. Alkohol (WILLGERODT, SCHIFF, J. pr. [2] 41, 521). Man destil- liert den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Oel. Siedep.:  $175\text{--}178^\circ$

**5. Diaterpensäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{.CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH(OH).CO}_2\text{H} \end{array}$  (?). Nicht im freien Zustande be-

kannt, weil sie, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und das Anhydrid (Terpenylsäure) zerfällt. Dieses Anhydrid entsteht bei der Oxydation von Terpin (Terpentin-ölhydrat)  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , Terpininöl (HEMPER, A. 180, 77), der Terpene aus Citronenöl (Siedep.:  $175^\circ$ ), Kümmelöl (Siedep.:  $176^\circ$ ), Petersilienöl (Siedep.:  $158^\circ$ ) oder Spiköl (Siedep.:  $158^\circ$ ) (SAUER, GRÜNLING, A. 208, 74) mit Chromsäuregemisch. Bei der Oxydation von Pinolhydrat  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O.H}_2\text{O}$  mit  $\text{KMnO}_4$  (WALLACH, A. 252, 318).

Salze: s. Salze des Anhydrids.

**Diäthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{(C}_2\text{H}_5)_2$ . D. Aus  $\text{Ag}_2\text{.C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (KRAFFT, FITTIG, B. 10, 1660). — Fest.

**Anhydrid (Terpenylsäure)**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{CH.CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{.CO}_2\text{O} \\ \diagdown \text{CH.CO}_2\text{H} \end{array}$  (?). D. 1 Thl.

Terpentinöl, 8 Thle.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und 12 Thle.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, werden längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Dann wird die Flüssigkeit

einige Zeit in einer offenen Schale gekocht, um Essigsäure zu entfernen, und hierauf mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet den Aether und lässt den Rückstand einige Tage stehen, wobei Terebinsäure auskrystallisirt. Das davon abgesogene Filtrat erhitzt man längere Zeit mit Wasser auf dem Wasserbade, bis alle Essigsäure entfernt ist. Dann löst man in Wasser und lässt an der Luft stehen. Die langsam auskrystallisirte Säure wird abgesaugt, an der Luft getrocknet und in weiten Proberöhren auf  $80-90^\circ$  erhitzt, wobei nur die Terpenylsäure schmilzt, die man abgießt. Der feste Rückstand wird rasch abgekühlt und mit Aether gewaschen, wodurch abermals Terpenylsäure ausgezogen wird. Dieselbe wird aus Wasser umkrystallisirt (KRAFFT, FITTIG, A. 208, 72; FITTIG, LEVY, A. 256, 110). — Blätter oder grobe trikline Krystalle, die im Exsiccator verwitern. Schmilzt völlig wasserfrei bei  $90^\circ$ ; sublimirt bei  $130-140^\circ$ . Zerfällt beim Destilliren größtentheils in  $CO_2$ , Terakrylsäure  $C_7H_{12}O_2$  und ein indifferentes Oel  $C_{13}H_{20}O_2$  (?), das bei  $195-196^\circ$  siedet, sich in Wasser löst und, beim Kochen mit Baryt, zersetzt wird (FITTIG, KRAFFT), in Heptolakton  $C_7H_{12}O_2$  u. a. Körper (AMTHOR, MÜLLER, J. pr. [2] 42, 388). Löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und sehr leicht in heissem. Wird von Chromsäuregemisch leicht zu  $CO_2$  und Essigsäure oxydirt. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Der Aethylester liefert mit Natrium erst  $\alpha$ -Diterpylsäure  $C_{16}H_{22}O_7$ , dann die Anhydride  $C_{16}H_{22}O_5$  der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diterpoxylsäure  $C_{15}H_{26}O_7$ . Verhält sich gegen Carbonate wie eine einbasische Säure; beim Kochen mit Alkalien oder Erden entstehen aber Salze der zweibasischen Diaterpenylsäure.

Die Salze  $Me.C_8H_{11}O_4$  sind meist in Wasser leicht löslich (HEMPEL). —  $Ba(C_8H_{11}O_4)_2$ . Amorphes Pulver, in Wasser sehr leicht löslich. Geht, beim Kochen mit Baryt, in diaterpenylsaureres Baryum  $Ba.C_8H_{12}O_5 + 2H_2O$  über, das aus der kaltgesättigten Lösung, beim Erhitzen, in Nadelchen ausfällt. Beim Krystallisiren im Exsiccator scheidet es sich in glasglänzenden Prismen aus (F., K.). Sehr schwer löslich in Wasser. Verliert über  $H_2SO_4$ ,  $1H_2O$  (AMTHOR, MÜLLER, J. pr. [2] 42, 387). —  $Cu(C_8H_{11}O_4)_2 + xH_2O$ . Grüne (monokline?) Krystalle. —  $Ag.C_8H_{11}O_4$ . Krystallinische Masse. In kaltem Wasser leicht löslich, sehr leicht in heissem. — Diaterpenylsaureres Silber  $Ag_2.C_8H_{12}O_5$  wird aus dem Baryumsalz  $Ba_2.C_8H_{12}O_5$  als käsiger Niederschlag erhalten (F., K.).

**Aethylester**  $C_{10}H_{16}O_4 = C_8H_{11}O_4.C_2H_5$ . D. Aus dem Silbersalz  $Ag.C_8H_{11}O_4$  und Aethyljodid bei  $100^\circ$  (HEMPEL, A. 189, 83). — Große monokline (Fock, J. 1883, 111; A. 256, 111) Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $37.5^\circ$ ; Siedep.:  $305^\circ$  (i. D.) (FITTIG, LEVY, A. 256, 112). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Acetylchlorid ist ohne Wirkung.

**6. Oxykorksäure (Suberomalsäure)**  $OH.CO.C_5H_{10}.CH(OH).CO_2H$  (?). B. Beim Kochen von Bromkorksäure mit Natronlauge (HELL, REMPEL, B. 18, 817; vgl. GAL, GAYLUSSAC, A. 155, 252). Man säuert die Lösung mit  $H_2SO_4$  an und schüttelt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird an  $NH_3$  gebunden, mit  $ZnSO_4$  gefällt und der Niederschlag mit mäßig concentrirter Schwefelsäure zerlegt. — Krystallwarzen (aus Aether). Schmelzp.:  $110-112^\circ$ . Geht bei längerem Erhitzen auf  $110-120^\circ$  in das Anhydrid  $C_8H_{12}O_3$  über. Zerfällt bei  $190-200^\circ$  in  $CO_2$ ,  $H_2O$  u. s. w. Wird von Salpetersäure lebhaft oxydirt zu Oxalsäure und Adipinsäure.

Salze: HELL, REMPEL. —  $Mg.C_8H_{12}O_5 + H_2O$ . Krystallpulver. —  $Zn.A + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser. —  $Cu.A$ . Fällt bei Siedehitze in dunkelgrünen, sehr feinen Blättchen aus. —  $Ag_2.A$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Aethyläthersäure**  $C_{10}H_{18}O_5 = C_2H_5O.C_8H_{11}(CO_2H)_2$ . B. Entsteht, neben Oxykorksäure, beim Kochen von Bromkorksäure mit alkoholischem Kali (HELL, REMPEL, B. 18, 816). Man trennt beide Säuren durch Neutralisiren mit  $ZnCO_3$ . Das Salz der Aethyläthersäure ist bedeutend löslicher als jenes der Oxykorksäure. — Syrup, der bei  $-40^\circ$  flüssig bleibt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich gegen  $130^\circ$  unter Abgabe von  $CO_2$  und Wasser. —  $Ba.A$ . Gummi, das, beim Stehen über  $H_2SO_4$ , in ein feines Krystallpulver zerfällt. —  $Zn.A$ . Gummiartig. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Pb.A$ . Käsiger Niederschlag; wird beim Erwärmen pflasterartig und in der Kälte krystallinisch. Leicht löslich in Aether. —  $Ag_2.A$ . Schlammiger Niederschlag.

**7. Oxyisokorksäure.** B. Durch Erhitzen von Brombuttersäureäthylester mit Silber erhielten HELL und MÜHLHÄUSER (B. 13, 477) die Ester zweier isomerer ( $\alpha$  und  $\beta$ ) Isokorksäuren. Als diese Ester, durch Erhitzen mit bromhaltiger Bromwasserstoffsäure, verseifen und dann das Produkt mit Alkalien behandelten, resultirte eine Oxyisokorksäure. Dieselbe bildete eine gelbe honigartige Masse und ging, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf  $160^\circ$ , in  $\beta$ -Isokorksäure über. —  $Ag_2.C_8H_{12}O_5$ . Amorpher Niederschlag, ziemlich löslich in Wasser.

**8. Dibutylaktinsäure**  $O[C(CH_3)_2.CO_2H]_2$ . B. Entsteht, neben Methakrylsäure, Aethoxylisobuttersäure und viel Oxyisobuttersäure, beim Behandeln von Chlorisobuttersäure mit alkoholischen Alkalien (BALBIANO, J. 1878, 704).  $2C_4H_7ClO_2 + H_2O = C_8H_{14}O_5$



+ 2HCl. — Amorph, leimartig. In Wasser leicht löslich, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Kochende Kalilauge, nascirender Wasserstoff und warme konzentrierte Salpetersäure sind ohne Wirkung (BALBIANO, TESTA, J. 1880, 789). —  $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Glasig, zerfließlich. —  $\text{Pb.C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  (bei 100°). Gelatinöser Niederschlag. — Das Silbersalz ist ein gelatinöser, weißer Niederschlag.

9. *Säure*  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Die *Mesitylsäure*  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}.\text{NH} \end{array}$  ist als die Imidsäure einer Säure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$  aufzufassen.

10. *Dioxydiäthylacetessigsäure*. Aethylester der Dimethyläthersäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5 = (\text{CH}_3\text{O})_2.\text{CH}.\text{CO}.\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  s. S. 610.

## 7. Säuren $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$ .

1. *Oxyazelaänsäure (Azelomalsäure)*  $\text{OH.C}_7\text{H}_{13}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Beim Kochen von roher Bromazelaänsäure mit verdünnter Natronlauge (BUJARD, HELL, B. 22, 69). Man dampft ein, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Die in den Aether übergegangenen Säuren werden mehrmals mit Ammoniak abgedampft, wobei sich zuerst Azelaänsäure abscheidet. — Krystallgruppen (aus Wasser oder Aether). Schmelzp.: 91°. Mischbar mit heißem Wasser und Alkohol; schwerer löslich in Aether. Beim Erhitzen über 100° oder beim Behandeln mit Vitriolöl entsteht ein amorphes, zähes *Anhydrid*  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_9$ . —  $\text{Mg.C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Undeutliche Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 4,014 Thle. Salz. —  $\text{Ca.A} + \text{H}_2\text{O}$ . Blättrige Krystallmasse. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 2,56 Thle. Salz. —  $\text{Sr.A} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 4,66 Thle. Salz. —  $\text{Ba.A} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Körniges Pulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 6,499 Thle. Salz. —  $\text{Zn.A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,623 Thle. Salz. —  $\text{Cd.A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schwer löslich in Wasser. —  $\text{Pb.A} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Unlösliches Pulver. —  $\text{Cu.A} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Blaugrüne Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,651 Thle. Salz. —  $\text{Ag}_2\text{.A}$ . Pulver. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,360 Thle. Salz.

2. *Isobutylitamalsäure, 2-Methyl-4-Heptanolsäure(7)-5-Methylsäure*  $(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen von Isobutylparakonsäure (s. u.) mit Baryt (SCHNEEGANS, A. 255, 101). —  $\text{Ca.C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ . In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem. —  $\text{Ba.C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ . Flocken. Unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ag}_2\text{.A}$ . Niederschlag.

*Anhydrid* (Isobutylparakonsäure)  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_9.\text{CH}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2$ . B. Bei 20 stündigem Erhitzen auf 110° von 1 Mol. Natriumsuccinat (bei 140° getrocknet mit 1 Mol.) Isovaleraldehyd und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (SCHNEEGANS, A. 255, 97). — Nadelchen (aus Wasser); sublimiert in Blättchen. Schmelzp.: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Ligroin. Liefert bei der Destillation Isooktylsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ ,  $\gamma$ -Oxyisooktylsäureanhydrid und Isobutylitakonsäure. Der Aethylester liefert mit Natriumäthylat Isobutylitakonsäure. —  $\text{Ca.A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadelchen. —  $\text{Ba.A}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Trimetrische (GEHRENBECHE, A. 255, 99) Tafeln. Leicht löslich in Alkohol. —  $\text{Zn.A}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende, dünne Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Ag.A}$ . Flockiger Niederschlag.

*Aethylester*  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4.\text{C}_2\text{H}_5$ . Strahlig-krystallinisch. Schmelzp.: 16—17°, Siedep.: 293° (FITTIG, KRÄNCKER, A. 256, 97).

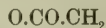
## 8. Säuren $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$ .

1.  *$\alpha$ -Methylisobutylitamalsäure, 2,6-Dimethyl-4-Heptanolsäure-3-Methylsäure*  $(\text{CH}_3)_2.\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Methylisobutylparakonsäure (s. u.) mit Barytwasser (FEIST, A. 255, 113). —  $\text{Ca.C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Unlösliches Pulver. —  $\text{Ba.A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Pulver. In heißem Wasser weniger löslich als in kaltem. —  $\text{Ag}_2\text{.A}$ . Niederschlag.

*Anhydrid* ( $\alpha$ -Methylisobutylparakonsäure)  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_9.\text{CH}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}.\text{CH}_3$ . B. Entsteht, neben dem isomeren  $\beta$ -Anhydrid, bei 30 stündigem Erhitzen auf 100 bis 110° von 1 Mol. entwässertem breznweinsäuren Natrium mit 1 Mol. Isovaleraldehyd und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (FEIST, A. 255, 108). Man destilliert das Produkt mit Wasser, filtriert den nicht flüchtigen Rückstand und schüttelt das mit HCl angesäuerte Filtrat mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit  $\text{CHCl}_3$  ausgezogen, wodurch Breznweinsäure ungelöst bleibt. Man verdunstet die Chlormformlösung vollständig, versetzt den Rückstand mit sehr wenig Aether und fällt durch

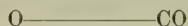
$CS_2$  das  $\alpha$ -Anhydrid aus. Das gelöst bleibende  $\beta$ -Anhydrid reinigt man durch Umkrystallisieren aus Wasser. — Atlasglänzende Blätter oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $142^\circ$ . Fast unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Zerfällt, bei langsamer Destillation, in  $CO_2$ , Isobutylbutylen  $C_8H_{16}$ ,  $\alpha$ -Isononylsäure  $C_9H_{16}O_2$ ,  $\gamma$ -Oxononylsäureanhydrid und etwas Isovaleraldehyd. —  $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$ . —  $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Leicht lösliche Nadelchen. —  $Ag\bar{A}$ . Kleine, sehr beständige Krystalle.

2.  **$\beta$ -Methylisobutylitamsäure, 2,5-Dimethyl-4-Heptanolsäure(7)-5-Methylsäure**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).C(CH_3)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Methylisobutylparakonsäure (s. u.) mit Kalkwasser (FEIST, A. 255, 122). —  $Ca.C_{10}H_{16}O_5 + H_2O$ . Unlöslich in Wasser. —  $Ba\bar{A}$ . Niederschlag, unlöslich in Wasser. —  $Ag_2\bar{A}$ . Niederschlag.



Anhydrid ( $\beta$ -Methylisobutylparakonsäure)  $C_{10}H_{16}O_4 = (CH_3)_2CH.CH_2.\dot{C}H-\dot{C}(CH_3).CO_2H$ . B. Siehe  $\alpha$ -Methylisobutylparakonsäure (FEIST, A. 255, 119). Entsteht in weit geringerer Menge als das  $\alpha$ -Anhydrid. — Monokline (A. 255, 120) Prismen oder Tafeln. Schmelzp.:  $83^\circ$ . In Wasser etwas schwerer löslich als das  $\alpha$ -Anhydrid. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in  $CS_2$ . Liefert bei der Destillation  $\beta$ -Isononylsäure  $C_9H_{16}O_2$  und  $\gamma$ -Oxyisononylsäureanhydrid. —  $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Federförmige Krystalle. —  $Ba\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Feine, glänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag\bar{A}$ . Niederschlag.

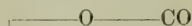
9. **Hexitamsäure, 4-Dekanolsäure-3-Methylsäure**  $C_{11}H_{20}O_5 = C_6H_{13}.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei 20stündigem Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle Oenanthol, Natriumacetat und Natriumsuccinat (SCHNEEGANS, A. 227, 85).  $C_6H_{14}O + C_6H_8O_4 = C_{11}H_{18}O_4 + H_2O$ . Man übergießt das Produkt mit Wasser und schüttelt das ausgeschiedene Öl mit Sodälösung. Die Sodälösung wird angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und das in den Aether übergegangene Anhydrid aus Wasser umkrystallisiert. Beim Erwärmen mit Baryt geht das Anhydrid in die Säure über. —  $Ca.C_{11}H_{18}O_5$  (bei  $100^\circ$ ). In heißem Wasser viel weniger löslich als in kaltem. —  $Ba\bar{A}$  (bei  $130^\circ$ ). In heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $Ag_2\bar{A}$ . Niederschlag; unlöslich in heißem Wasser.



Anhydrid (Hexylparakonsäure)  $C_{11}H_{18}O_4 = C_6H_{13}.\dot{C}H.CH(CO_2H).\dot{C}H_2$ . Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $89^\circ$  (SCHNEEGANS). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ . Zerfällt bei der Destillation in  $CO_2$ , Dekylensäure  $C_{10}H_{18}O_2$  und eine kleine Menge des Anhydrids der Oxydekylsäure. —  $Ca\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Nadeln. Mäßig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. —  $Ag\bar{A}$ . Sehr beständiger, flockiger Niederschlag. Krystallisiert aus kochendem Wasser in glänzenden Nadelchen.

## 10. Säuren $C_{12}H_{22}O_5$ .

1.  **$\alpha$ -Methylhexylitamsäure, 2-Methyl-4-Dekanolsäure-3-Methylsäure**  $C_6H_{13}.CH(OH).CH(CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Methylhexylparakonsäure (s. u.) mit Kalkwasser (RIEHELMANN, A. 255, 132). —  $Ca.C_{12}H_{20}O_5 + 2H_2O$ . Pulveriger Niederschlag. —  $Ba\bar{A} + 2H_2O$ . Pulveriger Niederschlag. —  $Ag_2\bar{A}$ . Flockiger Niederschlag.



Anhydrid ( $\alpha$ -Methylhexylparakonsäure)  $C_{12}H_{20}O_4 = C_6H_{13}.CH.CH(CO_2H).\dot{C}H.CH_3$ . B. Entsteht, neben dem isomeren  $\beta$ -Anhydrid, bei 20 stündigem Erhitzen auf  $120\text{--}130^\circ$  von 1 Thl. getrocknetem brenzweinsäurem Natrium mit 1 Mol. Oenanthol und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (RIEHELMANN, A. 255, 126). Darstellung wie bei der Methylisobutylparakonsäure. Man trennt die beiden Anhydride  $C_{12}H_{20}O_4$  durch Lösen in  $CS_2$  und Versetzen mit Ligroin, wobei das  $\alpha$ -Anhydrid ausfällt. — Glänzende, feine Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.:  $101,5^\circ$ . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroin, äußerst leicht in Alkohol, Aether,  $CS_2$  und Benzol. Zerfällt bei der Destillation in  $CO_2$ , Hexylbutylen, Oenanthol und Brenzweinsäure. —  $Ca\bar{A}_2 + 5H_2O$ . Feine, glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Feine, seideglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag\bar{A}$ . Niederschlag; glänzende Nadelchen (aus heißem Wasser).

2.  **$\beta$ -Methylhexylitamsäure**  $C_6H_{13}.CH(OH).C(CH_3)(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Methylhexylparakonsäure (s. S. 760) mit Kalkwasser (RIEHELMANN, A. 255,



140). —  $\text{Ca.C}_2\text{H}_2\text{O}_5$ . Pulveriger Niederschlag. Löslich in 1400 Thln. siedenden Wassers. —  $\text{Ba.}\bar{\text{A}} + \text{H}_2\text{O}$ . Schwer in Wasser lösliches, amorphes Pulver. Krystallisirt aus heißem Wasser in feinen, seideglänzenden Nadeln. —  $\text{Ag}_2.\bar{\text{A}}$ . Flockiger Niederschlag.  
 $\text{O.CO.CH}_2$

**Anhydrid ( $\beta$ -Methylhexylparakonsäure)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_{13}.\dot{\text{C}}\text{H}.\dot{\text{C}}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ . B. Siehe  $\alpha$ -Methylhexylparakonsäure; entsteht nur in kleiner Menge (RIECHLMANN, A. 255, 138). Das Filtrat von der Darstellung der  $\alpha$ -Methylhexylparakonsäure wird verdunstet und der Rückstand anhaltend mit Kalkmilch gekocht. Die gefällten Kalksalze reinigt man durch Auskochen mit Wasser und zerlegt sie dann durch verd. HCl. Die getrockneten, freien Säuren löst man in viel absol. Aether, giebt Ligroin hinzu, bis die Fällung gerade noch verschwindet und lässt die Lösung, leicht verschlossen, in der Kälte stehen. Das in würfelförmlichen Krystallen sich ausscheidende  $\beta$ -Anhydrid trennt man mechanisch von den Nadeln des  $\alpha$ -Anhydrides. — Schmelzp.:  $83^\circ$ . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Ligroin, ziemlich schwer in  $\text{CS}_2$ , sehr leicht in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. —  $\text{Ca.}\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba.}\bar{\text{A}}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende, kurze Prismen, leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ag.}\bar{\text{A}}$ . Käsiges Niederschlag; feine Nadeln (aus verd. Alkohol).

**II. Isocaprolaktoidsäure**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$  (?) =  $(\text{CH}_2)_3.\text{C}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{OH}).\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{OH}$  (?). B. Das Anhydrid  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$  dieser Säure entsteht beim Kochen von  $\gamma$ -Oxyisocapronsäureanhydrid mit Natriumäthylat (H. ERDMANN, A. 228, 189).  $2(\text{CH}_3)_2$   
 $\text{O} \text{---}$

$\text{C.CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO} = \text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . — D. Siehe Pseudobrenzterebinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . — Die freie Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_5$  scheint nicht zu existiren. Kocht man das Anhydrid  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$  mit Barytwasser und zerlegt die Lösung bei  $0^\circ$  durch HCl, so scheidet sich ein Krystallpulver  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ab, das bei  $79^\circ$  schmilzt, nach dem Trocknen im Exsiccator aber bei  $109^\circ$  schmilzt. Dieses Pulver löst sich in Soda und in heißem Wasser. Wandelt sich, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser, theilweise in  $\gamma$ -Oxyisocapronsäureanhydrid um. —  $\text{Ag.C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_4$ . Wird durch Füllen des Baryumsalzes mit  $\text{AgNO}_3$  als flockiger, schwer löslicher Niederschlag erhalten.

**Anhydrid (Isocaprolaktoid)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . D. Siehe Pseudobrenzterebinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Die erhaltene ätherische Lösung wird verdunstet, die ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser gewaschen und dann aus stark verdünntem, heißem Aceton umkrystallisirt (ERDMANN, A. 228, 189). — Stark glänzende, monokline Krystalle. Schmelzp.:  $106^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Destillirt nicht unzersetzt. Nimmt direkt kein Brom auf. Geht beim Kochen mit Barytwasser in die Säure über.

**12. Agaricinsäure**  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . V. Im Lärchenschwamm (*Polyporus officinalis* Fr., *Boletus laricis* Jacq., *Agaricus albus*) (JAHNS, Arch. d. Pharmac. [1883] 221, 260; vgl. SCHOENBRODT, J. 1864, 613; FLEURY, Z. 1870, 352; MASING, J. 1875, 861). — D. Man kocht zerkleinerten Lärchenschwamm zweimal mit Alkohol von 90% aus, filtrirt heiß und destillirt die alkoholischen Lösungen, bis die rückständige Flüssigkeit so viel wiegt wie der angewandte Lärchenschwamm. Der hierbei erhaltene Niederschlag wird, nach dem Erkalten, abgepresst und mit 10 Thln. Alkohol (von 60%) aufgekocht und heiß filtrirt. Man verdunstet das alkoholische Filtrat und krystallisirt den Rückstand so oft aus absolutem Alkohol um, bis er sich klar in kaltem Ammoniak löst. Dann löst man ihn in siedendem Weingeist (von 30%) und filtrirt die auskrystallisirte Säure ab, sobald die Temperatur auf  $50^\circ$  gefallen ist (JAHNS). — Silberglänzende, vierseitige Blättchen (aus Alkohol von 30%); Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $138\text{—}139^\circ$  (J.). Löst sich bei  $15^\circ$  in 126 Thln. Alkohol (von 90%). Leicht löslich in warmem Eisessig, weniger in  $\text{CHCl}_3$  und Aether, kaum löslich in Benzol. Quillt beim Kochen mit Wasser erst gallertartig auf, löst sich dann und krystallisirt beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei; verliert bei  $130^\circ$  noch  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , unter theilweiser Anhydridbildung. Liefert, bei längerem Kochen mit rauchender Salpetersäure, Bernsteinsäure und Buttersäure (?).

Salze: JAHNS. — Die Salze bilden meist amorphe, unlösliche Niederschläge. Auch die sauren Alkalisalze sind schwer löslich in Wasser. Die neutralen Salze verlieren oberhalb  $120^\circ$   $\text{H}_2\text{O}$  und gehen in Salze  $\text{Me}_2.\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4$  über. —  $\text{NH}_4.\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O}_5$ . Das neutrale Ammoniaksalz ist terpinartig und giebt an Alkohol  $\text{NH}_3$  ab. Das hierbei sich ausscheidende saure Salz bildet vierseitige Tafeln. —  $\text{Na}_2.\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4$  (bei  $120^\circ$ ). Terpinartig; erstarrt allmählich strahlig-krystallinisch. —  $\text{K}_2.\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_5$ . Amorphe Flocken erhalten durch Füllen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Kali. —  $\text{Ba.C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_5$ . Amorpher Niederschlag. Fällt man eine heiße alkoholische Lösung der

Säure mit Baryumacetat, so fällt das Salz  $Ba.C_{16}H_{26}O_4$  aus. —  $Ag_2.C_{16}H_{26}O_5$  (bei 90°). Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Füllen des neutralen Ammoniaksalzes mit  $AgNO_3$ . Trocknet gummiartig ein. — Versetzt man eine heisse, alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Silbernitrat, so fällt das Salz  $Ag_2.C_{16}H_{26}O_4$  undeutlich krystallinisch nieder.

**13. Dioxyricinolsäure (Trioxölsäure)**  $C_{18}H_{34}O_5$ . *B.* Beim Behandeln von Ricinolsäure (oder Ricinusöl) mit Vitriolöl (LIECHT, SUIDA, *B.* 16, 2455).  $C_{18}H_{34}O_3 + 2H_2SO_4 = C_{18}H_{34}O_5 + 2SO_2 + 2H_2O$ . — Schmelzp.: 64°. Unlöslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$  und Benzol.

**Dioxyricinolsäureglycerinsulfat**  $C_{42}H_{78}SO_{16} = OH.C_3H_5(C_{18}H_{34}O_5).SO_4.C_3H_5(OH)$  ( $C_{18}H_{34}O_5$ ). *B.* Bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Ricinusöl (LIECHT, SUIDA). — Flüssig. Ungemein löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether,  $CS_2$  und Benzol. Gibt mit Metallacetaten amorphe Fällungen. Wird durch kochende Alkalien gespalten in Dioxyricinolsäure,  $H_2SO_4$  und Glycerin.

Nach BENEDIKT und ULZER (*M.* 8, 214) entsteht bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Ricinusöl der Ester ( $C_{18}H_{33}O_2.O.SO_3H$ ?) einer ungesättigten Säure.

## C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_5$ .

Unter den Säuren  $C_nH_{2n-4}O_5$  finden sich dreiatomig-zweibasische, zweiatomig-zweibasische und einbasische Säuren. Besonders leicht entstehen die zweiatomig-zweibasischen Ketonsäuren. Man erhält die Ester dieser Säuren durch Behandeln der Natriumsalze der Ketonsäuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  mit den Estern der halogensubstituierten Fettsäuren.  $CH_3.CO.CHNa.CO_2.C_2H_5 + ClCH_2.CO_2.C_2H_5 = NaCl + CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . Beim Verseifen durch sehr konzentrierte Kalilauge zerfallen diese Ester in eine Säure  $C_nH_{2n}O_2$  und eine Säure  $C_nH_{2n-2}O_4$ .  $C_2H_5O.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 3KOH = K.C_2H_3O_2 + K_2.C_5H_9O_4 + 2C_2H_6O$ . Mit verdünntem Barytwasser, oder besser mit Salzsäure, tritt Spaltung in  $CO_2$  und eine Ketonsäure  $C_nH_{2n-2}O_3$  ein.  $C_2H_5O.CH(CO_2.C_2H_5).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = C_2H_3O.CH_2.CH(CH_3).CO_2H + CO_2 + 2C_2H_5(OH)$ .

**I. Oxalessigsäure, Butanondisäure**  $C_4H_4O_5 = CO_2H.CO.CH_2.CO_2H$ . *B.* Der Diäthylester entsteht durch Eintragen von Natrium in die Lösung von 20 g Diäthylloxalat in 80 g absol. Aether und allmählichem Hinzutropfen von 12 g Aethylacetat (W. WISLICENUS, *A.* 247, 317).  $C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5 = C_4H_2O_5(C_2H_5)_2 + C_2H_5.OH$ . Das ausgeschiedene Natriumsalz wird durch verd.  $H_2SO_4$  zerlegt. PIUTTI (*G.* 17, 520) verwendet 4 g Natrium auf 25 g Oxaläther und 15 g Essigäther, gelöst in dem 4 fachen Gewichte absoluten Aethers.

**Monoäthylester**  $C_6H_8O_5 = C_4H_2O_5.C_2H_5$ . *B.* Bei 24 stündigem Stehen einer Lösung von 3,5 Thln. Oxalessigsäurediäthylester und 2,5 Thln. KOH in 100 Thln. Wasser (WISLICENUS, *A.* 246, 323). Man schüttelt die angesäuerte Lösung mit Aether aus, verdunstet den Aether, trocknet den Rückstand auf Thonplatten und krystallisiert ihn aus Benzol um. Oder man zersetzt die Verbindung  $Na.C_8H_{11}O_5 + C_2H_5ONa$  (s. u.) mit Schwefelsäure und zieht mit Aether aus (W.). — Sternförmige Nadelgruppen (aus Benzol). Schmelzp.: 95 bis 97°. Zersetzt sich bei 140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in kaltem Benzol. Die wässrige Lösung wird durch  $FeCl_3$  tiefroth gefärbt. Reagirt stark sauer.

**Diäthylester**  $C_8H_{12}O_5 = C_4H_2O_5(C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Uebergießen der mit  $H_2O$  und Aether versetzten Natriumverbindung  $C_8H_{11}O_5.Na$  (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (WISLICENUS, *A.* 246, 317). — Dickflüssig. Siedep.: 131–132° bei 24 mm. Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Spec. Gew. = 1,159 bei 23,5/4°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv dunkelroth gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser, in Alkohol, Oxalsäure und Essigsäure. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure von 10% entstehen Brenztraubensäure,  $C_2H_6O$  und  $CO_2$ . Kaliumacetatlösung erzeugt Akonitoxalsäuretriäthylester  $C_{14}H_{18}O_8$ . Bei längerem Stehen des Kupfersalzes  $(C_8H_{11}O_5)_2Cu$  mit  $COCl_2$  entsteht wenig Chloroxalessigester  $C_8H_{10}ClO(CO_2.C_2H_5)_2$ . Wird von Natriumamalgam in inaktive Aepfelsäure übergeführt. Liefert mit Hydroxylamin ein Derivat, welches von Natriumamalgam in inaktive Asparaginsäure umgewandelt wird. Gibt mit Anilin bei 0° Aniloxalessigester  $C_{10}H_{12}NO_4(C_2H_5)_2$  und bei 150° Phenylamidomaleinsäureanil  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ . Reagirt sauer; löst sich in Alkalien. Gibt mit Barytwasser einen Niederschlag.



$\text{Na.C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5$ . *D.* Man löst 1 Mol. Diäthylloxalat in 4 Thln. absol. Aethers, fügt (1 Atom) Natriumdraht und dann allmählich etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureäthylester hinzu (WISLICENUS, *A.* 246, 315). Entsteht auch aus Diäthylloxalat, Natriumäthylat und Essigsäureester in absol. ätherischer oder alkoholischer Lösung (W.). — Verfilzte Nadelchen. Löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. —  $\text{Na.C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ . *B.* Bei zweitägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von 2 Mol. Natriumäthylat, 1 Mol. Diäthylloxalat und 1 Mol. Essigsäureäthylester (W.). — Krystalle. Kaum löslich in siedendem Alkohol. Zerfällt durch Wasser in  $\text{NaOH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  und  $\text{Na.C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5$ . —  $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5)_2$ . Aus  $\text{Na.C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5$  und Kupfersulfat (W.). Niederschlag; feurig-grüne Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 162–163°.

**Chloroxalessigsäurediäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_5 = (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5).\text{CO}.\text{CHCl}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch allmähliches Vermischen von 20 g Oxalalessigsäureester mit 15 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (PERATONER, *G.* 22 [2] 38). — Flüssig. Siedep.: 160–170° bei 120 mm. Beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen Oxalsäure und Chloressigsäure.

**Bromoxalessigsäurediäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BrO}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CO}.\text{CO}.\text{CHBr}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Versetzen von (1 Mol.) ganz reinem Oxalalessigsäurediäthylester mit (1 Mol.) Brom, gelöst in  $\text{CS}_2$  (W. WISLICENUS, *B.* 22, 2914). — Flüssig. Siedep.: 144–147° bei 8–12 mm. Die alkoholische Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  intensiv roth gefärbt.

**Dibromoxalessigsäurediäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{O}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CO}.\text{CO}.\text{CBr}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Bei langsamem Versetzen von (1 Mol.) Oxalalessigsäurediäthylester, gelöst in  $\text{CS}_2$ , mit (etwas mehr als 2 Mol.) Brom (W. WISLICENUS, *B.* 22, 2912). Man fraktionnirt im Vacuum. — Oelig. Siedep.: 165–168° bei 20 mm. Verdünnte Natronlauge spaltet Oxalsäure ab. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Oxamid und Dibromacetamid. Mit Phenylhydrazin entsteht Oxalyldihydrazid  $\text{C}_2\text{O}_2(\text{N}_2\text{H}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

## 2. Säuren $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$ .

1. **Methyloxalessigsäure, Methylbutanondisäure**  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CO}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ . Diäthylester  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5 = \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Man übergießt 1 Mol. alkoholfreies Natriumäthylat mit der Lösung von 1 Mol. Diäthylloxalat in dem vierfachen Gewicht absol. Aethers, schüttelt, bis Lösung erfolgt, und fügt dann etwas mehr als 1 Mol. Aethylpropionat hinzu (ARNOLD, *A.* 246, 329). Das ausgeschiedene Natriumsalz wird durch verd. Säuren zerlegt. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Natriumoxalessigsäurediäthylester mit  $\text{CH}_3\text{J}$  auf 100° (ARNOLD, *A.* 246, 336). — Flüssig. Siedep.: 137–138° bei 23 mm. Unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , mischbar mit Alkohol, Aether. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Leicht löslich in Alkali. Alkoholische Kalilauge bewirkt, bei Siedehitze, Zerlegung in Propionsäure, Oxalsäure und Alkohol. Beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen  $\text{CO}_2$ , Alkohol und Propionylameisensäure.

2. **Oxyitakonsäure**  $\text{OH}.\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (?). *B.* Beim Kochen von Akonsäure  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4$  mit überschüssigem Baryt, neben  $\text{CO}_2$ , Ameisensäure und Bernsteinsäure (MEILLY, *A.* 171, 166). Der beim Kochen gebildete unlösliche Niederschlag wird filtrirt, einige Male mit Wasser ausgekocht, dann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die Lösung genau mit Baryt neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man reinigt die Säure durch Lösen in viel Wasser und Füllen mit Barytwasser. Chloritamalsäure  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_5$  zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Baryt, in  $\text{BaCl}_2$  und oxyitakonsaures Baryum (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 450). — Oelig. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Baryt, in Ameisensäure und Bernsteinsäure. —  $\text{Ba.C}_5\text{H}_4\text{O}_5$  (bei 160°). Flockiger Niederschlag. —  $\text{Ag}_2.\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_5$ . Flocken.

3. **Oxycitrakonsäure**  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3.\overset{\text{O}}{\text{C}}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  (?). *B.* Beim Kochen von Chlorcitramalsäure mit überschüssigem Baryt, neben Citraweinsäure (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 10, 68; MELIKOW, FELDMAN, *A.* 253, 89). Beim Kochen von Citra- oder Mesadichlor- (oder dibrom-)brenzweinsäure mit Baryt (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 11, 430). — *D.* Man löst Chlorcitramalsäure in kochendem Wasser und kocht mit Baryt, solange sich Kohlensäure bildet. Beim Erkalten krystallisirt oxycitrakonsaures Baryum; man zerlegt das Baryumsalz mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. — Monokline, große Krystalle (aus Wasser). Wird bei 120–130° weich, dabei in das Anhydrid der Citraweinsäure übergehend. Zersetzt sich erst bei 162° (M., F.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, hauptsächlich in  $\text{CO}_2$  und Propionaldehyd (SCHERKES, *A.* 227, 238), daneben entsteht Citraweinsäure. Wird von Brom oder Natriumamalgam nicht angegriffen. Verbindet sich direkt mit rauchender Salzsäure. Wird von Jodwasserstoff bei 100–110° zu Citramalsäure reducirt. Oxycitrakonsaures Baryum oder Blei gehen, beim Erhitzen mit Wasser auf 120°, in citraweinsäure Salze über, unter

gleichzeitiger Bildung von Carbonaten. Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak, Amidocitramalsäure.

$NH_4.C_6H_5O_5$ . Mikroskopische Prismen. —  $(NH_4)_2.C_6H_4O_5$ . Dickflüssig, erstarrt über Schwefelsäure zu Nadeln. —  $K.C_6H_5O_5$ . Mikroskopische Prismen. —  $Sr.C_6H_4O_5 + 4H_2O$ . Feine Nadeln. —  $Ba.C_6H_4O_5 + 4H_2O$ . Nadeln, kaum löslich in kaltem Wasser, reichlich in heissem. —  $Pb.C_6H_4O_5 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Feine Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, in kochendem weniger als in kaltem. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser,  $PbCO_3$  und citraweinsäures Blei bildend. Verliert über Schwefelsäure  $4H_2O$ . -- Neutrale Lösungen der Säure geben mit Eisenchlorid einen rötlich-braunen Niederschlag, der sich beim Kochen zersetzt, unter Bildung von  $CO_2$  und Eisenoxysulfat.

**Diäthylester**  $C_9H_{14}O_5 = C_5H_4O(CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz der Säure mit  $C_2H_5J$  (MELKOW, FELDMANN, A. 253, 90). — Flüssig. Siedep.:  $244-245^\circ$ ; spec. Gew. = 1,1376 bei  $0^\circ$ ; 1,1167 bei  $22^\circ$ .

4. **Oxyparakonsäure**. *B.* Neutrales chloritamalsäures Calcium zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in  $CaCl_2$ , itaweinsäures und oxyparakonsäures Calcium (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 450). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab und entzieht demselben, durch kochendes Wasser, das oxyparakonsäure Salz. — Dickflüssig. Das Calciumsalz geht, beim Kochen mit Aetzkalk, in itaweinsäures Salz über.  $Ca(C_6H_5O_5)_2 + Ca(OH)_2 = 2Ca.C_6H_4O_6$ . Die Lösung des Calciumsalzes giebt mit Baryum-, Blei-, Kupfer- und Silbersalzen keine Niederschläge. — Einbasische Säure. —  $Ca(C_6H_5O_5)_2 + 2H_2O$ . Rhomboëdrische Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

5. **Acetessigkohlsäure**  $CH_3.C(O.CO_2H).CH.CO_2H$ . **Dimethylester**  $C_7H_{10}O_5 = C_5H_4O_5(CH_3)_2$ . *B.* Wie der Diäthylester (CLAISEN, B. 25, 1771). — Schmelzp.:  $37-38^\circ$ . Siedep.:  $124-126^\circ$  bei 19 mm; siedet nicht ganz unzersetzt bei  $224-228^\circ$ .

**Diäthylester**  $C_9H_{14}O_5 = C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$ . *B.* Entsteht, neben Acetylmalonsäureester, aus festem Natriumacetessigsäureester vertheilt in absoluten Aether, und Chlorameisensäureester (CLAISEN, B. 25, 1767; NEF, A. 266, 105). Man schüttelt die ätherische Lösung mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Natronlauge und verdunstet sie. Der Rückstand wird im Vakuum fraktionnirt. — Flüssig. Siedep.:  $130-131^\circ$  bei 14 mm; spec. Gew. = 1,098 bei  $15^\circ$  (CL.). Wird von Natriumäthylat in Natriumacetessigester und Kohlensäureester zerlegt.

6. **Acetylmalonsäure (Carboxylacetessigsäure, Butanonsäure-Methylsäure)**  $CH_3.CO.CH(CO_2H)_2$ . **Diäthylester**  $C_9H_{14}O_5 = C_5H_4O_5(C_2H_5)_2$ . *B.* Acetylmalonsäurediäthylester entsteht bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Natriumacetessigsäureäthylester (EHRlich, B. 7, 892). Lässt sich leichter darstellen durch zweistündiges Kochen von Acetessigsäureäthylester, vertheilt in Benzol, mit Acetylchlorid (NEF, A. 266, 110). Aus Natriummalonsäureester und Acetylchlorid, in Gegenwart von Aether (LANG, B. 20, 1320; MICHAEL, J. pr. [2] 37, 475; NEF). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $238-240^\circ$ . Siedep.:  $120^\circ$  bei 17 mm; spec. Gew. = 1,080 bei  $23^\circ$  (E.). Siedep.:  $127^\circ$  bei 17 mm (MICHAEL). Löslich in Sodalösung. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  dunkelroth gefärbt. Zerlegt Carbonate; die Lösung in absol. Aether wird aber durch Natrium nicht angegriffen. Zerfällt, beim Verseifen durch Natronlauge, in Weingeist,  $CO_2$ , Aceton und Essigsäure (CONRAD, GUTHZEIT, A. 214, 36). Phenylhydrazin, erzeugt die Verbindung  $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH(CO_2.C_2H_5)_2$  (prismatische Blätter; Schmelzp.:  $119-121^\circ$ ). Liefert mit Natriumäthylat das Salz  $Na.C_5H_3O_5$ , dasselbe bildet Blätter und löst sich ziemlich leicht in Alkohol.

7. **Acetondicarbonsäure, 3-Pentonondisäure**  $CO(CH_2.CO_2H)_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Citronensäure mit Vitriolöl (PECHMANN, B. 17, 2543).  $C_6H_8O_7 = C_5H_6O_5 + CH_2O_2$  (Ameisensäure). — *D.* Man übergießt (500 g, vorher 1—2 Stunden lang auf  $150^\circ$  erhitzte) Citronensäure in einem geräumigen Kolben mit einem Gemisch aus (500 g) Vitriolöl und (500 g) rauchender Schwefelsäure (von 12%  $SO_3$ ) und erwärmt das Gemisch, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde, auf dem Wasserbade, bis die Kohlenoxydentwicklung aufhört. Man kühlt das Gemisch auf  $+5^\circ$  ab und versetzt es mit (600 g) Eis und Wasser (PECHMANN, A. 261, 157; vgl. PERATONER, STRAZZERI, G. 21, 295). Nach dem Abkühlen auf  $+5^\circ$  saugt man ab und krystallisirt die rohe Säure aus Aether um. Der Diäthylester entsteht aus  $\gamma$ -Cyanacetessigsäureäthylester, Alkohol und  $HCl$  (HALLER, HELD, B. 24 [2] 38). — Nadeln (aus Essigäther). Schmilzt bei  $135^\circ$ , unter Zerfall in  $CO_2$  und Aceton; dieselbe Spaltung erfolgt beim Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit Säuren und Alkalien. Die Salze zerfallen, schon in der Kälte, allmählich in Aceton und Carbonate. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Essigäther, noch schwerer in Aether; unlöslich in  $CHCl_3$ , Ligroin und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: ANGELI, G. 22 [2] 31. Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung. Conc. Kalilauge spaltet in Essigsäure und Malonsäure. Beim



Stehen mit Vtriöl entsteht Citracumalsäure  $C_{10}H_{16}O_6$ . Die Kaliumverbindung des Diäthylesters liefert, beim Kochen mit Wasser, Acetessigester. Das Dinatriumsalz des Diäthylesters liefert mit Acetylchlorid 2,6-Dimethyl-3,5-Pyridindicarbonsäureester  $C_9H_6O_6$  ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub> und mit Aethylloxalsäurechlorid  $C_2H_5O.C_2O_2.Cl$ : Pyrontetracarbonsäureester  $C_9O_{10}$  ( $C_2H_5$ )<sub>4</sub>. Aus der Natriumverbindung des Esters und Benzoylchlorid resultirt Diphenylpyridindicarbonsäureester  $C_{19}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ . Aus Acetondicarbonsäureester und wässrigem  $NH_3$  entsteht bei 0° zunächst der krystallisirte Körper  $OH.C(NH_2)(CH_2.CO_2.C_2H_5)$  (?) (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2694) und bei längerem Stehen  $\beta$ -Imidoglutaminsäureester  $(C_2H_5)_2C(NH_2)(CO.NH_2).CO_2.C_2H_5$ . Mit  $PCl_5$  entsteht  $\beta$ -Chlorglutakonsäureester  $C_5H_4ClO_4$  ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>. Natrium erzeugt Dioxiphenyllessigdicarbonsäureester  $C_{13}H_8O_5(C_2H_5)_2$ . Wird von salpetriger Säure in  $CO_2$  und Diisonitrosoacetone  $CO(CH:N.OH)_2$  zerlegt. Verbindet sich mit  $HCN$  zum Nitril der Citronensäure. Verbindet sich, in Gegenwart von  $H_2SO_4$ , mit Phenolen unter Wasseraustritt: so erzeugt Resorcin  $\beta$ -Umbelliferonessigsäure  $C_{11}H_8O_5$ . Phenylhydrazinhydrochlorid erzeugt Methylphenylpyrazoloncarbonsäure; das Natriumsalz liefert mit Phenylhydrazin einen Körper, der rasch in Phenylhydrazin, das Acetonderivat  $(CH_3)_2C:N_2H.C_6H_5$  und  $CO_2$ , zerfällt (PECHMANN, JENISCH, *B.* 24, 3254). Der Diäthylester liefert mit Phenylhydrazin Methylphenylpyrazoloncarbonsäureäthylester. Mit Diazobenzolchlorid und Essigsäure entsteht Mesoxalaldehyddihydrazon. Der Diäthylester verhält sich analog dem Ester der Acetessigsäure; es können in demselben 4 Wasserstoffatome durch Radikale vertreten werden, und zwar in folgender Reihenfolge:  $(CO_2.C_2H_5)$ .  $CR.R_1$ .  $CR.R_2$ .  $CH_2.CO_2.C_2H_5$ . Die Derivate mit einer geraden Anzahl von Alkylen sind viel beständiger als jene mit einer ungeraden Anzahl. Alkalien spalten die Alkylderivate in  $CO_2$  und Ketone.

**Dimethylester.** Siedep.: 128° bei 12 mm (EMERY, *B.* 23, 3762); 150° bei 25 mm (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] 23, 166).

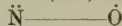
**Diäthylester**  $C_9H_{14}O_5 = C_2H_5O_2(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 250°; 195° bei 130 mm; 169–174° bei 50 mm; spec. Gew. = 1,1130 bei 17° (PECHMANN, *A.* 261, 161). Siedep.: 132° bei 9 mm; 138° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,1131 bei 20°/4° (EMERY, *B.* 23, 3762). Siedep.: 165° bei 38 mm; spec. Gew. = 1,1269 bei 4°; 1,1090 bei 25°; 1,0934 bei 50°; magnet. Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 61, 840. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w. Löst sich in Natron und in Soda. Liefert mit alkoholischem  $NH_3$ , in der Kälte,  $\beta$ -Amidoglutakonsäurediäthylester  $C_5H_2NO_4(C_2H_5)_2$ . Liefert mit 1 Mol. Isoamylnitrit Nitrosoacetondicarbonsäurediäthylester; mit überschüssigem Isoamylnitrit: Oxyisoxazoldicarbonsäurediäthylester. —  $K.C_9H_{13}O_5$ . *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester und (1 Mol.) alkoholischem Kali (DÜNSCHMANN, PECHMANN, *A.* 261, 175). — Nadelchen (aus heissem verd. Alkohol). —  $K_2C_9H_{12}O_5$ . *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester und (2 Mol.) alkoholischem Kali (D., P.). — Kleine glänzende Schuppen. —  $Cu(C_9H_{13}O_5)_2$ . Grüne Krystalle. Schmelzp.: 142–143° (D., P.). Löslich in heissem Alkohol und Benzol, sehr leicht löslich in  $CHCl_3$ , schwer in Aether, noch schwerer in  $CS_2$ . —  $Ag.C_9H_{13}O_5$ . Blättchen (PECHMANN, *B.* 24, 4100).

**Verbindung**  $C_9H_{16}NClO_4 = C_2H_5O.CO.CH_2.CO.CH_2.C(NH).OC_2H_5.HCl$ . *B.* Beim Versetzen bei 0° von  $\gamma$ -Cyanacetessigsäureäthylester, gelöst in Alkohol, mit Alkohol, der mit Salzsäuregas gesättigt ist (HALLER, HELD, *B.* 24 [2] 18). — Feine Nadeln (aus Aether). Wird durch Wasser in  $NH_4Cl$  und Acetondicarbonsäureester zerlegt.

**Oxim**  $C_5H_7NO_4 + H_2O = C(N.OH)(CH_2.CO_2H)_2$ . Große Krystalle. Schmelzp.: 53 bis 54°. Verliert über  $H_2SO_4$  1 Mol.  $H_2O$  und schmilzt dann bei 89° (EMERY, *B.* 23, 3765). —  $Ag.C_5H_7NO_5$ . Verpufft beim Erhitzen.

**Isositrosoacetondicarbonsäurediäthylester**  $C_9H_{13}NO_6 = CO_2.C_2H_5.C:(N.OH).CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester mit (1 Mol.) Isoamylnitrit und 10–15 Tropfen alkoholischer Salzsäure (PECHMANN, *B.* 24, 860). — Syrup. Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol u. s. w. Löst sich in Soda. Wird von  $N_2O_3$  in Oxyisoxazoldicarbonsäurediäthylester übergeführt.

**Oxyisoxazoldicarbonsäure**  $C_5H_8NO_6 + 2H_2O = CO_2.H.C.C(OH):C.CO_2H + 2H_2O$ .



*B.* Man verreibt 1 Thl. des Diäthylesters (s. u.) mit 5 Thln. Wasser und 1,5 Thln. Natronlauge (1 Thl.  $NaOH$ , 5 Thle. Wasser) bis zur Lösung, filtrirt und versetzt das Filtrat mit 4 Thln. derselben Natronlauge. Man erwärmt im Wasserbade, fügt 7,5 Thle. Wasser hinzu und fällt durch Essigsäure das Mononatriumsalz. Die wässrige Lösung dieses Salzes fällt man durch Bleiacetat und zersetzt das Bleisalz durch  $H_2S$  (P., *B.* 24, 860). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Bräunung, bei 183–184°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in  $CHCl_3$  und Benzol. —  $Na.C_5H_7NO_6 + 2H_2O$ . Nadeln. —  $Ag_2C_5H_7NO_6$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_9H_{11}NO_6 = C_2H_5NO_2(C_2H_5)_2$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von





7. **Hydrokomensäure** (?). *B.* Aus Komensäure  $C_6H_4O_5$  oder Bromkomensäure und Natriumamalgam (KORFF, A. 138, 195). — Syrup; wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in zerfließlichen Flocken gefällt. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.  $Ag_2 \cdot C_6H_4O_5$ . Amorpher Niederschlag, löslich in Wasser. Beim Erhitzen seiner ammoniakalischen Lösung bildet sich ein Silberspiegel.

8. **Terechrynsäure**. *B.* Bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure (CAILLOT, A. 64, 376). — *D.* Man vermischt Terpentinöl mit einem großen Ueberschuss von Salpetersäure (gleiche Vol. concentrirter Säure und Wasser) und kocht, bis keine rothen Dämpfe entweichen. Die saure Flüssigkeit wird vom ausgeschiedenen Harze abgegossen, eingedampft und mit Wasser versetzt, wodurch Harz, Terephtalsäure und Terebinsäure ausfallen. Die hiervon abgegossene Mutterlauge wird zum Syrup eingedampft, dann mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Hierdurch werden Terephtalsäure und Terebinsäure völlig abgeschieden. Die Barytlösung fällt man mit Bleizucker. Der Niederschlag ist terechrynsaures Blei. — Die aus den Lösungen abgeschiedenen Harze geben an Alkohol Terebinsäure ab unter Hinterlassung von Terephtalsäure. — Orangeroth, unkrystallinisch. In jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Nicht flüchtig. Die Salze sind gelb oder orangeroth, in Wasser größtentheils löslich. Der Aethylester ist eine tief orangerothe, klebrige Flüssigkeit. —  $Pb \cdot C_6H_6O_5$ . Mikroskopische Krystalle.

### 3. Säuren $C_7H_{10}O_5$ .

1. **Hydrochelidonsäure, Acetondiessigsäure, Propiondicarbonsäure, 4-Heptanonidssäure**  $CO(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Bei 30stündigem Erhitzen von Chelidonsäure  $C_7H_6O_6$  mit Zinkspänen und verdünnter Essigsäure (HAITINGER, LIEBEN, M. 5, 353). Man fällt die filtrirte Lösung mit  $H_2S$  und verdunstet die Lösung der freien Säure zur Trockne. Der Rückstand wird aus Wasser unkrystallisirt und die freie Säure in Wasser gelöst, mit Zink digerirt (aber nicht bis zu völliger Neutralisation) und dann die Lösung mit  $H_2S$  behandelt. Der Diäthylester entsteht, neben etwas der freien Säure, beim Sättigen, ohne abzukühlen, einer Lösung von 1 Thl. Furfurakrylsäure in  $3\frac{1}{2}$  Thln. Alkohol von (95%) mit Salzsäuregas (MARCKWALD, B. 20, 2813).  $C_7H_6O_6 + 2H_2O = C_7H_{10}O_5$ . Man erhitzt die mit HCl gesättigte Lösung 20 Minuten lang auf dem Wasserbade, unter fortwährendem Durchleiten von HCl, sättigt dann, unter Abkühlen, mit HCl, lässt einige Stunden stehen und verdunstet hierauf den Alkohol. Der Rückstand wird mit Soda gewaschen und destillirt. Das Destillat verseift man durch alkoholisches Kali, fällt das Kalisalz durch  $CuSO_4$  und zerlegt das Kupfersalz durch  $H_2S$ . Man stellt aus Acetondicarbonsäureester, Natriumäthylat und Chloressigester einen Tetracarbonsäureester dar und kocht diesen mit HCl (VOLHARD, A. 267, 104). Das Anhydrid entsteht, neben Bernstein-säureanhydrid, bei 5–6stündigem Kochen von Bernsteinsäure (VOLHARD, A. 253, 206). Man kocht die nach dem Erkalten butterartig erstarrende Masse mit  $CHCl_3$  aus. Die erkalteten Chloroformauszüge werden filtrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Die wässrige Lösung schüttelt man mit  $CHCl_3$ , welches das Anhydrid  $C_7H_8O_4$  aufnimmt. Nach dem Abdestilliren des Chloroformauszuges krystallisirt man den Rückstand wiederholt aus Alkohol um und kocht ihn mit konc. Salzsäure. — Glänzende, rhombische (FOCK, A. 253, 211) Tafeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.:  $142-143^\circ$ . Löslich in Alkohol, wenig in Wasser und Aether, sehr schwer in  $CHCl_3$  und Aceton, unlöslich in Benzol. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid in das Anhydrid über. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit alkalischer Chamäleonlösung, Oxalsäure und Bernsteinsäure. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Essigsäure und  $CO_2$ . Wird von HJ zu  $\alpha$ -Pimelinsäure  $C_7H_{12}O_4$  reducirt. Wird von Natriumamalgam nicht reducirt.

Salze: VOLHARD, A. 253, 213. —  $NH_4 \cdot C_7H_9O_5$ . Dünne Blättchen. —  $Na \cdot C_7H_9O_5$ . Prismen. —  $Na_2 \cdot C_7H_7O_5 + H_2O$ . Täfelchen. —  $K \cdot C_7H_9O_5$ . Krystallinisches Pulver. —  $Ca \cdot C_7H_8O_5 + H_2O$ . Krusten. In heißem Wasser kaum löslicher als in kaltem. —  $Ba \cdot C_7H_6O_5 + 2H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser. Krystallisirt auch mit  $2\frac{1}{2}H_2O$  in mikroskopischen Prismen. —  $Zn \cdot C_7H_7O_5 + 2H_2O$ . Kleine, glänzende sechseckige Blättchen (charakteristisch). Unlöslich in Wasser. Verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$ , aber nicht über  $H_2SO_4$ . —  $Cd \cdot C_7H_8O_5 + 2H_2O$ . Glänzende, sechseckige Blättchen. —  $Mn \cdot \bar{A} + 2H_2O$ . Blassrothe Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Cu \cdot \bar{A}$ . Grüner Niederschlag. —  $Ag_2 \cdot C_7H_8O_5$ . Krystallinischer Niederschlag.

Dimethylester  $C_9H_{14}O_5 = C_7H_8O_5(CH_3)_2$ . *B.* Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (VOLHARD). — Derbe Krystalle (aus Ligroin) oder dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $56^\circ$ . Siedet, unter Zersetzung, bei  $276-277^\circ$ .

Monoäthylester  $C_9H_{14}O_5 = C_7H_9O_5 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen des Diäthylesters mit

(1 Mol.) alkoholischer Kalilauge (MARCKWALD, B. 21, 1402). — Nadeln (aus Lignoïn). Schmelzp.: 67–68°. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ , unlöslich in Lignoïn. — Ag.Ä. Käsiges Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_5O_5(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 286° (MARCKWALD, B. 20, 2813). Spec. Gew. = 1,0862 bei 13° (VOLHARD).



**Anhydrid**  $C_7H_8O_4 = \begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad C \quad \quad C \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$  (?). B. Siehe die Säure (VOLHARD). —

Glänzende, rhombische (Fock, A. 253, 208) Blätter (aus verd. Alkohol) oder Prismen (aus Alkohol +  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 75°. Siedet nicht unzersetzt an der Luft; siedet unzersetzt bei 200–205° bei 15 mm. Schwer löslich in heißem Wasser, in Holzgeist,  $CS_2$  und Eisessig, leicht in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Aceton, Essigäther und Benzol. Geht durch Wasser langsam, durch conc. Säuren (oder Alkalien) rasch in Acetondiessigsäure über. Alkoholisches  $NH_3$  erzeugt, in der Kälte, Hydrochelidonaminsäure, in der Hitze Hydrochelidonsäureimid. Verbindet sich mit (2 Mol.) Hydroxylamin. Phenylhydrazin erzeugt das Derivat  $C_{19}H_{20}N_4O_2$ .

**Oxim der Acetondiessigsäure**  $C_7H_7NO_5 = OH.N:C(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$ . B. Aus Acetondiessigsäure mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin (VOLHARD, A. 253, 224). — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 129°. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ag_2C_7H_7NO_5$ . Flockiger Niederschlag.

**Dimethylester**  $C_9H_{15}NO_5 = C_7H_9NO_5(CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von Acetondiessigsäuredimethylester mit einer conc. alkoholischen Lösung von Hydroxylamin (VOLHARD). — Glänzende Nadeln (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Holzgeist, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, schwer löslich in Lignoïn und kaltem  $CS_2$ .

**Diäthylester**  $C_{11}H_{19}NO_5 = C_7H_9NO_5(C_2H_5)_2$ . Lange, dünne Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 38° (MARCKWALD, B. 21, 1399; VOLHARD). Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Leicht löslich in Alkohol, Alkalien und Säuren, Aether und Benzol, schwer in Lignoïn.

**Dioxim**  $C_7H_{10}N_2O_4 + 2H_2O = CO \left\langle \begin{array}{c} CH_2.CH_2.C:(N.OH) \\ CH_2.CH_2.C:(N.OH) \end{array} \right\rangle O$  (?) +  $2H_2O$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von (10,4 g) Acetondiessigsäureanhydrid, (10 g)  $NH_3.O.HCl$  und (8 g) KOH, gelöst in Alkohol (VOLHARD, A. 267, 72; MICHAEL, J. pr. [2] 44, 119). — Monokline (Fock, A. 267, 73) Tafeln (aus Wasser). Wasserfreie Nadeln (aus heißem Alkohol). Zersetzt sich bei 248–250°, ohne zu schmelzen (M.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Aceton, Lignoïn und Benzol.

**Diacetylderivat**  $C_{11}H_{16}N_2O_7 = C_2H_3O_2.C(N.OH).C_2H_4.CO.C_2H_4.C(N.OH).O.C_2H_3O_2$ . B. Aus dem Dioxim und Essigsäureanhydrid (aber nicht mit Acetylchlorid) (VOLHARD). — Glänzende Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 195–196°. Leicht löslich, unter Zersetzung, in heißem Wasser. Unlöslich in Aether und Benzol.

**2. Acetylglutarsäure, 2-Hexanonsäure(6)-2-Methylsäure**  $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$ . **Diäthylester**  $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_5O_5(C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriumacetessigsäureäthylester und  $\beta$ -Dopropionsäureäthylester (WISLICENUS, LIMPACH, A. 192, 128) oder  $\alpha$ -Brompropionsäureester (EMERY, B. 24, 285). — Siedep.: 271–272°; spec. Gew. = 1,0505 bei 15,5°/17,5° (W., L.). Siedep.: 162° bei 11 mm; spec. Gew. = 1,07115 bei 20°/4° (E.). Zerfällt, durch konzentriertes alkoholisches Kali, in Essigsäure und Glutarsäure  $C_5H_8O_4$  und, beim Kochen mit HCl, in  $CO_2$  und  $\gamma$ -Acetobuttersäure  $C_6H_{10}O_3$ .

**3. Butyrylmalonsäure, 3-Hexanonsäure-2-Methylsäure**  $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH(CO_2H)_2$ . **Diäthylester**  $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_5O_5(C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriummalonsäureester und Butyrylchlorid (LANG, B. 20, 1326). — Flüssig. Siedep.: 247–252°. Liefert mit  $HNO_3$  Isonitrosobutyrylessigsäureester.

**4. Aethylacetondicarbonensäure, 4-Hexanonsäure(6)-3-Methylsäure**  $CO_2H.CH(C_2H_5).CO.CH_2.CO_2H$ . **Diäthylester**  $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_5O_5(C_2H_5)_2$ . B. Man kocht eine mit (78 g)  $C_2H_5J$  versetzte Lösung von (100 g) Acetondicarbonsäurediäthylester und (11,5 g) Natrium in (125–150 Thln.) Alkohol (DÜNSCHMANN, PECHMANN, A. 261, 177). — Flüssig. Siedep.: 207° bei 120–130 mm.

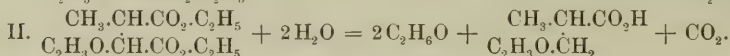
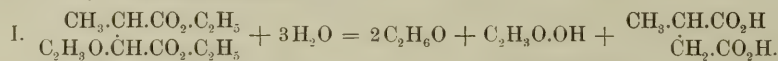
**5.  $\beta$ -Acetylglutarsäure, 3-Aethanoyl-Pentandisäure**  $CO_2H.CH_2.CH(C_2H_3O_2).CH_2.CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Carboxyl- $\beta$ -Acetylglutarsäure auf 160° (CONRAD, GUTZEIT, B. 19, 44).  $C_6H_{10}O_7 = C_7H_5O_5 + CO_2$ . — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 109°. Leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2.C_7H_8O_5$ . Niederschlag; scheidet sich aus heißem Wasser krystallinisch aus.

**6. Dimethylacetondicarbonensäure, 2,4-Dimethylpentanondisäure**  $CO_2H.CH(CH_3).CO.CH(CH_3).CO_2H$ . **Diäthylester**  $C_{11}H_{18}O_5 = C_7H_5O_5(C_2H_5)_2$ . B. Aus Aceton-



dicarbonsäurediäthylester,  $\text{CH}_3\text{J}$  und Natriummethylat (DÜNSCHMANN, PECHMANN, A. 261, 182). — Oel. Siedep.: 199–200° bei 130 mm. Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht s-Diäthylketon.

7.  **$\beta$ -Methylacetybernsteinsäure, 2-Methyl-4-Pentanonsäure-3-Methylsäure**  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Diäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5 = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Natriumacetessigsäureäthylester und  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester (CONRAD, A. 188, 226). — D. Die Lösung von 12 g Natrium in 140 g absolutem Alkohol wird mit 72 g Acetessigester und dann, in größeren Portionen, mit 100 g  $\alpha$ -Brompropionsäureester versetzt. Den gebildeten Ester destillirt man im luftverdünnten Raume (BISCHOFF, A. 206, 320). — Flüssig. Siedep.: 257–259° (C.); 225–228° bei 165 mm (B.); 262–263° (GOTTSTEIN, A. 216, 31). Spec. Gew. = 1,061 bei 27°/17,5° (HARDTMUTH, A. 192, 242). Wird von konzentrierter Kalilauge in Alkohol, Brenzweinsäure, Essigsäure,  $\text{CO}_2$  und  $\beta$ -Acetoisobuttersäure zerlegt (C.); mit achtprocentigem Barytwasser oder mit Salzsäure entstehen nur  $\text{CO}_2$  und  $\beta$ -Acetoisobuttersäure (B.).



8.  **$\alpha$ -Methylacetybernsteinsäure, 3-Methyl-4-Pentanonsäure-3-Methylsäure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Diäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5 = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Acetybernsteinsäurediäthylester, Natrium und Methyljodid (KRESSNER, A. 192, 135). — Siedep.: 263° (K.; vgl. GOTTSTEIN, A. 216, 36); spec. Gew. = 1,067. Zerfällt mit konzentriertem alkoholischen Kali in (Alkohol), Essigsäure und Brenzweinsäure und mit Barytwasser oder Salzsäure in  $\text{CO}_2$  und  $\beta$ -Acetobuttersäure (BISCHOFF, A. 206, 331).

9. **Diaterebilensäure, 2-Methyl-2,3-Pentenolsäure(5)-3-Methylsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Erhitzen von  $\alpha$ -Chlorterebinsäure  $\text{C}_7\text{H}_8\text{ClO}_4$  über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen dieser Säure mit wenig Wasser auf 140° (ROSER, A. 220, 261).  $\beta$ -Chlor- oder  $\beta$ -Bromterebinsäure zerfallen, schon beim Abdampfen mit Wasser, in  $\text{HCl}$ , resp.  $\text{HBr}$  und das Anhydrid der Diaterebilensäure (FROST, A. 226, 370). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren. Beim Kochen des Anhydrides mit Kali entsteht das Salz  $\text{K}_2\cdot\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$ , das aber, schon beim Erwärmen mit Wasser, in Kali und das Salz  $\text{K}\cdot\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4$  zerfällt.



Anhydrid (Terebilensäure)  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\dot{\text{C}}\text{H}$ . Krystallisirt aus Wasser oder Aether in Prismen, die bei 168° schmelzen (ROSER). Aus Alkohol oder konc. Bromwasserstoffsäure werden glänzende, durchsichtige, trimetrische Krystalle erhalten, die bei 162–163° schmelzen (FROST). Sublimirbar. Zersetzt sich bei der Destillation nur zum geringen Theil unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  und Bildung des Anhydrides  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser, fast unlöslich in  $\text{CS}_2$ . Verbindet sich weder mit Brom, noch mit  $\text{HBr}$ . Wird von Natriumamalgam in Terebinsäure umgewandelt. Wird durch Kochen mit Kalilauge, aber nicht mit Kalk, in Diaterebilensäure übergeführt. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4)_2$ . Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (ROSER). — Ag.Ä. Sehr beständige Prismen.



Chlorterebilensäure  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_4 = (\text{CH}_3)_2\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\dot{\text{C}}\text{Cl}$  (?). B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Chlorterebinsäure  $\text{C}_7\text{H}_8\text{ClO}_4$  mit  $\text{PCl}_5$  auf 130–140° (ROSER, A. 220, 265). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 200–203°. Leicht löslich in heissem Wasser. Sehr beständig; wird durch Kochen mit Wasser und  $\text{Ag}_2\text{O}$  kaum verändert. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_6\text{ClO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln oder Prismen. — Ag.Ä. Niederschlag; krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln.

10. **Oxyterebinsäure**. B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Chlorterebinsäure  $\text{C}_7\text{H}_8\text{ClO}_4$  mit Wasser und Soda (oder  $\text{CaCO}_3$ ) (ROSER, A. 220, 263). — Langsam krystallisirender Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Einbasische Säure. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5)_2$ . Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in mikroskopischen Tafeln gefällt. — Ag.Ä. Nadeln; leicht löslich in Wasser.

11. **Shikiminsäure**  $\text{CH}(\text{OH})\langle\begin{array}{c} \text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH} \end{array}\rangle\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). V. In den Früchten von *Illicium religiosum* Sieb. (EYKMAN, R. 4, 49) und von *Ill. anisatum* (E., R. 5, 299; OSWALD, Privatmitth.). — D. Man kocht die Früchte mit Wasser aus, verdunstet den wässrigen Rückstand und versetzt den Rückstand mit Alkohol. Man filtrirt vom gebildeten

Niederschläge ab, verdunstet das Filtrat, behandelt den Rückstand mit wenig Alkohol und giebt das fünf- bis sechsfache Vol. Aether hinzu. Man lässt einige Tage stehen, filtrirt dann und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $184^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,599; molekulares Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -429^\circ$ ; Neutralisationswärme durch Baryt = 13,1 Cal. (EYKMAN, B. 24, 1279). Elektrisches Leitungsvermögen und Brechungsexponenten: E., B. 24, 1280. 100 Thle. Wasser lösen ca. 18 Thle. der Säure. Unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Alkohol von 90% löst bei  $21^\circ$  5,8%; absol. Alkohol löst bei  $23^\circ$  2,25%. Beim Glühen des Kalksalzes entstehen Phenol und  $CO_2$ . Beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $100^\circ$  entsteht p-Oxybenzoesäure. Beim Kochen mit HJ entsteht Benzoësäure. Wird von Natriumamalgam (und Salzsäure) zu Hydroshikiminsäure reducirt. Nimmt direkt 1 Mol. Brom auf. Starke Säure. Die Salze krystallisiren schwer und sind meist äußerst löslich in Wasser. —  $NH_4C_7H_5O_5$ . Trimetrische (E., B. 24. 1281) Prismen oder Tafeln. Drehungsvermögen und Brechungsexponent: EYKMAN. —  $Ca(C_7H_5O_5)_2 + 6H_2O$ . Krystalle (O.). —  $Sr.A_2 + 3H_2O$ . Warzen (O.). — Ag.A. Wasser löst bei  $23^\circ$  6,8% Salz.

**Triacetylshikiminsäure**  $C_{15}H_{16}O_8 = C_7H_7O_5(C_2H_3O)_3$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von Shikiminsäure mit Essigsäureanhydrid (EYKMAN, B. 24, 1283). — Amorph. Etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Für eine Lösung in absol. Alkohol, die in 100 cem 5,5 g Säure enthält, ist  $[\alpha]_D = -170^\circ$ .

**Tripropionylshikiminsäure**  $C_{16}H_{22}O_8 = C_7H_7O_5(C_3H_5O)_3$ . Amorph. Für eine Lösung in absol. Alkohol, die in 100 cem 7,4 g Säure enthält, ist  $[\alpha]_D = -159,1^\circ$  (EYKMAN, B. 24, 1284).

**Triisobutyrylshikiminsäure**  $C_{19}H_{28}O_8 = C_7H_7O_5(C_4H_7O)_3$ . Amorph. Für eine Lösung in absol. Alkohol, die in 100 cem 9,3 g Säure enthält, ist  $[\alpha]_D = -146,1^\circ$  (EYKMAN, B. 24, 1284).

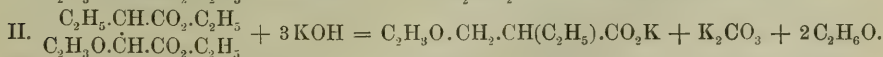
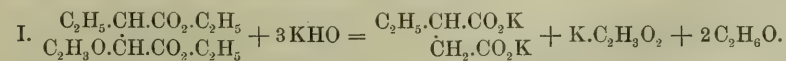
12. **Hydrofuronsäure**. B. Aus Furonsäure  $C_7H_6O_5$  und Natriumamalgam (BAEYER, B. 10, 697) oder beim Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf  $160^\circ$  (BAEYER, B. 10, 1359). — Nadeln. Schmelzp.:  $112^\circ$ . —  $Ag_2.C_7H_6O_5$ . In heissem Wasser nicht unbedeutend löslich.

13. **Oxydehydroximelinsäure**  $C_7H_{10}O_5$ . B. Aus Dibrompimelinsäure  $C_7H_{10}Br_2O_4$  (dargestellt durch Erhitzen von Pimelinsäure mit Brom auf  $120-130^\circ$ ) und  $Ag_2O$  (BAUER, M. 4, 348). — Krystallinisch.

## 5. Säuren $C_8H_{12}O_5$ .

1.  **$\alpha$ -Methylacetylglutarsäure, 3-Methyl-2-Hexanonsäure(6)-3-Methylsäure**  $CH_3.CO.C(CH_3, CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$ . Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriummethylacetessigsäureäthylester und  $\beta$ -Jodpropionsäureäthylester (WISLIZENUS, LIMPACH, A. 192, 133). — Siedep.:  $280-281^\circ$ ; spec. Gew. = 1,043 bei  $20^\circ/17,5^\circ$ . Zerfällt mit concentrirtem alkoholischem Aetzkali in Essigsäure und  $\alpha$ -Methylglutarsäure.

2.  **$\beta$ -Aethylacetbernsteinsäure, 2-Aethanoylpentansäure-3-Methylsäure**  $C_8H_8.CH(CO_2H).CH(CO.CH_3).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{12}H_{20}O_5 = C_8H_{10}O_5(C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriumacetessigester und  $\alpha$ -Brombuttersäureester (CLOWES, B. 8, 1208). — D. In die Lösung von 12 g Natrium in 120 g absoluten Alkohols giebt man, nach dem Erkalten, 68 g Acetessigsäureäthylester und dann allmählich 102 g  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester. Man digerirt, bis das Gemenge neutral reagirt, und destillirt dann. Das Destillat wird bei 60—80 mm Druck fraktionirt (THORNE, Soc. 39, 337). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $263^\circ$ ; spec. Gew. = 1,064 bei  $16^\circ/17,5^\circ$  (Th.). Spaltet sich bei der Destillation theilweise in Alkohol und Ketolaktonsäureester  $C_8H_8O_4.C_2H_5$ . Unlöslich in Wasser. Wird von starker Kalilauge wesentlich in Alkohol, Essigsäure und Aethylbernsteinsäure zerlegt, während eine schwächere Lauge (oder alkoholisches Kali) Spaltung in Alkohol,  $CO_2$  und  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Acetopropionsäure bewirkt.



Ketolaktonsäure  $C_8H_{10}O_4$  (S. 732) geht, mit überschüssigem Baryt in Berührung, in eine Säure  $C_8H_{12}O_5$  über, die vielleicht  $\beta$ -Aethylacetbernsteinsäure ist (YOUNG, A. 216, 48). —  $Ag_2.C_8H_{10}O_5$ . Körniger Niederschlag; zersetzt sich bei  $60^\circ$ .



3.  *$\alpha$ -Aethylacethbernsteinsäure, 3-Aethyl-4-Pentanonsäure-3-Methylsäure*  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5, \text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Durch successives Behandeln von Acethbernsteinsäurediäthylester mit Natrium und mit Aethyljodid (HUGGENBERG, A. 192, 146). — Siedet unter geringer Zersetzung bei 263—265°. Wird von Natrium bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen. Zerfällt, beim Kochen mit concentrirtem alkoholischem Kali, in Aethylbernsteinsäure, Essigsäure und Alkohol.

4.  *$\alpha\beta$ -Dimethylacethbernsteinsäure, 2,3-Dimethyl-4-Pentanonsäure-3-Methylsäure*  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Diäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus  $\beta$ -Methylacethbernsteinsäurediäthylester, Natrium und Methyljodid (HARDTMUTH, A. 192, 142). — Siedep.: 270—272°; spec. Gew. = 1,057 bei 27°/17,5°. Zerfällt, beim Kochen mit concentrirtem alkoholischem Kali, in (Alkohol) Essigsäure und s-Dimethylbernsteinsäure.

5. *Malophtalsäure*. Brommalophtalsäure  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . B. Eine wässrige Lösung von Tetrahydroptalsäure  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$  wird mit überschüssigem Brom versetzt und im Vakuum verdunstet (BAEYER, A. 166, 353).  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 + 2\text{Br} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_5 + \text{HBr}$ . — Kleine rhombische Prismen und Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung wird, beim Eindampfen in der Wärme, zersetzt. Für sich erhitzt, zersetzt sich die Säure bei 180°. Geht, beim Erwärmen mit Baryt, in Tartrophtalsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$  über.

6. *Terpentinsäure*. B. Beim Erwärmen von Hydrazocamphen  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_2$  (s. Terpentinöl) mit Salpetersäure (1:1) (TANRET, J. 1888, 1639). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 164°. Löslich bei 14° in 8,2 Thln. Wasser und in 23 Thln. Aether. Sehr leicht löslich in Alkohol. —  $\text{NH}_4\cdot\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5$ . Nadelchen. Löslich in 8 Thln. Wasser. —  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5)_2$ . Fast unlöslich in Wasser. —  $\text{Zn}\cdot\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Amorph. —  $\text{Cu}\cdot\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Grünblaues Pulver. —  $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$  (bei 100°). Körnig.

## 6. Säuren $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$ .

1. *Hydrobutyrofuronsäure, 4-Nonanondisäure*  $\text{CO}_2\text{H}\cdot(\text{CH}_2)_2\cdot\text{CO}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von Butyrofuronsäure  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$  mit Natriumamalgam (TÖNNIES, B. 12, 1201). — Undeutlich krystallinisch. —  $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ .

2.  *$\alpha\alpha$ -Diäthylaceton dicarbonsäure, 4-Heptanon-3,5-Dimethylsäure*  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Man lässt den Diäthylester (s. u.) 1—2 Tage lang mit alkoholischem Kali stehen (DÜNSCHMANN, PECHMANN, A. 261, 181). — Nadeln. Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

Diäthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5 = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Man kocht (100 g) Aceton dicarbonsäurediäthylester mit einer Lösung von (11,5 g) Natrium in (230 g) Alkohol und (80 g)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  bis zur neutralen Reaktion und kocht das Produkt nochmals mit derselben Menge von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und Natriumäthylat (DÜNSCHMANN, PECHMANN). — Flüssig. Siedet gegen 216° bei 130 mm.

3. *2-Methyl-5,4-Heptenolsäure (7)-5-Methylsäure*  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .



Anhydrid, Isobutakonsäure  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Beim Versetzen von, in Wasser vertheilter, Isobutylitakonsäure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$  mit Brom (FIRTH, KRÄNCKER, A. 256, 103). Man fügt Wasser hinzu und leitet einen Dampfstrom hindurch, wobei ein bromhaltiges Oel entfernt wird. Man neutralisirt die rohe Säure kalt mit  $\text{CaCO}_3$  und kocht auf, um beigemengte Isobutylitakonsäure zu entfernen. — Lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 165—170°. Natriumamalgam erzeugt Isobutylparakonsäure. —  $\text{Ca}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4)_2$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum). Krystallkruste. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Gleicht dem Ca-Salz. — Ag.Ä. Niederschlag.

4. *Methyl- $\beta$ -Aethylacethbernsteinsäure, 3-Methyl-2-Hexanon-3,4-Dimethylsäure*  $\text{C}_8\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}(\text{CH}_3, \text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . Diäthylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5 = \text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Behandeln von  $\beta$ -Aethylacethbernsteinsäurediäthylester mit Natrium und Methyljodid (YOUNG, A. 216, 43).

5. *Terebentinsäure*. B. Digeriren von Terpentinöl mit Bleiglätte (WEPPEN, A. 41, 294).  $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + \text{O}_7 = \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{CH}_2\text{O}_2$  (Ameisensäure). Man gießt das Oel vom entstandenen gelben Niederschlag ab, kocht diesen mit absolutem Alkohol aus und zerlegt das Ungelöste mit Schwefelwasserstoff. Die freie Säure wird durch Alkohol ausgezogen.

— Schiefst bei freiwilliger Verdunstung in Krystallen an, bei raschem Verdampfen hinterbleibt eine braune, zähe Masse. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit den meisten Metallsalzen Fällungen.

## 7. Säuren $C_{10}H_{16}O_5$ .

1.  **$\alpha$ -Oxycamphersäure.** B. Beim Schmelzen von Campher mit Kali (HLASIWETZ, GRABOWSKI, A. 145, 212). — D. Die durch Schmelzen von 1 Thl. Campher mit 3 Thln. Aetzkali erhaltene Masse wird in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Den ätherischen Auszug destillirt man, nach dem Abtreiben des Aethers, mit Wasser. Im Rückstande bleiben dann Pimelinsäure und Oxycamphersäure. Man neutralisirt den Rückstand mit  $NH_3$ , giebt  $CaCl_2$  hinzu und kocht. Dadurch wird Pimelinsäure gefällt. Aus dem Filtrate wird die Oxycamphersäure wieder durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Man fällt die freie Säure mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. — Zähflüssig. Nicht flüchtig. Wird von schmelzendem Kali nicht verändert. Die Salze der alkalischen Erden sind amorph. Die freie Säure giebt mit Silberlösung keinen Niederschlag, sondern erst auf Zusatz von Ammoniak.

2.  **$\beta$ -Oxycamphersäure.** B. Siehe das Anhydrid.

Anhydrid (Camphansäure)  $C_{10}H_{14}O_4 = CO_2H.C_8H_{12} \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} CO$ . B. Bei anhaltendem

Kochen von Bromcamphersäureanhydrid mit Wasser (WREDEN, A. 163, 133). Aus Campholsäure und (2 At.) feuchten Broms bei  $100^\circ$  (KACHLER, A. 162, 264). Bei der Oxydation von Campher durch  $HNO_3$  (ROSER, B. 18, 3112). — D. Man erhitzt je 11 g Camphersäure mit 12 g Brom, im Rohr, auf  $120^\circ$ , behandelt das Produkt mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung und kocht den Rückstand mit Wasser. Den nicht flüchtigen, wässrigen Rückstand neutralisirt man mit  $BaCO_3$ , wobei camphansaures Baryum ausfällt. Dieses Salz wird aus Wasser umkrystallisirt, dann mit überschüssiger Säure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt (WORINGER, A. 227, 3). — Krystallisirt aus Wasser mit 1–2 Mol. Krystallwasser, das über Schwefelsäure entweicht, in monoklinen Prismen (GRÜNLING, A. 227, 4) oder federförmigen Aggregaten. Schmelzp.:  $201^\circ$ . Sublimirt von  $110^\circ$  an. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation theilweise in  $CO_2$ , Lauronsäure  $C_{12}H_{24}O_2$  und Campholaktone  $C_9H_{14}O_2$  (Anhydrid der Säure  $C_9H_{16}O_3$ ). Giebt mit  $PCl_5$  ein Chlorid, das mit Wasser Oxycamphersäureanhydrid regenerirt. Beim Destilliren des Calciumsalzes, beim Erhitzen der Säure mit Wasser auf  $180^\circ$  oder mit HJ auf  $150^\circ$ , tritt Spaltung in Kohlensäure und den Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$  (Siedep.:  $119^\circ$ ) ein.  $C_{10}H_{14}O_4 = 2CO_2 + C_8H_{14}$ . Es ist derselbe Kohlenwasserstoff, der auch aus Camphersäure und HJ erhalten wird. —  $Ba(C_{10}H_{13}O_4)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Große Krystalle (WORINGER). Hält  $4H_2O$  (ROSER). —  $Cd(C_{10}H_{13}O_4)_2 + 3H_2O$ . Prismen (W.).

Aethylester  $C_{12}H_{18}O_4 = C_{10}H_{15}O_4.C_2H_5$ . B. Aus Bromcamphersäureanhydrid und Alkohol bei  $150^\circ$ ; aus Oxycamphersäureanhydrid, Alkohol und Salzsäure (WREDEN, A. 163, 335). — Dünne Prismen. Schmelzp.:  $63^\circ$ . Beginnt unter  $100^\circ$  zu sublimiren. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w., wenig in siedendem Wasser. Zerfällt, mit concentrirter Kalilauge, in Alkohol und Oxycamphersäureanhydrid.

3. **Oxysebacinsäure.** B. Bei anhaltendem Kochen von dibromsebacinsäurem Natrium mit Wasser (CLAUS, STEINKAULER, B. 20, 2886). Man verdunstet die Lösung zur Trockne, zieht den Rückstand mit absol. Alkohol aus und neutralisirt die alkoholische Lösung mit einer Lösung von NaOH in absol. Alkohol. Das gefällte Natriumsalz löst man in Wasser, fällt mit Bleizucker und zerlegt das Bleisalz durch  $H_2S$ . — Kleine Körner (aus Wasser). Schmelzp.:  $143^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether, unlöslich in Benzol. —  $Na_2.C_{10}H_{14}O_5$  (bei  $20^\circ$ ). Krystallinisch. Außerst löslich in Wasser.

4. **Cineolsäure**  $(CH_3)_2.CH.C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown \end{smallmatrix} (CO_2H).CH_2.CH_2.C(CH_3).CO_2H = CH_2.CH(CH_3).C(OH).CO_2H$   
 $CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$

B. Beim Erwärmen von 6 cem Cineol mit der Lösung von 30 g  $KMnO_4$  in 450 g Wasser, auf dem Wasserbade (WALLACH, GILDEMEISTER, A. 246, 268). Man verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird verdunstet und der Rückstand durch verd.  $H_2SO_4$  zerlegt. Die freie Säure wird in Aether gelöst, die Lösung verdunstet und der Rückstand in 20 Thln. kochendem Wasser gelöst. — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei  $196$ – $197^\circ$ . 1 Thl. löst sich bei  $15^\circ$  in 70 Thln. und bei  $100^\circ$  in 15 Thln. Wasser. Schwer löslich in  $CHCl_3$ . Zerfällt, beim Erhitzen, in  $CO_2$  und die Säure  $C_9H_{16}O_3$ . Wird von  $KMnO_4$  zu  $CO_2$  und Oxalsäure



oxydirt. Auch bei der Oxydation durch verdünnte  $\text{HNO}_3$  entsteht Oxalsäure. —  $\text{Ca.C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch. Unlöslich in kochendem Wasser, löst sich langsam in viel kaltem Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{.Ä} + \text{H}_2\text{O}$ . Amorph. Löslich in Alkohol und Aether.

Dimethylester  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5(\text{CH}_3)_2$ . Schmelzp.:  $31^\circ$  (WALLACH, A. 258, 320).

Diäthylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_5 = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . D. Aus der Säure mit Alkohol und  $\text{HCl}$  (WALLACH, GILDEMEISTER, A. 246, 273). — Flüssig. Siedep.:  $155^\circ$  bei 11–12 mm.

Anhydrid  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ . B. Beim Erwärmen von Cineolsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (WALLACH, A. 258, 320). — Lange Nadeln (aus  $\text{CHCl}_3 + \text{Ligroin}$ ). Schmelzp.:  $77\text{--}78^\circ$ ; Siedep.:  $157^\circ$  bei 12–13 mm. Sehr leicht löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Zerfällt, bei der Destillation an der Luft, in  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und das Keton  $\text{CH}_3\text{.CO.C}_6\text{H}_{11}$ .

## 8. Säuren $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$ .

1. *Triäthylacetondicarbonensäure, 3-Aethyl-4-Hexanon-3,5-Dimethylsäure*  $\text{CO}_2\text{H.C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{.CO.CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{.CO}_2\text{H}$ . Diäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_5 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Diäthylacetondicarbonensäurediäthylester mit Natriumäthylat und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (DÜNSCHMANN, PECHMANN, A. 261, 179). — Flüssig. Siedep.:  $223\text{--}224^\circ$  bei 130 mm.

2. *Phoronsäure*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3) < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H} (?)$ . B. Das Nitril dieser Säure (s. u) entsteht beim Kochen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Aceton mit Cyankalium und Alkohol (PINNER, B. 14, 1077).  $3\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{CNH} = \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5 + 2\text{NH}_3$ . — D. Siehe Mesitonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  (S. 607). Die freie Säure erhält man bei ein- bis zweitägigem Erwärmen des Nitrils mit 30–40 Thln. rauchender Salzsäure. — Große, glänzende Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Aufschäumen bei  $184^\circ$ . Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol. Wird von  $\text{KMnO}_4$  nur in stark alkalischer Lösung angegriffen; hierbei entsteht eine leicht lösliche zweibasische Säure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 (?)$  (PINNER, B. 15, 585). Starke zweibasische Säure. —  $\text{K.C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_5 + \frac{1}{2}$  (oder  $1\frac{1}{2}$ )  $\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln; leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. —  $\text{Ca.C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krusten, aus kleinen, glänzenden Prismen bestehend. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{.C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag.

Diäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_5 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . D. Aus dem Kaliumsalz und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{.Br}$ ; aus dem Nitril mit Alkohol und Vitriolöl (PINNER, B. 14, 1079). — Lange, glänzende Prismen. Schmelzp.:  $125^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol.

Anhydrid  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . B. Beim Erhitzen der Säure auf  $190^\circ$ ; bei zweitägigem Erhitzen des Nitrils mit starker Salzsäure auf  $80\text{--}100^\circ$  (PINNER, B. 14, 1079). — Große, glänzende Blätter. Schmelzp.:  $138^\circ$ . Destillirt fast unzersetzt. Schwer löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkalien, dabei in Phoronsäure übergehend.

Nitril  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ . Kleine, glänzende Blättchen (aus Alkohol) (PINNER, B. 14, 1077). Schmilzt oberhalb  $320^\circ$ . Sublimirt unter einiger Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und in Aether. Wird von Kalilauge nicht angegriffen. Löst sich in erwärmter rauchender Salzsäure unter Bildung eines in großen Prismen krystallisirenden Additionsproduktes. Liefert, bei längerem Erhitzen mit viel rauchender Salzsäure, Phoronsäure.

9. *Tetraäthylacetondicarbonensäure, 3,5-Diäthyl-4-Heptanon-3,5-Dimethylsäure*  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5 = \text{CO}_2\text{H.C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{.CO.C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{.CO}_2\text{H}$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Diäthylacetondicarbonensäurediäthylester mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und Natriumäthylat (DÜNSCHMANN, PECHMANN, A. 261, 179). — Nadelchen. Schmelzp.:  $70^\circ$ . Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether und Benzol.

Diäthylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_5 = \text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $231\text{--}232^\circ$  bei 130 mm (DÜNSCHMANN, PECHMANN).

10. *Ceropinsäure*  $\text{C}_{36}\text{H}_{68}\text{O}_5 (?)$ . V. In den Nadeln von *Pinus sylvestris* (KAWALIER, J. 1853, 570). — D. Die Nadeln werden mit Alkohol (von  $40\%$ ) ausgekocht, von der Lösung der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Es scheidet sich dann ein Harz aus, das man in Alkohol (von  $40\%$ ) löst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung fällt. Den Niederschlag zerlegt man, unter Alkohol, mit  $\text{H}_2\text{S}$ . — Mikroskopische Krystalle. —  $\text{Ba.C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag, erhalten durch Füllen der heißen alkoholischen Lösung der Säure mit Baryumacetat.

D. Säuren  $C_nH_{2n-6}O_5$ .

**I. Hydrokrokonsäure**  $C_6H_4O_5 = CO:CH.CH.(CO_2H)_2$  (?). *B.* Beim Erhitzen von krokonsaurem Kalium  $K_2C_6O_5$  mit Jodwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  (LERCH, A. 124, 36; NIETZKI, BENCKISER, B. 19, 297). Beim Erwärmen von rhodizosaurem Natrium mit verd. Natronlauge (NIETZKI, B. 20, 1619).  $C_6H_2O_5 + H_2O = C_6H_4O_5 + CO_2$ . — Gelbbraun, klebrig. In Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich. Geht, bei Gegenwart von Alkali, leicht in Krokonsäure über. Die Salze sind meist roth. —  $K_2C_6H_2O_5$ . Kermesrothe Nadeln. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser mit blutrother Farbe. —  $Ba.C_6H_2O_5 + 2H_2O$ . Orangegelber, flockiger Niederschlag. Leicht löslich in verd. HCl und Essigsäure. —  $Pb.C_6H_2O_5$ . Rother Niederschlag.

*Isomere Säure*  $C_6H_4O_5$  aus Krokonsäure und  $SO_2$ : NIETZKI, BENCKISER, B. 19, 297.

**2. Säuren**  $C_6H_6O_5$ .

**1. Oxymukonsäure.** *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Dehydrochleimsäure  $C_6H_4O_5$  entstehen zwei isomere Säuren  $C_6H_6O_5$  (SEELIG, B. 12, 1085). Man entzieht die Säuren dem Reaktionsprodukt durch  $(H_2SO_4)$  und Aether und bindet sie an Baryt. Zunächst krystallisirt das Salz der  $\alpha$ -Säure in Nadeln oder sehr feinen Blättchen, dann scheidet sich das mikroskopische Nadeln bildende Salz der  $\beta$ -Säure mehrlartig ab,

a.  $\alpha$ -Säure  $C_6H_6O_5$  (SEELIG). SCHRÖTTER (M. 9, 444) erhielt, bei der Reduktion von Dehydrochleimsäure, nur die  $\alpha$ -Säure. — Dünne, weiche Tafelchen. Schmelzp.:  $146^\circ$  (S.);  $148-149^\circ$  (SCHR.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft leicht gelb und zuletzt tief braunroth. —  $Ca.C_6H_4O_5 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Mikroskopische Nadeln. —  $Ba.C_6H_4O_5 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Krystallisirt auch pulverförmig (in kleinen Blättchen) mit  $2H_2O$ . —  $Ag_2.C_6H_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag. Verpufft bei etwa  $200^\circ$ .

b.  $\beta$ -Säure  $C_6H_6O_5 + H_2O$ . Große Krystalle. Verliert bei  $100^\circ$  das Krystallwasser und schmilzt dann bei  $173^\circ$  (SEELIG). —  $Ca.C_6H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Amorph. Unlöslich in Alkohol. —  $Ba.C_6H_4O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Mikroskopische Nadeln. —  $Ag_2.C_6H_4O_5$ . Verpufft bei etwa  $160^\circ$ .

**2. Dihydrofurfurandicarbonsäure.** Hydrochlorfurfurandicarbonsäure  $C_6H_5ClO_5$ . *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht bei 50stündigem Erhitzen von 1 Mol. Isozuckersäure mit 6 Mol.  $PCl_5$  (TIEMANN, HAARMANN, B. 19, 1275). Man destillirt das Phosphoroxychlorid ab, zerlegt den Rückstand durch konc. Sodalösung, übersättigt mit  $H_2SO_4$  und schüttelt sehr oft mit Aether aus. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bei  $340^\circ$ . Unlöslich in  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der trockenen Destillation oder beim Kochen mit Kali in HCl und Dichlorschleimsäure. —  $Ag_2.A.$  Niederschlag.

Diäthylester  $C_{10}H_{13}ClO_5 = C_6H_5ClO_5(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus der Säure mit Alkohol und HCl (TIEMANN, HAARMANN). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $40^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

**3. Formylglutakonsäure, 1,3-1-Pentadiensäure(5)-2-Methylsäure** OH.  
 $CH:C(CO_2H).CH:CH.CO_2H$ . Anhydrid (Cumalinsäure)  $C_6H_4O_4 = \begin{matrix} O.CH:C.CO_2H \\ \backslash \quad / \\ \dot{C}O.CH:\dot{C}H \end{matrix}$ . *B.*

Bei  $1\frac{1}{2}$ - bis 2stündigem Erhitzen von 50 g trockener Aepfelsäure mit Vitriolöl (75 g Vitriolöl, 75 g rauch. Schwefelsäure mit 10–12% Anhydrid) auf dem Wasserbade, bis, beim Umschütteln, kein Schäumen erfolgt (PECHMANN, A. 264, 272).  $CO_2H.CH_2.CH(OH).CO_2H = CO_2H.CH_2.CHO + H.CO_2H (= H_2O + CO)$  und  $2CO_2H.CH_2.CHO = C_6H_4O_4 + 2H_2O$ . Man versetzt das Produkt vorsichtig mit Eis und Wasser (zusammen 200 g) und lässt über Nacht stehen. Die ausgeschiedene Cumalinsäure wird abgesogen und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Säure (1 Thl.) löst man in 30 Thln. Wasser von  $70-80^\circ$ , entfärbt durch Thierkohle und schüttelt dann mit Aether aus. Die in den Aether übergegangene Säure wird aus Holzgeist umkrystallisirt. Entsteht auch beim Eintragen von Natriumformyllessigsäureester (Produkt der Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemenge von Ameisensäure- und Essigsäureester) in (10 Thle.) Vitriolöl (PECHMANN). — Kleine Prismen. Schmilzt unter Entwicklung von  $CO_2$  bei  $205-210^\circ$ . Siedep.:  $218^\circ$  bei 120 mm. Sublimirt zum Theil unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig; schwieriger in Aether, Aceton und Essigäther. Unlöslich in  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung. Zer-



fällt, beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in  $\text{CO}_2$  und Crotonaldehyd, und beim Kochen mit Baryt in Ameisensäure und Glutakonsäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ . Brom wirkt substituierend ein. Liefert mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat, schon in der Kälte,  $\beta$ -Oxy-nikotinsäure  $\text{OH} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Aehnlich verhalten sich primäre Alkoholen und Amidosäuren. So entsteht mit Methylamin Methoxynikotinsäure  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Cumalinsäuremethylester verbindet sich mit Anilin zu Cumalanilidsäuremethylester  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_4\text{H}_9 \cdot (\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Verbindet sich mit  $\text{NH}_3\text{O}$  zu  $\beta$ -Nitrosopropionsäure.

Salze: PECHMANN, A. 264, 277. — Die Salze zersetzen sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Carbonat. —  $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. —  $\text{Ba}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver. —  $\text{Zn}_2\text{A}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

**Methylester**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4 \cdot \text{CH}_3$ . D. Man übergießt 1 Thl. Säure mit 2 Thln. Vitriolöl, fügt, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde, 1 Thl. Holzgeist hinzu und erwärmt 1 Stunde lang auf dem Wasserbade. Man gießt, nach dem Erkalten, vorsichtig in Wasser und schüttelt die filtrirte Lösung 12 mal mit Aether aus (PECHMANN, A. 264, 279). — Glänzende Säulen oder Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $73-74^\circ$ ; Siedep.:  $250-260^\circ$ ;  $178-180^\circ$  bei 60 mm. Schwer löslich in Ligroin. Wird von Wasser langsam, von verd. Kalilauge rasch in Trimesinsäuremonomethylester übergeführt.

**Aethylester**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Schmelzp.:  $36^\circ$ ; Siedep.:  $262-265^\circ$  (P.).

**Bromcumalinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrO}_4$ . B. Bei zweitägiger Einwirkung von Bromdämpfen auf trockenes cumalinsäures Magnesium (PECHMANN, B. 17, 2396; A. 264, 276). Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden aus Aether und dann aus Wasser von  $80-90^\circ$  umkrystallisirt. — Glänzende Nadeln. Schmelzp.:  $176^\circ$ . Destillirt, in kleinen Mengen, fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Eisessig, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, unter Abgabe von  $\text{CO}_2$ . Der Methylester liefert mit  $\text{NH}_3$  Bromoxynikotinsäureester und mit Anilin Bromphenoxynikotinsäureester.

**Methylester**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{BrO}_4 = \text{C}_6\text{H}_3\text{BrO}_4 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus der Säure mit Holzgeist und  $\text{HCl}$  (PECHMANN, B. 17, 2397). — Derbe, prismatische Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.:  $134^\circ$ . Destillirt unzersetzt. Schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und Benzol.

4. **Carboxytetrinsäure**. **Aethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Man bromirt Acetylbernsteinsäureester und erhitzt das Produkt längere Zeit im Wasserbade (MOSCHELES, CORNELIUS, B. 21, 2605). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.:  $95^\circ$ .

#### 5. **Diketopentamethylenoxycarbonsäure** $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$

**Chlordiketopentamethylenoxycarbonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_5 = \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CHCl} \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$

B. Bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub in eine ammoniakalische Lösung von Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure (s. u.) (HANTZSCH, B. 22, 2848). — Mikroskopische Nadelchen (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $147^\circ$ . Brom erzeugt Chlorpentabromaceton. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. —  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}_5$ . Kurze Prismen. Leicht löslich in Aether.

**Dichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_5 = \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$

B. Bei der Reduktion von Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure mit Zinkstaub und Ammoniak (HANTZSCH, B. 22, 2849). — Syrup. —  $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Zersetzt sich bei  $232^\circ$ .

**Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_5 = \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CHCl} \end{matrix} \rangle \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$

B. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von chloranilsaurem Kalium mit 1 Mol.  $\text{NaClO}$  (dargestellt aus Chlorkalk und Soda) (HANTZSCH, B. 21, 2432).  $(\text{OH})_2 \cdot \text{C}_6\text{Cl}_2 \cdot \text{O}_5 + \text{NaClO} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_5 \cdot \text{Na}$ . Man säuert mit  $\text{HCl}$  an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Man trägt Trichlortetraketo-hexamethylenhydrat  $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , unter Kühlung, in konc. Sodalösung ein und säuert, nach einiger Zeit, stark an (LANDOLT, B. 25, 847). — Krystallisirt aus Aether in ätherhaltigen Prismen. Schmilzt bei  $171^\circ$  unter totaler Zersetzung. Elektrisches Leitungsvermögen: BARTH, B. 25, 839. Außerst löslich in Wasser, Alkohol und Aether, fast gar nicht in Benzol. Sehr unbeständig gegen Alkalien; konc. Natronlauge spaltet sofort Oxalsäure ab. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Beim Einleiten von Chlor oder Brom in die Lösung des Kaliumsalzes entsteht Trichlortriketopentamethylen  $\text{C}_6\text{HCl}_3\text{O}_3$ . Mit  $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$  entsteht s-Tetrachloraceton. Liefert mit 1 Mol. Natriumhypochlorit Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure. Wandelt sich, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in die isomere Trichlortriketovaleriansäure um. Ueberschüssiges Brom erzeugt Trichlortribromaceton. Mit Trichlorid und Ammoniak entsteht

Monochlordiketopentamethylenoxycarbonsäure. Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin. Verbindet sich mit o-Diaminen. Liefert (mit Essigsäureanhydrid) ein Acetylderivat. —  $Pb.C_6H_5Cl_3O_5$ . Niederschlag. Löst sich in wenig Essigsäure und fällt daraus alsbald als Krystallpulver aus.

**Trichlortriketovaleriansäure (Trichlordiacetylglyoxylsäure)**  $C_6H_3Cl_3O_5 = CHCl_2.CO.CO.CHCl.CO.CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure mit dem mehrfachen Volumen Vitriolöl (HANTZSCH, B. 21, 2442). Man kühlt nach einigen Minuten ab, versetzt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Langsam krystallinisch erstarrender Syrup. Schmelzp.: 112—114°. Sehr leicht löslich in Lösungsmitteln. Liefert mit 1 Mol. Natriumhypochlorit Tetrachlordiacetylglyoxylsäure; mit 2 Mol. Natriumhypochlorit entsteht Dichlorbrenztraubensäure  $CHCl_2.CO.CO_2H$ . Verbindet sich mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, o-Toluylendiamin.

**Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäurehydrat**  $C_6H_2Cl_4O_5 + 3H_2O = CO.CCl_2 \rangle C(OH).CO_2H + 3H_2O = \begin{matrix} C(OH)_2.CCl_2 \\ \backslash \end{matrix} \rangle C(OH).CO_2H + 2H_2O$ . B. Beim Versetzen einer neutralen Lösung von (1 Mol.) chloranilsaurem Kalium oder von (2 Mol.) trichlordiketopentamethylenoxycarbonsaurem Natrium mit einer Lösung von (2 Mol.) Natriumhypochlorit (HANTZSCH, B. 22, 2842). Nach 24 Stunden säuert man mit konc. Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus. Entsteht auch beim Eintragen von Tetrachlortetraktohexamethylen in eine konc. Sodalösung (LANDOLT, B. 25, 850). — Nadelchen (aus Aether). Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 216°. Elektrisches Leitungsvermögen: BETHMANN, B. 23, 1486; BARTH, B. 25, 839. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Mit konzentrierter Kalilauge entstehen Oxalsäure und Salzsäure. Wird von Vitriolöl und konc. Salpetersäure nicht angegriffen. Wässriges Brom wirkt erst bei 130° ein unter Bildung von Tetrachlordibromaceton und Oxalsäure. Mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht Dichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin und nicht mit o-Toluylendiamin. —  $(NH_4)_2.C_6H_2Cl_4O_5 + H_2O$ . Große, glänzende Prismen. Schmilzt, unter völliger Zersetzung, bei 146—148°.

**Tetrachlordiacetylglyoxylsäure**  $C_6H_2Cl_4O_5 = CO_2H.CO.CCl_2.CO.CO.CHCl_2 + H_2O = CO_2H.C(OH)_2.CCl_2.CO.CO.CHCl_2$ . B. Bei eintägigem Stehen einer Lösung von (1 Mol.) Trichlordiacetylglyoxylsäure (s. o.) in Soda mit (1 Mol.) Natriumhypochlorit (HANTZSCH, B. 22, 2850). Man säuert die Lösung an und schüttelt mit Aether aus. — Nadelchen (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 146—147°. Liefert mit Alkalien kein  $CHCl_3$ . Mit Natriumhypochlorit entsteht Dichlorbrenztraubensäure. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

### 3. Säuren $C_7H_8O_5$ .

1. **Acetyltrimethylendicarbonsäure**  $CO_2H.CH_2.CO.C(C_2H_5).CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht beim allmählichen Eintragen eines Gemisches aus 40 g Acetondicarbonsäurediäthylester und 38 g Äthylbromid in die abgekühlte Lösung von 9 g Natrium in 100 g absol. Alkohol (FREER, PERKIN, Soc. 51, 845). Man erwärmt schliesslich 10 Min. lang auf dem Wasserbade, verjagt dann den Alkohol, übergießt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die gewaschene und über  $CaCl_2$  entwässerte ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Den Diäthylester verseift man durch 12 tägiges Stehenlassen mit einer konc. Lösung von (4 Mol.) KOH in Holzgeist, säuert dann mit  $H_2SO_4$  an und schüttelt mit Aether aus. — Krystallinisch. Schmilzt unter Verlust von  $H_2O$  gegen 175°. Schwer löslich in Wasser und  $CHCl_3$ , leicht in Alkohol u. s. w. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in  $CO_2$  und Acetylpropylalkohol. — Ag.Ä. Amorpher Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_{11}H_{16}O_5 = C_7H_8O_5(C_2H_5)_2$ . Syrup. Siedep.: 223—224° bei 150 mm (FREER, PERKIN). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

2. **Furonsäure**. B. Bei der Oxydation von Furfurpropionsäure  $C_7H_8O_3$  erst mit Brom und dann mit Silberoxyd (BAEYER, B. 10, 696). Es entsteht zunächst der krystallisierte Furonsäurealdehyd  $C_7H_6O_3$ , welcher dann vom Silberoxyd in Furonsäure übergeführt wird.  $C_7H_8O_3 + Br_2 + H_2O = C_7H_8O_4 + 2HBr$  und  $C_7H_8O_4 + 2Ag_2O = C_7H_6Ag_2O_5 + Ag_2 + H_2O$ . — D. Man löst 1,4 g Furfurpropionsäure in 100 ccm Wasser und giebt 1,6 g Brom hinzu. Die gelbe Flüssigkeit wird mit  $SO_2$  entfärbt und sofort mit dem aus 11 g  $AgNO_3$  gefällten Silberoxyd versetzt. Man digerirt 2½ Stunden lang bei 65—70°, säuert dann mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether aus. Färbt sich die, nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende, Säure beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure rothviolett, so war die Einwirkung des Silberoxyds keine vollständige. — Nadeln.

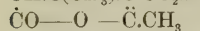
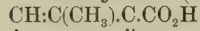


Schwer löslich in Aether und in kaltem Wasser. Schmelzp.:  $180^{\circ}$ . Wird durch Natriumamalgam in Hydrofuronsäure  $C_7H_{10}O_5$  übergeführt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor auf  $160^{\circ}$  entsteht ebenfalls Hydrofuronsäure, bei  $200-205^{\circ}$  aber Pimelinsäure  $C_7H_{12}O_4$ . Beim Kochen mit Baryt entstehen Fumarsäurealdehyd (?) und Propionsäure (?) (BAEYER, B. 10, 1358). —  $Ag_2.C_7H_6O_5$ . Niederschlag. Entsteht in neutraler Lösung. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

#### 4. Säuren $C_8H_{10}O_6$ .

1. **Oxymesitencarbonsäure**  $OH.C(CH_3).C(CO_2H).C(CH_3).CH.CO_2H$  (?). B. Die freie Säure ist nicht bekannt. Mit starken Basen liefert das Anhydrid (s. u.) Salze von der Formel  $Me'_2.C_8H_8O_6$ , aber die Salze der Alkalien und Erden zerfallen, schon bei gelinder Wärme, in Carbonate und Salze der Oxymesitencarbonsäure  $C_8H_{10}O_6$ . —  $4C_8H_8O_6.Cu + Cu(C_8H_8O_6)_2$ . Entsteht beim Kochen des Anhydrids mit überschüssigem, basischem Kupfercarbonat. Hellblaue Warzen; leicht löslich in Wasser.

**Anhydrid (Mesitenlaktencarbonsäure, Isodehydracetsäure)**  $C_8H_8O_4 =$



B. Entsteht, neben dem Aethylester, bei  $10-14$  tägigen Stehen von (100 g) Acetessigester mit (250 g) Vitriolöl (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, A. 259, 153; vgl. HANTZSCH, A. 222, 9) oder bei längerem Stehen von, bei  $-6^{\circ}$  mit Salzsäuregas gesättigtem, Acetessigester (DUISBERG, A. 213, 177; POLONOWSKA, B. 19, 2402). Man löst das abgesaugte Reaktionsprodukt in einem Gemisch aus Aether +  $CHCl_3$ , wäscht die Lösung mit Wasser und schüttelt sie dann mit einer konc. Pottaschelösung. In der ätherischen Schicht findet sich der Aethylester. Der Aethylester entsteht bei 3 tägigen Kochen von Natriumacetessigsäureäthylester (erhalten aus 11 g  $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$  und 2 g Na) mit Benzol und (11 g)  $\beta$ -Chlorisocrotonsäureäthylester (A., B., K.). Beim Erhitzen von Citraconalsäure  $C_{10}H_8O_8$  auf  $200^{\circ}$  (NIEME, PECHMANN, A. 261, 202). — Asbestartige Nadelchen oder große Prismen (aus kalten, alkoholischen Lösungen). Schmelzp.:  $155^{\circ}$ . Siedep.:  $126^{\circ}$  bei 11 mm (A., B., K., A. 259, 153). Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 401. Schwer löslich in kaltem Wasser, äußerst leicht in heißem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei  $200-245^{\circ}$  in  $CO_2$  und das Anhydrid der Oxymesitencarbonsäure  $C_8H_{10}O_6$ . Liefert, beim Erhitzen mit Kalk, Mesityloxyd. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in  $CO_2$ , Mesityloxyd und Oxymesitencarbonsäure. Der Aethylester liefert mit Kali eine Säure  $C_{10}H_{12}O_4$  und eine Säure  $C_8H_{10}O_6$ .  $NH_3$ -Gas erzeugt bei  $150-160^{\circ}$  Carboxäthylpseudolutidostyryl  $C_8H_8NO_3.C_2H_5$ ; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht ein Körper  $C_{10}H_{18}N_2O_4$ . Wird von rauchender Salzsäure nicht angegriffen, auch nicht von Zn (oder Sn) +  $HCl$ ; mit Natriumamalgam entsteht ein Reduktionsprodukt. Brom erzeugt das bromirte Anhydrid  $C_7H_7BrO_2$  der Oxymesitencarbonsäure (?).

$NH_4.C_8H_8O_4$ . Undeutlich-krystallinische Masse. Schmilzt gegen  $190^{\circ}$ . —  $Na.C_8H_7O_4$ . Leichter löslich als das Kaliumsalz. —  $K.C_8H_7O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Feine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Mg(C_8H_7O_4)_2 + 2\frac{1}{2}-3H_2O$ . —  $Ba(C_8H_7O_4)_2$ . —  $Cu(C_8H_7O_4)_2 + 2H_2O$ . Hellgrüner, mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag. Ist, einmal ausgeschieden, sehr schwer löslich in Wasser. —  $4Ag.C_8H_7O_4 + 3C_8H_8O_4$ . Niederschlag, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit  $AgNO_3$ . Löst sich leicht in heißem Wasser und krystallisirt daraus in langen, glänzenden Nadeln. —  $6Ag.C_8H_7O_4 + C_8H_8O_4$ . Wird durch Digeriren der Säure mit  $Ag_2O$  erhalten. Leicht in Wasser lösliche Nadeln; scheidet schon unter  $100^{\circ}$  Silber ab.

**Methylester**  $C_9H_{10}O_4 = C_8H_7O_4.CH_3$ . B. Wie der Aethylester — Zolllange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $67-67,5^{\circ}$ ; Siedep.:  $167^{\circ}$  bei 14 mm (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, A. 259, 156).

**Aethylester**  $C_{10}H_{12}O_4 = C_8H_7O_4.C_2H_5$ . B. Siehe die Säure (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP). — Flüssig. Siedep.:  $166^{\circ}$  bei 12 mm;  $185^{\circ}$  bei 25 mm;  $191^{\circ}$  bei 35 mm. Spec. Gew. = 1,1673 bei  $20^{\circ}/4^{\circ}$ . Beim Erhitzen mit (8 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) entsteht ein (gegen  $98^{\circ}$  schmelzender) Körper  $C_9H_8NO_6$ , der unlöslich in Alkalien ist (ANGELI, G. 22 [2] 329).

**Oxymesitencarbonsäuremonoäthylester**  $C_{10}H_{12}O_6 = OH.C_6H_7(CO_2H).CO_2.C_2H_5$ . B. Das Anhydrid dieses Esters entsteht, neben dem Kalisalz  $C_8H_7O_4.K$ , beim Versetzen des Kondensationsproduktes  $C_{18}H_{22}O_9$  (siehe S. 597) mit alkoholischem Kali (HANTZSCH, A. 222, 22). Entsteht auch beim Behandeln des Kaliumsalzes  $K.C_8H_7O_4$  mit Alkohol und Aethyljodid. — D. Das Filtrat vom Kaliumsalze  $K.C_8H_7O_4$  (s. oben) wird verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst und die ätherische Lösung mit wenig verdünnter Sodälösung geschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, nimmt den Rückstand in Alkohol von  $96^{\circ}$  auf und leitet  $NH_3$  ein. Es fällt nun das Ammoniaksalz  $(NH_4)_2.C_{10}H_{12}O_6$  aus.

Die kalte, wässrige Lösung dieses Salzes übersättigt man mit HCl und schüttelt mit Aether. Der in den Aether übergegangene Ester wird abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. — Kleine Tafeln (aus Aether). Schmelzp.:  $76^\circ$ . Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Geht sehr leicht, schon beim Erhitzen der wässrigen Lösung, in das Anhydrid  $C_{10}H_{12}O_4$  über. Zersetzung durch Alkalien: siehe das Anhydrid  $C_{10}H_{12}O_4$ . —  $(NH_4)_2C_{10}H_{12}O_5$ . D. Siehe oben. — Atlasglänzende Blätter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Aus der wässrigen Lösung fällt, beim Erwärmen, das Anhydrid  $C_{10}H_{12}O_4$  aus; noch leichter erfolgt diese Zerlegung beim Uebergießen des Salzes mit Alkohol. Schmilzt bei  $104^\circ$ , dabei in Ammoniak und  $C_{10}H_{12}O_4$  zerfallend. —  $Pb(C_{10}H_{13}O_5)_2 + H_2O$ . Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. —  $Cu(C_{10}H_{13}O_5)_2 + H_2O$ . Dunkelgrüner Niederschlag, erhalten aus dem Ammoniaksalz und  $CuSO_4$ .

**Anhydrid**  $C_{10}H_{12}O_4 = \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_7.CO_2.C_2H_5$ . B. Siehe den Monoäthylester (HANTZSCH).

— Gewürzhaft riechendes Oel. Siedet nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser. Geht, mit Wasser in Berührung, allmählich in den Monoäthylester über. Diese Umwandlung erfolgt sofort beim Einleiten von  $NH_3$  in die alkoholische Lösung des Anhydrids. Kalilauge bewirkt natürlich dieselbe Reaktion, allein gleichzeitig zerfällt der gebildete Ester in  $CO_2$ , Alkohol, Mesityloxyd, Essigsäure und Homomesakonsäure  $C_6H_5O_4$ . I.  $C_{10}H_{12}O_4 + 4KOH = 2K_2CO_3 + C_2H_5.OH + C_6H_{10}O$ . — II.  $C_{10}H_{12}O_4 + 3KOH = K.C_2H_3O_2 + K_2.C_6H_5O_4 + C_2H_5.OH$ .

**Bromderivat**  $C_{10}H_{11}BrO_4 = \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} > C_6H_6Br.CO_2.C_2H_5$ . D. Man versetzt die Lösung des Anhydrids  $C_{10}H_{12}O_4$  in  $CS_2$  mit Brom (HANTZSCH, A. 222, 25). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $87^\circ$ .

**Körper**  $C_{10}H_{18}N_2O_4 = CH_3.C \begin{smallmatrix} \diagup \diagdown \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(CO_2.C_2H_5).C(CH_3) \\ O.C(NH_2).ONH_4 \end{smallmatrix} > CH$ . B. Beim Einleiten von trockenem  $NH_3$  in eine Lösung von (2 g) Isodehydracetsäureäthylester in ein Gemisch aus (4 ccm) absol. Alkohol und (40 ccm) absol. Aether (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, A. 259, 177). — Körniger Niederschlag oder glänzende Schüppchen. Schmilzt bei  $104^\circ$ , unter Zerfall in Isodehydracetsäureäthylester und  $NH_3$ .  $CuCl_2$  liefert einen dunkelgrünen krystallinischen Niederschlag  $Cu(C_{10}H_{14}NO_4)_2 + H_2O$ .

**2. Methyldehydrohexondicarbonsäure**  $CO_2H.CH_2.C.O.CH_2.CO_2H.C\dot{C}.CH_2.C\dot{H}_2$ . B. Der Diäthylester entsteht bei zehnstündigem Kochen eines Gemisches aus 200 g Acetondicarbonsäureester, 205 g Trimethylenbromid und 46 g Natrium, gelöst in 500 g absol. Alkohol (PERKIN, Soc. 51, 739).  $CO(CH_2Na.CO_2.C_2H_5)_2 + CH_2Br.CH_2.CH_2Br = C_8H_5O_5(C_2H_5)_2 + 2NaBr$ . Man verdünnt das Produkt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Dampfstrom destillirt. (Hierbei destilliren Methyldehydrohexoncarbonsäureester  $C_7H_9O_5.C_2H_5$  und Acetessigester über.) Der nicht flüchtige Rückstand wird mit Aether ausgeschüttelt und der in den Aether übergegangene Ester im Vakuum fraktionirt. Man verseift denselben durch alkoholische Kalilauge. — Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei  $185-190^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $CO_2$  und Acetobutylalkohol  $C_6H_{12}O_2$ .

**Monoäthylester**  $C_{10}H_{14}O_5 = C_8H_9O_5.C_2H_5$ . B. Bei 10–14stündigem Stehen des Diäthylesters mit alkoholischem Kali, in der Kälte (PERKIN, Soc. 51, 741). Man säuert, unter Abkühlen, mit verd.  $H_2SO_4$  an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand über  $H_2SO_4$  ins Vakuum gestellt, die erstarrte Masse abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. — Triklone Tafeln (HAUSHOFER, Soc. 51, 742). Schmelzp.:  $114^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und in Alkalien. Zerfällt, bei der Destillation, in  $CO_2$  und Methyldehydrohexoncarbonsäureester  $C_7H_9O_5.C_2H_5$ . — Ag. $C_{10}H_{13}O_5$ . Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{18}O_5 = C_8H_9O_5(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $238-240^\circ$  bei 150 mm (PERKIN).

**3. Triacetylessigsäure, 3-Aethanoyl-2, 4-Pentandion-3-Methylsäure**  $(CH_3.CO)_3C.CO_2H$ . Äthylester  $C_{10}H_{14}O_5 = C_8H_9O_5.C_2H_5$ . B. Zu 30 g Kupferacetessigsäureäthylester, vertheilt in 250 ccm absol. Aether, gießt man rasch die ätherische Lösung von (4 Mol.) Acetylchlorid (NEF, A. 266, 103). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $212-214^\circ$  (i. D.); Siedep.:  $102^\circ$  bei 12 mm;  $116^\circ$  bei 29 mm. Unlöslich in Natronlauge. Natriumäthylat spaltet in Essigäther und Acetessigester. Phenylhydrazin spaltet sofort  $\beta$ -Acetylphenylhydrazin ab.



**5. Butyrofuronsäure, 2,4-Nonenondisäure**  $C_9H_8O_5 = CO_2H.CH:CH.CO.(CH_2)_4.CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von Furfurvaleriansäure  $C_9H_{12}O_3$  mit Brom und Silberoxyd (TOENNIES, *B.* 12, 200). — *D.* Wie Furonsäure  $C_7H_6O_5$  aus Furfurpropionsäure. — Krystallinische Masse. Schmilzt bei  $140-142^\circ$  unter vorheriger Erweichung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und warmem Chloroform, wenig in Aether. Geht durch Natriumamalgam in die Säure  $C_9H_{14}O_5$  (und auch in  $C_9H_{16}O_5$ ?) über. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf  $200^\circ$  entsteht (Normal-)Azelaänsäure  $C_9H_{16}O_4$ .

**6. Cantharidinsäure**  $C_{10}H_{14}O_5$  s. Cantharidin.

**7. Pyrocholesterinsäure**  $C_{11}H_{16}O_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Cholesterinsäure  $C_{12}H_{16}O_7$  auf  $198^\circ$ ; entsteht auch beim Kochen von Cholesterinsäure mit verdünnter Schwefelsäure (TAPPEINER, *A.* 194, 221). — Bräunliche, hygroskopische Masse. Schmelzp.:  $108^\circ$ . Löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Reagirt stark sauer. —  $Ag_2.C_{11}H_{14}O_5$  (TAPPEINER, *B.* 12, 1629).

**8. Menthodicarbonsäure**  $C_{12}H_{18}O_5$ . *B.* Man trägt (4 At.) feinen Natriumdraht in die Lösungen von (3 Mol.) Menthon in absol. Aether ein und leitet sofort trockne  $CO_2$  hindurch (BRÜHL, *B.* 24, 3396). Man fügt zuletzt zerstoßenes Eis hinzu, lässt 2—3 Stunden stehen und sättigt dann die wässrige Schicht mit festem NaCl. Die abgehobene wässrige Schicht wird bei  $0^\circ$  mit verd.  $H_2SO_4$  übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man lässt den ätherischen Auszug an der Luft verdunsten. — Kleine Prismen (aus Aether). Schmilzt bei  $128,5^\circ$ , dabei in  $CO_2$  und Menthon zerfallend. Ziemlich schwer löslich in Aether, sehr schwer in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$  und Benzol. Zerfällt, schon beim Aufbewahren, in  $CO_2$  und Menthon. —  $Ag_2.A.$  Niederschlag.

**9. Betuloretinsäure**  $C_{36}H_{66}O_5$ . *V.* Als weißes Harz auf jungen Birkenschösslingen und auf der oberen Seite der jungen Blätter (KOSMANN, [1854] *J. pharm.* [3] 26, 197). — *D.* Das Harz wird in kochendem Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet, der Rückstand in Aether gelöst und der ätherische Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in Soda und fällt mit Salzsäure. — Flocken. Schmelzp.:  $94^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. —  $Ag.C_{36}H_{65}O_5$  (bei  $100^\circ$ ). Flockiger Niederschlag.

## E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$ .

**I. Krokonsäure**  $C_5H_2O_5 + 3H_2O = CO:C(CO_2H)_2 + 3H_2O = (CO)_3(COH)_2 + 3H_2O$  (?). *B.* Ist das schließliche Umwandlungsprodukt des Kohlenoxydkaliums ( $KCO$ )<sub>3</sub> durch Wasser, an der Luft (GMEIN, *Gm.* 4. Aufl. 5, 478; *A.* 37, 58; LIEBIG, *A.* 11, 182). Beim Stehen einer Lösung von Hexaoxybenzol  $C_6H_6O_6$ , Tetraoxychinon oder Dioxydichinoyl  $C_6H_2O_6$  in Kalilauge an der Luft (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 510, 1842). Beim Kochen von Diamidotetraoxybenzol  $(OH)_4.C_6(NH_2)_2$  mit Kalilauge (N., B.). Bei der Oxydation, in alkalischer Lösung, von Diimidotetraoxybenzol, Diimidodioxichinon und von Nitroamidotetraoxybenzol (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 18, 1842). — *D.* Man trägt vorsichtig, um Verpuffung zu vermeiden, Kohlenoxydkalium in Wasser ein, wäscht die kohlige Masse so lange mit warmem Wasser, als letzteres sich rothgelb färbt, und dampft das Filtrat im Wasserbade ein. Das trockne und feingepulverte krokonsaure Kalium kocht man mit absolutem Alkohol und wenig Schwefelsäure, bis die Trübung, welche eine abfiltrirte Probe mit verdünntem  $BaCl_2$  erzeugt (krokonsaures Baryum), beim Erhitzen mit  $HCl$  in der Salzsäure völlig verschwindet, und dampft das Filtrat ab (GMEIN). Man kocht 1 Thl. salzsaures Diamidotetraoxybenzol mit 4 Thln.  $K_2CO_3$ , 60 Thln.  $H_2O$  und 3 Thln. frisch gefälltem Mangansuperoxyd  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, filtrirt dann, neutralisirt das Filtrat mit  $HCl$  und fällt durch  $BaCl_2$  krokonsaures Baryum (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 294). Entsteht ebenso aus Tetramidohydrochinon (N., B. 20, 2118). — Blassschweifgelbe Blätter oder Körner. Verliert das Krystallwasser im Vakuum oder bei  $100^\circ$  (WILL, *A.* 118, 177). Leicht löslich in Wasser, löslich in Weingeist. Wird von Chamäleonlösung, in saurer Lösung, quantitativ zu Kohlensäure oxydirt. Salpetersäure oder Chlor führen das Kaliumsalz in Leukonsäure  $C_5H_4O_6$  über. Jodwasserstoff reducirt das Kaliumsalz bei  $100^\circ$  zu Hydrokrokonsäure  $C_5H_4O_6$ . Mit  $SO_2$  entsteht eine isomere Säure, die aber sehr unbeständig ist und beim Erwärmen wieder in Krokonsäure übergeht (N., B., *B.* 19, 297). Bei längerem Erhitzen von krokonsaurem Ammoniak mit wässrigem Ammoniak auf  $100^\circ$

entstehen kupferglänzende Nadelchen  $C_6H_3N_2O_2$ , die, nach dem Trocknen, ein schwarzes unlösliches Pulver bilden (N., B., B. 19, 296). Beim Erwärmen von Krokonsäure mit Anilin entsteht das Dianilid  $C_6H_2O_3(NC_6H_5)_2$ . Mit Phenylhydrazin resultirt die Verbindung  $C_5H_2O_4.N_2H.C_6H_5$ , mit o-Toluyldiamin die Verbindung  $C_5H_2O_3.N_2.C_7H_6$ . Schwefelwasserstoff erzeugt Thiokrokonsäure.

Salze: WILL; vgl. HELLER, *J. pr.* 12, 230. —  $K_2.C_6O_5 + 2H_2O$ . Pomeranzengelbe, sechs- oder achteitige Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem. —  $K.C_3HO_5$ . D. Man fügt zu der Lösung von 26 Thln. des neutralen Salzes in möglichst wenig kochendem Wasser 10 Thle. Vitriolöl (Gm.). — Braungelbe Nadeln mit violettlem Flächenschemmer (N., B.). —  $Na.K.C_6O_5 + xH_2O$ . Schwefelgelbe Blättchen (N., B.). Wird beim Trocknen tiefroth. —  $Ca.C_5O_5 + 3H_2O$ . Gelbes Pulver, erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit  $CaCl_2$ . —  $Ba.C_6O_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Citronengelber, pulveriger Niederschlag. Ganz unlöslich in verd. Salzsäure. Sehr schwer löslich in heißer konzentrierter Salzsäure. —  $Pb.C_5O_5 + 2H_2O$ . Citronengelber, völlig unlöslicher Niederschlag. —  $Cu.C_5O_5 + 3H_2O$ . Gerade rhombische Säulen, im durchfallenden Licht von bräunlich-pomeranzengelber Farbe, im auffallenden dunkelblau, metallglänzend. Verliert  $2H_2O$  bei  $100^\circ$ . Etwas löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem (Gm.). —  $Ag_2.C_5O_5$ . Hellorangerother Niederschlag.

**2. Komensäure**  $C_6H_4O_5 = OH.C_5H_2O_2.CO_2H$ . B. Mekonsäure spaltet sich, beim Erhitzen auf  $120-220^\circ$  oder beim Kochen mit Wasser oder Salzsäure, in  $CO_2$  und Komensäure (ROBIQUET, A. 5, 82).  $C_6H_4O_7 = CO_2 + C_6H_4O_5$ . — D. Man kocht mekonsaures Calcium mit starker Salzsäure, löst die ausgeschiedenen Krystalle in nicht überschüssigem, kochendem Ammoniak, wäscht das Ammoniaksalz mit kaltem Wasser und zerlegt es mit Salzsäure. — Blassgelbliche Körner oder Krusten (How, A. 80, 65). Löst sich in mehr als 16 Thln. siedendem Wasser; unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt über  $260^\circ$  in  $CO_2$  und Pyromekonsäure  $C_6H_4O_3$ . Röthet stark Eisenoxysalze. Chlor und Brom wirken sehr leicht auf die wässrige Säure ein und bilden Chlor- und Bromkomensäure. Salpetersäure oxydirt zu  $CO_2$  und Oxalsäure. Natriumamalgam reducirt zu Hydrokomensäure  $C_6H_5O_5$ . Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.:  $127^\circ$ ) wird Jod ausgeschieden und Oxalsäure gebildet (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 292). Liefert, beim Kochen mit (4 Mol.)  $PCl_5$ , ein Chlorid, aus welchem durch Wasser Dichlorkomensäure  $C_6H_2Cl_2O_4$  hervorgeht. Erhitzt man Komensäure mit  $PCl_5$  auf  $280-290^\circ$ , so entstehen  $C_2Cl_6$ , Perchlormekylen  $C_2Cl_4$  und andere Körper (OST, *J. pr.* [2] 27, 293). Verhalten gegen Aethylamin und Anilin: OST, *J. pr.* [2] 29, 380. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (ODERNHEIMER, B. 17, 2087). Starke zweibasische Säure.

Salze: How. — Die neutralen Salze der alkalischen Erden sind unlöslich, die sauren löslich in Wasser. —  $NH_4.C_6H_3O_5 + H_2O$ . Quadratische Säulen, leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem. Aus einer kaltesättigten Lösung wird es durch starken Alkohol in Prismen mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  gefällt. Reagirt stark sauer (H.). —  $Na.C_6H_3O_5$  (bei  $100^\circ$ ). Leicht lösliche Warzen (H.). —  $K.C_6H_3O_5$ . Kurze, quadratische Nadeln. Reagirt stark sauer. —  $Mg(C_6H_3O_5)_2 + 8H_2O$ . Aus dem Ammoniaksalz und  $MgSO_4$ . — Kleine Rhomben. Leicht löslich in siedendem Wasser. Verliert bei  $116^\circ$   $6H_2O$ . —  $Mg.C_6H_3O_5 + 5\frac{1}{2}H_2O$ . Aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure und  $MgSO_4$ . — Krystallinisch-körniger Niederschlag. Unlöslich in siedendem Wasser. Verliert bei  $100^\circ$   $4H_2O$ . —  $Ca(C_6H_3O_5)_2 + 7H_2O$ . Kleine Rhomben, leicht löslich in siedendem Wasser. —  $Ca.C_6H_3O_5 + H_2O$  (bei  $121^\circ$ ). Wie das neutrale Mg-Salz bereitet. Unlöslich in Wasser. Krystallisirt mit  $3\frac{1}{2}H_2O$  und aus sehr verdünnten Lösungen mit  $6\frac{1}{2}H_2O$ . Verliert bei  $121^\circ$   $2\frac{1}{2}$ , resp.  $5\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Ba(C_6H_3O_5)_2 + 6H_2O$ . —  $Ba.C_6H_3O_5 + 5H_2O$ . Unlöslich in Wasser. Verliert bei  $121^\circ$   $4H_2O$ . —  $Pb.C_6H_3O_5 + H_2O$ . B. Aus der Säure oder dem Ammoniaksalz und Bleizucker. — Körniger Niederschlag (STENHOUSE, A. 51, 239). —  $Fe(C_6H_3O_5)_2(OH) + 2H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Schwarze Krystalle (STENHOUSE, A. 49, 28). —  $Cu.C_6H_3O_5 + H_2O$ . Erhalten aus der freien Säure und  $CuSO_4$ . — Grüner Niederschlag (ST.). —  $Ag.C_6H_3O_5$ . Aus der freien Säure und  $AgNO_3$ . — Flockiger oder körniger Niederschlag (ST.; LIEBIG, A. 26, 117). —  $Ag_2.C_6H_3O_5$ . Aus dem neutralen Ammoniaksalz und  $AgNO_3$ . — Gelber Niederschlag.

**Aethylester (Aethylkomensäure)**  $C_6H_5O_5 = OH.C_5H_2O_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von Komensäure in absolutem Alkohol (How, A. 80, 88). Beim Erhitzen von Komensäure (oder Mekonsäure) mit Aethyljodid und Alkohol auf  $100^\circ$  oder mit Isomylchlorid und Weingeist auf  $150^\circ$  (How, J. 1855, 494). — Quadratische Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Schmelzp.:  $135^\circ$  (How);  $126,5^\circ$  (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 277). Sublimirt in langen Prismen. Färbt Eisenoxysalze tief roth. Erzeugt mit Natriumamalgam einen Niederschlag  $Na.(C_2H_5)_2C_6H_3O_5$  (?), der beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester die Verbindung  $C_{11}H_{12}O_7 =$



$C_4H_2O \left\langle \begin{matrix} CO_2 \cdot C_2H_5 \\ CO_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{matrix} \right. (?)$  liefert. Dieselbe krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, die sich sehr schwer in kaltem Wasser lösen; Schmelzp.:  $87^\circ$  (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 17, 164). —  $NH_4 \cdot C_6H_2O_5 (C_2H_5)$ . *D.* Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung der Säure in absolutem Alkohol (How, *A.* 80, 90). — Kleine Büschel.

**Aethylätherkomensäure**  $C_8H_8O_5 = C_2H_5O \cdot C_5H_7O_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Schmelzen von Aethyläthermekonsäure (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 458).  $C_2H_5O \cdot C_5H_7O_2 (CO_2H)_2 = C_2H_5O \cdot C_3H_2O \cdot CO_2H + CO_2$ . — Ziemlich lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $239-240^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol. Wird durch Kochen mit concentrirter  $HCl$  nicht verändert, zerfällt aber, beim Erhitzen damit auf  $120^\circ$ , in  $C_2H_5Cl$  und Komensäure. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. —  $Ag \cdot C_8H_8O_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Niederschlag, erhalten durch Füllen der Säure mit  $AgNO_3$  und  $NH_3$ . Krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig vereinigten Nadeln.

**Acetkomensäureäthylester**  $C_{10}H_{10}O_6 = C_2H_3O_2 \cdot C_5H_7O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Komensäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf  $150^\circ$  (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 277). — Lange Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $104^\circ$ .

**Chlorkomensäure**  $C_6H_3ClO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Man leitet Chlor durch eine wässrige Lösung von saurem komensauren Ammoniak (How, *A.* 80, 80). Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in saures mekonsaures Ammoniak (How, *A.* 83, 354). — Kurze, vierseitige Prismen, sehr leicht löslich in siedendem Wasser und in warmem Alkohol. Färbt Eisenoxysalze tief roth. Wird von Salpetersäure, unter Bildung von  $HCl$ ,  $HCN$ ,  $CO_2$  und Oxalsäure, schnell zersetzt. Die neutralen Salze sind meist amorph und unlöslich. —  $Ag \cdot C_6H_3ClO_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . Aus der freien Säure und  $AgNO_3$ . — Schwer löslich in kaltem Wasser; krystallisirt aus siedendem in kurzen, prismatischen Nadeln. —  $Ag_2 \cdot C_6HClO_5$  (bei  $100^\circ$ ). Aus einer ammoniakalischen Lösung der Säure und  $AgNO_3$ . — Gelber, flockiger Niederschlag, unlöslich in siedendem Wasser.

**Bromkomensäure**  $C_6H_3BrO_5 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Beim Lösen von Komensäure (How, *A.* 80, 85), oder auch von Mekonsäure (How, *A.* 83, 356) in Bromwasser. — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol weniger löslich als Chlorkomensäure. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt oder mit verdünnter Salzsäure, in  $HBr$  und Oxykomensäure. —  $Ag \cdot C_6H_3BrO_5$  (bei  $100^\circ$ ). Flockiger Niederschlag. Krystallisirt aus siedendem Wasser in kurzen Prismen (*H.*). Hält  $\frac{1}{2}H_2O$  (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 472).

**Aethylester**  $C_6H_3BrO_5 = OH \cdot C_6H_3BrO_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln von Bromkomensäure mit Alkohol und  $HCl$  erhält man Oxykomensäureester (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 471). Bromkomensäureester entsteht aus bromkomensaurem Silber und  $C_2H_5J$  oder durch Behandeln von Dibromkomensäureester mit wässriger, schwefliger Säure (*M.*). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $140-141^\circ$ . Löslich in heissem Wasser, die Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

**Dibromkomensäure (Bromoxylbromkomensäure)**  $C_8H_2Br_2O_5 + 3H_2O = BrO \cdot C_6H_3BrO_2 \cdot CO_2H + 3H_2O$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). *D.* Zu einem Gemenge von 10 g Mekonsäure und 80 g Wasser setzt man allmählich 18 g Brom. Die nach mehrstündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle können nicht umkrystallisirt werden (MENNEL, *J. pr.* [2] 26, 466). — Große, gelbliche, rhombische Tafeln. Verliert bei  $105^\circ$  Brom und Wasser und hinterlässt Bromkomensäure. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in  $CHCl_3$ , Aether und Benzol. Wird durch Eisenchlorid nicht geröthet. Entwickelt mit  $HBr$  kein Brom. Wird durch  $SO_2$  quantitativ zu Bromkomensäure reducirt. Diese Säure entsteht auch beim Behandeln von Dibromkomensäure mit  $Sn$  (oder  $Zn$ ) und  $HCl$ .

**Aethylester**  $C_8H_2Br_2O_5 + 2H_2O = BrO \cdot C_6H_3BrO_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2H_2O$ . *D.* In ein Gemisch von 10 g Mekonsäureäthylester und 80 g kalten Wassers werden 18 g Brom eingetragen. Es erfolgt klare Lösung und darauf Ausscheidung des Esters (MENNEL). — Kleine gelbliche Tafeln. Leicht löslich in lauem Wasser, Alkohol und Aether. Lässt sich aus Aether, aber nicht aus Wasser, umkrystallisiren. Zersetzt sich beim Trocknen über  $H_2SO_4$ . Wird durch Eisenchlorid nicht geröthet. Liefert, beim Erhitzen für sich oder mit Wasser, Bromkomensäureester; dieser Ester entsteht auch bei der Einwirkung von  $SO_2$ .

**Nitrokomensäureäthylester**  $C_5H_7NO_7 = OH \cdot C_5H(NO_2)_2O_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln von Komensäureäthylester mit Salpetersäure oder besser durch Einleiten von salpetriger Säure in, mit absolutem Aether übergossenen, Komensäureester (REIBSTEIN, *J. pr.* [2] 24, 279). — Kleine, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $147^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Aether und in heissem Wasser. Wird von heissem Wasser nicht zersetzt. Giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. Zerlegt, in der Wärme, Sodalösung. —  $Na \cdot C_5H_7NO_7$ . Kleine gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Explodirt heftig beim Erhitzen. —  $Ba \cdot A_2$ . Krystallinischer, gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser. — Das

Silbersalz bildet feine, orangegelbe Nadelchen, welche schon in der Kälte, besonders auf Zusatz von  $NH_3$ , rasch Silber abscheiden.

### 3. Säuren $C_9H_{10}O_5$ .

1. *Apogluconsäure* (?). *B.* Beim Kochen von Glucinsäure  $C_{12}H_{22}O_{12}$  mit Wasser oder verdünnten Säuren, daher auch beim Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure (MULDER, *J.* 21, 234; REICHARDT, *J.* 1870, 845, giebt die Formel  $C_{18}H_{22}O_{12}$ ). — *D.* Man kocht Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure und sättigt die von den Huminkörpern abfiltrirte Flüssigkeit mit Kreide. Die Lösung wird verdunstet und dann durch Alkohol apogluconsaures Calcium gefällt, in Lösung bleibt glucinsaures Salz. Den Niederschlag löst man in wenig Wasser und fällt mit Bleiessig (M.). — Braun, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Salze der Alkalien und Erden lösen sich in Wasser mit tiefrother Farbe. —  $Ca(C_9H_9O_5)_2$  (bei  $130^\circ$ ). Braun, amorph, unlöslich in Alkohol. —  $Pb(C_9H_9O_5)_2$  (bei  $130^\circ$ ). Brauner, gallertartiger Niederschlag. —  $Ag.C_9H_9O_5$ . Braun.

2. *Isapogluconsäure*. *B.* Lässt man einen Ueberschuss von Chlor auf Aceton einwirken, setzt dann Kalilauge und hierauf Salzsäure im Ueberschuss zu und verdampft im Wasserbade, so hinterbleibt ein Rückstand, der nur zum Theil in Wasser löslich ist. Die wässrige Lösung giebt mit Bleiessig einen Niederschlag  $Pb.CH_3CO_4$ . Der in Wasser unlösliche Antheil löst sich in Alkohol, und diese Lösung erzeugt mit Bleizucker einen rothen Niederschlag von isapogluconsaurem Blei  $Pb(C_9H_9O_5)_2$  (MULDER, *Z.* 1868, 51).

### 4. Säure $C_{11}H_{14}O_5$ .

Diallylaceton dicarbonsäurediäthylester  $C_{15}H_{22}O_5 = CO[CH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5]_2$  (?). *B.* Aus Acetondicarbonsäurediäthylester, Natriumäthylat und Allylbromid (VOLHARD, *A.* 267, 86). — Flüssig. Siedep.:  $185-186^\circ$  bei 10 mm. — Die freie Säure schmilzt bei  $96^\circ$ , unter Zerfall in Diallylacetone und  $CO_2$ .

Ester  $C_{12}H_{14}O_5(C_2H_5)_2$  (aus Camphocarbonsäure siehe S. 628).

5. *Cholsäure*  $C_{24}H_{40}O_5 + H_2O = (CH_2.OH)_2.C_{20}H_{31}(CH.OH).CO_2H + H_2O$ . *V.* In den Fäces der Hunde; neben Glykocholsäure in den Fäces der Kühe (HOPPE, *J.* 1863, 654). — *B.* Beim Kochen von Glykochol- oder Taurocholsäure mit Alkalien oder Säuren (DEMARÇAY, *A.* 27, 289). — *D.* 1. Man kocht Rindsgalle (5 Thle.) 24 Stunden lang mit 1 Thl. Natronlauge (mit  $30\%$  NaOH), unter Ersatz des verdampften Wassers (MYLIUS, *H.* 12, 263), sättigt die Lösung mit  $CO_2$ , verdampft fast zur Trockne und behandelt den Rückstand mit starkem Alkohol. Die filtrirte, alkoholische Lösung versetzt man mit so viel Wasser, dass sie höchstens  $20\%$  Alkohol enthält, und fällt durch verdünnte Chlorbaryumlösung. Man zerlegt das cholsaure Baryum mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus heissem Alkohol um (THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 244). — 2. 1 Thl. eingedickte Ochsgalle (Fel tauri inspissatum) wird in 10–20 Thln. Wasser gelöst und die Lösung mit 5 Thln. kochend gesättigtem Barytwasser 5–7 Tage lang gekocht. Man lässt einen Tag stehen, filtrirt und setzt zum Filtrat etwas Aether und so viel Salzsäure, dass die Cholsäure ausfällt, die Lösung aber noch stark gefärbt ist. Nach 2–4 Wochen wird die krystallinisch gewordene Cholsäure abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Ist sie stark gefärbt, so wäscht man sie mit sehr verdünnter Sodalösung, welche zunächst nur den Farbstoff löst (TAPPEINER, *A.* 194, 213). — 3. Man kocht 50 g Glykocholsäure 16 Stunden lang mit 200 g Aetzbaryt und 6 l Wasser (HÜFNER, *J. pr.* [2] 19, 309). — Um Cholsäure von einem Gehalte an festen Fettsäuren zu befreien, stellt man ihr Baryumsalz dar und behandelt dasselbe mit kaltem Alkohol von  $40^\circ$ , der nur Baryumcholat löst (LATSCHINOW, *B.* 10, 2059; 13, 1914).

Eigenschaften und Verhalten der Cholsäure: STRECKER, *A.* 67, 1.

Uebergießt man das Kalisalz mit Aether und fügt dann Salzsäure hinzu, so wird die harzig ausfallende Cholsäure nach einigen Tagen krystallinisch und krystallisirt dann aus Aether mit  $1H_2O$  in rhombischen Tafeln, die bei  $100^\circ$  das Krystallwasser verlieren und dann bei  $194^\circ$  schmelzen. Aus kochendem Alkohol krystallisirt sie in Tetraëdern oder trimetrischen (TENNE, *H.* 10, 184) Oktaëdern mit 1 Mol. Alkohol, die bei  $100^\circ$  allen Alkohol verlieren und sich dann bei  $170^\circ$  nicht verändern (MYLIUS, *B.* 19, 370). Fügt man zu der alkoholischen Lösung Wasser bis zur milchigen Trübung, so krystallisiren meist, neben Tetraëdern, Nadeln, welche  $1H_2O$  enthalten. Krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in wasserfreien, mikroskopischen Krystallen, die bei  $195^\circ$  schmelzen (MYLIUS). Versetzt man eine Eisessiglösung von Cholsäure mit Wasser, bis zur Trübung, so scheidet sich die Cholsäure mit  $1H_2O$  in Tafeln ab. Die wasserfreie Cholsäure krystal-



lisirt trimetrisch, die wasserhaltige Säure auch (JEROFEJEV, *B.* 20, 1053). — Nach LATSCHINOW (*B.* 20, 3274) besitzt die wasserhaltige Cholsäure die Formel  $C_{25}H_{42}O_5 + H_2O$ ; sie verliert bei 120° nur  $\frac{3}{4}H_2O$  und schmilzt bei 125—140°. Der Rest an Wasser entweicht nur unter gleichzeitiger Zersetzung der Säure, die bei 145° eintritt. Die entwässerte Säure schmilzt bei 160—180°. Dem Alkoholate kommt nach L. die Formel  $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{7}{8}C_2H_5O + \frac{1}{2}H_2O$  zu, dasselbe verliert bei 105—120° blos den Alkohol. Die alkoholfreie Säure zersetzt sich von 160° an und verliert dann den Rest an Wasser; sie schmilzt bei 195°. Die trimetrischen Krystalle lösen sich in 750 Thln. kochendem, in 4000 Thln. kaltem Wasser und in 27 Thln. Aether (STRECKER); 1 Thl. Säure löst sich bei 18° in 510 Thln. Aether (LATSCHINOW, *B.* 20, 3275). 1000 Thle. kalter Alkohol (von 70%) lösen 48 Thle. trockener Säure. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Cholsäureäthylester. 1 Thl. Cholsäure löst sich in 15000 Thln. kaltem und in 5000 Thln. kochendem Schwefelkohlenstoff (LATSCHINOW, *B.* 13, 1913). Die Säure, ihre löslichen Salze sowie die Ester sind rechtsdrehend (HOPPE, *Fr.* 2, 265). Cholsäure geht, beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen mit Salzsäure, in Dyslysin  $C_{24}H_{38}O_3$  über. Beim Schmelzen mit (3 Thln.) Aetzkali werden Essigsäure, Propionsäure (GÖRUP, *A.* 157, 284) und ein amorpher Körper  $C_{19}H_{30}O_3$  (LASSAR-COHN, *H.* 16, 490) gebildet. Beim Destilliren über Zinksäure entsteht ein Kohlenwasserstoff  $C_{24}H_{32}$  (DESTREM, *Bl.* 33, 187). Kaliumhypermanganat oxydirt zu  $CO_2$ , Essigsäure und Cholesterinsäure  $C_{12}H_{16}O_7$ . Mit angesäuerter Chamäleonlösung wird Biliansäure  $C_{25}H_{40}O_9$  erhalten. Salpetersäure erzeugt Cholecamphersäure  $C_{10}H_{16}O_4$  (LATSCHINOW) und Cholesterinsäure (SCHLIEPER, *A.* 58, 375). Chromsäuregemisch erzeugt erst Bilinsäure  $C_{16}H_{22}O_6$  (EGGER), hierauf Cholesterinsäure und dann Cholansäure, wenig Isocholansäure, Biliansäure und Isobiliansäure. Mit  $CrO_3$  und Essigsäure wird Dehydrocholansäure  $C_{25}H_{36}O_5$  gebildet. Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung auf Cholsäure. Beim Behandeln des Aethylesters (gelöst in Benzol) mit Kalium, entsteht cholsaures Kalium, aber kein Kaliumsalz des Aethylsters (SCHOTTEN). Geht durch Pankreasfäulniss in Desoxycholsäure  $C_{24}H_{40}O_4$  über. Verbindet sich mit Alkoholen und mit Aceton. — Cholsäure und cholsaure Salze geben, beim Erwärmen mit Vitriolöl und Zuckerlösung, eine violettrothe Färbung (s. Gallenreaktion). Versetzt man die Lösung von 0,02 g krystall. Cholsäure in 0,5 g Alkohol mit 1 ccm einer ( $\frac{1}{10}$  normalen) Lösung von Jod (in KJ) und verdünnt dann allmählich mit Wasser, so scheiden sich mikroskopische Nadeln ab, die einen gelben Metallglanz haben und im durchfallenden Lichte blau sind (Unterschied von Choleinsäure, Hycholsäure u. s. w.) (MYLIUS, *B.* 20, 683). — Verhalten eines Gemenges von Cholsäure und Stearinsäure: LATSCHINOW, *B.* 13, 1911.

Cholsäure Salze: STRECKER; SCHLOSSER, THEYER. — Ammoniaksalz: LATSCHINOW, *B.* 20, 328. —  $Na.C_{24}H_{39}O_5$  (bei 120°). —  $K.C_{24}H_{39}O_5$  (bei 150°). Krystallisirt aus der alkoholischen Lösung. —  $Mg(C_{24}H_{39}O_5)_2 + 3H_2O$ . Glänzende Blättchen. Aeuferst leicht löslich in Wasser; in kaltem mehr als in heissem, sehr leicht in Alkohol (SCHOTTEN, *H.* 10, 181). —  $Ca(C_{24}H_{39}O_5)_2$  (bei 120°). Niederschlag, der auf Zusatz von Aether krystallisirt. —  $Ba(C_{24}H_{39}O_5)_2 + 7H_2O$ . Kleine Nadeln (aus Wasser) (SCHOTTEN, *H.* 10, 192). Löslich in 30 Thln. kaltem und in 23 Thln. kochendem Wasser. Aus der wässrigen Lösung des Salzes fällt Kohlensäure Baryumcarbonat und freie Cholsäure. Beim Kochen der Flüssigkeit wird aber Baryumchololat zurück gebildet. Das Baryumsalz ist in Alkohol sehr leicht löslich und scheidet sich daraus amorph ab; giebt man aber Wasser hinzu, so hinterbleibt es krystallinisch. —  $Pb(C_{24}H_{39}O_5)_2$  (bei 120°). Durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig. — Krystallisirt aus Alkohol in Warzen. —  $Ag.C_{24}H_{39}O_5$ . Gallertartiger Niederschlag. Löst sich etwas in kochendem Wasser und scheidet sich daraus krystallinisch ab.

**Verbindungen:** MYLIUS, *B.* 19, 373. —  $C_{24}H_{40}O_5.HCl$ . Feine Nadeln, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine kalt gehaltene, eissigsäure Lösung von Cholsäure (MYLIUS, *B.* 19, 2003). Sehr zerflüßlich. Giebt an Wasser alle Salzsäure ab.

Methylalkoholat  $C_{24}H_{40}O_5 + CH_3O$ . Lange Tetraëder (M., *B.* 20, 1974).

Aethylalkoholat  $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_5O$  (s. o.).

Propylalkoholat  $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_7O$  (M., *B.* 20, 1974).

Allylalkoholat  $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_5O$ . Krystalle.

Aethylenglykolat  $C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_4(OH)_2$ . Krystalle (M., *B.* 20, 1974).

Verbindung mit Aceton  $C_{24}H_{40}O_5 + C_3H_6O$ .

Phenolat  $C_{25}H_{42}O_5 + \frac{7}{8}C_6H_6O + \frac{1}{2}H_2O$ . Aus der Lösung der Cholsäure in Phenol werden, durch Benzol, große glänzende, prismatische Stäbchen gefällt, die bei 120° nur das Phenol verlieren (LATSCHINOW, *B.* 20, 3278).

Methylester  $C_{25}H_{42}O_5 = C_{24}H_{38}O_5.CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz und Methyljodid (HOPPE, *J. pr.* 89, 272). — Krystallisirt aus verd. Holzgeist in Nadeln, aus starkem Holzgeist mit 1 Mol.  $CH_3OH$  in großen, glänzenden Prismen (SCHOTTEN, *H.* 10, 193). Verliert im Vakuum (oder beim Erwärmen) den Holzgeist und schmilzt dann bei 147°.

**Aethylester**  $C_{26}H_{44}O_5 = C_{24}H_{38}O_5 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man leitet Salzsäuregas in eine kalt gehaltene alkoholische Lösung von Cholsäure und fällt nach vier Stunden mit Wasser. Man setzt nun Soda zu, wodurch die gefällte zähflüssige Masse krystallinisch wird. Die Krystalle werden abfiltrirt, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt (TAPPEINER, *B.* 6, 1285; HOPPE). Entsteht auch schon beim Kochen der Säure mit Alkohol (LASSAR-COHN, *H.* 16, 497). — Nadeln. Schmilzt bei 158° (SCHOTTEN, *H.* 10, 194).

**Diacetylcholsäure**  $C_{28}H_{44}O_7 = C_{24}H_{38}(C_2H_3O)_2O_5$ . **Triacetylcholsäure**  $C_{31}H_{48}O_8 = C_{25}H_{39}O_5(C_2H_3O)_3$  (?) (LATSCHINOW, *Z.* 19, 164). *B.* Bei mehrstündigem Stehen, in der Kälte, von 1 Thl. Cholsäure mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid (MYLIUS, *B.* 19, 2003). Man behandelt das Gemisch mit warmem Wasser, nimmt das Ungelöste in verd.  $NH_3$  auf und fällt die ammoniakalische Lösung durch  $BaCl_2$ . Das Baryumsalz wird durch  $HCl$  zerlegt. — Flockiger Niederschlag, der bei 70° körnig-krystallinisch wird. Fast unlöslich in Wasser, ungemein löslich in Alkohol, Aether, Benzol,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Eisessig. Schmeckt intensiv bitter. Wird, beim Kochen mit Natronlauge, in Cholsäure und Essigsäure zerlegt. — Das Baryumsalz ist in Wasser unlöslich.

**Diacetylderivat**  $C_{29}H_{46}O_7 = C_{25}H_{40}O_5(C_2H_3O)_2$  (?). *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Cholsäure in Eisessig (MYLIUS, *B.* 19, 2003). — Unlöslich in Wasser. Aus der Lösung in  $NH_3$  schlägt  $BaCl_2$  ein Baryumsalz nieder.

**Jodcholsäure**  $4C_{24}H_{40}O_5J + HJ$ . *B.* Man versetzt die Lösung von 2 g Cholsäure in 40 cem Alkohol mit 0,8 g Jod und giebt dann etwas  $HJ$  hinzu (MYLIUS, *B.* 20, 686). — Gleicht dem Kaliumsalz  $4C_{24}H_{40}O_5 + KJ$ . —  $4C_{24}H_{40}O_5J + KJ + xH_2O$ . *D.* Aus Cholsäure, gelöst in Alkohol, Jod und  $KJ$ , gelöst in wenig Wasser (*M.*). — Bronze-glänzende Krystallmassen. Gibt, zerrieben, ein fast schwarzes Pulver. Liefert, in Wasser suspendirt, eine indigoblaue Flüssigkeit. Verliert, beim Kochen mit Wasser, Jod, wird gelb und hinterlässt Cholsäure. Wird durch  $SO_2$  und Natronlauge entfärbt. Wird bei 100° wasserfrei und löst sich dann mit gelber Farbe in Aether. Die Lösung hinterlässt, beim Verdunsten, einen gelben Rückstand, der durch Befeuchten mit Wasser sofort wieder blau wird. Verliert, beim Waschen mit Wasser, kein  $KJ$ . —  $3C_{20}H_{40}O_5J + BaJ_2 + xH_2O$ . Gleicht der  $KJ$ -Verbindung.

**Cholphosphinsäure**  $C_{22}H_{34}P_2O_{15}$  (?). *B.* Beim Behandeln von Cholsäure mit  $PCl_3$  und Zerlegen des Produktes mit Wasser (GORUP, *A.* 157, 282).  $3C_{24}H_{40}O_5 + 2PCl_3 = C_{22}H_{34}P_2O_{15} + 6HCl$ . — Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform, wenig in Aether. Die Salze sind amorph.

**Anhydrid**  $C_{56}H_{88}O_9$ . *B.* Bei längerem Erhitzen von Cholsäure auf 165° (LATSCHINOW, *B.* 20, 1050). — Leicht löslich in kochendem  $NH_3$ . Geht, bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali, in Cholsäure über.

**Dyslysin**  $C_{24}H_{36}O_3$ . *B.* Beim Erhitzen der Cholsäure auf 200° oder bei längerem Kochen derselben mit Salzsäure. In letzterem Falle wird das ausgeschiedene Harz mit Wasser und dann mit kochendem Alkohol ausgezogen, in Aether gelöst und mit Alkohol gefällt (STRECKER, *A.* 67, 27; THEYER, SCHLOSSER, *A.* 50, 241). Oder: Man erhitzt Cholsäure auf 290°, behandelt die geschmolzene Masse mit Natron und wäscht das Ungelöste mit Alkohol und Wasser (HOPPE, *J.* 1863, 653).  $POCl_3$  wirkt lebhaft auf Cholsäure ein und erzeugt Dyslysin (CAMPANI, *G.* 18, 88). — Pulverig. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, wenig löslich in kochendem Alkohol, löslich in Aether. Wird von Alkalien nicht gelöst. Geht, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Cholsäure über. — Als Choloïdinsäure  $C_{48}H_{78}O_9$  wurde früher ein intermediäres Spaltungsprodukt der Galle oder der Glykocholsäure mit Salzsäure bezeichnet. Dieselbe ist, nach HOPPE, ein Gemenge von Cholsäure und Dyslysin.

**Anhydrid**  $C_{48}H_{78}O_9$ . *B.* Bei der Destillation der Cholsäure (SCHOTTEN, *H.* 10, 197). — Zähflüssiges Oel. Destillirt im Vakuum. Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether. Leicht löslich in warmer verd. Natronlauge; geht aber dabei nicht in Cholsäure über; auch nicht bei 150°.

**Chologlykolsäure**  $C_{26}H_{42}O_7$ . *B.* In eine auf 8° abgekühlte Lösung von Glykocholsäure in Salpetersäure wird salpetrige Säure geleitet (LANG, *Bl.* 25, 182). Man neutralisirt mit Baryt, concentrirt durch Abdampfen und fällt mit Salzsäure. — Amorph, giebt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Glykocholsäure. Die Salze der schweren Metalle sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. —  $Na \cdot C_{26}H_{42}O_7$ . Amorph. —  $Ba(C_{26}H_{42}O_7)_2 + 3H_2O$ . Dünne Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ag \cdot C_{26}H_{42}O_7$ . Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol. Schmilzt beim Kochen mit Wasser zu einem Harz.



## XIII. Säuren mit sechs Atomen Sauerstoff.

A. Säuren  $C_nH_{2n}O_6$ .I. Säuren  $C_5H_{10}O_6$ .

1. **Arabonsäure**  $C_5H_{10}O_6 = OH.CH_2.(CH.OH)_3.CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von Arabinose mit Brom (R. BAUER, *J. pr.* [2] 30, 379; 34, 47; KILIANI, *B.* 19, 3031). Bei 6stündigem Erwärmen von (1 Thl.) Arabinose mit (2 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf  $35^\circ$  (KILIANI, *B.* 21, 3008). Bei 3stündigem Erhitzen auf  $130-135^\circ$  von (2 g) Ribonsäureanhydrid  $C_5H_8O_5$  mit (10 g) Wasser und (1,5 g) Pyridin (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4216). — *D.* Man lässt 10 g Arabinose mit der Lösung von 20 g Brom in 75 g  $H_2O$  36 Stunden lang stehen, sättigt dann mit  $PbCO_3$  u. s. w. wie bei Laktensäure. Man gießt 40 g Brom in der Lösung von 20 g Arabinose in 100 g Wasser, verjagt nach 1 Stunde das freie Brom durch Erwärmen und entfernt den Bromwasserstoff durch  $Ag_2O$ . Die von  $AgBr$  abfiltrirte Lösung wird mit  $CaCO_3$  gekocht und eingedampft (KILIANI, *B.* 19, 3031). — Schmelzp.:  $89^\circ$ . Geht beim Abdampfen der Lösung in das Anhydrid  $C_5H_8O_5$  über. —  $Ca.A_2 + 5H_2O$ . Seideglänzende Nadeln oder kleine Prismen. —  $Sr.A_2 + 5H_2O$ . Mikroskopische Krusten (K., *B.* 20, 346). Hält  $7\frac{1}{2}H_2O$ , von denen  $2\frac{1}{2}H_2O$  an der Luft entweichen (ALLEN, TOLLENS, *A.* 260, 310). —  $Ba.A_2$ . Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in mikroskopischen Tafeln gefällt (K.). — Das Cadmiumsalz löst sich sehr leicht in kaltem Wasser; es wird daraus, durch Alkohol, in seideglänzenden Nadeln gefällt.

Anhydrid  $C_5H_8O_5$ . Syrup, der bei längerem Stehen im Vakuum, über  $H_2SO_4$  zu mikroskopischen Nadeln erstarrt (BAUER). Schmelzp.:  $95-98^\circ$  (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4219). Geht beim Erhitzen mit Pyridin (und Wasser) auf  $130^\circ$  in Ribonsäure  $C_5H_{10}O_6$  über. Für eine wässrige Lösung von spec. Gew. 1,0316 ist bei  $l = 2 dm$   $[\alpha]_D^{20} = -73.9$  (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4219).

2. **Ribonsäure**. *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf  $130^\circ$  von (600 g) Arabonsäure, gelöst in (6 l) Wasser, mit (500 g) Pyridin (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4216). Man kocht die Lösung mit (650 g) krystallisirtem Aetzbaryt, fügt einen geringen Ueberschuss von  $H_2SO_4$  und dann (60 g)  $PbCO_3$  hinzu und filtrirt heiß. Das Filtrat behandelt man mit  $H_2S$ , filtrirt und kocht das Filtrat erst für sich, dann  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit überschüssigem  $CaCO_3$  und dann mit Thierkohle, filtrirt und dampft das Filtrat zum dünnen Syrup ein. Nach 12 Stunden filtrirt man vom ausgeschiedenen arabonsauren Calcium ab. Aus der Mutterlauge fällt man das Calcium durch Oxalsäure genau aus, filtrirt und kocht das Filtrat mit  $Cd(OH)_2$  bis zur ganz schwach sauren Reaktion. Das Cadmiumsalz zersetzt man durch  $H_2S$ . — Geht beim Eindampfen der wässrigen Lösung in das Anhydrid über. Die Salze sind meist leicht löslich in Wasser. — Das Calciumsalz ist amorph und in Wasser äußerst löslich. —  $Cd(C_5H_8O_5)_2$  (bei  $110^\circ$ ). Feine Nadeln. Für eine wässrige Lösung ist  $[\alpha]_D^{20} = +0,6^\circ$ .

Anhydrid  $C_5H_8O_5$ . *B.* Siehe die Säure (E. FISCHER, PILOTY). — Lange Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.:  $72-76^\circ$ . Für eine wässrige Lösung, die in 25 cem 2,335 g Anhydrid enthält, ist  $[\alpha]_D^{20} = -18^\circ$  (E. F., P.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, sehr schwer in Aether, ziemlich schwer in Essigäther. Geht, beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf  $130^\circ$ , in Arabonsäure über. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu i-Trioxyglutarsäure oxydirt. Mit Natriumamalgam (und  $H_2SO_4$ ) entsteht Ribose  $C_5H_{10}O_6$ .

3. **Xylonsäure**. *B.* Bei 1—2 tägigen Stehen von 6 Thln. Xylose mit 30 Thln. Wasser und Brom (ALLEN, TOLLENS, *A.* 260, 308). Man entfernt den gebildeten  $HBr$  durch  $PbCO_3$  und  $Ag_2CO_3$ . — Rechtsdrehend. —  $Sr(C_5H_9O_6)_2 + 8\frac{1}{2}H_2O$ . Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, amorph gefällt. Bei mehrtägigem Stehen wandelt sich der Niederschlag in viereckige Plättchen um. Verliert an der Luft  $2\frac{1}{2}H_2O$ . Für die Lösung von 0,4315 g wasserfreien Salzes in 10 cem  $H_2O$  ist  $[\alpha]_D = +12,14$ . —  $Cd(C_5H_9O_6)_2 + CdBr_2 + 2H_2O$  (BERTRAND, *Bl.* [3] 5, 557).

2. Säuren  $C_6H_{12}O_6$ .

1. **Glykosaccharinsäure, 2-Methyl-2, 3, 4, 5-Pentantetrolsäure**  $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).C(CH_3)(OH).CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Glykose und besonders von Lävulose mit Kalk (PELIGOT, *B.* 13, 196; *Bl.* 36, 226; *J.* 1880, 1025). — *D.* 1) 1 Thl. käuflicher Stärkezucker wird mit 7—8 Thln. Wasser und viel überschüssigem, frisch bereitetem, Kalkhydrat so lange gekocht, bis sich Kalksalze abscheiden. Man filtrirt,

sättigt das Filtrat mit  $CO_2$  und kocht auf. Aus der abermals filtrirten Lösung wird der Kalk genau durch Oxalsäure ausgefällt und die Lösung, auf dem Wasserbade, zum starken Syrup verdunstet. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle des Anhydrids werden auf Thonplatten getrocknet und aus Wasser umkrystallisirt (SCHEIBLER, B. 13, 2213). — 2. Eine kalte Lösung von 1 kg invertirtem Rohrzucker in 9 l Wasser wird mit 100 g pulverisirtem Kalkhydrat und nach 14 Tagen nochmals mit 400 g  $Ca(OH)_2$  versetzt. Man lässt das Gemisch ein bis zwei Monate lang stehen, bis die Lösung alkalische Kupferlösung nur schwach reducirt. Dann wird filtrirt, das Filtrat mit  $CO_2$  behandelt und der Rest des gelösten Kalkes durch Oxalsäure gefällt. Die Lösung der freien Säure wird hierauf nicht ganz bis zur Syrupkonsistenz eingedampft (KILIANI, B. 15, 2954). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht schon in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen, in das Anhydrid über.

Salze: KILIANI. —  $K_2C_6H_{11}O_6$ . Große, monokline Tafeln. —  $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$  (bei 100°). Gummiartig. —  $Zn(C_6H_{11}O_6)_2$  (bei 100°). Amorph. —  $Cu(C_6H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$ . Blaue Warzen.

**Anhydrid (Saccharin)**  $C_6H_4O_6$ . Große, bitter schmeckende, rhombische Prismen (DES CLOIZEAUX, B. 35, 439). Schmelzp.: 160—161°. Flüchtig. Molek. Verbrennungswärme = 656,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 45, 305).  $[\alpha]_D = +93,8^\circ$  (S.); die Salze der Säure sind linksdrehend. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 13 Thle. (P.); leicht löslich in kochendem. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, B. 24, 2028. Kann der concentrirten wässerigen Lösung, selbst in Gegenwart von Soda, durch Aether entzogen werden (KILIANI, B. 15, 701). Liefert, beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser, Ameisensäure, Essigsäure und Glykolsäure und bei der Oxydation durch  $KMnO_4$ :  $CO_2$  und Essigsäure (KILIANI). 1 g Saccharin verbraucht 4,6 g  $KMnO_4$  (PÉLIGOT). Bei der Oxydation durch  $HNO_3$  entstehen Oxalsäure und Saccharonsäure  $C_6H_4O_7$ . Löst sich unzersetzt in Vitriolöl; reducirt FEHLING'sche Lösung nur bei anhaltendem Kochen. Löst beim Kochen  $CaCO_3$  unter Bildung von saccharinsäurem Salz. Bleibt bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) fast unverändert (PÉLIGOT; HERRMANN, TOLLENS, B. 18, 1333). Beim Erhitzen mit Kali auf 205—220° entstehen Ameisensäure und Milchsäure. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht das Anhydrid der Säure  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ . Liefert, mit Jod und Kali, Jodoform. Gährt nicht mit Hefe.

2. **Maltosaccharinsäure (Isosaccharinsäure), 2-Methylol-2, 4, 5-Pentatriolsäure**  $CH_2(OH).CH(OH).CH_2.C(OH).CH_2.OH.CO_2H$ . B. Beim Stehen eines mit Kalk gesättigten Malzauszuges bei 20°, bis das Drehungsvermögen der Lösung nicht mehr abnimmt (CUISINIER, B. 38, 512). Entsteht in gleicher Weise aus Milchzucker, nicht aber aus den Spannungsprodukten des Milchzuckers durch Säuren (CUISINIER). — D. Eine kalte Lösung von 1 kg Milchzucker in 9 l Wasser wird mit 450 g  $Ca(OH)_2$  versetzt und bleibt, in einer verschlossenen Flasche unter häufigem Umschütteln, sechs Wochen stehen. Dann sättigt man die abfiltrirte Lösung mit  $CO_2$ , dampft auf 2 l ein und lässt die Salze auskrystallisiren. Die Salze werden abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und durch die äquivalente Menge Oxalsäure zerlegt. Man dampft ein und wäscht das auskrystallisirte Isosaccharin mit möglichst wenig absolutem Alkohol (KILIANI, B. 18, 631). — Die freie Säure existirt nicht; beim Zerlegen der Salze durch Säuren scheidet sich sofort das Anhydrid aus. —  $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$ . Krystallpulver. Löslich in etwa 100 Thln. heissem Wasser.

**Anhydrid (Isosaccharin)**  $C_6H_{10}O_5$ . Große, monokline (HAUSHOFER, J. 1883, 1364) Krystalle. Schmelzp.: 95°. Außerst leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Glycerin. Für eine zehnprocentige, wässerige Lösung ist  $[\alpha]_D = +63,0^\circ$ . Concentrirte Essigsäure erhöht das Drehungsvermögen auf 73,5°. Das Natriumsalz der Säure ist linksdrehend. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, B. 24, 2028. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, Methylpropylessigsäure, das Anhydrid  $C_6H_{10}O_2$  der  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -Methylvaleriansäure  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ , ein isomeres, nicht flüchtiges Anhydrid  $C_6H_{10}O_2$ , das krystallisirt und bei 137° schmilzt, und einen unlöslichen Körper  $(C_6H_8O_2)_x$  (KILIANI). Bei der Oxydation durch  $HNO_3$  entsteht keine Essigsäure. Wird von concentrirter Salpetersäure zu Dioxypentenyltricarbonsäure  $C_6H_8O_8$ , Oxalsäure und Glykolsäure oxydirt. Gährt nicht.

3. **Metasaccharinsäure**  $CH_2(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$  (?). B. Entsteht, neben Isosaccharinsäure, bei längerem Stehen von Milchzucker mit Kalk (KILIANI, B. 16, 2625; 18, 642). — D. Eine Lösung von 1 kg Milchzucker in 9 l Wasser wird mit 450 g  $Ca(OH)_2$  kalt versetzt und nach sechs Wochen mit  $CO_2$  neutralisirt und auf 2 l eingedampft. Man filtrirt das ausgeschiedene Salz der Isosaccharinsäure ab und lässt das Filtrat einige Wochen stehen (KILIANI). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren; beim Versetzen des Kalksalzes mit Oxalsäure erhält man sofort das Anhydrid der Säure.



Liefert, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxy-capronsäure. Bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  entsteht Trioxyadipinsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Warzen oder Krusten aus mikroskopischen Prismen bestehend. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Cu}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Warzen aus mikroskopischen Blättchen bestehend.

**Anhydrid (Metasaccharin)**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Trimetrische Tafeln. Linksdrehend;  $[\alpha]_D = -48,4^\circ$ . Schmelzp.:  $141-142^\circ$  (KILIANI). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; äusserst schwer in Aether.

4. **Rhamnonsäure (Isodulcitionsäure)**. B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht bei der Oxydation von 55 g Isodulcit, gelöst in 150 ccm Wasser mit 90 g Brom (WILL, PETERS, B. 21, 1813; RAYMAN, B. 2, 2048; SCHNELLE, TOLLENS, A. 271, 68). — Die freie Säure zerfällt, aus den Salzen abgeschieden, sofort in das Anhydrid und  $\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6$  (SCHN.; T.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2$ . Amorph. Gummiartig. —  $\text{Sr}_2\text{A}_2 + 7\frac{1}{2} (?) \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Krystalle (SCHN., T.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Amorph.

**Anhydrid (Rhamnosaccharin)**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . B. S. Isodulcitionsäure. — Feine Nadeln (aus Wasser). Monokline (B. 22, 1703) Krystalle. Schmelzp.:  $150-151^\circ$  (R., SCHN., T.);  $148^\circ$  (WILL, PETERS; RAYMAN).  $[\alpha]_D = -39,04^\circ$  (R.; vgl. SCHN., T.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Reducirt Silberlösungen mit Spiegelbildung.

### 3. Säuren $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ .

1. **Heptan-2, 4, 6, 7-Tetrolsäure**  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Oxydation einer Lösung von (30 g) des Oxyds  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$  (aus Diallyl-carbinol) in (60 g) Wassers mit (26 g) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43 (REFORMATZKY, J. pr. [2] 41, 71). — Dickes Oel. Löslich in Wasser und Aether. —  $\text{CaC}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$  (bei  $100^\circ$ ). B. Aus der Säure und  $\text{CaO}$  (R.). —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_6)_2$ . B. Aus der Säure und  $\text{CaCO}_3$  (R.). Gummiartig. Schmilzt bei  $100^\circ$ .

2. **Digitalonsäure**. B. Entsteht, neben d-Glykonsäure, beim Behandeln des Zuckers aus Digitalin mit Brom (KILIAN, B. 25, 2117). — Unbeständig. Beim Verdampfen der wässerigen Lösung hinterbleibt das Anhydrid.

**Anhydrid**. Trimetrische (HAUSHOFER, B. 25, 2117) Prismen.  $[\alpha]_D = -79,4^\circ$ . Reducirt FEHLING'sche Lösung. Beim Erwärmen mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  (und Wasser) entsteht Essigsäure.

### 4. Säuren $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6$ .

1. **Tetroxydipropylsessigsäure, 1, 2, 6, 7-Heptantetrol-4-Methylsäure**  $[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2]_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$  dieser Säure entsteht beim Kochen des Anhydrides  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{O}_2$  der Tribromoxydipropylsessigsäure mit Baryt und beim Kochen von Tetroxydipropylmalonsäure mit Baryt (HJELT, A. 216, 66, 77).  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . — Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht, schon beim Erwärmen der wässerigen Lösung, in das Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_5$  über. Dieses ist ölig und verhält sich wie eine einbasische Säure.

2. **1, 4, 4, 7-Heptantetrol-3-Methylsäure**  $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{OH})_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ .

**Anhydrid, Oxetoncarbonsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 = \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}- \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}_2 \end{array} -\text{O}-\text{CH}_2$ . B. Beim Versetzen des in Wasser vertheilten Anhydrids (s. u.) mit Natronlauge bei  $80^\circ$  (FITTIG, STRÖM, A. 267, 194). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $156^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether und  $\text{CHCl}_3$ , unlöslich in  $\text{CS}_2$ . Zerfällt beim Erhitzen für sich, über ihren Schmelzpunkt, oder mit Wasser auf  $90-100^\circ$  und auch schon beim Stehen mit verd.  $\text{HCl}$  in Oxeton  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$ . —  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4)_2$  (bei  $95^\circ$ ). Amorph. —  $\text{Ba}_2\text{A}$  (bei  $100^\circ$ ). Glasartig. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Niederschlag. Kleine Nadeln (aus Wasser).

**Anhydrid (Dibutolakton)**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3 = \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}- \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{array} -\text{O}-\text{CO}-$ . B. Bei dreistündigem Kochen von  $\gamma$ -Oxybuttersäureanhydrid mit (1 Mol.) Natriumäthylat und Alkohol (FITTIG, STRÖM, A. 267, 192). Man destillirt den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit Aether und zerlegt ihn, bei  $0^\circ$ , mit  $\text{HCl}$  (von  $15\%$ ). Man schüttelt das Gemisch mit Aether aus, destillirt den Aether ab und behandelt den Rückstand mit Natronlauge. Aether entzieht der alkalischen Lösung allmählich Dibutolakton; in der wässerigen Schicht bleibt äthyläther- $\gamma$ -oxybuttersaures Natrium. — Kleine Krystalle. Schmelzp.:  $86,5^\circ$ . Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Benzol, sehr leicht in heissem  $\text{CHCl}_3$ , schwer in  $\text{CS}_2$  und kaltem Aether.

**5. Sativinsäure (Tetraoxystearinsäure)**  $C_{18}H_{36}O_6 = C_{18}H_{32}O_2(OH)_4$ . B. Bei der Oxydation von Hanfölsäure  $C_{18}H_{32}O_2$  durch  $KMnO_4$  (BAUER, HAZURA, M. 7, 224). Bei der Oxydation roher Leinölsäure durch  $KMnO_4$ , in verdünnter alkalischer Lösung (HAZURA, FRIEDRICH, M. 8, 159; REFORMATZKY, J. pr. [2] 41, 543). — D. Man versetzt die Lösung von 30 g Hanfölsäure in 36 cem Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) und 1,5 l Wasser, bei 0°, allmählich mit 1,5 l einer zweiprocentigen Lösung von  $KMnO_4$ . Man lässt 12 Stunden lang stehen, fällt dann die filtrirte Lösung durch verd.  $H_2SO_4$  und wäscht den gebildeten Niederschlag mit Aether. Derselbe wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Seideglänzende, lange Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 173° (HAZURA, M. 9, 187). Unlöslich in kaltem Wasser, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Benzol. Löslich in 2000 Thln. siedenden Wassers. Schwer löslich in Alkohol. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Azelaälsäure  $C_9H_{16}O_4$  oxydirt (HAZURA, M. 8, 261). Wird von HJ zu Stearinsäure reducirt (HAZURA, M. 8, 152; 9, 188).

Salze: BAUER, HAZURA. —  $Na.\bar{A} + H_2O$ . Glänzende Blättchen. —  $K.\bar{A} + \frac{1}{2}H_2O$ . Glänzende Blättchen. —  $Ba.\bar{A}_2$ . Flockiger Niederschlag. —  $Ag.\bar{A}$  (R.).

**Tetracetylderivat**  $C_{36}H_{74}O_{10} = C_{18}H_{32}O_2(C_2H_5O_2)_4$ . B. Durch Kochen von Sativinsäure mit Essigsäureanhydrid (HAZURA, M. 8, 154). — Dickflüssig.

## B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$ .

**I. Mesoxalsäure (Dioxymalonsäure, Propandioldisäure)**  $C_3H_4O_6 = (OH)_2C(CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von Alloxan oder Alloxansäure mit Baryt (LIEBIG, WOEHLE, A. 26, 298). Beim Behandeln einer wässrigen Lösung von Amidomalonsäure mit Jod (BAEYER, A. 131, 298).  $C_3H_5NO_4 + J_2 + 2H_2O = C_3H_4O_6 + NH_4J + HJ$ . Beim Kochen von Dibrommalonsäure mit Barytwasser (PETRIEW, Z. 10, 72). Beim Behandeln von Dibrombrenztraubensäure  $C_2H_2Br_2O_3$  mit Silberoxyd (?) WICHELHAUS, B. 1, 265). Beim Erwärmen von Kaffursäure (s. Kaffein) mit einer concentrirten Bleessiglösung (E. FISCHER, A. 215, 283).  $C_6H_9N_3O_4 + 3H_2O = C_3H_4O_6 + NH_3(CH_3) + NH_3.CO.NH(CH_3)$ . Der Monoäthylester entsteht bei der Oxydation von Isoxazoldicarbonsäurediäthylester mit Salpetersäure oder Bromwasser (PECHMANN, B. 24, 865). Aus Glycerindi- oder -triacetat und conc.  $HNO_3$ , in der Kälte (SEELIG, B. 24, 347). — D. Man trägt je 5 g alloxansaures Baryum in 1 l Wasser von 80°, erhitzt rasch zum Sieden und filtrirt nach 5–10 Minuten, wo beim Erkalten mesoxalsaures Baryum auskrystallisirt. Es wird durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt. Die Mutterlauge des Baryumsalzes säuert man mit Essigsäure an und fällt mit Bleizucker. Den Niederschlag zerlegt man mit Schwefelsäure (nicht mit  $H_2S$ ), fällt die freie Säure durch Baryumacetat und zerlegt das Baryumsalz genau mit Schwefelsäure (DEICHEL, J. 1864, 640). — Zerfließliche Krystallnadeln. Schmilzt, unter beginnender Zersetzung, bei 119–120° (FISCHER; vgl. BÖTTINGER, A. 203, 140). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Die concentrirte wässrige Lösung zersetzt sich, bei längerem Kochen, in  $CO_2$  und Glyoxylsäure. Die Säure reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Mesoxalsaures Silber zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Kohlensäure, Oxalsäure und Silber. Natriumamalgam führt die Säure in Tartronsäure über. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Nitrosomalonsäure. Liefert, beim Erhitzen mit Harnstoff auf 100°, Allantoïn  $C_4H_6N_4O_3$ . Schwefelwasserstoff in eine, mit  $Ag_2O$  versetzte, Mesoxalsäurelösung geleitet, erzeugt  $CO_2$ , Thioglykolsäure  $C_2H_4SO_2$  und Thiodiglykolsäure  $C_2H_4SO_4$ . — Die mesoxalsäuren Salze sind, bis auf das Pb-, Ba- und Ag-Salz, in Wasser leicht löslich, unlöslich in Alkohol (DEICHEL).

$(NH_4)_2.C_3H_4O_6$ . D. Die mit Ammoniak neutralisirte wässrige Lösung der Säure wird über Schwefelsäure verdunstet (PETRIEW). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — DEICHEL neutralisirte eine alkoholische Lösung der Säure mit Ammoniak und erhielt Krystallkörner  $(NH_4)_2.C_3H_4O_6$ , d. h. wahrscheinlich mesoxalamin-saures Ammoniak  $(CO.NH_2).C(OH)_2.CO_2.NH_4$ . —  $Na_2.C_3H_4O_6$ . Blättchen. —  $Ca.C_3H_4O_6$ . Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser (PETRIEW). Hält, bei 100° getrocknet,  $3H_2O$ , die bei 160° nur theilweise entweichen. Bei 210° findet Zersetzung statt (M. FREUND, B. 17, 784). Das Salz ist in verdünnter Essigsäure unlöslich. Nach WICHELHAUS (B. 1, 265) ist das Calciumsalz  $Ca.C_3H_4O_6 + 2H_2O$ ; es soll in Wasser leicht löslich sein und bei 100° in  $Ca.C_3O_6$  übergehen. Wahrscheinlich ist die von ihm (aus Dibrombrenztraubensäure und Silberoxyd) erhaltene Säure überhaupt keine Mesoxalsäure, sondern Tartronsäure  $C_3H_4O_6$ . —  $Ba.C_3H_4O_6$  (bei 110°). Krystallpulver, kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in heißem, leicht in Säuren. Hält lufttrocken  $\frac{1}{2}H_2O$  (BÖTTINGER). Zersetzt sich bei 120° (PETRIEW). —  $Pb_2.C_3O_6 + H_2O$ . Fast unlöslich in Wasser. —  $Ag_2.C_3H_4O_6$ .



Amorpher Niederschlag, der bald in gelbliche, mikroskopische Nadeln übergeht. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (s. oben).

**Diäthylester**  $C_7H_{12}O_6 = C_3H_7O_2(C_2H_5)_2$ . Aus dem Silbersalz und Aethyljodid (PETRIEW), *Ж.* 10, 75). Aus Tartronsäurediäthylesteracetat und Brom bei 140–145° (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 3000). — Schmelzp.: 57°. Siedet gegen 200°; Siedep.: 140–145° bei 50 mm (C., BR.). Unlöslich in Wasser.

**Diacetylmesooxalsäurediäthylester**  $C_{11}H_{16}O_8 = (C_2H_3O_2)_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Mesoxalsäurediäthylester und Acetylchlorid (PETRIEW). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmilzt nicht unzersetzt bei 145°. Löst sich unter Zersetzung in Wasser. Schüttelt man den Ester mit schwachem, alkoholischem Kali, so tritt Spaltung in Alkohol und Diacetylmesooxalsäure  $C_7H_8O_8$  ein. Das Silber- und Bleisalz dieser Säure sind unlöslich in Wasser. Die aus diesen Salzen abgeschiedene Diacetylmesooxalsäure krystallisiert, schmilzt bei 130° und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. —  $Ag_2 \cdot C_7H_8O_8$ .

## 2. Säuren $C_4H_6O_6 = CO_2H \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ .

1. **Gewöhnliche od. Rechtsweinsäure (2,3-Butandioldisäure)**. *V.* Sehr verbreitet in den Pflanzen (Früchten), theils frei, theils an Kali oder Kalk gebunden: in den Trauben, Tamarinden, Vogelbeeren, Kartoffeln, Gurken, Ananas, schwarzem Pfeffer u. s. w. — *B.* Bei der Oxydation von Milchzucker mit Salpetersäure (LIEBIG, *A.* 113, 1), neben Traubensäure. Auch Rohrzucker, arabisches Gummi, Zuckersäure und Sorbin (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 242) geben, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Weinsäure und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Stärke und Glykose (? — KILIANI, *A.* 205, 175) geben so nur Weinsäure. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkoholische Lösung von Oxaläther (DEBUS, *A.* 166, 124). (So entsteht inaktive Weinsäure?). — *D.* Aus Weinstein und Weinhefe. Der Weinstein ist im Traubensaft gelöst enthalten. Er setzt sich bei der Gährung des Mostes ab, weil er in Alkohol unlöslich ist. Der rohe Weinstein ist durch Farbstoffe und andere Beimengungen stark verunreinigt. Man reinigt ihn durch Umkrystallisiren aus Wasser. Er wird hierauf mit Kreide gekocht, wobei die Hälfte der Weinsäure als neutrales Kaliumsalz in Lösung geht.  $2K \cdot C_4H_5O_6 + CaCO_3 = Ca \cdot C_4H_4O_6 + K_2 \cdot C_4H_5O_6 + CO_2 + H_2O$ . Man setzt der Lösung Chlorcalcium zu und erhält dadurch alle Weinsäure als Calciumtartrat im Niederschlag. Dieser wird mit Schwefelsäure zerlegt und die Weinsäure durch Thierkohle entfärbt.

Monokline Säulen (Fig. 21). Spec. Gew. = 1,764 (SCHIFF, *A.* 113, 189); = 1,7594 bei 70°/4° (PERKIN, *Soc.* 51, 366). Lösungswärme = –3,270 Cal. (BERTHELOT, JUNGFLEISCH); –3,596 Cal. (THOMSEN); –3,454 Cal. (PICKERING, *Soc.* 51, 367). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 371; BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1819; *Ph. Ch.* 8, 466. Leicht löslich in Alkohol, nicht in Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 136,6 Thle. Wein-säure, diese Lösung hat ein spec. Gew. = 1,325 bei 16° (MAISCH, *J.* 1865, 392).

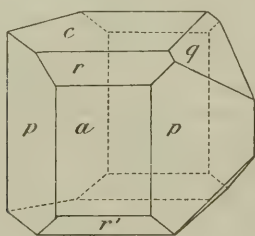


Fig. 21.

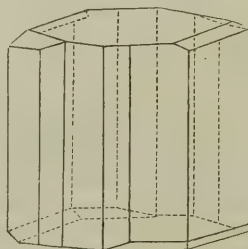


Fig. 22.

Es lösen 100 Thle. Wasser an Links- oder Rechtsweinsäure bei:

0° 115,04 Thle.	35° 165,72 Thle.	70° 243,66 Thle.
5° 120,0 „	40° 176,0 „	75° 258,05 „
10° 125,72 „	45° 185,06 „	80° 273,33 „
15° 132,20 „	50° 195,0 „	85° 289,50 „
20° 139,44 „	55° 205,83 „	90° 306,56 „
25° 147,44 „	60° 217,55 „	95° 324,51 „
30° 156,20 „	65° 230,16 „	100° 343,35 „

(LEIDIE, *Fr.* 22, 269.)

Die kalt gesättigte, wässrige Weinsäurelösung wird durch Zusatz des halben Volumens Vitriolöl gefällt (GROSJEAN, *Soc.* 43, 336).

*Spec. Gew. der wässrigen Weinsäurelösung bei 15°.* 100 Thle. Lösung enthalten p Theile Weinsäure:

p	3,31	5,015	8,78	12,08	13,5	15,18
Spec. Gew.	1,01525	1,02329	1,04121	1,05724	1,06432	1,07274

(MARCHLEWSKI, *B.* 25, 1560; vgl. GERLACH, *J.* 1859, 44; H. SCHIFF, *A.* 113, 189; MAISCH, *J.* 1865, 392).

Siedepunkt der wässrigen Lösung: GERLACH, *Fr.* 26, 466.

1 Thl. Weinsäure löst sich in 2,06 Thln. 80 procentigen Alkohols bei 15° (SCHIFF). 100 Thle. einer Lösung in Aether halten 0,393 Thle.; in Alkohol von 90% 29,146 Thle.; in absolutem Alkohol 20,385 Thle. Weinsäure bei 15° (BOURGAIN, *Bl.* 29, 244).

Eine Lösung von p Gramm Weinsäure in 100 cem wässriger Lösung von 15° dreht die Polarisationssebene des Lichts nach rechts:  $[\alpha]_D = 15,06 - 0,131 \cdot p$ . (LANDOLT, *B.* 6, 1075). Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen: KRECKE, *J.* 1872, 154.

Drehungsvermögen  $[\alpha]_D$  der wässrigen Weinsäurelösungen (TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 32, 218).

% Weinsäure	10°	15°	20°	25°	30°
50	5,93	6,67	7,38	8,03	8,64
40	7,58	8,26	8,91	9,51	10,07
30	9,22	9,85	10,45	10,99	11,50
20	10,87	11,44	11,98	12,47	12,93

Drehungsvermögen der Lösungen von Weinsäure in Aceton, Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$  und Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ : PŘIBRAM, *M.* 9, 488. Einfluss von Kohlenwasserstoffen u. s. w. auf das Drehungsvermögen: P., *B.* 22, 6; LONG, *Ph. Ch.* 4, 663.

Mineralsäuren verkleinern die Rechtsdrehung der Weinsäure. In einem Gemisch von wasserfreiem Aether und Aceton zeigt die Weinsäure schwache Linksdrehung (LANDOLT, *B.* 13, 2329). Einfluss der Borsäure auf das Drehungsvermögen der Weinsäure: BIOT, *J.* 1850, 169.

Drehungsvermögen der Salze: KANONNIKOW, *Ж.* 22, 369; SONNENTHAL, *M.* 12, 611. Das Drehungsvermögen der sauren Metallsalze ist = 24,48°, jenes der neutralen Metallsalze = 30,44°. Die gleichen Zahlen findet man für die Salze der organischen Basen, allein nur für starke (Aethylamin u. A.) und auch nur in alkoholischer Lösung, da in wässriger Spaltung in freie Basen und saure Salze oder gar freie Säure (wie bei Isoamylamin, Anilin) eintritt (K.). Rotationsdispersion weinsaurer Salze: KÜMMEL, *P.* [2] 43, 509. Molekularbrechungsvermögen = 45,78 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 357).

Brechungsvermögen der neutralen weinsäuren Alkalien: KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 350. Verbrennungswärme für 1 g = 1,745 Cal. (STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 302). — Verhalten gegen Borsäure: SCHEIBE, *J.* 1879, 638. Weinsäure ist stark pyroelektrisch.

Weinsäure schmilzt bei 168—170° (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1814), dabei in die isomere Metaweinsäure übergehend. Auch beim Eindampfen der wässrigen Weinsäurelösung entsteht (etwas) Metaweinsäure; diese geht bei mehrstündigem Kochen mit Wasser, sehr langsam in der Kälte, wieder in Weinsäure über (GROSJEAN, *Soc.* 43, 334). Bei 140 bis 150° entweicht  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, und es entsteht Ditartrylsäure  $C_6H_{10}O_{11}$ , die bei weiterem Erhitzen in lösliches und endlich in unlösliches Weinsäureanhydrid  $C_4H_4O_5$  übergeht. Bei der Destillation von Weinsäure erhält man im Destillat Brenztraubensäure, Brenzweinsäure, Essigsäure und Uvinsäure  $C_6H_6O_3$ . Daneben treten  $CO$ ,  $CO_2$ , Aldehyd, Aceton, Ameisensäure und andere Körper auf (VÖLCKEL, *A.* 89, 57), und in sehr kleiner Menge Dipyrotartraceton  $C_8H_{12}O_2$  (BOURGAIN, *Bl.* 29, 309). [Dies ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 230° siedet. Außerst wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nimmt direkt Brom auf, verbindet sich nicht mit Disulfiten.] Beim Erhitzen von Weinsäure oder deren Salzen bemerkt man einen charakteristischen Geruch nach gebranntem Zucker. Bei der Destillation von 3 Thln. Weinsäure mit 1 Thl. Glaspulver erhält man 3,4% Brenztraubensäure, 0,8% Brenzweinsäure, 0,16% Ameisensäure und sehr kleine Mengen Milchsäure, Essigsäure und Formaldehyd (L. LIEBERMANN, *B.* 15, 428). Bei der trockenen Destillation von Seignettesalz mit Kalk werden Wasserstoff, Aceton und etwas Benzol gebildet (FREYDL, *M.* 4, 150). Bei mäßigem Erhitzen von Weinsäure mit Glycerin entstehen weinsäure Glycerinester; bei stärkerem Erhitzen (auf 140°) und darauf folgendem Destilliren werden wesentlich  $CO_2$  und Brenztraubensäureglycid  $C_3H_3O_3 \cdot C_3H_5O$  gebildet;



gleichzeitig treten etwas Akrolein und freie Brenztraubensäure auf (JOWANOWITSCH, *M.* 6, 476). — Bei sehr langem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure entstehen Traubensäure, Mesoweinsäure und Brenzweinsäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 244). Beim Erhitzen von Weinsäure mit  $\frac{1}{10}$  Thl. Wasser auf  $175^{\circ}$  entstehen Traubensäure und wenig Mesoweinsäure; bei  $165^{\circ}$  wird mehr von der letzteren Säure gebildet (JUNGFLEISCH, *J.* 1872, 515). — Bei der Oxydation von Weinsäure (mit Chromsäure, Bleisuperoxyd, Chamäleonlösung, Braunstein und Schwefelsäure) entsteht Ameisensäure. Weinsäure reducirt die Lösungen edler Metalle: aus einer ammoniakalischen Silberlösung wird das Silber unter Spiegelbildung abgeschieden. Die Lösung hält Oxalsäure (CLAUS, *B.* 8, 950). Wird von  $\text{FeSO}_4$  zu Isoarabinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  reducirt. — Bei der Elektrolyse von Weinsäure tritt Essigsäure auf (KEKULÉ, *A.* 131, 88; BOURGOIN, *Bl.* 11, 405).  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2$ . —  $\text{PCl}_5$  erzeugt Chlorfumarsäurechlorid. Ebenso entsteht aus Weinsäureester und  $\text{PCl}_5$  Chlorfumarsäureester. — Weinsäure, mit konc. Phosphorsäure erwärmt, liefert ein Gasgemenge aus gleichen Volumen  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  bestehend (VANGEL, *B.* 13, 356). Beim Erhitzen von Weinsäure mit 6–7 Thln. stark rauchender Schwefelsäure entweicht anfangs nur  $\text{CO}$  und zuletzt etwas  $\text{CO}_2$ . Gleichzeitig entstehen Glykolsäure, Brenztraubensäure und etwas Traubensäure (BOUCHARDAT, *Bl.* 34, 495). — Die Wasserstoffatome der beiden an  $\text{CH}$  gebundenen Hydroxyle werden nur ausnahmsweise durch Metalle ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$ .) vertreten. Dafür verbindet sich Weinsäure leicht mit Säuren: z. B. mit Salpetersäure. Bei der Einwirkung von (organischen) Säurechloriden entstehen Verbindungen der Weinsäure mit organischen Säuren. Mit Bromwasserstoffsäure verbindet sich Weinsäure zu Monobrombernsteinsäure. Jodwasserstoffsäure reducirt zu Aepfelsäure und dann zu Bernsteinsäure. — Weinsäure verhindert die Fällung von Kupferoxyd und anderen Metalloxyden aus alkalischer Lösung, und zwar vermag 1 Mol. Weinsäure 1 Atom Kupfer in Lösung zu halten (STAEDELER, KRAUSE, *J.* 1854, 746). Es werden hierbei die Wasserstoffatome der beiden  $\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppen durch (1 Atom) Kupfer vertreten, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{O}_2\text{Cu})(\text{CO}_2\text{K})_2$ . — Bei der durch Spaltpilze bewirkten Gährung des weinsauren Kalkes werden gebildet: Essigsäure, neben wenig Weingeist (FRZ, *B.* 12, 476), Propionsäure (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 329), Buttersäure (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 94, 321). Bei der durch Fäulnisbakterien bewirkten Gährung von Ammoniumtartrat entstehen  $\text{CO}_2$ , Bernsteinsäure und daneben blos Ameisensäure und Essigsäure; bei der gleichen Gährung des Calciumtartrates fehlt die Bernsteinsäure gänzlich (KOENIG, *B.* 14, 211).

*Reaktionen der Weinsäure.* Die Weinsäure ist durch die Eigenschaften ihres sauren Kaliumsalzes und neutralen Calciumsalzes charakterisirt. Freie Weinsäure giebt mit essigsaurem Kalium einen krystallinischen, schwerlöslichen Niederschlag von Weinstein. Die Entstehung desselben wird durch Reiben oder Zusatz von Alkohol befördert. — Chlorcalcium fällt aus der Lösung neutraler weinsaurer Salze weinsaures Calcium. Ammoniaksalze verzögern die Fällung. Der Niederschlag löst sich in kohlsäurefreier Natron- oder Kalilauge und fällt, beim Kochen, gelatinös nieder. Gypslösung giebt mit freier Weinsäure keinen Niederschlag; in der Lösung eines neutralen Alkalisalzes entsteht, nach einiger Zeit, eine geringe Fällung. — Bei Gegenwart von Borsäure prüft man auf Weinsäure mit Fluorkalium (BARFOD, *Fr.* 3, 292). — Wird zu einer Lösung von Weinsäure eine Lösung von Kobalthexaminchlorid (Luteokobaltchlorid)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  (1 Thl. Salz in 12 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ) und hierauf Natron- oder Kalilauge zugefügt und gekocht, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung grün und dann blauviolett. (Unterschied der Weinsäure von Citronensäure, Aepfelsäure, Oxalsäure, Essigsäure u. s. w., bei deren Gegenwart alles Kobalt gefällt wird) (BRAUN, *Fr.* 7, 349). — Versetzt man eine Lösung von freier Weinsäure oder von weinsauerm Alkali mit einem Eisenoxydsalz, dann mit 1–2 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und endlich mit überschüssigem Alkali, so entsteht eine violette Färbung (Unterschied von Citronensäure u. s. w.) (FENTON, *Fr.* 21, 123). Beim Erwärmen von Weinsäure (oder Tartraten) mit 1 ccm einer Lösung von 1 g Resorcin in 100 g Schwefelsäure (von  $66^{\circ}$  B.) auf  $125^{\circ}$  entsteht eine violettrote Färbung (MOHLER, *Bl.* [3] 4, 728). Die untersuchte Substanz darf weder Nitrate, noch Nitrite enthalten.

*Bestimmung der Weinsäure (und Citronensäure) in Fruchtsäften, Weinstein u. s. w.:* FLEISCHER, *Fr.* 12, 328; in der Weinhefe: OLIVERI, *G.* 14, 453.

*Bestimmung der Weinsäure, des Weinstein und Kalis im Wein:* BERTHELOT, FLEURIEU, *Fr.* 3, 216; KISSEL, *Fr.* 8, 409; PICCARD, *Fr.* 21, 424; AMTHOR, *Fr.* 21, 195; KAYSER, *Fr.* 23, 29; MUSSET, *Fr.* 24, 279; FERRARI, *Fr.* 24, 279; NESSLER, BARTHE, *Fr.* 21, 60; 22, 159; vgl. KAYSER, *Fr.* 22, 123. Bestimmung von Weinsäure, Bernsteinsäure und Aepfelsäure im Wein: C. SCHMITT, HIEPE, *Fr.* 21, 539.

Bei der Werthbestimmung des Weinstein durch Glühen desselben und Titiren der gebildeten Potasche ist das Glühen im bedeckten Platintiegel vorzunehmen, und zwar nur so lange, als noch empyreumatische Produkte auftreten (VOGEL, BRAUN, *Fr.*

7, 149). Verfahren bei Gegenwart von Calciumtartrat und Gyps im rohen Weinstein: SCHEURER-KESTNER, *Bl.* 29, 451. Bestimmung der Gesamtweinsäure im rohen Weinstein u. s. w. nach der Oxalsäuremethode: WÄRINGTON, *Soc.* 28, 25; GROSJEAN, *Soc.* 35, 341; KLEIN, *Fr.* 24, 379; Prüfung dieser Methode: BORNTRÄGER, *Fr.* 25, 327; 26, 711. Verfahren von GOLDENBERG, GEROMONT: *Fr.* 28, 371 (vgl. GANTTER, *Fr.* 26, 714); LORENZ, *Fr.* 27, 8; PHILIPS, *Fr.* 29, 577. Verfahren von HEIDENHAIN: *Fr.* 27, 703. — Bestimmung des Kaliumbitartrates im rohen Weinstein und der Weinhefe: KLEIN, *Fr.* 24, 379. — Werthbestimmung des weinsauren Kalkes: WEIGERT, *Fr.* 23, 357.

$NH_4.C_4H_5O_6$ . Löslich in 45,6 Thln. Wasser von  $15^\circ$  (PASTEUR). Krystallisirt nach PASTEUR (*J.* 1853, 415) monoklin, nach HAHN (*J.* 1859, 286) rhombisch. Spec. Gew. = 1,680 (SCHIFF).  $[\alpha]_D = 25,65^\circ$  (LANDOLT). Verbindet sich mit dem sauren Ammoniak-salz der aktiven Aepfelsäure nach gleichen Aequivalenten. Die Verbindung löst sich in 11,8 Thln. Wasser von  $15^\circ$  (PASTEUR, *J.* 1853, 417). —  $(NH_4)_2.C_4H_4O_6$ . Monokline Säulen; krystallisirt, bei Gegenwart von (inaktivem) äpfelsaurem Ammoniak, rhombisch (PASTEUR, *J.* 1854, 395). Spec. Gew. = 1,566 (SCHIFF, *A.* 112, 89), = 1,523 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Spec. Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = 34,26^\circ$  (LANDOLT, *B.* 6, 1076). — Weinsaures Hydroxylamin  $(NH_3O)_2.C_4H_5O_6$ . Sehr dünne Blätter (LOSSEN, *A. Spl.* 6, 233). —  $Li.C_4H_5O_6 + H_2O$ . Kleine rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 396; DULK, *A.* 2, 47).  $[\alpha]_D = 27,43^\circ$  (LANDOLT). —  $Li_2.C_4H_4O_6$ .  $[\alpha]_D = 35,84^\circ$  (LANDOLT). —  $2Li.C_4H_5O_6 + (Li.C_4H_4O_6)_2.TeO + 2H_2O$ . Orthorhombische Nadeln (KLEIN, *A. ch.* [6] 10, 118). —  $Na.C_4H_5O_6 + H_2O$ . Rhombische Säulen (DUMAS, *Piria*, *A.* 44, 88).  $[\alpha]_D = 23,95^\circ$  (LANDOLT). Drehungsvermögen: TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 34, 85. —  $Na_2.C_4H_4O_6 + 2H_2O$  (DUMAS, *Piria*, *A.* 44, 80). Nadeln oder rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,794 (BUIGNET). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 107.  $[\alpha]_D = 30,85^\circ$  (LANDOLT). Molekulardrehungsvermögen  $[\alpha]_D.m/100$  bei  $15^\circ = 60,75 - 0,08314.P - 0,001418.P^2$ ; bei  $20^\circ = 60,56 - 0,04647.P - 0,002216.P^2$ ; bei  $25^\circ = 61,35 - 0,08478.P - 0,001594.P^2$ , wo P die in 100 g Lösung enthaltene Menge krystallisirten Salzes bedeutet (TH. THOMSEN, *J. pr.* [2] 34, 80). Einfluss der Natronlauge auf das Drehungsvermögen der Weinsäure: THOMSEN, *J. pr.* [2] 35, 145.

Löslich in 3,46 Thln. Wasser von  $6^\circ$ ; in 2,28 Thln. bei  $24^\circ$ ; in 1,75 Thln. bei  $38^\circ$ ; in 1,5 Thln. bei  $42,5^\circ$  (OSANN). Siedepunkt der wässerigen Lösung: GERLACH, *Fr.* 26, 452. Spec. Gew. der wässerigen Lösung (bei  $19,5^\circ$ ) (KREMERS, *Fr.* 8, 291).

Thle. wasserhaltiges Salz in 100 Thln. Lösung	5	10	15	20
Spec. Gew.	1,030	1,060	1,093	1,125

$Na.NH_4.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ . Rhombische Säulen (Fig. 22 S. 788). Spec. Gew. = 1,58 (MITSCHERLICH, *A.* 44, 288), = 1,587 (SCHIFF).  $[\alpha]_D = 32,65^\circ$  (LANDOLT). 100 Thle. einer wässerigen Lösung bei  $0^\circ$  halten 21,2 Thle. krystallisiertes Doppelsalz (PASTEUR, *J.* 1849, 309). Hemiëdrie der Krystalle und Bildung derselben aus traubensaurem Ammoniaknatrium: PASTEUR. Aus einer übersättigten Lösung des letzteren Salzes wird, durch einen Krystall von rechtsweinsaurem Ammoniaknatrium, dieses Salz ausgeschieden. Nimmt man einen Krystall vom Doppelsalz der Linksweinsäure, so wird linksweinsaures Ammoniaknatrium abgeschieden (GERNEZ, *J.* 1866, 404). —  $Na.Li.C_4H_4O_6 + 2H_2O$  (DULK). —  $(Na.C_4H_4O_6)_2.TeO + 2H_2O$ . B. Aus  $Na_2TeO_3$  und Weinsäure (KLEIN, *A. ch.* [6] 10, 116). Wird durch kochendes Wasser zerlegt in  $TeO_3$  und  $Na.C_4H_5O_6$ .

$K.C_4H_5O_6$  (Weinstein, Cremor tartari). V. In den Weintrauben und Tamarinden. — D. Der beim Gähren des Mostes sich absetzende Weinstein wird durch Lösen in heißem Wasser, Zusatz von Thon und Klären mit Eiweiß gereinigt. Er enthält dann noch weinsaurer Kalk, von dem man ihn durch Umkrystallisiren aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser befreit. Oder man behandelt ihn mit Soda und fällt die Lösung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure. — Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1850, 377; COOKE, *J.* 1880, 805). Spec. Gew. = 1,943 (SCHABUS), = 1,973 (SCHIFF), = 1,956 (BUIGNET).  $[\alpha]_D = 22,61$  (LANDOLT). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 466. 100 Thle. Wasser lösen:

bei	$0^\circ$	$5^\circ$	$10^\circ$	$15^\circ$	$20^\circ$	$25^\circ$	$30^\circ$	$35^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$	$60^\circ$	$70^\circ$	$80^\circ$	$90^\circ$	$100^\circ$
Thle. I	0,32	—	0,40	—	0,57	—	0,90	—	1,31	1,81	2,40	3,20	4,50	5,70	6,90
II	0,244	0,300	0,370	0,453	0,553	0,670	0,805	0,960	1,130	—	—	—	—	—	—
III	0,141	0,175	0,212	0,253	0,305	0,372	0,460	0,570	0,710	—	—	—	—	—	—
IV	0,370	—	0,376	0,411	—	0,843	1,020	1,281	1,450	1,931	2,475	3,160	4,050	—	5,850

I nach ALLUARD, *J.* 1864, 94; II nach CHANCELL, *J.* 1865, 830. III giebt die Löslichkeit des Weinstains in Wasser mit 10,5% Alkohol an, nach CHANCELL. IV zeigt an, wie viel



Gramm Weinstein in 100 ccm wässriger Lösung enthalten sind (Babo, Portele, *Fr.* 22, 109; vgl. hierzu: Bornträger, *Fr.* 25, 334). Nach Kissel (*Fr.* 8, 410) löst sich 1 Thl. Weinstein in 230,1 Thl. Wasser von 10°; in 203,1 Thl. von 15°; in 162,1 Thl. von 22°. 100 Thle. Wasser lösen bei  $t^{\circ} = 0,351 + 0,00151t + 0,055t^2$  Thle. Weinstein; Löslichkeit in Chlorkaliumlösungen: Blarez, *Fr.* 31, 217. — 1000 ccm einer Lösung in sechsprocentigem Alkohol halten bei 12° 3,14 g Weinstein; in achtprocentigem Alkohol 2,781; in neunprocentigem 2,647; in zehnprocentigem 2,489; in zwölfprocentigem 2,253 g Weinstein. Es lösen je 100 ccm Alkohol von 60% — 15,8 mg Weinstein, von 70% — 8,3 mg, von 80% — 3,2 mg, von 90% — 0,9 mg Weinstein (Heidenhain, *Fr.* 27, 689). Eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat wandelt den Weinstein zum Theil in neutrales Kaliumtartrat um; freie Essigsäure verhindert diese Umwandlung (Heidenhain). Weinsäure vermindert die Löslichkeit in zehnprocentigem Alkohol bedeutend, Essigsäure sehr wenig. Löslichkeit des Weinstein in verschiedenen Säuren: Ostwald, *J. pr.* [2] 29, 50, und Salzen (KCl, neutralem Kaliumcitrat, neutralem Kaliumoxalat): Bornträger, *Fr.* 25, 335, 341 u. f. —  $K_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  (Dumas, Piria, Berlin, *A.* 64, 358). Monokline Krystalle (Pasteur; Marnignac, *J.* 1855, 472). Rammelsberg (*J.* 1855, 472) erklärt die Krystalle für rhombisch. Spec. Gew. = 1,973 (Schiff), = 1,960 (Buignet). Löslich in 0,75 Thln. Wasser von 2°; in 0,66 Thln. bei 14°; in 0,63 Thln. bei 23°; in 0,47 Thln. Wasser bei 64° (Osann). Lösungswärme: Pickering, *Soc.* 51, 317. Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 19,5° (Kremers):

Thle. wasserhaltigen Salzes in 100 Thln. Lösung	5	15	25	35	45	55	65
Spec. Gew.	1,032	1,097	1,170	1,249	1,335	1,426	1,533

Siedepunkt der wässrigen Lösung: Legrand, *A.* 17, 35; Gerlach, *Fr.* 26, 453.  $[q]_D = 28,48^{\circ}$  (Landolt). Molekulardrehungsvermögen  $[\alpha]_D$  m/100 bei 15° = 62,28 + 0,2091.  $P - 0,001467.P^2$ ; bei 20° = 62,42 + 0,2405.  $P - 0,002449.P^2$ ; bei 25° = 62,97 + 0,2149.  $P - 0,00224.P^2$ , wo  $P$  die in 100 g Lösung enthaltene Menge wasserfreien Salzes bedeutet (Th. Thomsen, *J. pr.* [2] 34, 89).

$K.NH_4.C_4H_4O_6$ . Monokline Krystalle (Dulk; Dumas, Piria). Spec. Gew. = 1,700 (Schiff).  $[q]_D = 31,11^{\circ}$  (Landolt). —  $K.Li.C_4H_4O_6 + H_2O$  (Dulk). Rhombische Krystalle (Zepharovich, *J.* 1860, 251). —  $K.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$  (Seignettesalz, Rochellesalz). Wurde 1672 vom Apotheker Seignette in La Rochelle entdeckt. Große rhombische Säulen. Spec. Gew. = 1,767 (Schiff) = 1,790 (Buignet). Das krystallisirte Salz löst sich in 1,70 Thln. Wasser von 6° (Fresenius, *A.* 53, 234). Siedepunkt der wässrigen Lösung: Gerlach, *Fr.* 26, 454. Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 19,5° (Kremers):

Thle. wasserhaltigen Salzes in 100 Thln. Lösung	5	10	20	30	40	50	55
Spec. Gew.	1,025	1,050	1,105	1,162	1,224	1,287	1,321

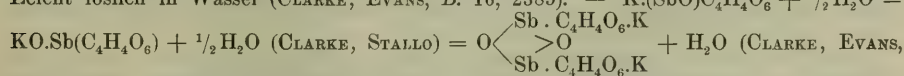
$[q]_D = 29,67^{\circ}$  (Landolt). Molekulardrehungsvermögen: Th. Thomsen, *J. pr.* [2] 34, 90. Molekularbrechungsvermögen = 79,12 (Kanonnikow, *J. pr.* [2] 31, 357). —  $(C_4H_4O_6.K)_2.TeO$  (bei 100°). Amorphes Pulver (Klein, *A. ch.* [6] 10, 115). —  $Rb.C_4H_5O_6$  (Allen, *J.* 1862, 122). Rhombische Prismen (Cooke, *J.* 1864, 390; *J.* 1880, 805). Löslich in 84,5 Thln. Wasser von 25° und in 8,5 Thln. siedendem Wasser (Trennung des Cäsiums vom Rubidium). —  $Rb.Na.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ . Rhombische Krystalle (Piccard, *J.* 1862, 125). —  $Cs.C_4H_5O_6$  (Allen). Rhombische Krystalle (Cooke). Löslich in 10,3 Thln. Wasser von 25° und in 1,02 Thln. siedendem Wasser.

$Be.C_4H_4O_6 + 3H_2O$ . Mikroskopische Krystalle (Atterberg, *Bl.* 21, 162). —  $Be.K_2.C_4H_5O_6 + 3H_2O$  (Toczyński, *Z.* 1871, 277). *D.* Durch Kochen von Weinstein mit Beryllerdehydrat. — Prismen. —  $Mg(C_4H_5O_6)_2$  (Dulk). 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 1,893 Thle. Salz. —  $Mg.C_4H_4O_6 + 4H_2O$  (Dulk). 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,81 Thle. Salz.  $[q]_D = 35,86^{\circ}$  (Landolt). Elektrisches Leitungsvermögen: Walden, *Ph. Ch.* 1, 537. —  $Mg_2.C_4H_5O_6 + 3H_2O$ . *D.* Aus Magnesiaölösung, Weinsäure und überschüssigem Ammoniak (Mayer, *A.* 101, 166). — Krystallpulver, löslich in 4100 Thln. kaltem, reinem oder ammoniakhaltigem Wasser, leichter in Ammoniaksalzen. —  $Mg.Na_2(C_4H_4O_6)_2 + 10H_2O$  (Dulk). Monokline Krystalle. —  $Mg.K_2(C_4H_4O_6)_2 + 8H_2O$  (Dulk). —  $Ca(C_4H_5O_6)_2$  (Dulk). Rhombische Krystalle. 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,71 Thle. Salz. —  $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ . *V.* In den Sennesblättern, Weintrauben. — Krystallpulver oder rhombische Oktaeder (Pasteur; Rammelsberg; Hintze, *A.* 226, 201). 1 Thl. löst sich in 350 Thln. kochenden und in 1210 Thln. kalten Wassers (Casselmann, *J.* 1855, 475); 1 Thl. des wasserhaltigen Salzes löst sich in 352 Thln. siedenden Wassers und in 6265 Thln. Wasser von 15° (Mohr, *J.* 1865, 393). 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2800 Thln.

kalten Wassers (SCHMITT, HIEPE, *Fr.* 21, 536). Leicht löslich in kalter Kali- oder Natronlauge, daraus beim Kochen niederfallend. Löslich in weinsäuren Alkalien und Ammoniaksalzen (BRETT, *A.* 23, 133). — Weinsteinlösung setzt sich, beim Digeriren mit Gyps, nach der Gleichung um:  $CaSO_4 + K_2C_4H_4O_6 = CaC_4H_4O_6 + KHSO_4$  (BUSSY, BUIGNET, *J.* 1865, 829). (Gypsen des Mostes: CHANCEL, *J.* 1865, 830). — Verbindung mit äpfelsäurem Kalk:  $CaC_4H_4O_6 + CaC_4H_4O_6 + 6H_2O$ . Nadeln; 100 Thle. Wasser lösen bei  $17^\circ$  1,25 Thle. (ORDONNEAU, *Bl.* [3] 6, 262). —  $SrC_4H_4O_6 + 4H_2O$ . Kleine rhombische Tafeln. Löslich in 147,8 Thln. Wasser von  $15,6^\circ$  (DULK). Krystallisirt mit  $3H_2O$  monoklin (MARIGNAC, *J.* 1859, 286). —  $Sr(NH_4)_2(C_4H_4O_6)_2 + 12H_2O$ . Rhombische Krystalle (MARIGNAC). —  $SrNa_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$ . Löslich in 1,4 Thln. Wasser von  $15,6^\circ$  (DULK). —  $SrK_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$  (DULK). —  $BaC_4H_4O_6 + H_2O$  (DULK). Das anfangs amorph niederfallende Salz löst sich in 83 Thln. Wasser. Es wird bald krystallinisch und löst sich dann in 1300 Thln. Wasser (VOGEL, REISCHAUER, *J.* 1859, 288). —  $BaNa_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$  (DULK). —  $BaK_2(C_4H_4O_6)_2 + 2H_2O$  (DULK). —  $BaC_4H_4O_6 \cdot TeO$  (bei  $100^\circ$ ). Amorpher Niederschlag, erhalten aus  $(K_2C_4H_4O_6)_2 \cdot TeO$  und  $Ba(NO_3)_2$  (KLEIN). —  $ZnC_4H_4O_6 + 2H_2O$ . D. Aus Zinkacetat und Weinsäure (SCHIFF, *A.* 125, 146) oder beim Kochen von Weinsäure mit Zink (FRISCH, *J.* 1866, 401). — Krystallmehl. —  $Zn_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . D. Durch längeres Kochen von Zink, Weinsäure und Kalilauge und Neutralisiren mit Salpetersäure (FRISCH). — Pulver, unlöslich in Wasser, Weinsäure und Ammoniaksalzen.

$Na(BO)_2C_4H_4O_6$ ; —  $Na_2(BO)_2C_4H_4O_6$ ; —  $Na_2(BO)_3C_4H_4O_6$  (DUVE, *J.* 1869, 540). —  $K(BO)_2C_4H_4O_6$ . Durch Sättigen von Weinstein mit Borsäure (SOUBEIRAN; DUVE). Giebt, beim Neutralisiren mit Potasche,  $K_2(BO)_2C_4H_4O_6$  (bei  $120^\circ$ ) (DUVE). —  $K_2(BO)_2C_4H_4O_6$  (bei  $120^\circ$ ). Aus  $K_2C_4H_4O_6$ , Borsäure und Weingeist (DUVE). —  $K_2(BO)_2C_4H_4O_6 + Na(BO)_2C_4H_4O_6$  (DUVE). Der officinelle Boraxweinstein (Tartarus boraxatus) wird durch Eindampfen einer, mit Weinstein versetzten, Boraxlösung erhalten. Derselbe ist augenscheinlich ein Gemenge. —  $Ba(BO)_2C_4H_4O_6$  (bei  $100^\circ$ ); —  $Ba(BO)_3C_4H_4O_6$  (DUVE). —  $Yt(C_4H_4O_6)_2(OH) + 3H_2O$  (?) (CLÈVE, HOGLUND, *Bl.* 18, 296). —  $La_2(C_4H_4O_6)_3 + 3H_2O$  (CLÈVE, *Bl.* 21, 202); hält  $9H_2O$  (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128). —  $Sm_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$ . Niederschlag. Verliert bei  $100^\circ$   $4H_2O$  (CLÈVE, *Bl.* 43, 172). —  $TlC_4H_4O_6$ . Weniger leicht löslich als das neutrale Salz (KUHLMANN, *A.* 126, 77). —  $Tl_2C_4H_4O_6$  (K.). —  $SnC_4H_4O_6$ . In Wasser lösliche Krystalle (BOUQUET, *A.* 64, 278). —  $Ce_2(C_4H_4O_6)_3 + 9H_2O$  (?) (CZUDNOWICZ, *J.* 1861, 189). —  $PbC_4H_4O_6$ . Aus Bleiacetat oder Bleinitrat und Weinsäure (BERZELIUS). — Krystallpulver; spec. Gew. = 3,871 (ROSE). —  $Pb_2C_4H_4O_6 + H_2O$ . Beim Kochen der Lösung des Salzes  $PbC_4H_4O_6$  in Ammoniak (ERDMANN, *A.* 21, 14). Entsteht auch bei acht- bis zwölfstündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein (HEINTZ, *J.* 1860, 261; FRISCH, *J.* 1866, 400). Verliert bei  $130^\circ$  das Krystallwasser (SCHIFF, *J.* 1862, 304). Völlig unlöslich in Wasser, Essigsäure und in Ammoniaksalzen, leicht löslich in Kalilauge. —  $Pb_2(C_4H_4O_6)_2$ . Bei drei- bis vierstündigem Kochen von Bleizucker mit Weinstein (FRISCH). —  $(OH)_4Th_3(C_4H_4O_6)_4 + 5H_2O$  (?) (CLÈVE, *Bl.* 21, 122). —  $Th_2K_2(C_4H_4O_6)_3$  (CLÈVE).

$(NH_4)(AsO)_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . B. Durch Lösen von  $As_2O_3$  in kochendem  $NH_4C_4H_4O_6$  (MITSCHERLICH; WERTHER, *J. pr.* 32, 409). Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1859, 288). —  $2[Sr(AsO)_2C_4H_4O_6] + NH_4NO_3 + 12H_2O$ . Große rhombische Krystalle (MARIGNAC). —  $K(AsO)_2C_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (PELOUZE, *A.* 44, 100). — Weinsäure Antimonoxysalze: EVANS, *J.* 1883, 1085. — Bildungswärme der Antimontartrate: GUNTZ, *A. ch.* [6] 13, 395. —  $Sb(C_4H_4O_6)_3 + 4H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser (CLARKE, EVANS, *B.* 16, 2381). Aus der wässerigen Lösung wird, durch Alkohol, das Salz  $Sb_2(C_4H_4O_6)_3 + 6H_2O$  gefällt (C., E.). Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. —  $(SbO)_2C_4H_4O_6 + H_2O$ . Man fällt die Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure mit Alkohol (BERZELIUS). Körniger Niederschlag. Verliert bei  $100^\circ$  das Krystallwasser. Geht bei  $190^\circ$  in  $Sb(SbO)_2C_4H_4O_6$  über. —  $Sb(C_4H_4O_6)(C_4H_5O_6) + 3H_2O$  (?). Beim Abdampfen einer Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure (PELIGOT, *A.* 64, 282). Rhombische, zerfließliche Krystalle. Geht bei  $160^\circ$  in  $Sb(C_4H_5O_6)_2H$  über (?). —  $C_4H_5O_6SbO$  (bei  $100^\circ$ ). Blättchen (GUNTZ, *A. ch.* [6] 13, 395). — Eine Verbindung  $SbO.C_4H_5O_6 + H_2O$  entsteht beim Zerlegen des Antimonoxymbaryumsalzes durch  $H_2SO_4$  (CLARKE, STALLO, *B.* 13, 1788). Die Lösung dieser Verbindung scheidet beim Erwärmen  $Sb(OH)_3$  ab. —  $NH_4(SbO)_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . Rhombische Krystalle (DUMAS, PIRIA). Krystallisirt auch mit  $2\frac{1}{2}H_2O$  (BERLIN, *A.* 64, 359). —  $Na(SbO)_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  (DUMAS, PIRIA). —  $3Na_2C_4H_4O_6 + 2Sb(OH)_3 + 3H_2O$ . Amorph. Leicht löslich in Wasser (CLARKE, EVANS, *B.* 16, 2385). —  $K(SbO)_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O =$



*B.* 16, 2386). (Breachweinstein, Tartarus emeticus, Tartarus stibiatus.) D. Man digerirt 4 Thle. arsenfreies Antimonoxyd (durch Füllen von  $SbCl_3$  mit Wasser und Digeriren des Niederschlages mit Soda bereitet) mit 5 Thln. kalk- und eisenfreiem Weinstein und



50 Thln. Wasser. — Rhombische Oktaëder. Verliert bei 100° das Krystallwasser (LIEBIG, A. 26, 132) und geht bei 200–220° in  $\text{K.Sb.C}_4\text{H}_2\text{O}_6$  über (DUMAS, PIRIA). Das getrocknete Salz ist  $\text{CO}_2\text{K.C}_4\text{H}_2\text{O}_6 \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{Sb}$  (SCHIFF). Spec. Gewicht des wasserhaltigen Brechweinsteins

= 2,607 (SCHIFF), = 2,588 (BUGNET). Löslich in 19 Thln. Wasser bei 8,7°; in 12,6 Thln. bei 21°; in 8,2 Thln. bei 31°; in 5,5 Thln. bei 50°; in 3,2 Thln. bei 75° (BRANDES). Unlöslich in Weingeist. Spec. Gewicht der wässrigen Brechweinsteinlösung bei 17,5° (STREIT, *Fr.* 22, 110): mit 0,5% Brechweinstein = 1,005; 1% = 1,007; 1,5% = 1,009; 2% = 1,012; 2,5% = 1,015; 3% = 1,018; 3,5% = 1,022; 4% = 1,027; 4,5% = 1,031; 5% = 1,035; 5,5% = 1,038; 6% = 1,041. —  $\text{K(SbO).C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (KNAPP, A. 32, 76). —  $\text{K(SbO).C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + 3\text{K.C}_4\text{H}_2\text{O}_6$  (KNAPP). —  $2\text{K(SbO).C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + \text{Na.NO}_3$  (MARTENSON, J. 1869, 539). —  $\text{Rb.(SbO).C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Isomorph mit Brechweinstein (GRANDEAU, J. 1863, 184). —  $\text{Be}_2\text{Sb}_2\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$  (TOCZYNSKI, Z. 1871, 277). —  $4\text{Ca(SbO)}_2\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 + \text{Ca(NO}_3)_2 + 24\text{H}_2\text{O}$  (MARIGNAC, J. 1859, 287). —  $\text{Sr(SbO)}_2\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$  (KESSLER, A. 68, 334). —  $\text{Sr(SbO)}_2\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 + \text{Sr(NO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (KESSLER). Krystallisiert hexagonal (MARIGNAC). —  $\text{Ba(SbO)}_2\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (DUMAS, PIRIA; BERLIN). —  $\text{Cd(SbO)}_2\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (SCHIFF, A. 104, 328). —  $\text{Pb.(SbO)}_2\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (DUMAS, PIRIA). —  $\text{Di}_2\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, *Bl.* 21, 252). —  $\text{Bi}_2\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (SCHNEIDER, A. 88, 260). —  $\text{Bi.K.C}_4\text{H}_2\text{O}_6$  (bei 100°) (SCHWARZENBERG, A. 61, 244). Gibt, beim Füllen mit Wasser, ein basisches Salz  $\text{BiK.C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + \text{Bi(BiO).C}_4\text{H}_2\text{O}_6$  (bei 200°) (FRISCH, J. 1866, 401).

$(\text{OH})\text{Cr(C}_4\text{H}_2\text{O}_6) = \text{C}_4\text{H}_5\text{(CrO)O}_6$  (bei 130°) (SCHIFF, A. 125, 145). Violette Flocken, die über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dunkelblau werden. Geht bei 220° in  $\text{C}_4\text{H}_3\text{CrO}_6$  über. —  $\text{K(CrO).C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (MALAGUTI, A. 48, 244). —  $\text{UO(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)$  (?) (RAMMELSBURG, A. 48, 236). —  $(\text{UO}_2)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (PELIGOT, A. 56, 231). —  $\text{K}_2\text{(UO}_2\text{)(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$  (bei 200°) (FRISCH, J. 1866, 401). —  $(\text{SbO}_2)\text{(UO}_2\text{)(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (PELIGOT). —  $\text{Mn.K}_2\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 + x\text{H}_2\text{O}$  (?) (SCHABUS, J. 1854, 396). —  $(\text{MnO).K.C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  (DESCAMPS, Z. 1870, 317). —  $\text{Fe.C}_4\text{H}_2\text{O}_6$ . 100 Thle. Wasser von 15,6° lösen 0,877 Thle. Salz (DULK, A. 2, 62). *D.*: MÉHU, J. 1873, 569. —  $\text{Fe}_3\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_3$  (DULK). Verhalten: LUDWIG, J. 1861, 434. —  $(\text{FeO})_2\text{(NH}_4)_2\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (?) (MÉHU). —  $(\text{FeO).K.C}_4\text{H}_2\text{O}_6$  (bei 100°) (SOUBEIRAN, CAPITAINE, A. 34, 204). —  $\text{Fe}''\text{.K.C}_4\text{H}_2\text{O}_6$  (?) und andere Salze: WITTSTEIN, *Berz.* J. 25, 236. — Der officinelle, zu Stahlbädern benutzte Eisenweinstein (Tartarus ferratus, Tartarus martiatus) wird durch Digeriren von Weinstein mit Eisenfeilspänen und Wasser bereitet. Er ist wahrscheinlich weinsaures Eisenoxydulkalium. —  $5\text{NH}_3\text{.CoCl(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 18, 239). —  $\text{Ni.K}_2\text{(C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$  (bei 100°) (FABIAN, A. 103, 248). —  $\text{Cu.C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Durch Füllen von Kupferlösung mit neutralem weinsauren Alkali (DUMAS, PIRIA). Hellgrünes Pulver, löslich in 310 Thln. kochenden und 1715 Thln. kalten Wassers (WERTHER, A. 52, 301). — Aus der Lösung des Salzes in Ammoniak scheidet sich die amorphe Verbindung  $\text{Cu.C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + 4\text{NH}_3$  ab. Diese Verbindung geht bei 110° in  $\text{Cu.C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + 2\text{NH}_3$  und bei 150° in  $\text{Cu.C}_4\text{H}_2\text{O}_6$  über (SCHIFF, A. 123, 46). —  $\text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + \text{Cu.Na.C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$  (WERTHER). — Weinsaures Kupferoxydalkali und Chlor: MILLON, J. 1862, 216. —  $\text{Ag.C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  (PERKIN, Soc. 51, 369). Große, monokline (HAUSHOFER, Soc. 51, 370) Tafeln. —  $\text{Ag.(SbO)C}_4\text{H}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  (DUMAS, PIRIA, A. 44, 90). Diamantglänzende, trimetrische (MELVILLE, J. 1885, 1374) Krystalle. Löslich in 100 Thln. siedendem und etwas weniger als 500 Thln. Wasser von 15° (COOKE, J. 1880, 805).

**Monomethylester (Methylweinsäure)**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{CH}_3$ . *B.* Beim Kochen von Weinsäure mit Holzgeist (GUERIN, A. 22, 248). — Säulen. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 474. —  $\text{K.CH}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$  (GUERIN; DUMAS, PIRIA, A. 44, 83). —  $\text{Ba(CH}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (GUERIN; DUMAS, PELIGOT, A. ch. [2] 5, 373).

**Dimethylester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{CH}_3)_2$ . *D.* Ein kaltgehaltenes Gemisch gleicher Theile Weinsäure und Holzgeist wird mit  $\text{HCl}$  gesättigt, durch die nach 24 Stunden abgegossene Flüssigkeit trockene Luft geleitet und der Rückstand, unter stark vermindertem Druck, auf 100° erwärmt. Das Zurückbleibende wird noch zweimal in gleicher Weise mit Holzgeist und  $\text{HCl}$  behandelt und der gebildete Ester endlich im Vakuum fraktionirt (ANSCHÜTZ, PICTET, B. 13, 1176). — Krystallinisch. Bleibt sehr lange flüssig. Schmelzp.: 48°. Siedep.: 280°, 163° bei 23 mm. Siedep.: 158,5° bei 12 mm (ANSCHÜTZ, B. 13, 1399). Spec. Gew. = 1,3403 bei 15° (im flüssigen Zustande); = 1,3284 bei 20°; = 1,2500 bei 100° (PICTET, J. 1882, 856). Molek.-Verbrennungswärme = 619,5 Cal. (OSIROW, *Ph. Ch.* 4, 581). Rechtsdrehend;  $[\alpha]_D$  bei 20° = +2,142 (im flüssigen Zustande), bei 100° = +5,996 (PICTET). Leicht löslich in Alkohol,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol.

**Monoäthylester (Aethylweinsäure)**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{C}_2\text{H}_5$ . *D.* Man lässt die Lösung von Weinsäure in gleich viel kochendem absoluten Alkohol in einer Retorte bei 60–70° auf  $\frac{2}{3}$  verdunsten, verdünnt mit Wasser und lässt freiwillig krystallisiren (GUERIN). — Schiefe, rhombische, sehr zerfließliche Säulen. Schmelzp.: 90°. — Na.Ä. Krystall-

pulver, schwer löslich in absol. Alkohol (MULDER, *R* 8, 370). — K.A. Rhombische Säulen löslich in 0,94 Thln. Wasser von 23,5°. —  $Ca\bar{A}_2 + 5H_2O$ . —  $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Rhombische Säulen, löslich in 2,63 Thln. Wasser von 23°; in 0,78 Thln. kochendem. Unlöslich in absolutem Alkohol. —  $Pb\bar{A}_2$ . Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser (PETRIEW, *EGHIS*, *JK*, 7, 150). —  $Ag\bar{A}$  (GUERIN).

**Diäthylester**  $C_8H_{14}O_6 = C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$ . *D.*: ANSCHÜTZ, PICTET; vgl. LANDOLT. *A.* 189, 324. — Flüssig. Siedep.: 280°; 162° bei 19 mm (A., P.). Siedep.: 157° bei 11 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1399). Spec. Gew. = 1,2097 bei 14° (A., P.); 1,1989 bei 20° (L.); 1,2059 bei 20°; 1,1279 bei 100° (PICTET, *J.* 1882, 856). Siedep.: 232–233° (kor.) bei 197 mm; spec. Gew. = 1,2097 bei 25°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, *Soc.* 51, 363.  $[\alpha]_D = +7,659$  bei 20°;  $+13,291$  bei 100° (PICTET). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Esters in absolutem Alkohol entsteht das Natriumsalz des Monoäthylesters und wenig einer Säure  $C_4H_5O_6$  (?) (PETRIEW, *EGHIS*, *JK*, 7, 150). Verhalten einer Benzollösung des Esters gegen Natrium: PERKIN, *A. Spl.* 5, 293. Zinkäthyl wirkt heftig ein und liefert ein amorphes Salz  $Zn.O_2.C_2H_2.(CO_2.C_2H_5)_2$  (MULDER, MEULEN, *B.* 14, 918).

**Na.C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>**. *B.* Aus Diäthyltartrat und  $C_2H_5ONa$  oder beim Eintragen von Natrium in eine Benzollösung von Diäthyltartrat (COHN, *B.* 20, 2003). — Pulver, löslich in Benzol. Eine ätherische Jodlösung wirkt auf das trockne Natriumsalz nicht ein. Löst man es in Benzol, so entsteht mit Jod (gelöst in Benzol) Jodoform. Brom spaltet aus dem trocknen Natriumsalz wieder Diäthyltartrat ab. Zerfließlich, sehr leicht löslich in absol. Alkohol, löslich in  $C_6H_5J$  (MULDER, *R.* 8, 366). Zerfällt an der Luft in Alkohol und das Natriumsalz des Monoäthylesters. —  $Na_2.C_6H_{12}O_6$ . Lässt sich nur in einer Wasserstoffatmosphäre darstellen (MULDER, *R.* 8, 374). Hält Alkohol zurück. Unlöslich in Aether. Zerfällt an der Luft in Alkohol und weinsaures Natrium. Verhalten gegen  $C_2H_5Cl$ : MULDER, *R.* 9, 250; 10, 171.

**Dinormalpropylester**  $C_{10}H_{18}O_6 = C_4H_4O_6(C_3H_7)_2$ . Flüssig. Siedep.: 303°; 181° bei 23 mm. Spec. Gew. = 1,1392 bei 17°.  $[\alpha]_D = +12,09$  (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1177). Spec. Gew. = 1,1344 bei 20°; = 1,0590 bei 100° (PICTET, *J.* 1882, 856).  $[\alpha]_D = +12,442$  bei 20°;  $+17,11$  bei 100° (PICTET).

**Diisopropylester**  $C_8H_{14}O_6(C_3H_7)_2$ . Flüssig. Siedep.: 275°. Spec. Gew. = 1,1300 bei 20°; = 1,0537 bei 100°.  $[\alpha]_D = +14,886$  bei 20°;  $+18,821$  bei 100° (PICTET, *J.* 1882, 856).

**Diisobutylester**  $C_{10}H_{22}O_6 = C_4H_4O_6(C_4H_9)_2$ . Schmelzp.: 68°. Siedep.: 323–325°; 197° bei 23 mm (PICTET, *B.* 14, 2790). Spec. Gew. = 1,0145 bei 100°.  $[\alpha]_D = +19,874$  bei 100° (P., *J.* 1882, 856).

**Monoisoamylester (Isoamylweinsäure)**  $C_9H_{16}O_6 = C_4H_4O_6.C_5H_{11}$ . *B.* 150 Thle. Weinsäure und 88 Thle. Fuselöl werden einige Tage bei 130° digerirt (BREUNLIN, *A.* 91, 314; vgl. BALARD, *A.* 52, 314). — Warzen, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether, sehr schwer in Wasser. —  $K.C_5H_{11}.C_4H_4O_6 + H_2O$ . —  $Ca\bar{A}_2$  (bei 100°). —  $Ba\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Blättchen. —  $Pb\bar{A}_2$ . —  $Ag\bar{A}$ .

**Glycerinweinsäure**  $C_7H_{12}O_8 = C_3H_5(OH)_2.C_4H_4O_4(OH)O$ . *B.* Bei 40 stündigem Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin auf 100° (DESPLATS, *J.* 1859, 500). — Einbasische Säure. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich.

**Glycerindiweinsäure**  $C_{11}H_{16}O_{13} = C_3H_5(OH).(C_4H_4O_4)_2(OH)_2O_2$ . *B.* Bei 50 stündigem Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin und einer gewissen Menge Wasser auf 100° (DESPLATS). — Zweibasische Säure.

**Epiglycerindiweinsäure**  $C_{11}H_{14}O_{12} = C_3H_5(C_4H_4O_4)_2(OH)O_3$ . *B.* Aus Weinsäure und Glycerin bei 140° (D.). — Einbasisch.

**Glycerintrisweinsäure**  $C_{15}H_{22}O_{19} = C_3H_5(OH)(C_4H_4O_4)_3(OH)_4O_2$ . *B.* Aus 1 Thl. Glycerin und 20 Thln. Weinsäure bei 140° (D.). — Vierbasisch.

**Erythritweinsäure**  $C_{12}H_{18}O_{14} = C_4H_6(OH)O_2.(C_4H_4O_4)_2(OH)_3$ . *B.* Aus Erythrit und Weinsäure bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 84). —  $Ca_3(C_{12}H_{15}O_{14})_2 + 3H_2O$ .

**Quercitweinsäure**  $C_{22}H_{32}O_9$ . *B.* Aus Quercit und Weinsäure bei 120° (BERTHELOT, *Chim. org.* 2, 220). —  $Ca_3.C_{22}H_{28}O_7 + 2H_2O$  (bei 110°).

**Pinitweinsäure**  $C_{30}H_{36}O_{35}$ . *B.* Beim Erhitzen von Pinit mit Weinsäure auf 110 bis 120° (BERTHELOT). —  $Ca_3.C_{30}H_{30}O_{35}$  (bei 110°).

**Mannitweinsäure**  $C_{30}H_{36}O_{35}$ . *B.* Bei fünfständigem Erhitzen gleicher Theile Mannit und Weinsäure im offenen Gefäße auf 100–120° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 47, 330). Man behandelt das Produkt mit Wasser und  $CaCO_3$  in der Kälte, filtrirt und fällt aus dem Filtrat, durch Alkohol, das Calciumsalz. — Die freie Säure zerfällt, beim Kochen mit Wasser, allmählich in Weinsäure und Mannit. Die Salze spalten sich, beim Verseifen mit Aetzkalk, in Weinsäure und Mannitan, resp. Mannit. —  $C_{30}H_{30}O_{35}.Mg_3 + 4MgO$



+ 30H<sub>2</sub>O. — C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>35</sub>.Ca<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O. Weißes Pulver, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Dulcitweinsäure** C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>15</sub>. *D.* Wie Mannitweinsäure (BERTHELOT, *J.* 1857, 506). — Ca(C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>15</sub>)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O (bei 110°).

**Salpetersaure Weinsäure (Nitroweinsäure)** C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> = (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. *D.* Man löst pulverige Weinsäure in 4½ Thln. rauchender Salpetersäure, schüttelt die Lösung mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und trocknet den kleisterigen Niederschlag auf porösen Platten. Zur Reinigung löst man die Säure in lauwarmem Wasser, erkältet sofort auf 0° und krystallisiert sie dann noch aus Aether um (DESSAIGNES, *A.* 82, 362; DEMOLE, *B.* 10, 1789; KEKULÉ, *A.* 221, 245). — Seidenartige, sehr unbeständige Krystalle. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon einige Grade über 0°, dabei CO<sub>2</sub> und NO entwickelnd und in Oxalsäure und Tartronsäure C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>5</sub> übergehend. Die Lösung der Nitroweinsäure in absolutem Alkohol ist beständiger. Beim Kochen mit Alkohol (spec. Gew. = 0,925) entsteht Tartronsäure. Bei mehrtägigem Stehen einer, mit rohem Aethylnitrit (Lösung von HNO<sub>2</sub> in Alkohol) versetzten, ätherischen Nitroweinsäurelösung entsteht Dioxeweinsäure. Von Schwefelammonium wird Nitroweinsäure in Weinsäure übergeführt. Mit NaHSO<sub>3</sub> entsteht Glyoxal. Beim Versetzen mit Acetaldehyd (und NH<sub>3</sub>) entsteht Methylglyoxalindicarbonsäure C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — NH<sub>4</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. — Ag<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> + H<sub>2</sub>O (DESSAIGNES, *J.* 1857, 306).

**Diäthylester** C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Durch Lösen von Weinsäurediäthylester in einem Gemisch von starker Salpetersäure und Vitriolöl und Fällen mit Wasser (HENRY, *B.* 3, 532). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.: 45–46°. Spec. Gew. bei 15° (im flüssigen Zustande) = 1,2778. Wird von Alkalien (oder Schwefelammonium) in Salpetersäure, Weinsäure und Alkohol zerlegt.

**Acetylweinsäurediäthylester** C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> = (CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CH(O.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O).CH(OH).CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus Weinsäurediäthylester und 1 Mol. Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 283). — Öl, schwerer als Wasser und darin etwas löslich. Nicht unzersetzt flüchtig.

**Diacetylweinsäure** C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit (3 Thln.) Acetylchlorid entsteht Diacetylweinsäureanhydrid C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> (PILZ, *J.* 1861, 368; PERKIN, *A. Spl.* 5, 287). Dasselbe löst sich langsam in Wasser, dabei in Diacetylweinsäure übergehend. — Zerfließliches Gummi, das schon beim Kochen der wässrigen Lösung, rasch durch Erwärmen mit Kalilauge, in Essigsäure und Weinsäure gespalten wird. Krystallisiert (in der Kälte) auch mit 3H<sub>2</sub>O und schmilzt dann bei 58° (COLSON, *Bl.* [3] 7, 238). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in CHCl<sub>3</sub> und Benzol (PICTET, *J.* 1882, 855). — Die Salze sind äußerst leicht löslich (PERKIN). Die Lösungen der Säure und Salze sind linksdrehend. Für die Lösung von 17,95 g Säure in 100 cem Wasser ist bei 22° [α]<sub>D</sub> = –23,04° und für die Lösung von 3,76 g Säure in 100 cem Wasser ist bei 22° [α]<sub>D</sub> = –19,32° (PICTET).

K<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> (bei 100°). — Ca.C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> (bei 100°). — Ba.C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> (bei 100°). Äußerst leicht lösliche, zerfließliche Nadeln. — Cu.C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> (bei 100°). — Ag<sub>2</sub>.C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>.

**Anhydrid** C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub> =  $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O.O.CH.CO} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O.O.CH.CO} \end{matrix} > \text{O}$ . Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 135° (PILZ); 126–127° (PERKIN); 125–129° (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Zersetzt sich beim Sieden. Zerfließt an feuchter Luft zu Diacetylweinsäure. Leicht löslich in Alkohol und Aether; etwas löslich in Benzol. Für die Lösung von 2 g in 100 cem Benzol ist [α]<sub>D</sub> = +58,69° und für die Lösung von 1 g in 100 cem ist [α]<sub>D</sub> = +63,08° (PICTET, *J.* 1882, 856). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 473.

**Dimethylester** C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>).CH(CO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>).C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Rhomboïdale Prismen (SORET, *J.* 1884, 465). Schmelzp.: 103° (PICTET, *B.* 14, 2790). Für die Lösung von 3,566 g in 100 cem Alkohol (spec. Gew. = 0,826) ist bei 18° [α]<sub>D</sub> = –14,23° (PICTET, *J.* 1882, 857).

**Diäthylester** C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>.C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus Weinsäurediäthylester und 2 Mol. Acetylchlorid (WISLIZENUS, *A.* 129, 187). — Triklone Prismen (vgl. SORET, *J.* 1884, 465). Schmelzp.: 67° (PERKIN, *A. Spl.* 5, 285) bei 726,7; Siedep.: 291–292° (PICTET, *B.* 14, 2790). Siedep.: 229–230° bei 100 mm (PERKIN, *Soc.* 51, 369). Für die Lösung von 23,64 g in 100 cem Alkohol (spec. Gew. = 0,826) ist bei 17° [α]<sub>D</sub> = +1,02° (PICTET, *J.* 1882, 857). Löst sich etwas in Wasser, sehr leicht in Aether und kochendem Alkohol. Wird nur durch andauerndes Kochen mit Wasser etwas zersetzt, selbst Kalilauge bewirkt, erst nach mehrstündigem Kochen, völlige Spaltung. Liefert mit wässrigem NH<sub>3</sub> Weinsäureamid; Phenylhydrazin erzeugt Acetylphenylhydrazin (RUHEMANN, *B.* 20, 3366).

**Dipropylester** C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Schmelzp.: 31°; Siedep.: 313° (PICTET, *B.* 14, 2790). Für die Lösung von 7,855 g in 100 cem Alkohol (spec. Gew. = 0,826) ist bei 14° [α]<sub>D</sub> = +7,04 (PICTET, *J.* 1882, 857).

**Diisobutylester**  $C_{16}H_{26}O_6 = C_6H_5O_5(C_4H_9)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $322-326^\circ$  (Pictet, B. 14, 2790). Für die Lösung von 13,56 g in 100 ccm Alkohol (spec. Gew. = 0,826) ist bei  $14^\circ$   $[\alpha]_D = +10,51^\circ$  (Pictet, J. 1882, 857).

**Succinylweinsäuretetraäthylester**  $C_{20}H_{30}O_{14} = C_4H_7O_2[O.C_2H_5(OH)(CO_2.C_2H_5)_2]_2$ . Aus 2 Mol. Succinylchlorid und 1 Mol. Weinsäurediäthylester (PERKIN, A. Spl. 5, 285). — Nicht flüchtiges Oel. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Metaweinsäure**  $C_4H_6O_6$ . B. Beim Schmelzen von Weinsäure (LAURENT, GERHARDT, J. 1847/48, 508; vgl. ERDMANN, A. 21, 9). — Glas- oder gummiartig, zerfließlich. Leicht löslich in Wasser; die wässrige Lösung giebt, beim Verdunsten im Exsiccator, Krystalle von Weinsäure. Die Salze gehen, beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in Tartrate über. —  $NH_4.C_4H_6O_6$ . Blätter, leichter in Wasser löslich als Ammoniumditartrat. Fällt nicht Kalksalze. —  $Ca.C_4H_4O_6 + 4H_2O$ . Körnig-krystallinisch.

**Anhydride der Weinsäure. a. Ditartrylsäure (Tartralsäure)**  $C_8H_{10}O_{11}$ . B. Beim Erhitzen von Weinsäure auf  $140-150^\circ$  (FRÉMY, A. 29, 144; 78, 308; LAURENT, GERHARDT, J. 1847/48, 508; SCHIFF, A. 125, 129). Bei eintägigem Erhitzen von Metaweinsäure mit Tartrelsäure auf  $160-170^\circ$  (SCHIFF). — Amorph, äußerst zerfließlich. Löslich in Alkohol, nicht in Aether. Geht mit Wasser in Berührung in Weinsäure über. — Man erhält die Salze durch Versetzen der Säure mit Acetaten und Füllen mit Alkohol oder auch durch Zusammenschmelzen von Tartraten mit Tartrelsäure. Die Salze sind amorph, meist harzig; sie gehen bei  $150-160^\circ$  in saure metaweinsäure, beim Erhitzen mit Wasser in saure weinsäure Salze über.

Salze: SCHIFF. — Die Alkalisalze werden durch Alkohol ölig gefällt. —  $Ca.C_8H_8O_{11}$ . Leicht löslich in Wasser. —  $Ba.C_8H_8O_{11}$ . Schwer löslich. —  $Pb.C_8H_8O_{11}$ . Unlösliches Pulver. —  $Cu.C_8H_8O_{11}$ . Leicht löslich. —  $Ag_2.C_8H_8O_{11}$ . Leicht löslich.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{18}O_{11} = C_8H_8O_{11}(C_2H_5)_2$ . Aus Weinsäurediäthylester und Tartrelsäure bei  $120^\circ$  (SCHIFF). — Fettähnlich. Löslich in Weingeist, Aether und Wasser. Die wässrige Lösung geht, schon bei mittlerer Temperatur, allmählich in Weinsäuremonoäthylester über.

b. **Tartrelsäure (lösliches Weinsäureanhydrid)**  $C_4H_4O_5$ . B. Beim Erhitzen von Weinsäure auf  $180^\circ$  (FRÉMY; SCHIFF). — D. Man erhitzt Weinsäure über freiem Feuer rasch, bis sie sich (in sechs Minuten) verdickt und zu einem Schwamme aufgebläht hat (GERHARDT, LAURENT). — Zerfließliche Krystalle. Löslich in Weingeist. Geht, beim Kochen mit Wasser, rasch in Ditartrylsäure und dann in Weinsäure über. Mit Alkalien in Berührung geht die Säure sofort in Ditartrylsäure über. — Einbasische Säure. Die Salze werden aus der Säure, durch Versetzen mit Acetaten und Füllen mit Alkohol, erhalten. Die in Wasser löslichen Salze gehen, beim Lösen in Wasser, in Ditartrylsäure-salze über, die unlöslichen (Ca-, Ba-, Cu-)Salze gehen dabei sofort in Metaweinsäure-salze über.

Salze: SCHIFF. —  $Ca(C_4H_3O_5)_2$ . —  $Ba(C_4H_3O_5)_2$ . —  $Pb(C_4H_3O_5)_2$ . —  $Cu(C_4H_3O_5)_2$ .

c. **Unlösliches Weinsäureanhydrid**  $C_4H_4O_5$ . B. Beim Erhitzen von Weinsäure auf  $180^\circ$ , bis sie unschmelzbar wird. Oder: man erhitzt 15–20 g Weinsäure in einer Schale auf freiem Feuer, bis sie nach vier bis fünf Minuten aufgebläht erscheint, und erhitzt dann einige Augenblicke auf  $150^\circ$  (FRÉMY). — Pulver, unlöslich in Alkohol und Aether. In Wasser löst es sich anfangs nicht, rasch in kochendem, dabei in Tartrelsäure, Ditartrylsäure und schließlich in Weinsäure übergehend. Verhalten gegen Essigsäureanhydrid: SCHÜTZENBERGER, J. 1861, 439.

2. **Linkswinsäure**. B. Das traubensaure Natronammoniak spaltet sich, beim Krystallisiren, in das Doppelsalz der Rechts- und Linkswinsäure, die man mechanisch trennt. Jede Art von Krystallen wird für sich in Wasser gelöst, mit Bleizucker gefällt und der Niederschlag mit  $H_2S$  zerlegt (PASTEUR, A. ch. [3] 28, 56). Die Spaltung des traubensauen Doppelsalzes erfolgt nur (durch Staubtheile) an der Luft; sie erfolgt nicht, wenn die Lösung des Salzes in ein Rohr eingeschlossen und dann auf  $118^\circ$  erhitzt wird (BICHAT, Bl. 46, 54). Darstellung von linkswinsäurem Ammoniak aus dem traubensauren Salze: JUNGLEICH, J. 1883, 1084. — Die Linkswinsäure gleicht völlig der Rechtswinsäure. Sie hat dasselbe spezifische Gewicht, dieselbe Löslichkeit und Krystallform, nur erscheinen die Krystalle der Linkswinsäure wie das Spiegelbild jener der Rechtswinsäure (s. Fig. 23). Die Linkswinsäure ist entgegengesetzt pyroelektrisch und dreht, in Wasser gelöst, die Polarisationsenebene des Lichtes genau so viel nach links, wie eine gleichstarke Lösung der Rechtswinsäure nach rechts. Mischt man concentrirte Lösungen gleicher Gewichtsmengen Rechts- und Linkswinsäure, so scheidet sich, unter Wärmeentwicklung, Traubensäure ab. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 372; BISCHOFF, WALDEN, B. 22, 1820; Ph. Ch. 8) 466. Schmelzp.:  $168-170^\circ$  (B., W.).



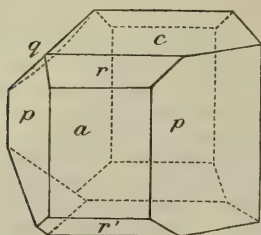


Fig. 23.

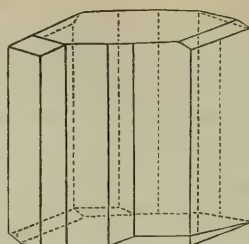


Fig. 24.

Die linksweinsäuren Salze haben die gleiche Zusammensetzung (Wassergehalt), verhalten sich völlig wie die Salze der Rechtsweinsäure und zeigen nur entgegengesetzte Hemiëdrie, Pyroelektricität und Rotation. Eine übersättigte Lösung von linksweinsäurem Natronammoniak (s. Fig. 24) krystallisiert nicht bei Berührung mit einem Krystall des rechtsweinsäuren Salzes (GERNEZ, *J.* 1866, 400). Jenes Salz ist in Wasser etwas leichter löslich als das entsprechende Salz der Rechtsweinsäure (JUNGFLEISCH, *Bl.* 41, 223). Das saure Ammoniaksalz der Linksweinsäure verbindet sich nicht mit dem sauren Ammoniaksalz der (aktiven) Äpfelsäure (PASTEUR, *J.* 1853, 418). Linksweinsäure giebt mit Asparagin keine krystallisierte Verbindung. Aehnliche Erscheinungen beobachtet man überhaupt beim Verhalten der beiden Weinsäuren gegen optisch-aktive Substanzen. So ist das Cinchoninsalz der Rechtsweinsäure  $C_{19}H_{22}N_2O + C_4H_6O_6 + 4H_2O$  zusammengesetzt und leicht löslich in absolutem Alkohol. Das entsprechende Salz der Linksweinsäure ist  $C_{19}H_{22}N_2O.C_4H_6O_6 + H_2O$  und löslich in 338 Thln. absoluten Alkohols bei 19° (PASTEUR).

**Dimethylester**  $C_6H_{10}O_6 = C_4H_4O_6(CH_3)_2$ . Gleicht ganz dem Rechtsweinsäuredimethylester. Schmelzp.: 48°; Siedep.: 158° bei 11,5 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1399).

**Diacetyl-Linksweinsäuredimethylester**  $C_{10}H_{14}O_8 = C_2H_3O_2.CH(CO_2.CH_3).CH(CO_2.CH_3).C_2H_3O_2$ . Gleicht ganz dem isomeren Ester der Rechtsweinsäure. Monokline (HINTZE, *A.* 247, 113) Tafeln. Schmelzp.: 103° (ANSCHÜTZ, *A.* 247, 113). Die alkoholische Lösung ist rechtsdrehend.

**3. Traubensäure**  $C_6H_6O_6 + H_2O = CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H + H_2O$ . V. Zuweilen im Traubensaft (?). Wird in Weinsäurefabriken häufig als Nebenprodukt erhalten. Beim Umkrystallisiren des rohen Weinstens aus Wasser bleibt das löslichere saure, traubensaure Kalium in der Mutterlauge. Wird diese, in bekannter Weise (mit  $CaCO_3$  und  $CaCl_2$ ), auf Weinsäure verarbeitet, so erhält man grobse durchsichtige Weinsäurekrystalle, durchsetzt mit milchweißen Nadeln von Traubensäure. Da Weinsäure beim Behandeln mit Säuren, ja selbst durch Wasser, in Traubensäure übergeführt werden kann, so ist wohl anzunehmen, dass die Traubensäure erst beim Verarbeiten der Weinsäure in den Fabriken gebildet wird und selten im Traubensaft enthalten ist (JUNGFLEISCH, *Bl.* 21, 146). Bei Gegenwart von Thonerde erfolgt die Umwandlung von Weinsäure in Traubensäure bedeutend leichter (JUNGFLEISCH, *Bl.* 30, 191). — B. Durch Vermischen äquivalenter Mengen Rechts- und Linksweinsäure (PASTEUR, *A. ch.* [3] 28, 56). Beim Zusammenschmelzen von Rechts- und Linksweinsäuredimethylester entsteht Traubensäuredimethylester (s. d.). Die Traubensäure entsteht auch beim Erhitzen von rechts- oder linksweinsäurem Cinchonin auf 170° oder beim Erhitzen von Weinsäureester (PASTEUR, *J.* 1853, 422); bei mehrtägigem Kochen von Weinsäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463) oder mit Wasser (DESSAIGNES, *Bl.* 1863, 356). Auf diese Weise gehen nur einige Procente Weinsäure in Traubensäure über; erhitzt man aber 30 Stunden lang je 30 g Weinsäure mit 3–4 ccm Wasser auf 175°, so geht fast alle Weinsäure in Traubensäure über (JUNGFLEISCH, *Bl.* 18, 203). Traubensäure entsteht bei der Oxydation von Dulcitol, Mannit, Schleimsäure (Milchzucker) (CARLET, *J.* 1860, 249; 1861, 367), Rohrzucker, Gummi (HORNEMANN, *J.* 1863, 381) Inulin (KILIAN, *A.* 205, 165) mit Salpetersäure. Schleimsäure, Lävulose und Inulin geben nur Traubensäure, die anderen Zuckerarten liefern daneben Weinsäure. Bei der Oxydation von Fumarsäure mit Chamäleonlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 13, 2150; *A.* 226, 191; vgl. TANATAR, *B.* 12, 2293). Beim Behandeln von Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd, neben inaktiver Weinsäure (PASTEUR, *A. Spl.* 2, 242; JUNGFLEISCH, *Bl.* 19, 198; vgl. KEKULÉ, *A. Spl.* 1, 376; PERKIN, DUPPA, *A.* 117, 130). Beim Kochen von isodibrombernsteinsäurem Silber mit Wasser (DEMUTH, MEYER, *B.* 21, 268). Beim Kochen von Glyoxal mit Blausäure und Salzsäure (STRECKER, *Z.* 1868, 216).

$C_5H_8O_8 + 2CNH + 2HCl + 4H_2O = C_5H_6O_8 + 2NH_4Cl$ . Nach SCHÜYEN (A. 132, 168) entsteht beim Behandeln von blausaurem Glyoxal mit Alkalien eine zerfließliche Säure, die isomer mit Weinsäure ist, deren saures Kaliumsalz sich aber leicht in Wasser löst; vgl. STAEDEL, B. 11, 1752. Beim Behandeln von Glyoxylsäure mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (GENVESSE, Bl. [3] 7, 226). Desoxalsäure  $C_5H_6O_8$  zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $CO_2$  und Traubensäure (LÖWIG, J. 1861, 605). Die gebildete Säure entspricht ganz der natürlichen Säure, krystallisirt ebenfalls triklin und unterscheidet sich nur in den Winkelverhältnissen (KLEIN, J. pr. [2] 20, 157). — Die Traubensäure unterscheidet sich von der Weinsäure sehr auffallend durch den Krystallwassergehalt und die triklinische Krystallform. Die wasserfreie Säure schmilzt bei  $205-206^\circ$ , die wasserhaltige bei  $203-204^\circ$  (BISCHOFF, WALDEN, B. 22, 1815). Spec. Gew. (wasserhaltig) = 1,6873, (wasserfrei) = 1,7782 bei  $7^{10}/4^\circ$  (PERKIN, Soc. 51, 366). Molek. Verbrennungswärme der wasserhaltigen Säure = 278,4 Cal., der wasserfreien Säure 279,5 Cal. (OSIPOW, Ph. Ch. 4, 476, 580). Lösungswärme =  $-5,8$  Cal., Neutralisationswärme durch KOH =  $+25,735$  Cal. (TANATAR, K. 23, 252). Lösungswärme (wasserhaltig) =  $-6,900$  Cal. (BERTHELOT, JUNG-FLEISCH); =  $-7,065$  Cal. (PICKERING, Soc. 51, 367); (wasserfrei) =  $-5,420$  Cal. (B., J.); =  $-5,675$  Cal. (P.). Aus der Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Traubensäurelösungen folgert RAOULT (Ph. Ch. 1, 186), dass in verdünnten Lösungen die Traubensäure sich völlig in  $+$ - und  $-$ -Weinsäure spaltet (vgl. MARCHLEWSKI, B. 25, 1560). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 372; BISCHOFF, WALDEN, B. 22, 1820; Ph. Ch. 8, 465. Traubensäure ist in Wasser weniger löslich als in Weinsäure: 1 Thl. der krystallisirten Säure löst sich in 4,84 Thln. Wasser von  $20^\circ$  (HORNEMANN, J. pr. 89, 299); in 48 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,809) (WALCHNER).

Es lösen 100 Thle. Wasser an Traubensäurehydrat:

bei $0^\circ$	9,23 Thle.	bei $35^\circ$	34,09 Thle.	bei $70^\circ$	99,88 Thle.
5 $^\circ$	11,37	40 $^\circ$	43,32	75 $^\circ$	111,81
10 $^\circ$	14,00	45 $^\circ$	51,16	80 $^\circ$	124,56
15 $^\circ$	17,07	50 $^\circ$	59,54	85 $^\circ$	138,19
20 $^\circ$	20,60	55 $^\circ$	68,54	90 $^\circ$	152,74
25 $^\circ$	24,61	60 $^\circ$	78,33	95 $^\circ$	168,30
30 $^\circ$	29,10	65 $^\circ$	88,73	100 $^\circ$	184,91

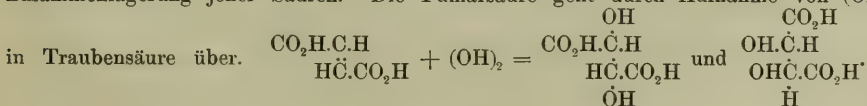
(LEIDIE, Fr. 22, 269).

Spec. Gew. der wässrigen Traubensäurelösungen bei  $15^\circ$ : MARCHLEWSKI, B. 25, 1560.

Proc. wasserfreier Traubensäure:	1,68	3,905	10,67	14,02
Spec. Gew.:	1,00780	1,01811	1,05057	1,06719.

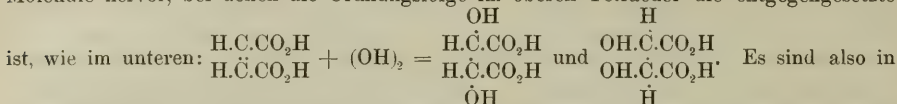
Traubensäure fällt die Lösungen der Kalksalze, selbst Gypswasser (Weinsäure nicht). Traubensaures Calcium löst sich nicht in Essigsäure; es löst sich in Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak sogleich wieder gefällt. (Unterschied von Weinsäure). Es löst sich in Natronlauge und wird daraus beim Kochen gefällt. Traubensäure und traubensaure Salze sind optisch inaktiv. Beim Krystallisiren von traubensaurem Natronammoniak tritt aber Spaltung in links- und rechtsweinsaures Salz ein. Die Krystalle zeigen entgegengesetzte Hemiëdrie. Aus einer übersättigten Lösung dieses Salzes kann durch einen Krystall von rechts- oder linksweinsaurem Salz rechts- oder linksweinsaures Natronammoniak abgeschieden werden (GERNEZ, Z. 1866, 754). Bringt man in eine, mit Spuren von Phosphaten vermischte, Lösung von saurem traubensaurem Ammoniak einige Sporen von *Penicillium glaucum*, so verschwindet die Rechtsweinsäure, und es bleibt nur Linkswinsäure in der Lösung (PASTEUR, J. 1860, 250). Aus einer Lösung von traubensaurem Chinicin krystallisirt zuerst rechtsweinsaures Chinicin; aus traubensaurem Cinchonin krystallisirt zuerst linkswinsaures Salz. — Das Verhalten der Traubensäure in der Hitze und gegen Reagenzien stimmt mit jenem der Weinsäure völlig überein.

Konstitution: WISLICENUS, räumliche Anordnung der Atome, S. 35. Die Konstitution und das Drehungsvermögen der Weinsäure ergibt sich aus dem in der Einleitung (S. 13) und bei der Aepfelsäure (S. 742) Gesagten. Die Traubensäure ist eine spaltbare Zusammenlagerung von  $+$ - und  $-$ -Weinsäure; die Mesoweinsäure ist die nicht spaltbare Zusammenlagerung jener Säuren. Die Fumarsäure geht durch Aufnahme von  $(OH)_2$





In diesen beiden Formeln enthält jedes Kohlenstoffsystem (Tetraëder) die gleiche Ordnungsfolge von  $\text{CO}_2\text{H}:\text{OH}:\text{H}$ , es entstehen also rechts- und linksdrehende Moleküle in gleicher Anzahl und, durch deren Addition, Traubensäure. Aus Maleinsäure gehen aber Moleküle hervor, bei denen die Ordnungsfolge im oberen Tetraëder die entgegengesetzte



jedem Molekül die gleichen zwei optisch-entgegengesetzt wirkenden, asymmetrischen Systeme miteinander verbunden, und kann daher nur die inaktive Weinsäure entstehen.

**Salze:** FRESENIUS, *A. ch.* 41, 1. Krystallform derselben: PROVOSTAYE, *A. ch.* [3] 3, 129. —  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Monokline (SCACCHI, *J.* 1886, 1350) Krystalle, löslich in 100 Thln. Wasser von  $20^\circ$ . —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Rhombische Säulen. —  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle, löslich in 11,3 Thln. Wasser von  $19^\circ$ . —  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Rhombische Säulen, löslich in 2,63 Thln. Wasser von  $25^\circ$ . —  $\text{Na.NH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Spec. Gew. = 1,740; Krystallform: WYRUBOW, *A. ch.* [6] 9, 229. Aus den Gefrierpunktserniedrigungen der wässrigen Lösungen folgt RAOULT (*Ph. Ch.* 1, 188), dass dieses Salz, beim Lösen in Wasser, völlig in + und – weinsaures Natriumammoniak zerfällt. —  $\text{K.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Monokline (SCACCHI, *J.* 1886, 1349) Krystalle. Leichter löslich als Weinstein. 1 Thl. löst sich in 180 Thln. Wasser von  $19^\circ$ ; in 139 Thln. von  $25^\circ$ ; in 14,3 Thln. von  $100^\circ$ . —  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (LANG, *J.* 1862, 305); krystallisiert nach PASTEUR (*A. ch.* [3] 24, 453) rhombisch. 1 Thl. löst sich in 0,97 Thln. Wasser von  $25^\circ$ . —  $\text{Na.KC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Tafeln und Säulen. Nach DELFFS (*J.* 1850, 380) sind die Krystalle triklin. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich in 2,11 Thln. Wasser von  $6^\circ$  (FRESENIUS, *A.* 53, 230). Krystallisiert auch mit  $3\text{H}_2\text{O}$  in monoklinen Krystallen vom spec. Gew. = 1,783 (WYRUBOW, *A. ch.* [6] 9, 232). —  $\text{Rb.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Triklinen Krystalle; spec. Gew. = 2,282 (WYRUBOW). —  $\text{Mg.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Löslich in 120 Thln. Wasser von  $19^\circ$ . —  $\text{Ca.C}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver oder kleine Nadeln (vgl. ANSCHÜTZ, *A.* 226, 197). —  $\text{Sr.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 2000 Thln. kochenden Wassers. —  $\text{Cd.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (SCHIFF, *A.* 104, 326). — **Talliumsals:** KUHLMAN, PROVOSTAYE, *A.* 126, 77 und 79. —  $\text{Ti.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Spec. Gew. = 3,494. Triklinen Krystalle (WYRUBOW). —  $\text{Li.Ti.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Spec. Gew. = 3,144; Krystallform: WYRUBOW, *A. ch.* [6] 9, 234. —  $\text{Na.Ti.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Löslich in 4 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $25^\circ$  (WYRUBOW, *Bl.* 45, 59). Spec. Gew. = 3,289; Krystallform: WYRUBOW, *A. ch.* [6] 9, 231). —  $\text{Ph.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (bei  $100^\circ$ ) (BERZELIUS). —  $\text{Pb}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (KRUG, *J.* 1861, 367). —  $(\text{AsO})(\text{NH}_4)\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Löslich in 10,62 Thln. Wasser von  $15^\circ$  (WERTHER, *A.* 52, 307). —  $(\text{AsO}).\text{Na.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Löslich in 14,59 Thln. Wasser von  $19^\circ$ . —  $(\text{AsO}).\text{K.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Löslich in 7,96 Thln. Wasser von  $16^\circ$  (WERTHER). —  $(\text{SbO}).\text{K.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (LIEBIG, *A.* 26, 159). —  $\text{Mn.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ni.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Cu.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem. —  $\text{Cu.Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  (WERTHER). —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Krystallschuppen, weniger löslich in Wasser als weinsaures Silber (LIEBIG, REDTENBACHER, *A.* 38, 133).

**Monomethylester (Methyltraubensäure)**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{CH}_3$ . Säulen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (GUÉRIN, *A.* 22, 252). —  $\text{K.CH}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ .

**Dimethylester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Wie Weinsäuredimethylester (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Durch Zusammenschmelzen von Rechts- und Linksweinsäuredimethylester (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1398). — Monokline Krystalle (aus Alkohol) (BODEWIG, *J.* 1881, 715). Schmelzp.:  $85^\circ$ . Siedep.:  $282^\circ$  (*A.*, *P.*);  $158^\circ$  bei 11,5 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1399). Molek. Verbrennungswärme = 618,4 Cal. (OSIPOW, *Ph. Ch.* 4, 476; 581).

**Monöthylester (Aethyltraubensäure)**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{C}_2\text{H}_5$ . Schiefe, rhombische Säulen. Zerflüßlich (GUÉRIN). —  $\text{K.C}_2\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ag.C}_2\text{H}_5\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ .

**Diäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (DEMONDESIR, *J.* 1851, 515). Siedep.:  $157^\circ$  bei 11,5 mm (ANSCHÜTZ, *B.* 18, 1399). Besitzt denselben Siedepunkt, dasselbe spec. Gew. und dasselbe magnetische Drehungsvermögen wie Weinsäurediäthylester (PERKIN, *Soc.* 51, 364).

**Diäthoxybernsteinsäure-Diäthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus s-Dibrombernsteinsäure-Diäthylester (Schmelzp.:  $58^\circ$ ) und Natriumäthylat (MICHAEL, MAISCH, *J. pr.* [2] 46, 234; vergl. PUM, *M.* 9, 446). — Flüssig. Siedep.:  $145$ – $148^\circ$  bei 15 mm.

**Salpetertraubensäure (Nitrotraubensäure)**  $C_4H_4N_2O_{10} = C_4H_4(NO_3)_2O_4$ . Feine Prismen, unzersezt löslich in absolutem Alkohol (DESSAIGNES, *J.* 1857, 306). Wird von Schwefelammonium in Traubensäure übergeführt.

**Acetyltraubensäurediäthylester**  $C_{16}H_{16}O_7 = C_2H_5O.C_4H_5O_6(C_2H_5)_2$ . B. Aus Traubensäurediäthylester und 1 Mol. Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 286). — Oelig.

**Diacetyltraubensäureanhydrid**  $C_8H_8O_7 = (C_2H_5O)_2C_4H_4O_5$ . B. Aus Traubensäure und Acetylchlorid (PERKIN, *A. Spl.* 5, 289). — Krystalle. Schmelzp.: 126° (P.); 122–123° (ANSCHÜTZ, PICTET, *B.* 13, 1178). Inaktiv. Geht durch Wasser in Diacetyltraubensäure über, die sich ganz wie Diacetylweinsäure verhält.

**Dimethylster**  $C_{10}H_{14}O_8 = (C_2H_5O)_2.C_4H_4O_4(CH_3)_2$ . B. Aus Traubensäuredimethylester und Acetylchlorid; durch Verdunsten der Benzollösung von Links- und Rechtsdiacetylweinsäuredimethylester (ANSCHÜTZ, *A.* 247, 115). — Trimetrische (HINTZE, *A.* 247, 116) Tafeln. Schmelzp.: 86°. In Benzol leichter löslich als die isomeren Ester der Rechts- oder Linksweinsäure.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{18}O_8 = (C_2H_5O)_2.C_4H_4O_4(C_2H_5)_2$ . B.: PERKIN, *A. Spl.* 5, 286. — Triklone (HAUSHOFER, *Soc.* 51, 369) Tafeln (aus Lignoïn). Schmelzp.: 50,5°. Siedet bei 298° unter schwacher Zersetzung. Siedep.: 229–230° bei 100 mm (PERKIN, *Soc.* 51, 368).

4. **Inaktive Weinsäure (Mesoweinsäure)**  $CO_2H.CH(OH).CH(OH).CO_2H + H_2O$ . B. Beim Erhitzen von weinsaurem Cinchonin auf 170°, neben Traubensäure (PASTEUR, *J.* 1853, 423). Löst man das Produkt in Wasser, so wird durch  $CaCl_2$  sofort traubensaurer Kalk gefällt, das Filtrat giebt nach 24 Stunden eine neue Fällung von inaktivem weinsauren Kalk. Bei anhaltendem Kochen von Weinsäure mit Wasser oder Salzsäure entstehen wenig Traubensäure und inaktive Weinsäure (DESSAIGNES, *Bl. p.* [1863] 5, 356). Leichter erhält man die inaktive Weinsäure durch zweitägiges Erhitzen von je 30 g Weinsäure (auch Traubensäure) mit 4 ccm Wasser auf 165°. Der Röhreninhalt giebt, beim Verdunsten, zunächst Krystalle von Traubensäure. Den Rest verwandelt man in das saure Kaliumsalz: Weinstein und Kaliumditartrat scheiden sich aus, während das sehr leicht lösliche saure Kaliumsalz der inaktiven Säure gelöst bleibt (JUNGFLEISCH, *Bl.* 19, 101). Inaktive Weinsäure entsteht ferner bei der Oxydation von SORBIN  $C_6H_{12}O_6$  (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 245), Erythrit  $C_4H_8(OH)_4$  (PRZYBYTEK, *Ä.* 12, 209; *B.* 17, 1412) oder von Glycerin (PRZYBYTEK, *Ä.* 13, 330) mit verdünnter Salpetersäure. Bei der Oxydation von Lävulose (KILIANI, *B.* 14, 2530). Bei der Oxydation von Phenol mit  $KMnO_4$ , in alkalischer Lösung, bei 0° (DÖBNER, *B.* 24, 1755). Beim Zerlegen von Dibrombrunstein-säure mit Silberoxyd, neben Traubensäure (s. d.). Beim Behandeln von Diamidobrunstein-säure mit salpetriger Säure (LEHRFELD, *B.* 14, 1819). Bei der Oxydation von Maleinsäure durch verdünnte, kalte Chamäleonlösung (KEKULÉ, ANSCHÜTZ, *B.* 14, 713; vgl. TANATAR, *B.* 13, 1383). Beim Kochen von Trichloracetyldibrompropionsäure mit Kalkwasser (KEKULÉ, O. STRECKER, *A.* 223, 189).  $CCl_3.CO.CHBr.CHBr.CO_2H + 3H_2O = CHCl_3 + 2HBr + C_4H_6O_6$ .

Rektanguläre Tafeln. Die inaktive Weinsäure gleicht sehr der Traubensäure. Wie diese hält sie 1 Mol. Krystallwasser; löst sich in 0,8 Thln. Wasser von 15°. Die entwässerte Säure schmilzt bei 140–143° (BISCHOFF, WALDEN, *B.* 22, 1816). Elektrisches Leitungsvermögen: B., W., *B.* 22, 1819; *Ph. Ch.* 8, 466. Fällt nicht Gyps-lösung. Das saure Ammoniak- und Kaliumsalz sind in Wasser viel löslicher als jene Salze der Wein- oder Traubensäure. Das Natronammoniak-salz kann nicht in rechts- und linksweinsaures Salz gespalten werden. Erhitzt man inaktive Weinsäure auf 200°, bis  $\frac{1}{3}$  der Säure zersetzt ist, so hält der Rückstand Traubensäure (DESSAIGNES, *A.* 136, 212); dasselben geschieht, wenn man die Säure mit wenig Wasser auf 175° erhitzt (JUNGFLEISCH).

Salze: DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 246; TANATAR. —  $K.C_4H_4O_6$ . Kleine Nadeln (PRZYBYTEK, *Ä.* 12, 209; *B.* 17, 1414). 1 Thl. Salz löst sich in 8 Thln. Wasser von 19° (BISCHOFF, WALDEN). —  $Rb.C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . Spec. Gew. = 2,399; Krystallform: WYRUBOW, *J.* 1885, 1374. —  $Rb_2.C_4H_4O_6 + H_2O$ . Spec. Gew. = 2,584; Krystallform: WYRUBOW. —  $Na.Rb.C_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallform: WYRUBOW, *A. ch.* [6] 9, 236. —  $Ca.C_4H_4O_6 + 3H_2O$ . Verdünnt man eine Lösung des Salzes in HCl mit Wasser (80 ccm auf 1 g Salz), erhitzt zum Kochen, übersättigt mit siedendem  $NH_3$  und säuert sofort mit verdünnter siedender Essigsäure an, so krystallisirt das Salz nach einigen Tagen in kleinen, triklinen (HINTZE, *J.* 1884, 462) Prismen aus (ANSCHÜTZ, *A.* 226, 199). 1 Thl. des Salzes löst sich in 600 Thln. siedenden Wassers (KEKULÉ, ANSCHÜTZ). 100 g Eisessig lösen bei 18° 0,028 g und bei 100° 0,085 g Salz (Prz.). —  $Ba.C_4H_4O_6$  (bei 100°). Rhombische Prismen, leicht löslich in heissem Wasser (T.). —  $Zn.C_4H_4O_6 + 2H_2O$  (bei 110°). Rhombische Prismen, sehr wenig löslich in Wasser (T.). —  $Cd.C_4H_4O_6$  (bei 120°). Rhombische Prismen (T.). —  $Tl.C_4H_4O_6$ . Spec. Gew. = 3,518; Krystallform: WYRUBOW. —  $Tl_2.C_4H_4O_6$ . Triklone Krystalle; spec. Gew. = 5,11 (WYRUBOW). —  $Na.Tl.C_4H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallform: WYRUBOW, *J.* 1885,



1374. —  $\text{Pb.C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  (D.). Amorpher Niederschlag. Verliert bei  $100^\circ$  das Krystallwasser (PRZYBYTEK). —  $\text{Ag}_2.\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  (D.). Amorpher Niederschlag.

Diacetylmeso-weinsäurediäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8 = (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2.\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Mesoweinsäurediäthylester und Acetylchlorid (TANATAR). — Seideglänzende Nadeln. Schmelztp.:  $48^\circ$ . Lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt verflüchtigen.

### 3. Säuren $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6$ .

1.  $\beta\gamma$ -Dioxyglutarsäure, 2,3-Pentandioldisäure  $\text{CO}_2\text{H.CH(OH).CH(OH).CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei  $2\frac{1}{2}$  stündigem Kochen von  $\beta\gamma$ -Dibromglutarsäure (aus Glutakonsäure  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2.\text{CH.CH.CO}_2\text{H}$  mit Brom bereitet) mit Wasser und  $\text{CaCO}_3$  (KILIANI, B. 18, 2517). Man behandelt die Lösung mit Oxalsäure und dann mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ . — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). Schmelztp.:  $155\text{--}156^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol. — Das Kalksalz ist gummiartig, leicht löslich in Wasser.

2.  $\alpha\gamma$ -Dioxyglutarsäure, 2,4-Pentandioldisäure  $\text{CO}_2\text{H.CH(OH).CH}_2.\text{CH(OH).CO}_2\text{H}$ . B. Bei vierstündigem Erhitzen von Dioxypropenyltricarbonsäure auf  $120^\circ$  (KILIANI, B. 18, 2516).  $(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3 = \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6 + \text{CO}_2$ . Man versetzt das Produkt mit Wasser und  $\text{CaCO}_3$ , fällt die Lösung durch Kalkwasser und zerlegt das Kalksalz durch Oxalsäure. — Prismen oder Nadeln. Beginnt gegen  $106^\circ$ , unter Wasserverlust, zu erweichen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. —  $\text{Ca.C}_5\text{H}_6\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystallrinden. Schwer löslich in Wasser. Verliert bei  $100^\circ$   $2\text{H}_2\text{O}$ .

#### 3. Dimethylolpropandisäure $\text{CO}_2\text{H.C(CH}_2\text{OH).CO}_2\text{H}$ .

Dimethoxyldimethylmalonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6 = (\text{CO}_2\text{H})_2\text{C(CH}_2\text{OCH}_3)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht, neben Methendimalonsäureester, bei der Einwirkung von Monochloräthyläther auf Natriummalonsäureester (KLEBER, A. 246, 102).  $3\text{C}_5\text{H}_7\text{NaO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 3\text{CH}_2\text{Cl.O.CH}_3 = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 3\text{NaCl} + \text{CH}_3.\text{OH}$ . — D. Man lässt 160 g Malonsäurediäthylester mit 23 g Natrium und 1500 g Ligroin (Siedep.:  $70\text{--}90^\circ$ ) bis zu vollendeter Umsetzung stehen und fügt dann 80,5 g Chlormethyläther hinzu. Man versetzt, nach beendeter Umsetzung, mit Wasser, hebt das Ligroin ab und destilliert die über Glaubersalz entwässerte Ligroinlösung aus dem Wasserbade ab. Der Rückstand wird mit Natriumäthylat versetzt, das ausgeschiedene Natriumsalz abgehoben und das Filtrat destilliert. Hierbei geht schliesslich Dimethoxyldimethylmalonsäureester über. — Triklone Prismen (aus Aether). Schmilzt bei  $136\text{--}138^\circ$ ; allmählich erwärmt, bei  $120^\circ$ , unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3.\text{OH}$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in  $\text{CHCl}_3$ . Zerfällt beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$ , Holzgeist und Methoxymethakrylsäure. Reduciert, beim Erwärmen, Silberlösung unter Spiegelbildung.

Diäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6 = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Siehe die Säure. — Oel. Siedep.:  $238\text{--}243^\circ$  (KLEBER, A. 246, 102).

4. Itaweinsäure. B. Beim Kochen von Chloritamalsäure mit überschüssigem Aetzkalk (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 450; WILM, A. 141, 31). Beim Erwärmen von Itadibrombrenzweinsäure mit Silberoxyd (KEKULÉ, A. Spl. 1, 346). — Glasige, amorphe Masse, zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei der trockenen Destillation in  $\text{CO}_2$  und Itabrenztraubensäure. —  $\text{Ca.C}_5\text{H}_6\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser. —  $\text{Ba.C}_5\text{H}_6\text{O}_6$  (bei  $110^\circ$ ). Löslich in Wasser. —  $\text{Pb.C}_5\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Monokline Tafeln, sehr schwer löslich in Wasser. —  $\text{Ag}_2.\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6$ . Reichlich löslich in Wasser.

5. Citraweinsäure. B. Beim Kochen von Chlorcitramalsäure  $\text{C}_5\text{H}_7\text{ClO}_5$  mit Baryt (CARIUS, A. 129, 164). Beim Erhitzen von Oxycittrakonsäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$  für sich oder mit Wasser auf  $120^\circ$ , ebenso aus oxycittrakonsauren Salzen und Wasser bei  $120^\circ$  (MORAWSKI, J. pr. [2] 11, 432). — D. Man erhitzt 1 Thl. Chlorcitramalsäure mit 10 Thln. Wasser 12 Stunden lang auf  $110\text{--}120^\circ$  (MORAWSKI, J. pr. [2] 10, 88). — Amorph, zerfließlich. Wird bei längerem Stehen krystallinisch. Die sauren Alkalisalze sind amorph.

$\text{Ba.C}_5\text{H}_6\text{O}_6$  (bei  $100^\circ$ ). Körnig-krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich, beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung, amorph aus. Leicht löslich in kochendem Wasser. —  $\text{Pb.C}_5\text{H}_6\text{O}_6$  (bei  $100^\circ$ ). Flockiger Niederschlag, der beim Kochen körnig wird. —  $\text{Pb.C}_5\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . — Das Silbersalz löst sich reichlich und unzersetzt in kochendem Wasser. Seine Lösung in  $\text{NH}_3$  scheidet aber, beim Kochen, Silber ab.

### 4. Säuren $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ .

1. Adipoweinsäure. B. Aus Dibromadipinsäure und Wasser bei  $150^\circ$  (GAL, GAY-LUSSAC, Z. 1870, 410). — Klinorhombische Blätter. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether;

vial leichter in siedendem als in kaltem Wasser. Optisch-inaktiv. Das saure Kaliumsalz ist schwer löslich.

2. **Dioxyadipinsäure**. *B.* Aus Dibromadinpinsäure (aus Hydromukonsäure  $C_6H_8O_4$ ) und Silberoxyd (LIMPRICHT, A. 165, 267). — Syrup, löslich in Weingeist und Aether. —  $Ba.C_6H_8O_6 + 4H_2O$  (bei 100°). Zerfließliches Krystallpulver.

3. **Dioxyadipinsäure**  $CO_2H.CH_2.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$  (?). *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Erwärmen des Anhydrides des Erythrits mit wasserfreier Blausäure auf 50–55° (PRZYBYTEK, B. 17, 1094; *℞.* 18, 428).  $C_4H_6O_2 + 2CNH = C_4H_6(OH)_2(CN)_2$ . — *D.* Man erhitzt Erythritdichlorhydrin  $C_4H_8Cl_2O_2$  (S. 263) mit KCN und Alkohol von 80% (5 Thle. auf 1 Thl.  $C_4H_8Cl_2O_2$ ) 4–6 Tage lang, im Rohr, auf 100°, filtrirt von KCl ab und kocht das Filtrat 5–7 Tage lang mit Kali. Dann wird der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Essigsäure angesäuert und die Lösung partiell durch Bleiacetat gefällt, wobei die ersten Niederschläge entfernt werden. Das Bleisalz zerlegt man durch  $H_2S$ , in Gegenwart von  $H_2O$ , verdunstet die wässrige Lösung bei 40° bis zum Syrup, aus welchem, durch Alkohol, Beimengungen gefällt werden (Prz.). — Krystallisiert schwer. Optisch-inaktiv. Sehr leicht löslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Entwickelt, bei starkem Erhitzen, Geruch nach gebranntem Zucker. Wird durch Penicillium glaucum nicht verändert. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° bis 170° entsteht eine isomere Säure, deren saures Kaliumsalz schwer löslich ist.

Salze: PRZYBYTEK, *℞.* 18, 429. —  $K.C_6H_8O_6$ . Kleine, zerfließliche Nadeln. Unlöslich in Alkohol. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba.C_6H_8O_6 + 2H_2O$  (?). Amorph. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Cd.C_6H_8O_6 + 4H_2O$ . Mikroskopische Krystalle; schwer löslich in Wasser. —  $Pb.C_6H_8O_6 + 2H_2O$ . Amorpher, unlöslicher Niederschlag.

4. **Dioxypropylmalonsäure, 4,5-Pentandiolsäure-2-Methylsäure**  $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.CH(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Behandeln von Dibrompropylmalonsäure  $C_5H_8Br_2.CH(CO_2H)_2$  (aus Allylmalonsäure und Brom bereitet) mit Baryt oder mit  $Ag_2O$  (HJELT, A. 216, 58). — Geht, beim Abdampfen der wässrigen Lösung, zum Theil in das Anhydrid  $C_6H_8O_5$  über, welches aber, beim Erwärmen mit Baryt, sich wieder in die Säure umwandelt. —  $Ba.C_6H_8O_6$  (bei 110°). Amorph; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ag_2.C_6H_8O_6$ . Flockiger Niederschlag.

Das Anhydrid  $C_6H_8O_5$  liefert, beim Neutralisiren mit  $BaCO_3$ , ein amorphes Salz  $Ba(C_6H_8O_5)_2$  (bei 110°).

5. **Dimethylweinsäure**  $CH_3.C(OH).CO_2H$   
 $CH_3.C(OH).CO_2H$ . *B.* Bei der Einwirkung von Zink auf Brenztraubensäure, neben Milchsäure (BÜTTINGER, A. 188, 315).  $2C_3H_4O_3 + H_2 = C_6H_{10}O_6$ . — *D.* Eine alkoholische Lösung von Brenztraubensäure wird auf granulirtcs Zink und nach je 24 Stunden auf frisches Zink gegossen, so lange sich noch Salze abscheiden. Letztere werden mit Wasser behandelt, wodurch milchsaures Zink in Lösung geht, das dimethylweinsäure Salz aber ungelöst bleibt. Syrup. —  $K.C_6H_8O_6$ . Kleine sechsseitige Tafeln oder Krusten. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. —  $K_2.C_6H_8O_6$ . Lange Nadeln. —  $Ba.C_6H_8O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Prismatische Nadeln. Schwer löslich. — Das charakteristische Calciumsalz ist ein fast unlöslicher, krystallinischer Niederschlag.

6. **Dimethyltraubensäure**  $CH_3.C(OH).CO_2H$   
 $CH_3.C(OH).CO_2H + H_2O$ . *B.* Das Nitril (s. d.) entsteht aus Diacetyl und Blausäure (von 18%) (FITTIG, DAIMLER, KELLER, A. 249, 208). Man lässt das Nitril 24 Stunden lang mit höchst konc. Salzsäure stehen, erwärmt dann kurze Zeit am Kühler und verdunstet zur Trockne. — Große Krystalle (aus Wasser), die der Traubensäure äußerst ähnlich sind. Schmilzt bei 178–179° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $K.C_6H_8O_6$ . Kleine Tafeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ca.C_6H_8O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Essigsäure. —  $Ba.C_6H_8O_6 + 2H_2O$ . Kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser und verdünnter Essigsäure.

7. **Diglykoläthylensäure**  $CO_2H.CH_2.O.C_2H_4.O.CH_2.CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von Triäthylenglykol  $C_6H_{14}O_4$  mit Salpetersäure (WÜRTZ, A. ch. [3] 69, 351). — Syrup, erstarrt im Vakuum krystallinisch. —  $K.C_6H_8O_6$ . Blätter, in Wasser ziemlich löslich. —  $Ca.C_6H_8O_6 + 3H_2O$ . Nadeln. —  $Ag_2.C_6H_8O_6$ . Krystallinisches Pulver.

8. **Säure**  $C_6H_8ClO_6$ . *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem Unterchlorigsäureanhydrid auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod, in der Wärme (SCHÜTZEN-



BERGER, J. 1868, 508). — Giebt, beim Kochen mit Baryt, Chlorbaryum und eine syrupartige Säure  $C_6H_{10}O_7$ .

Bei der Einwirkung von  $Cl_2O$  auf Essigsäureanhydrid und Jod scheint anfangs auch eine Säure  $C_6H_9JO_6$  zu entstehen (SCHÜTZENBERGER).

## 5. Säuren $C_7H_{12}O_6$ .

1. **Chinasäure**  $(OH)_4C_6H_4CO_2H$ . V. In den echten Chinarinden, an Kalk gebunden (HOFFMANN, *Crell's Ann.* 2, 314; VAUQUELIN, *A. ch.* [1] 59, 162). In der China nova (HLASIWETZ, *A.* 79, 144). Im Heidelbeerkraute (ZWENGER, *A.* 115, 108). In den Kaffeebohnen (ZWENGER, SIEBERT, *A. Spl.* 1, 77). Im Wiesenheu (zu 0,6%) (LOEW, *J. pr.* [2] 19, 310). — D. Man maceriert Chinarinden zwei bis drei Tage lang in kaltem Wasser, fällt die Lösung mit Kalk und verdampft sie zum Syrup (BAUP, *A.* 6, 7). Das Calciumsalz wird umkrystallisiert und dann mit Oxalsäure (HESSE, *A.* 110, 334) oder mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Alkohol (WOSKRESENSKY, *A.* 27, 260) zerlegt. — Man kocht frisches Heidelbeerkraut mit Wasser und Kalk aus, filtriert und fällt das eingedampfte Filtrat mit genügend Alkohol. Das gefällte chinasäure Calcium wird in Wasser gelöst, mit etwas Bleizucker und Essigsäure gefällt und das Filtrat mit  $H_2S$  behandelt. Beim Eindampfen krystallisiert nun ein reineres chinasäures Calcium (ZWENGER).

Monokline Prismen (KNOP, *A.* 119, 327). Schmelzp.:  $161,6^\circ$  (kor.) (HESSE, *A.* 114, 292). Spec. Gew. = 1,637 (HENRY, PLISSON, *Berx. Jahresb.* 10, 186). Drehungsvermögen der Säure  $[\alpha]_D = 46,1^\circ$ ; Drehungsvermögen der Salze von  $[\alpha]_D = 46,6$  (Baryumsalz) bis  $51,0^\circ$  (Zinksalz), im Mittel =  $48,5^\circ$  (MULDER, *R.* 4, 172). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 368. Lösungswärme in Wasser =  $-3,045$  Cal.; Neutralisationswärme (durch 1 Mol. NaOH) =  $13,23$  Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 7, 196). Mol.-Verbrennungswärme =  $833,7$  Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *A. ch.* [6] 13, 342). Löslich in 2,5 Thln. Wasser von  $9^\circ$  (HENRY, PLISSON), viel weniger in starkem Alkohol, fast gar nicht in Aether. Die wässrige Lösung ist linksdrehend:  $\alpha_j = -43,9^\circ$  (HESSE, *A.* 176, 124);  $[\alpha]_D = -44^\circ$  (THOMSEN, *J. pr.* [2] 35, 156); Einfluss verschiedener Mengen Natronlauge auf das Drehungsvermögen der Chinasäure: THOMSEN. Brechungsquotienten wässriger Lösungen von Chinasäure und elektrischem Leitungsvermögen: EYKMAN, *B.* 24, 1297. Molekularbrechungsvermögen =  $68,12$  (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348). Geht bei  $220-250^\circ$  in Chinid  $C_7H_{10}O_5$  über. Liefert bei der trockenen Destillation: Phenol, Benzoësäure, Salicylaldehyd und Hydrochinon (WÖHLER, *A.* 51, 146). Beim Kochen mit Wasser und  $PbO_2$  entsteht Hydrochinon und beim Destillieren mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure Chinon. Durch Eintropfen von Brom in wässrige Chinasäurelösung werden Protokatechusäure  $C_7H_4O_4$  und eine bromhaltige Säure (HESSE, *A.* 200, 237) gebildet. Beim Behandeln von Chinasäure mit Jod und Kalilauge entsteht Jodoform. Beim Schmelzen von Chinasäure mit Kali (GRAEBE, *A.* 138, 203) oder mit Natron (HESSE, *A.* 200, 239) wird Protokatechusäure gebildet. Wird beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf  $140-150^\circ$  zerlegt unter Abscheidung von Hydrochinon und m-Oxybenzoësäure. Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf  $130^\circ$  entstehen Protokatechusäure und viel Benzoësäure (FITTIG, HILLENBRAND, *A.* 193, 197).  $2C_7H_{12}O_6 = C_7H_6O_4 + C_7H_6O_2 + 6H_2O$ . Wird von konzentrierter Jodwasserstoffsäure leicht zu Benzoësäure reducirt (LAUTEMANN, *A.* 125, 9). Beim Erhitzen von Chinasäure mit Vitriolöl entstehen CO und Hydrochinondisulfonsäure.  $PCl_5$  liefert m-Chlorbenzoylchlorid (GRAEBE, *A.* 138, 200).  $C_7H_{12}O_6 + 5PCl_5 = C_7H_4ClO.Cl + 5POCl_3 + 8HCl$ . Beim Kochen von Chinasäure mit Essigsäureanhydrid entsteht Triacetylchinid (s. u.); erhitzt man das Gemenge auf  $240^\circ$ , so resultiert Isotriacetylchinid. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas  $ZnCl_2$  resultiert Tetracetylchinasäure. — Bei der Gärung von chinasäurem Calcium durch Spaltpilze, an der Luft, wird Protokatechusäure gebildet; erfolgt die Gärung bei Luftabschluss, so werden nur Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure erhalten (LÖW, *B.* 14, 450).

Salze: BAUP; HESSE, *A.* 110, 336; CLEMM, *A.* 110, 348. —  $Na.C_7H_{11}O_6 + 2H_2O$ . Große rhombische Krystalle (C.). Löslich in  $\frac{1}{2}$  Thln. Wasser von  $15^\circ$  (B.). —  $Mg.A_2 + 6H_2O$ . Warzen (C.). —  $Ca.A_2 + 10H_2O$ . Rhombische Blättchen. Löslich in 6 Thln. Wasser bei  $16^\circ$ . Unlöslich in absolutem Alkohol, löslich in wässrigem Alkohol. Liefert bei der trockenen Destillation etwas Brenzkatechin (ZWENGER, SIEBERT). — Doppelsalz mit Calciumacetat  $C_7H_2O_5.Ca.C_4H_7O_2 + H_2O$ . Blumenkohlartige Masse. Zersetzt sich nicht beim Umkrystallisieren (GUNDELACH, *B.* 9, 852). —  $Sr.A_2 + 10H_2O$ . Aehnelt ganz dem Calciumsalz; krystallisiert mit  $15H_2O$  in Nadeln (C.). —  $Ba.A_2 + 6H_2O$ . Dodekaëder (B.); krystallinische Masse (C.). —  $Zn.A_2$ . Krusten (C.; ZWENGER, SIEBERT). —  $Cd.A_2$ . Löslich in 230 Thln. kaltem Wasser (C.). —  $Pb.A_2 + 2H_2O$ . Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser (B.). —  $Pb_2.C_7H_9O_6$ . Wird durch Fällen des neutralen Salzes mit  $NH_3$  erhalten (WOSKRESENSKY; BAUP). —  $Mn.A_2$ . Krusten; löslich in 200 Thln. kalten Wassers

(C.). —  $Fe(C_7H_{10}O_6, C_7H_{11}O_6)$ . Chromoxydfarbene, mikroskopische Blättchen (HESSE, A. 114, 293). —  $Co.A_2 + 5H_2O$ . Krystallisirt schwer in kleinen rothen Warzen (C.). —  $Ni.A_2 + 5H_2O$  (C.). —  $Cu.A_2 + 5H_2O$ . Blassblaue, breite Nadeln. Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (B.). —  $Cu.C_7H_{10}O_6 + 2H_2O$ . D. Durch Versetzen des neutralen Salzes mit etwas Barytwasser (LIEBIG, A. 6, 17); durch Versetzen von chinasäurem Calcium mit Kupferacetat (B.). — Sehr kleine, grüne glänzende Krystalle. Löslich in 1150—1200 Thln. Wasser von 18° (B.). —  $Ag.A_2$ . Warzen.

**Aethylester**  $C_7H_{10}O_6 = C_7H_{11}O_6.C_2H_5$ . D. Aus dem Silbersalz mit Aethyljodid (HESSE). — Zähflüssige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Schmeckt sehr bitter.

**Triacetylchinid**  $C_{18}H_{16}O_8 = (C_2H_3O_2)_3.C_6H_7 < \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix}$  a.  $\alpha$ -Derivat. B. Bei mehrstündigem Kochen von 10 g Chinasäure mit 70 ccm Essigsäureanhydrid (ERWIG, KÖNIGS, B. 22, 1458). Man verjagt das überschüssige Essigsäureanhydrid, verdunstet den Rückstand mit absol. Alkohol und wäscht ihn dann mit wenig kalten Aethers. — Trimetrische (MUTHMANN, B. 22, 1459), stark glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 132°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, kaum in  $CS_2$  und in kalter Sodalösung.

b. **Isoderivat**. Beim Erhitzen von 1 Thl. Chinasäure mit 10 Thln. Essigsäureanhydrid auf 240—250° (ERWIG, KÖNIGS, B. 22, 1460). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 139°. Verhält sich wie das  $\alpha$ -Derivat.

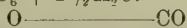
**Tetracetylchinasäure**  $C_{18}H_{20}O_{10} = (C_2H_3O_2)_4.C_6H_7.CO_2H$ . B. Bei  $\frac{1}{4}$ stündigem Kochen von 5 g Chinasäure mit 20 ccm Essigsäureanhydrid und einem erbsengroßen Stückchen  $ZnCl_2$  (ERWIG, KÖNIGS, B. 22, 1461). Man verjagt das Essigsäureanhydrid, verdunstet den Rückstand mit absol. Alkohol, wäscht ihn dann mit der 3—4fachen Menge Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und dann mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Die abgehobene Sodalösung wird sofort mit verdünnter  $H_2SO_4$  angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die mit Wasser gewaschene und über  $CaCl_2$  entwässerte Aetherlösung. — Zäher Syrup, der allmählich krystallinisch erstarrt. Schmelzp.: 130—136°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in  $CS_2$ , ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, sehr leicht in Soda. Die Salze sind meist leicht löslich. —  $Ag.A_2$ . Spieße. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Tetracetylchinasäureäthylester**  $C_{17}H_{24}O_{10} = (C_2H_3O_2)_4.C_6H_7O_6.C_2H_5$ . B. Durch Kochen von Chinasäureäthylester mit Essigsäureanhydrid (FITTIG, HILLEBRAND, A. 193, 194). Aus tetracetylchinasäurem Silber und  $C_2H_5J$  (ERWIG, KÖNIGS, B. 22, 1462). — Blättchen (aus siedendem Wasser); rhombische Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 135°. Sublimirt unzersetzt. Schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol oder Aether. Zersetzt sich erst bei längerem Kochen mit Wasser.

**Chinid**  $C_7H_{10}O_6$ . B. Beim Erhitzen von Chinasäure auf 220—250° (HESSE, A. 110, 335). Das Produkt wird erst aus Alkohol und dann aus Wasser umkrystallisirt. — Salmiakähnliche Krystalle. Schmelzp.: 198° (EYKMAN, B. 24, 1297). Leicht löslich in kaltem Wasser, weniger leicht in verdünntem Alkohol. Reagirt neutral. Geht, mit Basen in Berührung, in Chinasäure über. Inaktiv.

Beim Zersetzen von chinasäurem Kalk (dargestellt durch Kochen von Chinid mit Kalkmilch), mit verd. Schwefelsäure entsteht eine inaktive Chinasäure (EYKMAN).

2. **Dioxydimethylglutarsäure, 2, 4-Dimethyl-2, 4-Pentandioldisäure**  $CH_2[C(OH, CH_3).CO_2H]_2$ . B. Beim Eintragen von Dibrom-s-Dimethylglutarsäureanhydrid in abgekühlte Natronlauge (von 10%) (AUWERS, JACKSON, B. 23, 1614; AUWERS, KAUFFMANN, B. 25, 3244). Bei 2—3stündigem Kochen des entsprechenden Anhydrids  $C_7H_8O_4$  (s. u.) mit Kalilauge (ZELINSKY, B. 24, 4011). — Triklone (FRENDEL, B. 24, 4015) enantiomorphe Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 98—99°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Aether. —  $Ba.C_7H_{10}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ .



**Anhydrid**  $C_7H_{10}O_6 = CH_3.C(CO_2H).CH_2.C(OH).CH_3$ . B. Beim Stehen des entsprechenden Nitrils  $C_7H_{10}N_2O_2$  mit  $HCl$  (spec. Gew. = 1,19) (ZELINSKY, B. 24, 4008). Man verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether. Aus der Säure  $C_9H_8BrO_4$  (Schmelzp.: 197°) und Natronlauge bei 0° (AUWERS, KAUFFMANN, B. 25, 3243). — Große, trimetrische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 189—190°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether. Wird durch Erwärmen mit Alkalien nicht in die Säure  $C_7H_{12}O_6$  übergeführt. Geht bei der Destillation in das Anhydrid  $C_7H_8O_4$  über. —  $Ba(C_7H_9O_5)_2 + 2H_2O$ . Seidenartige Nadeln.



CO—O

Anhydrid  $C_7H_8O_4 = CH_3\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}}CH_2\overset{\overset{O}{\parallel}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}}CH_3$ . B. Bei der Destillation des Anhydrids

$C_7H_8O_4$  (ZELINSKY, B. 24, 4010). — Kryställchen. Schmelzp.: 104—105°; Siedep.: 235 bis 260°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in heißem Wasser. Geht, durch Erhitzen mit Kali, in die Säure über.

**6. Suberoweinsäure (Dioxykorksäure)**  $C_8H_{14}O_6$ . B. Aus Dibromkorksäure und Kali (GAL, GAY-LUSSAC, A. 155, 251). — Amorph.

**Diäthyläthersäure**  $C_{12}H_{22}O_6 = (C_2H_5O)_2 \cdot C_6H_{10}(CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von Dibromkorksäure mit alkoholischem Kali (HELL, REMPEL, B. 18, 819). Man verdunstet die filtrirte Lösung und behandelt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und Aether. Die ätherische Lösung wird verdunstet, die hinterbliebene freie Säure in Wasser gelöst und die Lösung mit wenig Aether ausgeschüttelt. — Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in concentrirten Salzlösungen. —  $Ag_2\cdot A$ . Schlammiger Niederschlag.

**7. Säure**  $C_9H_{16}O_6$ .

**Dioxydipropylmalonsäure, 2,6-Heptandiol-4,4-Dimethylsäure**  $[CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C(CO_2H)_2]$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Diallylmalonsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure (HJELT, A. 216, 67).  $(CH_2\cdot CH\cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2 + 2HBr = (CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2 = C_9H_{12}O_4 + 2HBr$ .

Das Anhydrid (Nonodilakton)  $C_9H_{12}O_4 = \begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ C \\ \diagdown CO \diagup \end{array}$  krystallisirt in

rhombischen (?) Nadeln (aus konc. HBr). Schmelzp.: 105—106° (HJELT). Destillirt fast unzersetzt oberhalb 360°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht und unverändert löslich in kochendem. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht in warmem Alkohol. Die Lösungen reagieren neutral. Löst sich unzersetzt in warmer Natronlauge und wird daraus durch Säuren gefällt. Beim Lösen in Barytwasser entsteht das Salz  $Ba\cdot C_9H_{14}O_6$ , das aber, beim Kochen, in  $BaCO_3$  und das Anhydrid  $C_9H_{14}O_3$  einer Säure  $C_9H_{16}O_4$  zerfällt.

**Säure**  $C_9H_{14}Br_2O_6$ . Das Anhydrid (Dibromnonodilakton) dieser Säure  $C_9H_{10}Br_2O_4 = \begin{array}{c} \text{CH}_2Br\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2Br\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ C \\ \diagdown CO \diagup \end{array}$  entsteht beim Behandeln von Diallylmalonsäure

mit Brom (HJELT, A. 216, 61). — Das Anhydrid krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 130°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in warmem Alkohol. Reagirt neutral. Neutralisirt, bei Siedehitze, 4 Mol. Natron. Liefert, beim Behandeln mit Baryt, erst das Baryumsalz einer Säure  $C_9H_{16}O_8$ , das aber, beim Kochen mit Wasser, in  $BaCO_3$  und das Anhydrid  $C_8H_{14}O_5$  einer Säure  $C_8H_{16}O_6$  zerfällt.

**8. Dioxysebacinsäure**  $C_{10}H_{18}O_6$ . B. Beim Kochen von Dibromsebacinsäure mit Wasser und Silberoxyd (CLAUS, STEINKAULER, B. 20, 2888). — Körner oder Warzen. Schmelzp.: 130°. Außerst löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, wenig in Aether. Unlöslich in Benzol und  $CHCl_3$ . —  $Na_2\cdot C_{10}H_{16}O_6$  (bei 120°). Außerst löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**9. Säure**  $C_{11}H_{20}O_6$  s. Aceton.

**10. Lithobilinsäure**  $C_{30}H_{58}O_6$ . V. Neben Lithofellinsäure in den orientalischen Bezoaren (ROSTER, J. Th. 1879, 244). — D. Die rohe, aus Alkohol umkrystallisirte, Lithofellinsäure wird an Natron gebunden und die warme, wässrige Lösung des Natriumsalzes mit  $BaCl_2$  versetzt. Hierbei scheidet sich lithobilinsaures Baryum harzig aus. Dasselbe wird umkrystallisirt. — Mikroskopische Krystalle. Schmelzp.: 199°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol, mäßig leicht in Aether. Rechtsdrehend. Färbt sich mit concentrirter warmer Salzsäure intensiv rothviolett. Giebt die PETTENKOFER'sche Gallenreaktion. —  $Ba(C_{30}H_{57}O_6)_2 + 6H_2O$ . Monokline Krystalle (GRATTAROLA, J. 1880, 831). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol (R., B. 12, 1926).

C. Säuren  $C_nH_{2n-4}O_6$ .I. Säuren  $C_4H_4O_6$ .

1. **Methantricarbonsäure (Methenyltricarbonsäure, Formyltricarbonsäure, Propandisäure-Methylsäure)**  $CH(CO_2H)_3$ . Die freie Säure existiert nicht, und auch Salze derselben scheinen nicht existenzfähig zu sein. Man kennt nur einen Ester der Säure, und dieser zerfällt durch Säuren oder Alkalien, sogar beim Verseifen durch Kali bei 0°, in Alkohol,  $CO_2$  und Malonsäure.  $C_4H_4O_6 = CO_2 + C_3H_4O_4$ .

**Triäthylester**  $C_{10}H_{16}O_6 = C_4H_9O_5(C_2H_5)_3$ . B. Aus Natriummalonsäurediäthylester und Chlorameisensäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, A. 214, 32). — Zur Darstellung des Triäthylesters erwärmt man (aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt) Natriummalonsäureester mit einem Gemisch aus Benzol und Chlorameisenester und destilliert das Produkt unter vermindertem Druck. — Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 29°. Siedep.: 253°; spec. Gew. = 1,10 bei 19°/15° (C., G.). Siedep.: 137—138° bei 17 mm (MICHAEL, J. pr. [2] 37, 476); 149—150° bei 27 mm (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 9, 221). Löslich in verd. Alkalien und in Soda. Nimmt leicht Chlor auf und bildet Chlormethenyltricarbonsäuretriäthylester  $CCl(CO_2C_2H_5)_3$ , der bei 210° (bei 140 mm) siedet (CONRAD, B. 14, 618). Liefert mit Natriumäthylat das Salz  $Na.C_{10}H_{15}O_6$ .

**Nitroderivat**  $C_{10}H_{15}NO_8 = C(NO_2)(CO_2C_2H_5)_3$ . B. Beim Auflösen von Methenyltricarbonsäureester in höchst konc.  $HNO_3$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 9, 220). — Flüssig. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen 3 Mol.  $BaCO_3$ .

Nach PFANKUCH (J. pr. [2] 6, 99) soll aus Cyanoform und HCl die in Nadeln krystallisierende Methenyltricarbonsäure entstehen. —  $Na_3C_4HO_6$  (bei 100°). —  $Ag_3C_4HO_6$ . — Nach CLAUß (B. 9, 225) existiert das Cyanoform nicht, und damit ist auch die Bildung von Methenyltricarbonsäure aus diesem Körper problematisch.

2. **Oxaloxyessigsäure, Butanolondisäure**  $CO_2H.CO.CH(OH).CO_2H$ . **Aethoxyl-oxalessigsäure-Diäthylester**  $C_{10}H_{16}O_6 = CO_2C_2H_5.CO.CH(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$ . B. Man übergießt Natriumäthylat (bereitet aus 9 g Natrium) mit absol. Aether, fügt (70 g) Oxal-säurediäthylester und dann (51 g) Aethylätherglykolsäureäthylester hinzu (W. WISLIZENUS, SCHEIDT, B. 24, 433). — Oel. Siedep.: 155—156° bei 17 mm. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether.  $FeCl_3$  färbt die alkoholische Lösung tief violett. Verbindet sich, in wässriger Lösung, direkt mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit Eisessig und Phenylhydrazin entsteht Phenylhydrazon-Ketophenylpyrazolincarbonsäure-Aethylester.

2. **Aethenyltricarbonsäure, Butandisäure-2-Methylsäure**  $C_5H_6O_6 = (CO_2H)_2.CH.CH_2.CO_2H$ . B. Beim Stehen einer mit Salzsäure gesättigten Lösung von Cyanbernsteinsäurediäthylester in absol. Alkohol (HALLER, BARTHE, A. Ch. [6] 18, 284; vgl. ORLOWSKY, Z. 9, 278). Beim Behandeln von Acetylentetracarbonsäureester mit Kalilauge (BISCHOFF, CONRAD, A. 214, 71).  $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4 + 5KHO = K_3C_5H_3O_6 + 4C_2H_6O + K_2CO_3$ . Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Chloressigsäureäthylester (BISCHOFF, A. 214, 38; vgl. FULL, B. 12, 752). — Prismen. Schmelzp.: 159° (F.), dabei in  $CO_2$  und Bernsteinsäure zerfallend. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wenig löslich in kochendem Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 10, 571. — Das Kaliumsalz krystallisiert in rhombischen Tafeln. —  $Ca_3A_2$ . Glasige Masse, in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (BISCHOFF). —  $Zn_3A_2$ . Durchsichtige Krystalle. In kaltem Wasser löslicher als in heißem (B.). —  $Ag_3C_5H_3O_6$  bei 100°. Amorpher Niederschlag (FULL, B. 12, 2112).

**Triäthylester**  $C_{11}H_{18}O_6 = C_5H_9O_5(C_2H_5)_3$ . D. Die Lösung von 6,9 g Natrium in absolutem Alkohol wird mit 48 g Malonsäureester und dann mit 37 g Chloressigester versetzt (BISCHOFF). — Flüssig. Siedet unter geringer Zersetzung bei 278,3° (kor.); spec. Gew. = 1,0952 bei 20°/4° (BISCHOFF, KUHLEBERG, B. 23, 634). Siedep.: 267° (kor.) bei 750 mm; 156—158° bei 15 mm (H., B.). Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., K. Giebt mit Natriumäthylat:  $C_5H_2NaO_6(C_2H_5)_3$ . Mit Jod entsteht Butonhexacarbonsäureester  $C_{10}H_{14}O_{12}(C_2H_5)_6$ .

**Chloräthenyltricarbonsäuretriäthylester**  $C_{11}H_{17}ClO_6 = (CO_2C_2H_5)_2.CCl.CH_2.CO_2C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Aethenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, A. 214, 44). — Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 290°. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, fast quantitativ in  $CO_2$ , Alkohol und Fumarsäure. Beim Verseifen mit wässrigem Kali entstehen  $CO_2$  und inaktive Äpfelsäure und beim Verseifen mit alkoholischem Kali Aethoxyläthenyltricarbonsäure  $C_5H_5O.C_5H_5O_6$ . Liefert, mit Natriummalonsäureester, Propargylpentacarbonsäureester  $C_8H_3O_{10}(C_2H_5)_5$ .



3. Säuren  $C_6H_8O_6$ .

1. **Carboxylglutarsäure, Pentandisäure-2-Methylsäure**  $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ . Triäthylester  $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$ . B. Entsteht, neben Pentan-tetracarbonsäuretetraäthylester, wenn man eine Lösung von (2,5 g) Natrium in absol. Alkohol mit (18 g) Malonsäurediäthylester und (18,5 g)  $\beta$ -Brompropionsäureäthylester versetzt und das Gemisch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang kocht (EMERY, B. 24, 282). — Flüssig. Siedep.:  $161^\circ$  bei 12–13 mm; spec. Gew. = 1,0808 bei  $20^\circ/4^\circ$ . Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Glutarsäure.

2. **Tricarballysäure, Pentandisäure-3-Methylsäure**  $CO_2H.CH(CH_2.CO_2H)_2$ . I'. In unreifen Runkelrüben (LIPPMANN, B. 11, 707), nicht in der frischen Rübe (LIPPMANN, B. 12, 1649), aber in den Niederschlägen der Verdampfungsapparate in Zuckerfabriken. — B. Aus Akonitsäure  $C_6H_8O_6$  und Natriumamalgam (DESSAIGNES, A. Spl. 2, 188). Beim Zerlegen von Allyltricyanid mit Kali (SIMPSON, A. 136, 272). Beim Kochen von  $\alpha$ -Epidichlorhydrin  $CH_2Cl.CCl:CH_2$  (CLAUS, A. 170, 131),  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -Crotonsäureester  $CH_2.CCl:CH.CO_2.C_2H_5$  (CLAUS, A. 191, 63) oder  $\beta$ -Chlor- $\beta$ -Crotonsäureester (CLAUS, LISCHKE, B. 14, 1089) mit alkoholischem  $K(CN)$  und Zerlegen des Produktes mit Kali. Aus (14 g) Malonsäurediäthylester, (1,9 g) Natrium, gelöst in (50 g) Alkohol, und (14 g) Fumarsäurediäthylester und Kochen des Produktes mit verd.  $HCl$  (AUWERS, KÖBNER, MEYENBURG, B. 24, 2889). Bei der Oxydation von Gallussäure mit Salzsäure und chloresurem Kalium (SCHREDER, A. 177, 292). Beim Zerlegen des Acetyltricarballysäureesters mit Kali oder Baryt (MIEHLE, A. 190, 322).  $C_6H_8O_6 + H_2O = C_6H_8O_6 + C_2H_4O_2$  (Essigsäure). Isoallylentetracarbonsäure  $C_7H_8O_8$  zerfällt beim Erhitzen glatt in  $CO_2$  und Tricarballysäure (BISCHOFF, B. 13, 2164). Bei der Oxydation von Diallylessigsäure mit verdünnter Salpetersäure (WOLFF, A. 201, 53). Beim Kochen von Citrazinsäure mit Zinn und Salzsäure (BEHRMANN, HOFMANN, B. 17, 2692).  $C_6H_5NO_4 + H_2 + 2H_2O = C_6H_8O_6 + NH_3$ . — D. Man behandelt Akonitsäure mit Natriumamalgam, fällt die stark verdünnte Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff (WICHELHAUS, A. 132, 62; EMERY, B. 22, 2920). Man reinigt die Säure durch Umkrystallisieren aus Aether. — Rhombische Krystalle (SIMPSON, J. 1865, 395). Schmelzp.:  $166^\circ$ . Sublimiert zum Theil unzersezt. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. 100 Thle. Wasser von  $14^\circ$  lösen 40,52 Thle. Säure (DESSAIGNES). Molek. Verbrennungswärme = 517,1 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 23, 209). Neutralisationswärme durch Kali: MASSOL, Bl. [3] 7, 345. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 10, 563; WALKER, Soc. 61, 707. Liefert, bei der Destillation mit  $P_2S_5$ , Thiophthen  $C_6H_4S_2$ .

Salze: GUINOCHET, B. 23 [2] 146. —  $NH_4.C_6H_8O_6 + (NH_4)_2.C_6H_8O_6$ . Blättchen. —  $(NH_4)_3.C_6H_8O_6 + H_2O$ . —  $Li_2.C_6H_8O_6 + 2H_2O$ . —  $Na.C_6H_8O_6 + H_2O$ . —  $Na_2.C_6H_8O_6 + 2H_2O$  (?) (SIMPSON). Hält  $1H_2O$  (G.). —  $Na_3.C_6H_8O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . —  $K.C_6H_8O_6$  (CLAUS, A. 170, 133). —  $K_2.C_6H_8O_6$  (bei  $100^\circ$ ) (CLAUS). —  $K_2C_6H_8O_6 + K_2C_6H_8O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . —  $K_3.C_6H_8O_6 + H_2O$ . —  $Mg_3(C_6H_8O_6)_2 + 3H_2O$ . —  $Ca.C_6H_8O_6 + H_2O$ . —  $Ca_2(C_6H_8O_6)_2 + 4H_2O$ . Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser (S.). Hält  $3H_2O$  (GUINOCHET). —  $Ba.C_6H_8O_6$  (CLAUS). Syrup, wird durch Alkohol flockig gefällt. —  $Ba_3(C_6H_8O_6)_2 + 6H_2O$  (HLASIWETZ, J. 1864, 396). Hält  $7H_2O$  (G.). Wenig in Wasser lösliches Pulver. —  $Zn_3(C_6H_8O_6)_2 + 1$  und  $2H_2O$ . —  $Al.C_6H_8O_6 + \frac{1}{2}Al_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . —  $Pb_3(C_6H_8O_6)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Pulveriger Niederschlag, durch Fällen des Natriumsalzes mit Bleizucker. Auch die freie Säure giebt mit Bleiacetat einen Niederschlag. —  $Cr.C_6H_8O_6 + \frac{1}{2}Cr_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . — Die freie Säure giebt mit Eisenchlorid einen flockigen Niederschlag  $Fe_2(C_6H_8O_6)_2(OH)_3$  (?), der beim Kochen gelatinirt, dabei in  $Fe(C_6H_5O_6)$  (?) übergehend. —  $Ni_3(C_6H_8O_6)_2 + 5$  und  $3H_2O$ . —  $Co_3(C_6H_8O_6)_2 + 4H_2O$  und  $+H_2O$ . —  $Cu_3(C_6H_8O_6)_2 + 2H_2O$ . —  $Ag_3.C_6H_8O_6$ .

Trimethylester  $C_9H_{14}O_6 = C_6H_5(CO_2CH_3)_3$ . Flüssig. Siedep.:  $150^\circ$  bei 13 mm; spec. Gew. = 1,18221 bei  $20^\circ/4^\circ$  (EMERY, B. 22, 2922).

Triäthylester  $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$ . Siedep.:  $295$ – $305^\circ$  (SIMPSON, A. 136, 273).

Triisoamyloester  $C_{21}H_{38}O_6 = C_6H_5O_6(C_5H_{11})_3$ . Siedet oberhalb  $360^\circ$  (SIMPSON).

Glycerintricarballysäure  $C_9H_{14}O_8$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Thl. Tricarballysäure mit 2 Thln. Glycerin auf  $200^\circ$  (SIMPSON, A. 136, 274). —  $Ba.C_9H_{12}O_8$  (?). Röthlich-gelbes Pulver.

Chlorid  $C_6H_6Cl_3O_8 = C_6H_5(COCl)_3$ . Flüssig. Siedep.:  $140^\circ$  bei 14 mm (EMERY, B. 22, 2921).

Anhydrid  $C_6H_6O_6$ . B. Aus Tricarballysäure, beim Erhitzen im Vakuum oder beim Kochen mit Acetylchlorid (EMERY, B. 24, 597). — Feine Nadelchen (aus Eisessig). Schmelzp.:  $131$ – $132^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heissem Eisessig, schwer in Aether und  $CHCl_3$ .

**Chlortricarballylsäuretrimethylester**  $C_9H_{13}ClO_6 = C_6H_4ClO_6(CH_3)_3$ . *B.* Aus Citronensäuretrimethylester und  $PCl_5$  (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). — Oel. Zerfällt beim Erhitzen in  $HCl$  und Akonitsäuretrimethylester.

**Bromtricarballylsäure**  $C_6H_7BrO_6$ . *B.* Beim Erhitzen von Akonitsäure mit bei  $0^\circ$  gesättigter Bromwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  (SABANEJEW, *Z.* 8, 290). — Kleine Krystalle (aus Aether). Zersetzt sich leicht in wässriger Lösung.

3.  **$\alpha$ -Methyläthenyltricarbonsäure, 2-Methylbutendisäure-2-Methylsäure**  $CO_2H.CH_2.C(CH_3)(CO_2H)_2$ . *B.* Siehe den Trimethyl- und Äthylester.

**Trimethylester**  $C_5H_{10}O_6 = C_6H_5O_6(CH_3)_3$ . *B.* Aus Cyanmethylbernsteinsäuredimethylester und salzsäurehaltigem Holzgeist bei  $70^\circ$  (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 271). — Flüssig. Siedep.:  $217^\circ$  bei 50 mm.

**Triäthylester**  $C_{12}H_{20}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Natriummethylmalonsäurediäthylester und Chloressigester (BISCHOFF, KÜHLBERG, *B.* 23, 635). — Siedep.:  $273,5^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,0770 bei  $20^\circ/4^\circ$ . Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: *B., K.* Wird von Schwefelsäure zu Methylbernsteinsäure verseift.

4.  **$\beta$ -Methyläthenyltricarbonsäure (Propenyltricarbonsäure, 3-Methylbutendisäure-3-Methylsäure)**  $CO_2H.CH(CH_3).CH(CO_2H)_2$ . *B.* Der Triäthylester entsteht beim Behandeln von Natriummalonsäurediäthylester mit  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester (BISCHOFF, *A.* 214, 53). Beim Behandeln von  $\beta$ -Cyanmethylbernsteinsäureester mit alkoholischer Salzsäure (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 281). — Glänzende krystallinische Masse. Schmilzt bei  $146^\circ$ , dabei in  $CO_2$  und Brenzweinsäure zerfallend. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 572. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert beim Behandeln mit Bromwasser:  $CO_2$ , Brombrenzweinsäure und  $\alpha$ -Bromcrotonsäure (Schmelzp.:  $107-109^\circ$ ). Beim Kochen des Bromierungsproduktes mit konc.  $HCl$  entsteht Mesakonsäure  $C_6H_6O_4$ . —  $Ba_3A_2$  (bei  $100^\circ$ ). Voluminöser, schwer löslicher Niederschlag (*B.*).

**Triäthylester**  $C_{11}H_{18}O_6 = C_2H_5O.CO.CH(CO_2C_2H_5).CH(CH_3).CO_2CH_3$ . *D.* Aus Natriummalonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Chlorpropionsäuremethylester (BISCHOFF) — Flüssig. Siedep.:  $267-268^\circ$ ; spec. Gew. = 1,079 bei  $15^\circ/4^\circ$ .

**Triäthylester**  $C_9H_{10}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$ . Flüssig. Siedep.:  $270,3^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,0698 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BISCHOFF, KÜHLBERG, *B.* 23, 634). Siedep.:  $192,6^\circ$  (kor.) bei 60 mm (BARTHE). Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: *B., K.* Wird von höchst konzentrierter Kalilauge leicht verseift, zerfällt aber beim Kochen mit Salzsäure glatt in Alkohol,  $CO_2$  und Brenzweinsäure. Liefert, bei kurzem Stehen mit Natriumäthylat, die Verbindung  $CO_2Na.C_6H_4Na.(CO_2C_2H_5)_2$  (BISCHOFF, RACH, *B.* 17, 2783).

**Chlorpropenyltricarbonsäuretriäthylester**  $C_{11}H_{19}ClO_6 = C_6H_4ClO_6(C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Propenyltricarbonsäuretriäthylester und Chlor bei  $200^\circ$  (BISCHOFF, *B.* 23, 1934). — Oel. Siedep.:  $287-288^\circ$  bei 770 mm. Beim Erhitzen mit Salzsäure entstehen Mesakonsäure, Citrakonsäure und Carboxymesakonsäure  $C_6H_6O_6$ .

5. **Säure aus Essigsäure**. *B.* Beim Kochen der Säure  $C_6H_9JO_6$  (Einwirkungsprodukt von  $Cl_2O$  auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod) mit  $CaCO_3$  entsteht eine dreibasische Säure  $C_6H_{12}O_8$ , die bei  $140^\circ$  in die feste, krystallinische Säure  $C_6H_8O_6$  übergeht (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 507).

#### 4. Säuren $C_7H_{10}O_6$ .

1. **Butantricarbonsäure, Hexendisäure-3-Methylsäure**  $CH_2(CO_2H).CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus Natriummalonsäurediäthylester, Itakonsäurediäthylester (und Alkohol) und Kochen des Produktes mit verd.  $HCl$  (AUWERS, KÖBNER, MEYENBURG, *B.* 24, 2895). — Prismen (aus Aceton + Benzol). Schmelzp.:  $116-120^\circ$ .

2. **Äthyläthenyltricarbonsäure (Butenyltricarbonsäure, Pentansäure-2,3-Dimethylsäure)**  $C_7H_8.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ . *B.* Der Triäthylester entsteht beim Eintragen von 58,5 g  $\alpha$ -Brombuttersäureester in eine mit 48 g Malonsäurediäthylester vermischte Lösung von 6,9 g Natrium in 7,7 g absol. Alkohol (POLKO, *A.* 242, 114; BISCHOFF, HUEL, *B.* 21, 2091). Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali, verjagt den Alkohol, neutralisiert den Rückstand durch  $HCl$  und fällt mit  $BaCl_2$ . Man filtriert (im Filtrate befindet sich Äthylbernsteinsäure) und behandelt das abfiltrirte Baryumsalz mit  $HCl$  und Aether. Bei  $1\frac{1}{2}$  monatlichem Stehen von 10 g Cyanäthylbernsteinsäurediäthylester mit (40 g) gesättigter, alkoholischer Salzsäure (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 256). — Glänzende Krystalle (aus Aceton). Schmilzt bei  $141^\circ$  unter Zersetzung. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 572. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton, schwieriger in  $CHCl_3$ .



Salze: POLKO, A. 242, 117. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6)_2$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ca}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ca}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6)_2$ . Krystallinisch. —  $\text{Sr}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Amorpher Niederschlag; unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ba}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6)_2$ . Unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Zn}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Amorphes Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ag}_3\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser. Hält bei 100° noch  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

**Triäthylester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Flüssig. Siedep.: 184–193° bei 60 mm; spec. Gew. = 1,065 bei 17° (POLKO). Siedep.: 276° bei 754,7 mm; spec. Gew. = 1,049 bei 25,5°/15° (BISCHOFF, HJELT); Siedep.: 187° (kor.) bei 50 mm (BARTHE).

**Chlorbutenyltricarbonsäuretriäthylester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ClO}_6 = \text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Aus Butenyltricarbonsäuretriäthylester mit Chlor bei 200° (BISCHOFF, B. 23, 1936; 24, 2011). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 292°; 193° bei 13 mm. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Äthylmaleinsäure.

3.  **$\alpha$ -Äthyläthenyltricarbonsäure, Pentansäure-3,3-Dimethylsäure**  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

**Triäthylester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_6 = \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Aus Natriumäthylmalonsäurediäthylester und Chloressigester oder aus Natriumäthenyltricarbonsäuretriäthylester und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (BISCHOFF, KÜHLBERG, B. 23, 638). — Siedep.: 281,6° (kor.); spec. Gew. = 1,0673 bei 20°/4°; Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., K. Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht Äthylbernsteinsäure.

4.  **$\alpha$ -Methyltricarballylsäure,  $\alpha\beta\gamma$ -Butenyltricarbonsäure, 2-Methylpentandisäure-3-Methylsäure**  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . a. Fumaroide Form. B. Man kocht eine alkoholische Lösung gleicher Mol. von Methylmalonsäurediäthylester, Natrium und Fumarsäurediäthylester mehrere Stunden lang, fügt darauf verd. Schwefelsäure hinzu und fraktioniert das abgeschiedene Oel im Vakuum. Den bei 196 bis 198° bei 20 mm übergelenden Antheil kocht man 8 Stunden lang mit verd. Salzsäure. Beim Erkalten scheidet sich vorherrschend die fumaroide Form ab, während die maleinoide Form in Lösung bleibt (AUWERS, KÖBNER, MEYENBURG, B. 24, 2891). Bei 4–5stündigem Erhitzen auf 180° von 1 Thl. Cinchonsäure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6$  mit 15–20 Thln. HJ (spec. Gew. = 1,96) entstehen zwei Säuren  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$  (WEIDEL, HOFF, M. 13, 590). Man trennt die Säuren durch Krystallisation aus Wasser. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 180° (A., K., M.); 184° (W., H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Aether, unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ , Ligroin und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 10, 564. Zerfällt, bei der Destillation, in  $\text{CO}_2$  und (das Anhydrid der)  $\alpha$ -Methylglutarsäure. —  $\text{Ca}_3(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Ag}_3\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6$ . Niederschlag.

b. Maleinoide Form. B. Siehe die fumaroide Form (AUWERS, KÖBNER, MEYENBURG, B. 24, 2892; WEIDEL, HOFF). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther. Unlöslich in Benzol. In Wasser viel löslicher als die fumaroide Form. Geht, beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200°, in die fumaroide Form über. —  $\text{Ag}_3\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6$ . Schweres Pulver.

**Chlorbutenyltricarbonsäure**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_6 = \text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl}).\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . **Triäthylester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ClO}_6 = \text{C}_7\text{H}_4\text{ClO}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Man trägt 1 Mol.  $\text{PCl}_5$  in eine Lösung von Cinchonsäurediäthylester in  $\text{POCl}_3$  ein, erwärmt längere Zeit auf dem Wasserbade, verjagt dann das  $\text{POCl}_3$  im Vakuum und trägt den Rückstand in absol. Alkohol ein (WEIDEL, HOFF, M. 13, 589). Entsteht auch, neben Cinchonsäureester, beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Cinchonsäure (W., H.). — Nicht destillirbares Oel. Beim Erhitzen mit Wasser wird Cinchonsäure regeneriert.

5.  **$\beta$ -Methyltricarballylsäure, 3-Methylpentandisäure-3-Methylsäure**  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Aus (58 g) Malonsäurediäthylester, (7,9 g) Natrium, gelöst in absol. Alkohol, und (65 g) Citrakonsäurediäthylester und Kochen des Produktes mit verd. HCl (AUWERS, KÖBNER, MEYENBURG, B. 24, 2894). — Prismen (aus Aceton + Benzol). Schmelzp.: 164°.

6.  **$\beta$ -Dimethyläthenyltricarbonsäure, 2,3-Dimethylbutandisäure-2-Methylsäure**  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Natrium-methylmalonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester (LEUCKART, B. 18, 2346). Entsteht auch beim Uebergießen der Lösung von 5,4 g Natrium in 100 g absoluten Alkohol mit 61 g Propenyltricarbonsäuretriäthylester und dann mit 33,3 g Methyljodid (BISCHOFF, RACH, A. 234, 54). Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali, verdunstet den Alkohol, übersättigt den Rückstand mit HCl und schüttelt mit Aether aus. — Krusten. Schmilzt unter Kohlensäureentwicklung bei 156–158°. Leicht löslich in Wasser, Alko-

hol und Aether. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 572. Zerfällt bei  $160^\circ$  in  $CO_2$ , Wasser und das Anhydrid  $C_6H_8O_3$  der s-Dimethylbernsteinsäure. —  $Ca_3(C_7H_7O_6)_2$ . Amorphes Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $Ba_3A_2$ . Amorpher, schwer löslicher Niederschlag.

**Triäthylester**  $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$ . Flüssig. Siedep.:  $268-271^\circ$ ;  $205-215^\circ$  bei 125 mm; spec. Gew. = 1,0745 bei  $15^\circ$  (BISCHOFF, RACH). Siedep.:  $273-275^\circ$ ;  $190^\circ$  bei 50–60 mm (L.);  $278^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,0583 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BISCHOFF, KUHLEBERG, B. 23, 636). Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., K. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in  $CO_2$ , Alkohol und Äthylbernsteinsäure. Brom erzeugt, in der Wärme, zwei isomere Bromäthylbernsteinsäuren.

7. **Dimethyläthyltricarbonsäure (Isobutenyltricarbonsäure, 3,3-Dimethylbutandisäure-2-Methylsäure)**  $(CH_3)_2C(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester (LEUCKART, B. 18, 2350; LEVY, ENGLÄNDER, A. 242, 210; BARNSTEIN, A. 242, 127). Darstellung der Säure wie bei Äthyläthyltricarbonsäure. — Krystallisiert schwer. Schmilzt bei  $148^\circ$ , dabei in  $CO_2$  und Dimethylbernsteinsäure zerfallend. Sehr leicht löslich in Wasser, Aether und Aceton. Sehr schwer löslich in  $CHCl_3$ , Benzol, Ligroin und  $CS_2$ . Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 572. Die wässrige Lösung zerfällt, bei längerem Kochen, völlig in  $CO_2$  und Dimethylbernsteinsäure.

Salze: BARNSTEIN, A. 242, 130. —  $K_3C_7H_7O_6 + 2H_2O$ . Kleine, quadratische Prismen. Äußerst löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 9H_2O$ . Mikroskopische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ca(C_7H_7O_6)_2 + 2H_2O$ . Ziemlich große Spieße. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Sr_3(C_7H_7O_6)_2 + 7H_2O$ . Niederschlag. —  $Ba_3(C_7H_7O_6)_2 + 4H_2O$ . Dicker, gequollener Niederschlag. Unlöslich in Alkohol. —  $Ag_3C_7H_7O_6$ . Amorpher Niederschlag.

**Triäthylester**  $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$ . Flüssig. Siedep.:  $272-275^\circ$ ; spec. Gew. = 1,064 bei  $17^\circ$  (BARNSTEIN). — Riecht intensiv zwiebelartig. Siedep.:  $181-185^\circ$  bei 30–40 mm (L.). Siedep.:  $277,3^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,0607 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BISCHOFF, KUHLEBERG, B. 23, 636). Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., K. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Alkohol,  $CO_2$  und  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäure. Beim Kochen mit  $CH_3J$  und Natriumäthylat und Verseifen des erhaltenen Produktes entstehen Dimethylglutarsäure und Dimethylbernsteinsäure.

8. **Methylpropenyltricarbonsäure, 2-Methylbutansäure-2,3-Dimethylsäure**  $CH_3.CH(CO_2H).C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

**Triäthylester**  $C_{13}H_{22}O_6 = C_7H_7O_6(C_2H_5)_3$ . B. Aus Natriummethylmalonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester oder aus Natriumpropenyltricarbonsäuretriäthylester und  $CH_3J$  (BISCHOFF, VOLT, B. 23, 639). — Siedep.:  $279^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,0661 bei  $20^\circ/4^\circ$ . Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., V. Liefert, beim Erhitzen mit Schwefelsäure, s-Para- und Antidimethylbernsteinsäure.

9. **Boheasäure**. V. In geringer Menge (etwa  $0,2\%$ ) im schwarzen Thee (Thea bohea) (ROCHLEDER, A. 63, 202). — D. Thee wird wiederholt (im Ganzen mit 25 Thln.) Wasser ausgekocht, die Lösung siedendheiß mit Bleizucker gefällt und das Filtrat 24 Stunden kalt stehen gelassen. Die nunmehr filtrirte Flüssigkeit giebt mit  $NH_3$  (und Bleizucker) einen gelben Niederschlag von boheasaurem Blei. — Gelb, zerfließlich, schmilzt bei  $100^\circ$  zum rothen Harz. In jedem Verhältniss in Wasser und Alkohol löslich. —  $Ba.C_7H_5O_6 + H_2O$ . Wird aus der Säure, mit Barytwasser und Alkohol, als gelber Niederschlag erhalten. —  $Pb.C_7H_5O_6 + H_2O$ . Aus der Säure und alkoholischem Bleizucker. Weißer Niederschlag. —  $Pb.C_7H_5O_6 + PbO$ . Aus der Säure und ammoniakalischem Bleizucker. Gelber Niederschlag.

## 5. Säuren $C_8H_{12}O_6$ .

7. **1,3,5-Pentantricarbonsäure, Heptandisäure-4-Methylsäure**  $CO_2H.CH_2.CH_2.CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Beim Kochen von Pentan-1,3,3,5-Tetracarbonsäure mit alkoholischem Kali (EMERY, B. 24, 284). — Nadeln. Schmelzp.:  $106-107^\circ$ . —  $Ag_3C_8H_8O_6$ . Niederschlag.

2. **Propyläthyltricarbonsäure, Hexansäure-3,3-Dimethylsäure**  $CH_3.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht beim Behandeln von Äthenyltricarbonsäureäthylester mit Natriumäthylat und Propyljodid (WALTZ, A. 214, 58). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Cyanpropylbernsteinsäureester mit alkoholischer Salzsäure auf  $100^\circ$  (BARTHE, A. ch. [6] 27, 259). — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $148^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt bei längerem Erhitzen in  $CO_2$  und Propylbernsteinsäure  $C_7H_{12}O_4$ .



**Triäthylester**  $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$ . Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $280^\circ$ ; spec. Gew. = 1,052 bei  $15^\circ/13^\circ$  (WALTZ). Siedet gegen  $208^\circ$  bei 6 mm (B).

3. **Aethyltricarballsäure, Hexansäure-3,4-Dimethylsäure**  $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(C_2H_5).CO_2H$ . B. Man erwärmt Fumarsäurediäthylester mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylmalonsäurediäthylester und verseift das Produkt durch verd. HCl (AUWERS, B. 24, 310, 2897). — Dünne, glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $147-148^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in heissem Aether, unlöslich in Ligroin und Benzol. —  $Ag_3.C_6H_9O_6$  (bei  $100^\circ$ ). Niederschlag.

4. **Methylbutenyltricarbonsäure, 2-Methylpentansäure-2,3-Dimethylsäure**  $C_8H_9.CH.CO_2H$ . Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9(CO_2.C_2H_5)_3$ . B. Aus Butenyltricarbonsäuretriäthylester,  $C_4H_7ONa$  und Methylchlorid (BISCHOFF, WALDEN, B. 22, 1817). Aus Natriummethylmalonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester (BISCHOFF, MINTZ, B. 23, 647). — Siedep.:  $281,6^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,055 bei  $20^\circ/4^\circ$ . Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Para- und Meso-Methyläthylbernsteinsäure.

5. **Aethylpropenyltricarbonsäure, 2-Methylpentansäure-3,3-Dimethylsäure**  $CH_3.CH(CO_2H).C(C_2H_5)_2.CO_2H$ .

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$ . B. Aus Natriumäthylmalonsäurediäthylester und  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester oder aus Natriumpropenyltricarbonsäuretriäthylester und  $C_2H_5J$  (BISCHOFF, MINTZ, B. 23, 648). — Siedep.:  $282,8^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,0608 bei  $20^\circ/4^\circ$ . Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entstehen Para- und Meso-Methyläthylbernsteinsäure.

6. **Isopropyläthenyltricarbonsäure, 2(5)-Methylpentansäure-3,3-Dimethylsäure**  $(CH_3)_2.CH.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Äthenyltricarbonsäuretriäthylester, Natriumäthylat und Isopropyljodid (WALTZ). — Die freie Säure schmilzt bei  $145^\circ$  (HJELT, B. 16, 2622) und zerfällt dabei in  $CO_2$  und Isopropylbernsteinsäure.

7.  **$\alpha$ -Carbonpimelinsäure, 4-Methylpentansäure-2,3-Dimethylsäure**  $(CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäurediäthylester mit  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester (ROSER, A. 220, 274). Der erhaltene Ester wird durch concentrirtes alkoholisches Kali verseift. — Monokline (?) Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei  $160^\circ$ . Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in  $CO_2$  und Pimelinsäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Ba_3(C_8H_{11}O_6)_2$ . Kleisterartiger Niederschlag. —  $Ag_3.A$ . Niederschlag (SCHLEICHER, A. 267, 123).

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$ . Flüssig. Siedep.:  $276-278^\circ$  (ROSER)

8. **Methylisobutenyltricarbonsäure, 2,3,3-Trimethylbutandisäure-2-Methylsäure**  $(CH_3)_2.C(CO_2H).C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

Triäthylester  $C_{14}H_{24}O_6 = C_8H_9O_6(C_2H_5)_3$ . B. Analog dem Methylbutenyltricarbonsäuretriäthylester (BISCHOFF, MINTZ, B. 23, 649). — Siedep.:  $284^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,055 bei  $20^\circ/4^\circ$ . Brechungsquotient und Dispersionsvermögen: B., M. Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, Trimethylbernsteinsäure.

Anhydrid  $C_8H_{10}O_5$ . Schmelzp.:  $67-82^\circ$  (BISCHOFF, MINTZ).

9. **Tartrophthalsäure (Dioxyhexahydrophthalsäure)**  $C_8H_{12}O_6 + 2H_2O$ . B. Beim Erwärmen von Brommalophtalsäure  $C_8H_{11}BrO_6$  mit Barythydrat (BAEYER, A. 166, 355). — Große Prismen, leicht löslich in Wasser. Schmilzt bei  $178-180^\circ$  unter Zersetzung. Gibt, beim Erhitzen mit HJ, Hexahydrophthalsäure  $C_8H_{12}O_4$ . Tartrophthalsäure giebt mit Baryumacetat einen blätterigen Niederschlag, der sich in Essigsäure und in viel heissem Wasser löst. Mit Calciumacetat entsteht, erst beim Erwärmen, ein krystallinischer Niederschlag. —  $Pb.C_8H_{10}O_6 + H_2O$ . Aus der Säure und Bleiacetat. — Nadeln.

6. Säuren  $C_9H_{14}O_6$ .

1. **Propyltricarballsäure, Heptansäure-3,4-Dimethylsäure**  $CO_2H.CH_2.CH(CO_2H).CH(CH_2.CH_2.CH_3).CO_2H$ . B. Man erwärmt Fumarsäurediäthylester mit Natriumpropylmalonsäurediäthylester und Alkohol und erwärmt das Produkt mit verd. HCl (AUWERS, B. 24, 311, 2898). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $151-152^\circ$ . Krystallisiert mit  $xH_2O$  in glänzenden Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Unlöslich in Ligroin und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 10, 565. —  $Ag_3.C_9H_{11}O_6$ . Niederschlag.





Salze: KACHLER; KACHLER, SPITZER, *M.* 6, 177. —  $\text{NH}_4\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_6$ . Krystallpulver, erhalten durch Einleiten von  $\text{NH}_3$  in eine ätherische Lösung von Camphoronsäure (K., Sp.). Schmelzp.: 127–128°. Leicht löslich in Wasser. —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_6$ . Wavellartige Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung bei 148°. —  $\text{K}_2\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Fast unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ca}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Fällt als Krystallpulver aus beim Neutralisiren einer heißen, wässrigen Lösung der Säure mit Kalkmilch (BREDT). Löslich in viel kaltem Wasser, weniger in heißem. —  $\text{BaC}_9\text{H}_{13}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinische Masse; erhalten durch Neutralisiren der Säure in der Kälte mit  $\text{BaCO}_3$  (K., Sp.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in das unlösliche Salz  $\text{Ba}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6)_2$  und das gummiartige, lösliche Salz  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_6)_2$  (im Vakuum getrocknet). —  $\text{Ba}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6)_2$ . Fällt als sandiges Pulver aus (BREDT). Fast unlöslich in siedendem Wasser; löslich in Salmiak. Hält  $10\text{H}_2\text{O}$  (?) (K., Sp.). Krystallisirt auch mit  $6\text{H}_2\text{O}$  (in der Kälte) (K., Sp.). —  $\text{ZnC}_9\text{H}_{13}\text{O}_6$ . Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{CdC}_9\text{H}_{13}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. Verliert bei 140°  $4\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich in heißem Wasser (K., Sp.). —  $\text{Pb}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag, erhalten durch Füllen der Säure mit Kleiszucker (K., Sp.). —  $\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Fällt als lichtgrünes Pulver nieder beim Kochen der Säure mit Kupferacetat. Der Niederschlag löst sich völlig beim Erkalten. Das Filtrat von dem in der Hitze gefällten Niederschlage setzt, beim Concentriren, ein dunkles, grünes Salz ab  $\text{Cu}_3(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6)_2$ . —  $\text{Ag}_3\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Flockiger Niederschlag, erhalten durch Füllen einer heißen Lösung des Calciumsalzes mit  $\text{AgNO}_3$  (BREDT). Wird bei 100° wasserfrei.

**Monoäthylester.** *B.* Der Diäthylester zerfällt bei der Destillation in Alkohol und das bei 302° siedende flüssige Anhydrid  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5$  des Monoäthylesters (BREDT, *A.* 226, 257). Nach HJELT (*B.* 13, 797) entstehen bei der Destillation des Diäthylesters zwei Modifikationen des Anhydrids  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5$ . Das Destillat ist flüssig; beim Stehen im Exsiccator scheiden sich Tafeln der festen Modifikation ab. Schmelzp.: 67°. — Die andere Modifikation ist flüssig.

**Diäthylester.** *D.* Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas (KACHLER). — Syrup. — Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und das Anhydrid  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_5$  des Monoäthylesters.

**Triäthylester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . *D.* Aus dem entwässerten Silbersalz der Camphoronsäure und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (BREDT, *A.* 226, 256). — Flüssig. Siedep.: 301°.

**Anhydrid**  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ . *B.* Bei der Destillation von Camphoronsäure (KACHLER, SPITZER, *M.* 6, 186). Das überdestillirte Produkt wird aus Aether umkrystallisirt. — Trimetrische Krystalle. Schmelzp.: 135–136°. Sublimirt unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ , schwer in Ligroin. Geht, mit Wasser in Berührung, sofort in Camphoronsäure über. Verbindet sich direkt mit (1 Mol.) Ammoniak. Liefert mit Acetylchlorid das Anhydrid  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$ . Mit  $\text{PCl}_5$  entsteht das Chlorid  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$ . —  $\text{NH}_4\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_6$ . Entsteht beim Einleiten von trockenem  $\text{NH}_3$  in eine Lösung des Anhydrids  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$  in absoluten Aether. Entsteht auch beim Stehen von camphoronsaurem Ammoniak  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NH}_4$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Krystallpulver. Schmelzp.: 125–128°. Leicht löslich in Wasser.

**Anhydrid**  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$ . *B.* Beim Kochen von Camphoronsäure oder ihres Anhydrids  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$  mit Acetylchlorid (KACHLER, SPITZER, *M.* 6, 190). Man verdunstet das Gemisch und wäscht den Rückstand mit Aether. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 175–176°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroin, schwer löslich in kochendem Alkohol oder Aether. Löst sich in Alkalien unter Bildung von Camphoronsäure.

**Chlorid**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$ . *B.* Beim Kochen von Camphoronsäure oder besser von deren Anhydrid  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$  mit  $\text{PCl}_5$  (KACHLER, SPITZER, *M.* 6, 193). — Nadeln (aus absolutem Aether). Schmelzp.: 130–131°. Schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und in warmem Aether. Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, in Camphoronsäure um.

9. **Hydroxycamphoronsäure.** *B.* Bei der Oxydation des Camphers mit Salpetersäure. Ist in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure enthalten (KACHLER, *A.* 191, 143). — *D.* Die durch Abdampfen concentrirte Mutterlauge der Camphersäure, welche beim Erkalten nichts mehr von dieser Säure abscheidet, wird auf freiem Feuer erhitzt, so lange noch rothe Dämpfe entweichen. Dann lässt man die Masse drei bis sechs Monate stehen, bis sie krümelig geworden ist, und zieht sie hierauf wiederholt mit kaltem Wasser aus, wobei Camphersäure ungelöst bleibt. Die wässrige Lösung erhitzt man zum Kochen und giebt Barytwasser bis zu stark alkalischer Reaktion hinzu. Hierdurch wird camphoronsaures Baryum gefällt. Das Filtrat befreit man durch  $\text{CO}_2$  vom Baryt und fällt die nöthigenfalls concentrirte Lösung mit Kupferacetat, in der Kälte. Im Niederschlage befinden sich Hydroxycamphoronsäure und eine andere Säure

$C_7H_{10}O_6$  (?). Man zerlegt den Niederschlag des Kupfersalzes durch  $H_2S$ . Die Lösung giebt, beim Verdunsten, Krystalle von Hydroxycamphoronsäure; die in Wasser sehr leicht lösliche Säure  $C_7H_{10}O_5$  (Schmelzp.:  $145^\circ$ ) bleibt gelöst. Das Filtrat vom Kupferniederschlag giebt, beim Kochen, eine neue Fällung, die sich beim Erkalten völlig löst. Sie besteht aus dem Kupfersalze der Säure  $C_8H_{12}O_7$ . — Große trikline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 641) Krystalle, ziemlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. Schmelzp.:  $164,5^\circ$ . Giebt mit  $NH_3$  und  $BaCl_2$ , selbst in der Siedehitze, keinen Niederschlag. Die freie Säure giebt mit Kupferacetat, erst beim Kochen, eine Fällung. Die Alkalisalze werden aber durch Kupferacetat sofort gefällt. Beim Erhitzen mit (1 Mol.) Brom auf  $120-125^\circ$  entsteht Isooxycamphoronsäure  $C_9H_{12}O_6$ .

$NH_4C_9H_{13}O_6$ . Krystallnadeln. Schmelzp.:  $178^\circ$ . —  $Ca_3C_9H_{12}O_6 + 2H_2O$ . Nadeln, ziemlich löslich in Wasser. —  $Ca_2(C_9H_{11}O_6)_2$  (bei  $170^\circ$ ). Gummartig. —  $Ba_3(C_9H_{11}O_6)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Krystallhaut, leicht löslich in Wasser. —  $Cu_3(C_9H_{11}O_6)_2$  (bei  $140^\circ$ ). Blaugrüner Niederschlag. —  $Ag_3C_9H_{11}O_6$ . Weißer Niederschlag, ziemlich löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

## 7. Säuren $C_{10}H_{16}O_6$ .

1. **Tetramethyltricarballysäure, 2,2,4,4-Tetramethylpentandisäure-3-Methylsäure**  $\begin{matrix} (CH_3)_2.C(CO_2H) \\ (CH_3)_2.C(CO_2H) \end{matrix} \rangle CH.CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von Tetramethylisoallylen-tetracarbonsäuretetraäthylester  $C_{11}H_{19}O_8(C_2H_5)_4$  mit konc. Salzsäure entstehen zwei Tetramethyltricarballysäuren, die man durch wiederholte fraktionirte Krystallisation aus Wasser von einander trennt (BISCHOFF, KUHLEBERG, *B.* 23, 667).

a.  $\alpha$ -Säure. Kleine Krystallkörner (aus Benzol und Aceton). Schmelzp.:  $156^\circ$  (B., K.). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 566.

b.  $\beta$ -Säure. Atlasglänzende Blättchen. Schmelzp.:  $135^\circ$  (B., K.). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 566.

2. **Propylisobutenyltricarbonsäure, 2,2-Dimethylhexansäure-3,3-Dimethylsäure**  $\begin{matrix} (CH_3)_2.C.CO_2H \\ CH_3.CH_2.CH_2.C(CO_2H)_2 \end{matrix}$ . B. Der Triäthylester entsteht beim Versetzen einer heißen Lösung von (8,6 g) Natrium in (100 ccm) absolutem Alkohol erst mit (76 g) Propylmalonsäurediäthylester und dann mit (74 g)  $\alpha$ -Bromisobuttersäurediäthylester (BISCHOFF, TIGERSTEDT, *B.* 23, 1937). — Krystallwarzen. Schmilzt bei  $167-168^\circ$  unter Zerfall in  $CO_2$  und zwei isomere Methylpropylglutarsäuren. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 575.

Triäthylester  $C_{16}H_{28}O_6 = C_{10}H_{18}O_6(C_2H_5)_3$ . B. S. die Säure (BISCHOFF, TIGERSTEDT, *B.* 23, 1937). — Oel. Siedep.:  $300-301^\circ$ .

## D. Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ .

I. **Dioxybernsteinsäure, Butandiondisäure**  $C_4H_2O_6 = \begin{matrix} CO.CO_2H \\ CO.CO_2H \end{matrix}$ . Diäthylester

$C_8H_{10}O_6 = C_4O_6(C_2H_5)_2$ . B. Man sättigt 1 Thl. dioxyweinsaures Natrium, vertheilt in 4 Thln. absoluten Alkohols, bei  $0^\circ$  mit Salzsäuregas, läßt 3-4 Tage stehen und verdunstet die abgegossene Flüssigkeit im Vakuum. Der Rückstand wird in trockenem Aether gelöst, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand im Vakuum destillirt (ANSCHÜTZ, PARLATO, *B.* 25, 1976). — Orange gelbes Oel. Siedep.:  $115-117^\circ$  bei 12 mm; siedet fast unzersetzt bei  $233-234^\circ$ ; spec. Gew. = 1,1873 bei  $20^\circ/4^\circ$ . Die Lösung in Wasser ist farblos, offenbar in Folge der Bildung des unbeständigen Tetraoxybernsteinsäureesters  $C_4H_4O_6(C_2H_5)_2$ . Verbindet sich mit (2 Mol.) Phenylhydrazin zu dem Körper  $C_{20}H_{22}N_4O_4$ . Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin resultirt Phenylhydrazinketo-Phenylpyrazoloncarbonsäureester  $C_{16}H_{11}N_4O_5.C_2H_5$ .

2. **Aethyltricarbonsäure, Butendisäure-Methylsäure**  $C_5H_4O_6 = CO_2H.CH:C(CO_2H)_2$ . Triäthylester  $C_{11}H_{16}O_6 = C_5HO_6(C_2H_5)_3$ . B. Entsteht, neben dem Ester  $C_6H_3O_{10}(C_2H_5)_5$ , aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Dichloressigsäureester (BISHOP, PERKIN, *B.* 25 [2] 746). — Oel. Siedep.:  $203-205^\circ$  bei 100 mm.

## 3. Säuren $C_6H_8O_6$ .

1. **Ketipinsäure (Diacytyldicarbonsäure, 3,4-Hexandiondisäure)**  $CO_2H.CH_2.CO.CO.CH_2.CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht bei dreitägigem Erwärmen erst



auf 80–90°, dann auf 100° eines Gemenges von (1 Mol.) Diäthylloxalat und (2 Mol.) Aethylchloracetat mit Zink (FITTIG, DAIMLER, KELLER, A. 249, 184). Das mit Wasser gewaschene Reaktionsprodukt übergießt man mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Den aus Alkohol umkrystallisirten Aethyltester der Säure zersetzt man durch 8–10tägiges Stehenlassen mit Salzsäure (bei 0° gesättigt) und Füllen mit Wasser. Beim Versetzen von 2 Mol. alkoholfreiem Natriumäthylat, in Gegenwart von Aether, mit 1 Mol. Diäthylloxalat und dann mit mehr als 2 Mol. Aethylacetat (W. WISLICIENUS, A. 246, 328). Amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen, in CO<sub>2</sub> und Diacetyl. Fast unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol, CHCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>, Benzol und Lignoïn; sehr wenig löslich in Aether; etwas leichter in konzentrierter Salzsäure und in Eisessig. Nicht unzersetzbar löslich in Soda. Die Salze sind sehr unbeständig.

**Diäthylester** C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Flache Prismen (aus Alkohol) oder Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.: 76–77°. Unlöslich in kaltem Wasser, wird von siedendem völlig zersetzt. Leicht löslich in Aether und CHCl<sub>3</sub>. Schwer löslich in kaltem Alkohol, CS<sub>2</sub> und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, unter Abscheidung von Diacetyl. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Mit Brom entstehen die Ester C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. — C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.Ca + H<sub>2</sub>O und C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.Ba + H<sub>2</sub>O sind unlösliche, pulverige Niederschläge.

**Tetrachlorketipinsäure (Tetrachlorketo adipinsäure)** C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>6</sub> = CO<sub>2</sub>H.CCl<sub>2</sub>.CO.CO.CCl<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. **Diäthylester** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Dioxychinonterephtalsäurediäthylester und Wasser (LÖWY, B. 19, 2394; HANTZSCH, ZECKENDORF, B. 20, 1309). C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + Cl<sub>10</sub> + 2H<sub>2</sub>O = C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 2CO<sub>2</sub> + 6HCl. Man saugt die erhaltene, grünlichweiße Masse ab und krystallisirt sie aus Alkohol um. Beim Einleiten von Chlor in die siedende Lösung von Ketipinsäurediäthylester in CHCl<sub>3</sub> (FITTIG, DAIMLER, KELLER, A. 249, 198). — Grünliche, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 93°. Siedet unter Entwicklung von HCl bei 248–250°. Wenig flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird von alkoholischem NH<sub>3</sub> glatt in Oxamid und Dichloracetamid zerlegt. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 4NH<sub>3</sub> = 2C<sub>2</sub>HCl<sub>2</sub>O.NH<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH.

**2,5-Dibromketipinsäure** C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub> = CO<sub>2</sub>H.CHBr.CO.CO.CHBr.CO<sub>2</sub>H. **Aethyltester** C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Beim Versetzen einer abgekühlten Lösung von Ketipinsäurediäthylester in CS<sub>2</sub> mit überschüssigem Brom (FITTIG, DAIMLER, KELLER, A. 249, 193). — Große Tafeln (aus CHCl<sub>3</sub>). Zersetzt sich oberhalb 70°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in CS<sub>2</sub>, leichter in CHCl<sub>3</sub>. Wird durch Sodaauflösung zersetzt.

**Tetrabromketipinsäure** C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>6</sub> = CO<sub>2</sub>H.CBr<sub>2</sub>.CO.CO.CBr<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. **Diäthylester** C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Beim Eintropfen von Brom bis zur Sättigung in eine siedende Lösung von Ketipinsäurediäthylester in CS<sub>2</sub> (FITTIG, DAIMLER, KELLER, A. 249, 195). — Glänzende Prismen (aus CS<sub>2</sub>). Schmelzp.: 119°. Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem CS<sub>2</sub>. Wird durch concentrirtes, alkoholisches Ammoniak, schon in der Kälte, in Oxamid und Dibromacetamid gespalten. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + 4NH<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 2C<sub>2</sub>HBr<sub>2</sub>O.NH<sub>2</sub> + 2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH. Leitet man in die siedende, ätherische Lösung des Esters nur so lange Ammoniakgas, als noch Oxamid sich abscheidet, so entstehen Oxamid und Dibromessigsäurediäthylester.

**2. Akonitsäure, 2-Pentendisäure-3-Methylsäure** CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.C(CO<sub>2</sub>H):CH.CO<sub>2</sub>H. V. An Kalk gebunden in Aconitumarten, in Equisetum fluviatile (BAUP, A. 77, 293; vgl. BRACONNOT, A. ch. [2] 39, 10; REGNAULT, A. 19, 145). Im Kraut von Delphinium consolida (WICKE, A. 90, 98). In Achillea Millefolium (ZANON, A. 58, 21; HLASIWETZ, J. 1857, 331). Im Zuckerrohrsaft und Colonialzucker (BEHR, B. 10, 351). In Sorghum saccharatum (PARSONS, Am. 4, 39). Im Runkelrübensafte (LIPPMANN, B. 12, 1650). Die Blätter von Adonis vernalis halten 10% Akonitsäure an Kalk und Kali gebunden (LINDEROS, A. 182, 365). — B. Bei kurzem Erhitzen der Citronensäure; bei längerem Kochen von Citronensäure mit Salzsäure (DESSAIGNES, J. 1856, 463), rascher beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 130 bis 140° (HERGT, J. 1873, 596) oder beim Kochen mit HBr (MERCADANTE, J. 1871, 597). Beim Erhitzen von Citronensäure im Rohr entsteht Citrakonsäure, neben wenig Akonitsäure (KÄMMERER, A. 139, 269). Entsteht, neben Essigsäure und Oxalsäure, beim Erwärmen von (1 Mol.) Akonitoxalsäurediäthylester mit (6 Mol.) alkoholischem KOH (CLAISEN, B. 24, 126). — D. Je 100 g Citronensäure werden in Rundkölbehen rasch erhitzt und so lange im Sieden erhalten, bis das (1/2 Meter lange) Ableitungsrohr eben seiner ganzen Länge nach mit öligen Tropfen besetzt ist. Man gießt den Kolbeninhalt in eine warme Schale, giebt je 15 g Wasser hinzu und erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade, bis die Masse beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dann wird dieselbe zerkleinert

und mit alkohol- und wasserfreiem Aether überschichtet. Etwa die Hälfte der angewandten Citronensäure bleibt ungelöst zurück. Die ätherische Lösung verdunstet man und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um (PAWOLLECK, A. 178, 153). HUNAEUS (B. 9, 1751) rät, Citronensäure einen Tag lang (im Paraffinbade) bei  $140^\circ$  im Salzsäureströme zu erhitzen, die Masse in Wasser zu lösen, zu verdampfen und dann wie PAWOLLECK zu verfahren. Man kocht 100 g krystallisierte Citronensäure, 4–6 Stunden lang am Kühler, mit 50 g  $H_2O$  und 100 g reiner Schwefelsäure, lässt dann erkalten, rührt das Produkt mit rauchender Salzsäure an und saugt die in rauchender HCl schwer lösliche Akonitsäure ab (HENTSCHEL, J. pr. [2] 35, 205). Man erhitzt Essigcitronensäuretriäthylester  $C_2H_5O_2.C_6H_4O_6(C_2H_5)_3$  auf  $250$ – $280^\circ$ , bis die theoretische Menge Essigsäure überdestilliert ist. Es hinterbleibt Akonitsäureester, den man zweimal im Vakuum rektifiziert und dann durch längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure zerlegt (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, B. 18, 1954). — Vierseitige Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $191^\circ$  (CLAISEN), dabei in  $CO_2$  und Itakonsäure zerfallend. Dasselbe erfolgt beim Erhitzen mit Wasser auf  $180^\circ$  (PEBAL, A. 98, 94). Molek. Verbrennungswärme = 481,319 Cal. (LUGNIN, A. ch. [6] 23, 206). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 10, 570; WALKER, Soc. 61, 707. 100 Thle. Wasser von  $13^\circ$  lösen 18,62 Thle. Akonitsäure (DESSAIGNES, A. Spl. 2, 189). Löslich in 2 Thln. Weingeist (von 80%) bei  $12^\circ$  (BAUP, A. 77, 293). Leicht löslich in absolutem Aether (Unterschied von Citronensäure). Wird von Natriumamalgam in Tricarballysäure übergeführt. Verbindet sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei  $100^\circ$  zu Bromtricarballysäure und mit unterchloriger Säure zu Chloreitronensäure. Akonitsaurer Kalk geht, bei der Gährung mit Käse, in Bernsteinsäure über (DESSAIGNES, J. 1850, 375).

Salze: BAUP; GUINCHET, Bl. 37, 519. —  $(NH_4)_2.C_6H_4O_6$ . Leichter löslich in Wasser als das folgende Salz; —  $NH_4.C_6H_5O_6$ . Warzen oder Blätter. Löslich in 6,5 Thln. Wasser von  $15^\circ$  (vgl. BEHR). —  $Li_2.C_6H_3O_6 + 2H_2O$  (G.). —  $Na_2.C_6H_4O_6 + xH_2O$  (B.). —  $Na_2.C_6H_5O_6 + H_2O$  (G.). Elektrisches Leistungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 1, 108. —  $K.C_6H_5O_6$ . Mikroskopische Prismen. Löslich in 11 Thln. Wasser bei  $15^\circ$  (B.); in 9 Thln. bei  $17^\circ$  (G.). —  $K_2.C_6H_4O_6 + H_2O$ . Löslich in 2,65 Thln. Wasser bei  $16^\circ$  (G.). —  $K_2.C_6H_5O_6 + 2H_2O$ . Zerfiessliche Nadeln (G.). —  $Mg_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$ . Kleine verlängerte Oktaeder oder Prismen. Löslich in 9,6 Thln. Wasser bei  $17^\circ$  (GUINCHET). Elektrisches Leistungsvermögen: WALDEN, Ph. Ch. 1, 539. —  $Ca.C_6H_4O_6 + H_2O$ . Gummiartig; sehr löslich (G.). —  $Ca_3(C_6H_4O_6)_2 + 6H_2O$  (BEHR). Kleine Krystalle, löslich in 99 Thln. Wasser von  $15^\circ$  (BAUP). Eine Lösung der Säure giebt, beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser, keinen Niederschlag (Unterschied von Citronensäure). Krystallisiert mit  $3H_2O$  in schiefen Prismen, die wenig in Wasser löslich sind. Die wässrige Lösung hinterlässt, beim Verdampfen in der Kälte, ein amorphes, lösliches Salz von gleicher Zusammensetzung (G.). —  $Sr_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$  (G.). —  $Ba(C_6H_5O_6)_2$ . Kleine, kurze Prismen. Löslich in 24 Thln. Wasser bei  $17^\circ$  (G.). —  $Ba_3(C_6H_4O_6)_2$  (bei  $110^\circ$ ). Gallertartiger Niederschlag (CRASSO, A. 34, 60). Hält  $3H_2O$  (G.). —  $Zn_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$ . Scheidet sich krystallinisch aus, beim Erhitzen einer Lösung von ZnO in Akonitsäure, im Rohr, auf  $110$ – $130^\circ$ . Unlöslich in Wasser (G.). —  $Cd_3(C_6H_3O_6)_2 + 6H_2O$ . Prismen. Löslich in 906,5 Thln. Wasser bei  $17^\circ$  (G.). Wandelt sich, beim Trocknen, in Blättchen um. 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  11,17 Thle. Salz (REGNAULT, A. 19, 152). —  $Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$  (?). Flockiger Niederschlag (BUCHNER). —  $Pb_3(C_6H_3O_6)_2 + 2PbO + 2H_2O$ . B. Durch längeres Kochen von akonitsaurem Ammoniak mit Bleiessig (OTTO, A. 127, 180). —  $Mn_3(C_6H_4O_6)_2 + 12H_2O$ . —  $Ni.C_6H_4O_6 + H_2O$ . Hellgrüner Niederschlag, der bei längerem Kochen krystallinisch wird und in  $Ni_3(C_6H_3O_6)_2 + 6H_2O$  übergeht (G.). —  $Co_3(C_6H_3O_6)_2 + 3H_2O$ . Rosenrothes Pulver, löslich in 29 Thln. Wasser von  $16^\circ$  (G.). —  $Ag_3.C_6H_3O_6$ . Aus dem neutralen Ammoniaksalz und  $AgNO_3$  (REGNAULT, A. 19, 148). Dickflockiger Niederschlag; wird beim Trocknen krystallinisch. Etwas löslich in Wasser. — Eisenchlorid mit Akonitsäure versetzt, wird durch  $NH_3$  gefällt. Bei Gegenwart von selbst kleinen Mengen Citronensäure wird die Fällung verhindert.

Trimethylester  $C_6H_{12}O_6 = C_6H_3O_6(CH_3)_3$ . Aus der Säure mit Holzgeist und HCl (HUNAEUS, B. 9, 1750). — Siedep.:  $270$ – $271^\circ$  (H.);  $161^\circ$  bei 14 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, B. 18, 1954). Liefert mit starkem  $NH_3$  Citrazinsäure  $C_6H_5NO_4$  (s. Amide der Citronensäure).

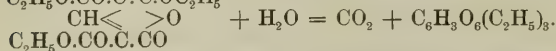
Triäthylester  $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_4O_6(C_2H_5)_3$ . Siedep.:  $275^\circ$  (MERCADANTE, G. 1, 248);  $171^\circ$  bei 14 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN). Spec. Gew. = 1,074 bei  $14^\circ$  (CRASSO, A. 34, 59). Liefert mit wässrigem  $NH_3$ , in der Kälte, Citrazinamid  $C_6H_8N_2O_3$ .

Damit identisch (?) ist das Produkt aus Citronensäuretriäthylester und  $PCl_3$  bei  $100^\circ$  (CONEN, B. 12, 1655). — Flüssig. Siedep.:  $250$ – $253^\circ$  bei 250 mm; spec. Gew. = 1,1064 bei  $20^\circ/4'$ . Brechungsvermögen  $\mu_a = 1,45255$  (BRÜHL, A. 235, 20).

Trinormalpropylester  $C_{15}H_{24}O_6 = C_6H_3O_6(C_3H_7)_3$ . Siedep.:  $195^\circ$  bei 13 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN).



3. **Isokonitsäure (Carboxylglutakonsäure)**  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  (?). B. Der Triäthylester entsteht beim Kochen von Dicarboxylglutakonsäuretriäthylester mit konzentrierter Salzsäure (CONRAD, GUTHZEIT, A. 222, 255).  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ . Beim Auflösen von Aethoxypyrondicarbonsäureester in kalter verdünnter Natronlauge (GUTHZEIT, DRESSEL, B. 22, 1426).  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.C}:\text{C}:\text{O.CO}_2\text{H}_5$



**Triäthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Flüssig. Siedep.:  $248^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0505 bei  $20^\circ/15^\circ$  (CONRAD, GUTHZEIT). Siedep.:  $170-179^\circ$  bei 15 mm (GUTHZEIT, DRESSEL). Die alkoholische Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  blau gefärbt.

**Tripolyester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ . Siedep.:  $195^\circ$  bei 13 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, B. 18, 1954).

#### 4. **Carboxymesakonsäure, Methylbutendisäure-Methylsäure** $\begin{array}{c} \text{CH}_3.\text{C.CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H}.\ddot{\text{C}}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$

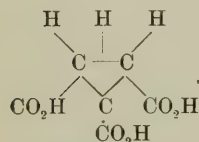
B. Entsteht, neben Mesakonsäure und Citrakonsäure, beim Erhitzen von Monochlorpropenyltricarbonsäuretriäthylester  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClO}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  mit Salzsäure (BISCHOFF, B. 23, 1934). — Schmelzp.:  $168^\circ$ . Zerfällt beim Erhitzen in Mesakonsäure und  $\text{CO}_2$ .

5. **1, 1, 2-Trimethylen-tricarbonsäure**  $(\text{CO}_2\text{H})_2.\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH.CO}_2\text{H} \end{array}$  B. Der Triäthylester dieser Säure entsteht beim Versetzen von 16 g Malonsäurediäthylester mit einer Lösung von 4,6 g Natrium in 60 g absolutem Alkohol und dann mit 26 g  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureäthylester (CONRAD, GUTHZEIT, B. 17, 1186). Man verseift den Ester durch konzentrierte Natronlauge, säuert mit  $\text{HCl}$  an und schüttelt mit Aether aus. — Der Triäthylester entsteht auch aus  $\alpha$ -Bromakrylsäureäthylester und Natriummalonsäurediäthylester (MICHAEL, Am. 9, 122). — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Abgabe von  $\text{CO}_2$  bei  $184^\circ$ . Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 10, 577. Zerfällt bei  $185$  bis  $190^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und  $\beta$ -Trimethylen-dicarbonsäureanhydrid  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ .

**Trimethylester**  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{CH}_3)_3$ . Dickflüssig. Siedep.:  $150-162^\circ$  bei 13 mm (BUCHNER, Dissertation, S. 104).

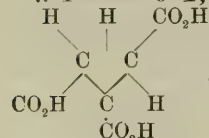
**Triäthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Flüssig. Siedep.:  $276^\circ$ ; spec. Gew. = 1,127 bei  $15^\circ$  (CONRAD, GUTHZEIT, B. 17, 1186).

6. **trans-1, 2, 3-Trimethylen-tricarbonsäure**  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH.CO}_2\text{H} \\ \text{CH.CO}_2\text{H} \end{array} =$



B. Beim Erhitzen von Trimethylen-tetracarbonsäure auf  $190-200^\circ$  (PERKIN, Soc. 47, 826). — Die bei  $120^\circ$  getrocknete Säure schmilzt bei  $150-153^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Ligroin, Benzol,  $\text{CS}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ . — Das Calciumsalz ist in heißem Wasser viel weniger löslich als in kaltem. —  $\text{Ag}_8.\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (bei  $130^\circ$ ). Amorpher Niederschlag.

#### 7. **trans-1, 2, 3-Trimethylen-tricarbonsäure (Pseudakonitsäure)**



B. Der Trimethylester entsteht beim Destillieren der beiden isomeren Pyrazolin-3, 4, 5-Tricarbonsäuretrimethylester im Vakuum (BUCHNER, Dissertation, S. 106).

$\text{CH}_3\text{O.CO.CH} \begin{array}{c} \text{N.CH.CO}_2\text{CH}_3 \\ \text{N.CH.CO}_2\text{CH}_3 \end{array} = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{CH}_3)_3 + \text{N}_2$ . Beim Erhitzen von Propargylentetracarbonsäure (SCHACHERL, A. 229, 95; BUCHNER, WITTER, B. 23, 2583).  $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{CO}_2$ . — Kugelig vereinigte Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $220^\circ$ . Geht, bei der Destillation, in das Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$  über. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr schwer in  $\text{CHCl}_3$ . Wird von Natriumamalgam nicht verändert. — Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, Ph. Ch. 2, 903. —  $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $150^\circ$ ). Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird (SCH.). —  $\text{Ag}_3.\text{A}$ . Niederschlag.

**Trimethylester**  $C_9H_{12}O_6 = C_6H_5O_6(CH_3)_3$ . Nadeln aus (Alkohol). Schmelzp.: 58—59°; Siedep.: 224° bei 180 mm; 158—165° bei 16 mm (BUCHNER). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin.

**Anhydrid**  $C_6H_4O_5$ . Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 189—190°; Siedep.: 266° bei 75 mm (B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

8. **Dioxydiketopentamethylencarbonsäure**  $OH.CH \begin{matrix} \diagup CO.CH.CO_2H \\ \diagdown CO.CH.OH \end{matrix}$ . B. Das Salz

$Ba_2.C_6H_4O_6 + 4H_2O$  scheidet sich als hellgelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag ab, wenn man (1 Thl.) trichlordioxyamenylcarbonsaures Ammoniak mit warm gesättigtem Barytwasser (enthaltend 5 Thle. krystallisiertes Barythydrat) auf 60° erwärmt (HANTZSCH, B. 20, 2792). — Das Baryumsalz verliert bei 150°  $4H_2O$ ; beim Uebergießen mit Essigsäure zerfällt es in  $CO_2$  und das Baryumsalz des Dioxydiketons  $C_6H_4O_4$ .

9. **Aceconitsäure**. B. Bei der Einwirkung von Natrium auf Bromessigsäureäthylester entsteht Aceconitsäureester, neben dem wahrscheinlich isomeren Citracetsäureäthylester (BAEYER, A. 135, 306).  $3C_2H_5BrO_2.C_2H_5 + 3Na = 3NaBr + (C_2H_5)_3C_6H_5O_6 + H_3$ . Bei der Destillation im Vakuum geht bei 200° das Gemenge über, das sich durch Destillation nicht trennen lässt. — Aceconitsäure krystallisiert leicht in warzenförmig vereinten Nadeln. Leicht löslich in Aether. Giebt beim Erhitzen im Röhrchen kein krystallisierendes Sublimat. — Die Lösung des Calciumsalzes trübt sich beim Erwärmen. — Das Baryumsalz bildet kleine schwerlösliche Krystalle. —  $Ag_3.C_6H_5O_6 + H_2O$ . Körniger Niederschlag.

**Triäthylester**  $C_{12}H_{18}O_6 = C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$ . Leichter als Wasser und darin unlöslich (BAEYER).

10. **Citracetsäure**  $C_6H_6O_6$  (?). Verseift man den rohen Aceconitsäureester (s. d.) mit Baryt, so krystallisiert zunächst aceconitsaures Baryum, in Lösung bleibt amorphes gummiartig citracetsaures Baryum  $Ba_3(C_6H_5O_6)_2 + 2H_2O$ , das übrigens nicht rein erhalten wurde (BAEYER, A. 135, 310). — Die freie Citracetsäure krystallisiert nicht. —  $Pb_3(C_6H_5O_6)_2 + 2H_2O$  (?).

#### 4. Säuren $C_7H_8O_6$ .

1. **Aethylidenäthényltricarbonsäure**  $CH_3.CH:C(CO_2H).CH(CO_2H)_2$ . B. Der Triäthylester entsteht aus  $\alpha$ -Chlorcrotonsäureester und Natriummalonsäurediäthylester (HJELT, B. 17, 2833). — Krystalle. Schmilzt unter Entwicklung von  $CO_2$  bei 185°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Aether. — Das Calcium- und Baryumsalz sind in kaltem Wasser leicht löslich, weniger in heissem. —  $Ag_3.A$ . Flockiger Niederschlag.

**Monoäthylester**  $C_9H_{12}O_6 + 3H_2O = C_7H_8O_6.C_2H_5 + 3H_2O$ . Wird beim Verseifen des Triäthylesters mit einer ungenügenden Menge Kali erhalten (HJELT). — Trikrine Krystalle. Schmelzp.: 70°.

**Triäthylester**  $C_{13}H_{20}O_6 = C_7H_8O_6(C_2H_5)_3$ . Flüssig. Siedep.: 285—287° (HJELT).

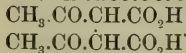
2. **Diacetylmalonsäure, Diäthanoylpropandisäure**  $(CH_3.CO)_2.C(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht, neben Acetylmalonsäureester, aus Natriummalonsäureester und Acetylchlorid, in Gegenwart von absolutem Aether (MICHAEL, J. pr. [2] 37, 475). — Der Diäthylester  $C_{11}H_{16}O_6 = C_7H_6O_6(C_2H_5)_2$  ist flüssig und siedet unzersetzt bei 156° bei 17 mm.

3. **Oxallävulinsäure, Diäthylester**  $C_{11}H_{16}O_6 = C_7H_6O_6(C_2H_5)_2$ . D. Man übergießt (1 Mol.) trockenes Natriumäthylat mit (10 Thln.) absolutem Aether, fügt, unter Schütteln (etwas über 1 Mol.) Diäthylaloxal und dann, nach zwölf Stunden, (1 Mol.) Lävulinsäurediäthylester hinzu. Nach einigen Tagen schüttelt man, unter Kühlung, mit Wasser, hebt den Aether ab, säuert die wässrige Schicht an und schüttelt sie mit Aether aus (W. WISLICENUS, B. 21, 2583). — Dickliches Oel. Siedep.: 198° bei 27 mm. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  intensiv roth gefärbt. —  $K.C_{11}H_{16}O_6$ . Haarfeine, glänzende Nadelchen (aus siedendem Alkohol). Schmilzt bei 180—183° unter lebhafter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Cu.A_2$ . Dunkelgrüne Nadelchen (aus siedendem, absol. Alkohol). Schmilzt zwischen 190 und 200° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Schwer löslich in heissem Alkohol.

4. **Kaffeelsäure**. Im Kaffee (MULDER, VLAANDEREN, J. 1858, 262).

#### 5. Säuren $C_8H_{10}O_6$ .

1. **Diacetbernsteinsäure, 2, 5-Hexandion-3, 4-Dimethylsäure**



B. Der Diäthylester dieser Säure entsteht beim genauen Zersetzen von



Natriumacetessigester mit Jod (RÜGHEIMER, B. 7, 892).  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}.\text{CHNa}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{J} = (\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaJ}$ . — D. Trockener Natriumacetessigester wird mit reinem Aether zum dünnen Brei angerührt und mit der theoretischen Jodmenge (in gesättigter ätherischer Lösung) in kleinen Portionen versetzt (HARROW, A. 201, 144). Aus Natriumacetessigäther und  $\alpha$ -Bromacetessigäther (NEF, A. 266, 88). Man lässt 4 Thle. des Esters mit 5 Thln. Natronlauge (von 25%) 8 Tage lang stehen, säuert dann an und schüttelt wiederholt mit Aether aus (KNORR, B. 22, 170). — Nadeln. Zersetzt sich bei  $160^\circ$ . Löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Wird von Wasser erst bei  $140$ – $160^\circ$  zersetzt. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Carboxyprotritisäure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ . —  $\text{Ba}.\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_5$ .

**Diäthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Scheidet sich, bei langsamem Krystallisiren, in monoklinen (MUTHMANN, A. 266, 88) Tafeln, bei raschem Krystallisiren in Nadeln aus. Schmelzp.:  $88^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Sehr unbeständig. Zerfällt bei längerem Kochen für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure in Alkohol,  $\text{CO}_2$ , Pyrotritisäureäthylester  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5.\text{C}_2\text{H}_5$  und Carboxyprotritisäureester  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5.\text{C}_2\text{H}_5$ , resp. freie Carboxyprotritisäure (HARROW). Beim Erhitzen des reinen Esters auf  $170$ – $190^\circ$  erfolgt Spaltung in Isocarboxyprotritisäureester und Alkohol. Sehr verdünnte Kalilauge bewirkt Spaltung in  $\text{CO}_2$ , Acetylacetone und Alkohol. Koncentrirte Natronlauge verseift den Ester glatt. Beim Stehen mit Vitriolöl liefert er Carboxyprotritisäurediäthylester. Salpetrige Säure erzeugt: 1. eine bei  $152,5^\circ$  unter Zersetzung schmelzende Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4$  und 2. einen Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ , der bei  $75^\circ$  schmilzt und bei  $185$  bis  $188^\circ$  siedet (THAL, B. 25, 1724). Verbindet sich sehr leicht mit Basen (primären Aminen, Amidosäuren, sekundären Hydrazinen) zu Dicarbonsäuren von Pyrrolbasen, z. B. mit  $\text{NH}_3$  zu Dimethylpyrrolidicarbonsäureester  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Verbindet sich mit 2,4-Toluyldiamin zu dem Ester  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und, bei überschüssigem Toluyldiamin, zu dem Ester  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Liefert mit Hydroxylamin Oxydimethylpyrrolidicarbonsäureester  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und Bis-Phenylmethylisoxazonon  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$ . Beim Behandeln der Natriumverbindung  $\text{C}_8\text{H}_8\text{NaO}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  des Esters mit Jod entsteht Diacetylformarsäureester  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . —  $\text{C}_8\text{H}_8\text{NaO}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Pulver (JUSR, B. 18, 2636).

2.  $\alpha$ -Acetyl- $\beta$ -Oxyhydromuconsäure, 3-Methylsäure-2,5-Heptandion-säure(7)  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}).\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ .

**Diäthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen von Natriumacetessigester, vertheilt in absol. Aether, mit  $\gamma$ -Bromacetessigester (NEF, A. 266, 83). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $65^\circ$ . Die alkoholische Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  blau gefärbt. Sehr unbeständig. Beim Kochen des Natriumsalzes mit Ammoniumacetat und Eisessig entsteht der Ester  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . —  $\text{Na}.\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_6$ . Körner (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether.

3. **Tetrahydroxyterephthalsäure**  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$ . B. Bei der Zersetzung von Succinylbernsteinsäureester  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  durch überschüssige Alkalilauge (HERRMANN, A. 211, 650). — D. Siehe Isochinontetrahydrür (Chinon). Das in Alkohol unlösliche Baryumsalz löst man in Wasser, fällt mit Bleiacetat und zerlegt das Bleisalz durch  $\text{H}_2\text{S}$ . — Glänzende Blätter oder rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $139^\circ$ . Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. —  $\text{Ba}.\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Warzenförmige Krystallaggregate. Leicht löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist ein leicht beständiger, amorpher Niederschlag.

4. **Allylthänyltricarbonsäure, 5-Hexensäure-3, 3-Dimethylsäure**  $(\text{CO}_2\text{H})_2.\text{C}(\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}_2).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Der Triäthylester entsteht durch Einführen von Allyl in den Äthylenltricarbonsäuretriäthylester (HJELT, B. 16, 333). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei  $151^\circ$ . Leicht löslich in Lösungsmitteln. Wird die Lösung der Säure in rauchender Bromwasserstoffsäure über  $\text{KOH}$  verdunstet, so erfolgt Umwandlung in das isomere Anhydrid der Säure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_7$ . Zerfällt bei  $160^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Allylbernsteinsäure. — Das Baryumsalz ist in Wasser unlöslich.

## 6. Säuren $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

1.  $\alpha\beta$ -Diacetylglutarsäure, 3-Aethonoyl-5-Hexanonsäure-4-Methylsäure  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO}_2\text{H}$ . Diäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6 = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Bromävalylsäureäthylester und Natriumacetessigsäureäthylester (KNORR, B. 19, 47). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $240$ – $250^\circ$  bei 140 mm. Liefert mit  $\text{NH}_3$  Dimethylpyrrolcarbonessigsäureester  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

2. **Hexamethylentricarbonsäure**  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}(\text{CH}_2.\text{CH}_2)_2.\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Man vermischt die Lösung von 4 g Natrium in 60 g absol. Alkohol mit 30 g Butantetracarbon-

säureester  $(CO_2.C_3H_5)_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CO_2.C_3H_5)_2$  und erhitzt das Gemenge im Rohr 10 Stunden lang auf  $100^\circ$ . Man giebt dann Wasser hinzu, schüttelt wiederholt mit Aether und verdunstet den (mit Wasser gewaschenen und über  $CaCl_2$  entwässerten) ätherischen Auszug. Den Rückstand kocht man sechs Stunden lang mit einem Gemisch aus 1 Thl.  $H_2SO_4$ , 1 Thl.  $H_2O$  und 2 Thln. Eisessig (MACKENZIE, PERKIN, *Soc.* 61, 174). — Blumenkohlartige Masse (aus Wasser). Schmelzp.:  $152-153^\circ$ . Schwer löslich in Aether. Zerfällt bei  $200^\circ$  in  $CO_2$  und *trans*-Hexahydroterephthalsäure.

3. **Allylpropenyltricarbonsäure**  $CH_2:CH.CH_2.C(CO_2H)_2$  B. Der Triäthylester  $CH_3.CH.CO_2H$  entsteht aus Propenyltricarbonsäureester, Allyljodid und Natrium (HJELT, *B.* 25, 490). — Schmelzp.:  $140^\circ$ . Zerfällt bei  $150^\circ$  in  $CO_2$  und zwei Methylallylbernsteinsäuren. Der Triäthylester siedet bei  $283-285^\circ$ .

4. **Isooxycamphoronsäure**. B. Aus Hydroxycamphoronsäure  $C_9H_{14}O_6$  und (1 Mol.) Brom bei  $120-125^\circ$  (KACHLER, *A.* 191, 152). — Triklone Tafeln (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 642). Schmelzp.:  $226^\circ$ .

## 7. Säuren $C_{10}H_{14}O_6$ .

1.  $\alpha, \alpha_2$ -**Diacetyladipinsäure** (**Aethylendiacetessigsäure, 2,7-Oktandion-3,6-Dimethylsäure**)  $CH_2.CH(CO_2H).CO.CH_3$ . B. Der Diäthylester entsteht, neben Aethylendiacetessigsäureäthylester, aus (2 Mol.) Natriumacetessigsäureäthylester und (1 Mol.) Aethylenbromid (PERKIN, *Soc.* 57, 215). — D. Man löst 46 g Natrium in 500 g absol. Alkohol, fügt, unter Abkühlen, ein Gemisch von 190 g  $C_3H_4Br_2$  und 260 g  $C_4H_5O_3.C_2H_5$  hinzu und kocht dann fünf Stunden lang. Man destillirt das Rohprodukt mit Wasser, versetzt (1 Mol.) des im Rückstand befindlichen, nicht flüchtigen Oeles mit Aether und 2 Mol. Natriumäthylat und zerlegt das ausgefällte Salz durch verd.  $H_2SO_4$ .

Monoäthylester  $C_{12}H_{18}O_6 = C_{10}H_{14}O_6.C_2H_5$ . B. Beim Schütteln des Diäthylesters mit verdünnter Kalilauge (PERKIN). Man fällt die alkoholische Lösung durch verdünnte  $H_2SO_4$ . — Flüssig. Zerfällt, bei der Destillation, in  $CO_2$  und Diacetylvaleriansäureester  $C_9H_{13}O_4.C_2H_5$ .

Diäthylester  $C_{14}H_{22}O_6 = C_{10}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$ . Bleibt bei  $0^\circ$  flüssig. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violettroth gefärbt. Zerfällt, bei der Destillation unter vermindertem Druck, theilweise in den Ester  $C_9H_{10}O_3.C_2H_5$  und  $C_8H_8O_4(C_2H_5)_2$ . Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht erst Diacetylbutan  $(CH_3.CO)_2.C_4H_6$  und dann das Keton  $CH_3.CO.C_6H_9$ . Mit alkoholischem  $NH_3$  entsteht die Verbindung  $C_{14}H_{24}N_2O_4$  (s. u.). Beim Behandeln des Natriumsalzes des Diacetyladipinsäureesters mit Jod resultirt Diacetyltetramethylenedicarbonsäureester  $C_{10}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ . —  $Na_2.C_{14}H_{20}O_6$ . Amorph, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Diamidodiäthylidenadipinsäure-Diäthylester  $C_{14}H_{24}N_2O_4 = \begin{matrix} CH_2.C(CO_2.C_2H_5): \\ CH_2.C(CO_2.C_2H_5): \end{matrix}$   $C(NH_2).CH_3$  (?). B. Bei 36stündigem Stehen von Diacetyladipinsäurediäthylester mit sehr konc. alkoholischem  $NH_3$  (PERKIN, *Soc.* 57, 218). — Tafeln oder flache Nadeln. Schmelzp.:  $173-174^\circ$ . Leicht löslich in heißem Alkohol oder Benzol, sehr schwer in Aether, unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit  $HCl$ , in  $NH_3$  und Diacetyladipinsäureester.

2. **Camphensäure**  $C_{10}H_{16}O_6 \begin{matrix} < C(CO_2H)_2 \\ < CH.CO_2H \end{matrix}$ . Man kocht 20 g Camphen mit 133 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) und verdünnt mit 133 ccm Wasser. Sobald die Reaktion nachlässt, gießt man 133 ccm der Salpetersäure hinzu und kocht, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen (MARSH, GARDNER, *Soc.* 59, 649). Man dampft in einer Schale ein und krystallisirt die ausgeschiedene Säure aus Aether um. — Krystalle. Schmilzt bei  $184-185^\circ$  unter Zersetzung. Zerfällt bei  $300^\circ$  in  $CO_2$ , Pyrocampheensäureanhydrid und Isopyrocampheensäure. —  $Ba.C_{10}H_{12}O_6$ . Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

3. **Allylbutenyltricarbonsäure, 6-Hepten-3,4,4-Trimethylsäure**  $CH_2:CH.CH_2.C(CO_2H)_2$   $CH_3.CH_2.CH.CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Butenyltricarbonsäuretriäthylester, Allyljodid und Natrium oder aus Allylmalonsäurediäthylester mit  $\alpha$ -Brombutter-säureäthylester und Natrium (HJELT, *B.* 25, 488). — Schmelzp.:  $123^\circ$ . Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  entstehen Para- und Meso-Aethylallylbernsteinsäure.

Der Triäthylester siedet bei  $282-291^\circ$  (HJ.).



**8. Methyladiacetyladipinsäure, 5-Methyl-2,7-Oktandion-3,6-Dimethylsäure**

$C_{11}H_{16}O_6 = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H \\ CH_3 \cdot \dot{C}H \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H \end{matrix}$  Diäthylester  $C_{16}H_{24}O_6 = C_{11}H_{14}O_6(C_2H_5)_2$ . B.

Aus (2 Mol.) Natriumacetylessigsäureäthylester und (1 Mol.) Propylenbromid (PERKIN, STENHOUSE, Soc. 61, 74). — Flüssig. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  intensiv violett gefärbt. Zerfällt, bei der Destillation im Vakuum, in Methyl-dihydropentenmethylketoncarbonsäureester  $C_9H_{11}O_3 \cdot C_2H_5$ , Methyl-dihydropentendicarbonsäureester  $C_8H_8O_4(C_2H_5)_2$  u. A.

**9. Säuren  $C_{13}H_{20}O_6$ .**

1. **Hydrocampherylmalonsäure**  $CO_2H \cdot C_8H_{14} \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Der Diäthylester entsteht, neben dem Natriumsalz dieser Säure, beim Behandeln einer Lösung von Campherylmalonsäureester in wässrigem Alkohol mit Natriumamalgam, in stets sauer gehaltener Lösung (WINZER, A. 257, 302). — Krystallkrusten (aus Alkohol + Benzol). Schmilzt, unter Verlust von  $CO_2$ , bei  $178^\circ$ . Kaum löslich in kaltem Wasser und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, theilweise in  $CO_2$  und Hydrocampherylessigsäure.

Monoäthylester  $C_{15}H_{24}O_6 = C_{13}H_{19}O_6 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Stehen des Triäthylesters mit Natriumäthylat (WINZER). — Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $136-138^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser.

Triäthylester  $C_{19}H_{32}O_6 = C_{13}H_{17}O_6(C_2H_5)_3$ . Dickflüssig. Siedep.:  $253-255^\circ$  bei 80 mm (WINZER).

**2. 2,6-Dimethyl-2,6-Diacetyladipinsäure, 3,7-Dimethylnonan-2,8-dion-**

**3,7-Dimethylsäure**  $CH_2[CH_2 \cdot C \begin{matrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow C_2H_5O \end{matrix} \cdot CO_2H]_2$ . Diäthylester  $C_{17}H_{28}O_6 = C_{13}H_{18}O_6$

$(C_2H_5)_2$ . B. Ein Gemisch aus 105 g Trimethylenbromid und 144 g Methylacetessigsäureester wird in die kalt gehaltene Lösung von 23 g Natrium in 270 g absol. Alkohol eingetragen und gut umgeschüttelt. Man erwärmt dann 1–2 Stunden auf dem Wasserbade, verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit etwas Wasser und schüttelt mit Aether aus. Das in den Aether Uebergegangene wird im Vakuum fraktionnirt (KIPPING, MACKENZIE, Soc. 59, 571). — Flüssig. Siedep.:  $233-235^\circ$  bei 50 mm;  $248-252^\circ$  bei 80 mm. Mischbar mit Alkohol und Aether. Beim Verseifen durch verd. alkoholisches Kali entstehen 2,6-Dimethylpimelinsäure, 1,5-Dimethyl-1-Acetyl-capronsäure und 1,5-Dimethyl-1,5-Diacetylpenton.

**10.  $\alpha\omega$ -Diacetyl- $\alpha\omega$ -Diäthylpimelinsäure, 3,7-Diäthylnon-2,8-dion-3,7-Di-**

**methylsäure**  $C_{15}H_{24}O_6 = CO_2H \cdot C(C_2H_5, C_2H_5O) \cdot C_3H_6 \cdot C(C_2H_5, C_2H_5O) \cdot CO_2H$ . Diäthylester  $C_{19}H_{32}O_6 = C_{15}H_{22}O_6(C_2H_5)_2$ . B. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Kochen von 1 Mol. Trimethylenbromid mit einem vorher, in der Kälte, bereiteten Gemisch aus 1 Mol. (1 Thl.) Natrium (gelöst in 12 Thln. absol. Alkohol) und 2 Mol. Äthylacetessigsäureäthylester (KIPPING, PERKIN, Soc. 57, 30). Man digerirt 2–3 Stunden lang auf dem Wasserbade, verjagt dann den Alkohol, übergießt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand durch Wasserdampf von flüchtigen Beimengungen befreit. Man schüttelt dann mit Aether aus und destillirt, resp. fraktionnirt im Vakuum, die über  $CaCl_2$  entwässerte ätherische Lösung. — Lange Nadeln (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.:  $44-45^\circ$ ; Siedep.:  $249-252^\circ$  bei 45–50 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen  $\alpha\omega$ -Diacetyl- $\alpha\omega$ -Diäthylpentan  $C_{13}H_{24}O_2$  und  $\omega$ -Acetyl- $\alpha\omega$ -Diäthylcapronsäure  $C_{15}H_{22}O_3$ .

**E. Säuren  $C_{21}H_{2n-8}O_6$ .**

1. **Tannoxylsäure**  $C_8H_6O_6$ . B. Eine Lösung von Galläpfeltannin in mäßig verdünnter Kalilauge bleibt drei bis vier Tage (in flacher Schicht) an der Luft stehen, bis sie fast undurchsichtig dunkelroth erscheint. Bleizucker erzeugt dann einen ziegelrothen Niederschlag, den man mit Essigsäure wäscht (BÜCHNER, A. 53, 369). — Die freie Säure ist braunroth, amorph. —  $2Pb \cdot C_7H_4O_6 + Pb(OH)_2$  (?). Ziegelrother Niederschlag, wenig löslich in kochender Essigsäure.

**2. Säuren  $C_8H_8O_6$ .**

1. **Succinylbernsteinsäure (Chinontetrahydrürcarbonsäure)**

$CH_2 \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2H$   
 $CO_2H \cdot \dot{C}H \cdot CO \cdot \dot{C}H_2 = (OH)_2 \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$  (?) (HERRMANN, A. 211, 306). B. Der Diäthylester entsteht bei der Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Bernsteinsäure-

ester (FEHLING, A. 49, 186).  $2C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 = C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 + 2C_2H_5.OH$ . Auf reinen, alkoholfreien Bernsteinsäureester wirkt Natrium selbst bei 100° nicht ein; dagegen erfolgt Bildung von Succinylbernsteinsäureester bei Gegenwart von Alkohol (DUISBERG, B. 16, 133). Auch durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat auf Bernsteinsäureester entsteht Succinylbernsteinsäureester (VOLHARD, B. 16, 134). Bei der Einwirkung von trockenem Natriumäthylat auf Bromacetessigester (WEBER, A. 219, 94).  $2C_4H_4BrO_3.C_2H_5 + 2C_2H_5O.Na = C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 + 2NaBr + 2C_2H_5.OH$ . Der Diäthylester entsteht auch beim Versetzen von Bromacetessigester mit alkoholischem Ammoniak oder besser durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von Bromacetessigester in absolutem Aether (DUISBERG, A. 213, 149).  $2C_4H_4BrO_3.C_2H_5 = C_8H_8O_6 + 2HBr$ . Aus Jodacetessigsäureester und AgCN (SCHÖNBRODT, A. 253, 182). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von p-Dioxyterephthalsäurediäthylester mit Zn und HCl (BAEYER, B. 19, 432). — D. Nach HERRMANN: Man erhitzt je 70 g Bernsteinsäureester, verdünnt mit 140 g absol. Aether, 3–4 Tage lang mit (2 Mol.) alkoholfreiem, gepulvertem Natriumäthylat und fügt dann die theoretische Menge verd.  $H_2SO_4$  hinzu (PIUTTI, G. 20, 167). Ein im Becherglase befindliches Gemisch aus 1 Vol. Bromacetessigsäurediäthylester und 1 Vol. käuflichem absol. Alkohol wird allmählich mit der Lösung von 1 Thl. (1 At.) Natrium in 10 Thln. absol. Alkohol versetzt (MEWES, A. 245, 74). Man kocht (4 g) Dioxyterephthalsäurediäthylester einige Minuten lang mit (40 ccm) Natronlauge (mit 5% NaOH), schüttelt die Lösung, nach starkem Abkühlen, 8–10 Minuten lang mit (35 g) Natriumamalgam (mit 3% Na) in einer verschlossenen Flasche und gießt die Lösung in stark gekühlte, verdünnte Schwefelsäure (BAEYER, NOYES, B. 22, 2168). — Die freie Säure gewinnt man durch Verseifen des Äthylesters mit (nicht überschüssiger) Normalnatronlauge, in der Kälte, und Fällen der Lösung erst mit  $CO_2$  (welche den Monoäthylester niederschlägt) und dann mit HCl. Sie bildet mikroskopische Nadeln. 1 Thl. löst sich in ca. 6600 Thln. Wasser von 19,5° (B., N.). Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Succinylpropionsäure  $C_7H_{12}O_4$  (?) und von wenig Chinhydrondicarbonsäure  $C_6H_8O_6$ . Die trockene Säure entwickelt, bei 200°, ohne zu schmelzen,  $CO_2$  und liefert p-Diktohexamethylen  $C_6H_8O_2$ . Die alkoholische Lösung der Succinylbernsteinsäure wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

**Dimethylester**  $C_{10}H_{12}O_6 = C_8H_8O_6(CH_3)_2$ . B. Durch Eintragen von 9,5 g granuliertem Natrium (erhalten durch Schütteln von Natrium mit Petroleum, das auf 120° erhitzt ist) in 30 g Bernsteinsäuredimethylester, unter Zusatz einiger Tropfen Holzgeist (EBERT, A. 229, 52). — Schmelzp.: 152°.

**Monoäthylester**  $C_{10}H_{12}O_6 = C_8H_8O_6.C_2H_5$ . B. Siehe den Diäthylester (HERRMANN). — Grünlichweißes Krystallpulver; gelbliche Prismen (aus Aether). Schmilzt unter  $CO_2$ -Entwicklung bei 98°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwierig in kaltem Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung fluorescirt hellblau und wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $CO_2$  und Succinylpropionsäureester  $C_7H_{12}O_4.C_2H_5$ . Reagirt sauer; löst sich in Alkalicarbonaten unter Aufbrausen.

**Diäthylester**  $C_{12}H_{16}O_6 = C_8H_8O_6(C_2H_5)_2$ . Sehr flache Nadeln oder hellgrüne, trikline Krystalle, mit bläulicher Fluorescenz (aus Aether). Schmelzp.: 126–127°; spec. Gew. = 1,402–1,410 bei 18°/4° (HERRMANN). Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in Nadeln. Sehr wenig, aber unzersetzt, flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem. Löslich in 62,5 Thln. absoluten Aethers bei 17° und in 58,8 Thln. bei 20°. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge mit intensiv gelber Farbe; unlöslich in  $NH_3$ . Die alkoholische Lösung fluorescirt intensiv hellblau; sie wird durch Eisenchlorid tief kirschroth gefärbt. Ueberschüssige Kalilauge zerlegt den Ester in  $CO_2$ , Alkohol, wenig Bernsteinsäure und amorphe, schwarzbraune Säuren. Die Krystalle des Esters färben sich, beim Uebergießen, mit verdünnter Natronlauge intensiv orangeroth und mit Barytwasser orangeroth. Verhält sich wie eine schwache zweibasische Säure, deren

$CH_3.CO.CM\acute{e}.CO_2.C_2H_5$  schon durch  $CO_2$  zerlegt werden. Nicht alkalische  $CO_2.C_2H_5.CM\acute{e}.CO.CH_3$  überschüssige Normalnatronlauge zersetzt den Ester schon beim Stehen in der Kälte. Bleibt durch aufgegossenes Benzol die Luft abgeschlossen, so wird aus der Lösung, durch  $CO_2$ , unverändert gebliebener Succinylbernsteinsäureester gefällt, aus dem Filtrat davon fällt Essigsäure Succinylbernsteinsäuremonoäthylester. Filtrirt man diesen Körper ab und giebt zum Filtrate verdünnte Schwefelsäure, so erhält man einen Niederschlag von Succinylbernsteinsäure. Wird in die alkalische Lösung des Succinylbernsteinsäureesters Luft geleitet, so bräunt sie sich unter Sauerstoffabsorption. Essigsäure fällt nun unveränderten Ester und Succinylbernsteinsäuremonoäthylester, verdünnte Schwefelsäure scheidet Succinylbernsteinsäure (?) und p-Dioxyterephthalsäure aus. Beim Einleiten von Chlor entsteht Dichlorchinondicarbonsäureester  $C_8Cl_2O_6(C_2H_5)_2$ . Liefert mit Brom, bei 0°, ein krystallisiertes, sehr unbeständiges Additionsprodukt  $C_{12}H_{16}O_6.Br_2$  (HERRMANN, B. 19, 2229). Wird von



Brom in p-Dioxyterephthalsäureäthylester übergeführt. Liefert mit  $\text{PCl}_5$  die Chloride der s-Dichlor- $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure und p-Dioxyterephthalsäure. Lässt man Succinylbernsteinsäureester mit Alkalilauge an der Luft stehen, säuert dann an und giebt genügend Brom hinzu, so entstehen Bromanil und Tribromchinon (H.). Essigsäureanhydrid wirkt auf den Ester bei  $140^\circ$  nicht ein. Liefert mit Acetylchlorid ein Diacetylderivat. Liefert mit Salpetrigsäureanhydrid ein Dinitrosoderivat, neben etwas  $\text{HCN}$ , Oxalsäure, p-Dioxyterephthalsäureester u. a. Körpern. Verbindet sich mit  $\text{NH}_3$  zu dem Diimid  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ . Liefert mit Hydroxylamin, in neutraler oder alkalischer Lösung, Chinondioximcarbonsäureester  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{N}.\text{OH})\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  (s. u.). Phenylcarbimid ist, auch bei  $200^\circ$ , ohne Einwirkung. Beim Erhitzen von Succinylbernsteinsäureester mit p-Toluidin entsteht der Körper  $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_5$  (Schmelzp.:  $263^\circ$ ) (KNORR, B. 17, 545). Phenylhydrazin erzeugt p-Benzoldisylhydrazo- $\Delta^{2,5}$ - und  $\Delta^{1,4}$ -Dihydroterephthalsäurediäthylester.

$\text{Na}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$ . B. Aus Succinylbernsteinsäureester und alkoholischem Aetznatron (REMSEN, B. 8, 1409). Zur Lösung von Succinylbernsteinsäureester in wässriger Natronlauge sind 2 Mol.  $\text{NaOH}$  erforderlich. Die Lösung ist gelb. — Rother kristallinischer Niederschlag. Durch konzentrierte Natronlauge wird das Salz aus der wässrigen Lösung gefällt. Es färbt sich an der Luft, unter Aufnahme von  $\text{CO}_2$ , wobei gleichzeitig Oxydation und Verseifung stattfindet. —  $\text{K}.\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ . Farblos (HERRMANN). —  $\text{K}.\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Orangefarbig. —  $\text{Mg}.\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Durch Fällen einer wässrigen Lösung der Kaliumverbindung mit Magnesiasalz (H.). — Niederschlag, der zu einer dunkelrothen, spröden, gummiähnlichen Masse eintrocknet. —  $\text{Ca}.\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Citronengelber Niederschlag; aus dem Ester und Kalkwasser (R.). —  $\text{Ba}.\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Rosenrother Niederschlag. Kann ohne Zersetzung mit Wasser oder Alkohol gekocht werden (R.).

**Dinitrosoderivat**  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 = (\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5).\text{C}(\text{NO}).\text{CO}.\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei wiederholtem Einleiten von trockenem Salpetrigsäureanhydrid in eine Lösung von 1 Thl. Succinylbernsteinsäurediäthylester in 80 Thln. absoluten Aethers (EBERT, A. 229, 55). Der gebildete Niederschlag wird mit Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet. — Pulver. Schmilzt unter Zersetzung bei  $113-114^\circ$ . Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Färbt sich an feuchter Luft bald braun. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. Wird von kaltem Wasser langsam in Nitrosobernsteinsäuremonoäthylester umgewandelt. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Spaltung in  $\text{CO}_2$  und  $\alpha$ -Nitrosopropionsäureäthylester. Absoluter Alkohol wirkt erst bei Siedehitze ein und erzeugt dann Dioxyterephthalsäureester.

**Diacetylderivat**  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Succinylbernsteinsäurediäthylester und Acetylchlorid bei  $115-120^\circ$  (WEDEL, A. 219, 86). Entsteht leichter aus dem Natriumsalz des Diäthylesters und Acetylchlorid (BAEYER, B. 19, 428). — Monokline (MUTHMANN, Am. 12, 416) Krystalle. Schmelzp.:  $168-169^\circ$ . Sublimirt unzersetzt in langen, glänzenden Nadeln. Löslich in 50 Thln. siedenden Alkohols; die Lösung fluorescirt nicht. Wird beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge zerlegt in Alkohol, Essigsäure und Succinylbernsteinsäure.

**Diimid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Zusammenschmelzen von je 1 g Succinylbernsteinsäurediäthylester mit 10 g Ammoniumacetat (BAEYER, B. 19, 429). Man wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus Alkohol um. — Chromgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $181^\circ$ . Löst sich schwer in Alkohol und Aether mit grüner Fluorescenz, leicht in Aether. Wird von Brom zu p-Diamidoterephthalsäurediäthylester oxydirt. Verbindet sich mit  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu farblosen Salzen.

**Chinondioximcarbonsäureäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_5(\text{N}.\text{OH})_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5(\text{CO}_2.\text{N}:\text{N} = 1:2:5)$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von Succinylbernsteinsäurediäthylester in sehr verdünnter Natronlauge mit alkalischer Hydroxylaminlösung (JEANRENAUD, B. 22, 1282). Man lässt 1 Stunde bei Luftabschluss stehen und fällt dann durch verdünnte Salzsäure. — Dünne Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $160^\circ$ .

**2. Diacetylfumarsäure, 3-Hexen-2,5-dion-3,4-Dimethylsäure**  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}(\text{CO}_2\text{H}).\text{C}(\text{CO}_2\text{H})$ . Diäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Bei der Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz des Diacetbernsteinsäureesters (JUST, B. 18, 2636).  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}(\text{Na}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5).\text{C}(\text{Na}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5) + \text{J}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6 + 2\text{NaJ}$ . Bei 12stündigem Kochen von Jodacetessigsäureester mit Silber (SCHÖNBRODT, A. 253, 196). — Seideglänzende, lange Nadeln. Schmelzp.:  $95,5-96^\circ$ . Leicht löslich in Benzol.

**3. Pektolaktinsäure**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_6 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . B. Entsteht, neben Gallaktinsäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$ , beim Kochen von Milchzucker mit Natronlauge und weniger Kupferoxyd als zur völligen

Oxydation von Milhzucker erforderlich ist. Bei überschüssigem Kupferoxyd entsteht nur Gallaktinsäure. Man trennt beide Säuren durch Fällen ihrer neutralen Lösung mit Bleizucker. Dadurch fällt nur Gallaktinsäure aus, und aus dem Filtrat wird, durch Bleiessig, Pektolaktinsäure niedergeschlagen (BOEDECKER, STRUCKMANN, A. 100, 281). — Bräunlichgelber Syrup, der bei höherer Temperatur zu einem zerfließlichen Firnis austrocknet. Die über Schwefelsäure getrocknete Säure hält  $2\frac{1}{2}H_2O$ , von denen  $1\frac{1}{2}H_2O$  bei  $100^\circ$  entweichen. In Alkohol und Wasser in allen Verhältnissen löslich, unlöslich in Aether. Reducirt, beim Kochen, FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Die mit Barytwasser neutralisirte Säurelösung wird durch Alkohol gefällt, nicht aber eine mit Kalk neutralisirte. —  $Ba.C_6H_6O_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Pulver. —  $(FeO)_2.C_6H_6O_6.2Fe_2O_3 + 7H_2O$  (?). Rostfarbiger Niederschlag, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Eisenoxydacetat.

**3. Dikonsäure**  $C_9H_{10}O_6$ . B. Beim Erhitzen von Citronensäure (oder Akonitsäure) mit konzentrierter Salzsäure auf  $190-200^\circ$ , wobei die Röhren von Zeit zu Zeit geöffnet werden müssen (HERGT, J. pr. [2] 8, 372).  $2C_9H_8O_7 = C_9H_{10}O_6 + 2CO_2 + CO + 3H_2O$ . Man verdampft den Röhreninhalt auf dem Wasserbade, lässt den Rückstand (einen Tag) stehen, bis er krystallinisch geworden ist, und entfernt durch konzentrierte Salzsäure eine syropförmige Säure. Die zurückbleibende Dikonsäure wird aus Wasser krystallisirt. — Kleine (monokline ?) Krystalle. Schmilzt unter schwacher Bräunung bei  $199-200^\circ$ . Beginnt bei  $190^\circ$  zu sublimiren. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die Salze sind (bis auf das Zinnoxidul-, Eisenoxyd- und basische Bleisalz) leicht löslich in Wasser sind.

$(NH_4)_2.C_9H_8O_6$ . Zerfließlich. Schmelzp.:  $95^\circ$ . —  $K_2.C_9H_8O_6$ . Zerfließlich. —  $Mg.C_9H_8O_6 + 6H_2O$ . —  $Ca.C_9H_8O_6 + 3H_2O$ . —  $Sr.C_9H_8O_6 + 5H_2O$ . —  $Ba.(C_9H_8O_6)_2$ . Amorph, sehr leicht löslich. —  $Ba.C_9H_8O_6 + 3H_2O$ . Krystallkrusten, in kaltem Wasser leichter löslich, als in heißem. Verliert erst bei  $200^\circ$  alles Wasser. —  $Zn(C_9H_8O_6)_2 + 7H_2O$ . —  $Zn.C_9H_8O_6 + 6H_2O$ . Monokline Tafeln. —  $(OH).Sn_2.C_9H_8O_6 + 4H_2O$ . —  $Mn.C_9H_8O_6 + 5H_2O$ . —  $(OH)_2.Fe'''C_9H_8O_6$  (?). —  $Co.C_9H_8O_6 + 6H_2O$ . —  $Ni.C_9H_8O_6 + 6H_2O$ . —  $Cu.C_9H_8O_6 + 3H_2O$ .

Diäthylester  $C_{13}H_{18}O_6 = C_9H_8O_6(C_2H_5)_2$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und HCl (HERGT). — Schweres, nicht destillirbares Oel.

#### 4. Säuren $C_{10}H_{12}O_6$ .

1. **Diacetyltetramethylendicarbonsäure**  $C_{10}H_{12}O_6 + 2H_2O = \begin{matrix} CH_2.C(CO_2H).CO.CH_2 \\ | \\ CH_2.C(CO_2H).CO.CH_2 \end{matrix} + 2H_2O$ . B. Der Diäthylester entsteht beim Versetzen des in Aether vertheilten Dinatriumsalzes des Diacetyladipinsäurediäthylesters mit (2 At.) Jod, gelöst in Aether ( $CH_2.CNa(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3$  (PERKIN, Soc. 51, 27).  $\begin{matrix} CH_2.CNa(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3 \\ | \\ CH_2.CNa(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3 \end{matrix} + 2J = C_{10}H_{10}O_6(C_2H_5)_2 + 2NaJ$ . — Perlmutterglänzende Schuppen (aus Wasser). Wird bei  $80^\circ$  rasch wasserfrei. Schmilzt bei  $210^\circ$  unter Abgabe von  $CO_2$ . Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser,  $CHCl_3$ , Ligroin und Benzol.

2. **Dimethyldiketoexamethylendicarbonsäure, Dimethylsuccinylbernsteinsäure**  $CH_3.C(CO_2H) \begin{matrix} CO.CH_2 \\ | \\ CH_2.CO \end{matrix} C(CO_2H).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{14}H_{20}O_6 = C_{10}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ . B. Aus Natriumsuccinylbernsteinsäurediäthylester und  $CH_3J$  (BAEYER, B. 25, 2122). — Schmelzp.:  $72.5^\circ$ . Siedet gegen  $192^\circ$  bei 14 mm. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Dimethyldiketoexamethylen.

Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei  $207^\circ$  (BAEYER).

#### 5. Caryophyllinsäure $C_{30}H_{32}O_6$ — siehe Caryophyllin.

### XIV. Säuren mit sieben Atomen Sauerstoff.

#### A. Säuren $C_nH_{2n}O_7$ .

##### 1. 2, 3, 4, 5, 6-Hexanpentolsäuren $C_6H_{12}O_7$ .

1. **d-Glykonsäure (Dextronsäure)**  $OH.CH_2.(CH.OH)_4.CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Glykose oder Rohrzucker mit Chlor (HLASIWEZ, HABERMANN, A. 155, 121) oder Brom (KILIANI, A. 205, 182) und Wasser.  $C_6H_{12}O_6 + Cl_2 + H_2O = C_6H_{12}O_7$



+ 2HCl. Beim Kochen von Glykose mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  und etwas Baryt (HABERMANN, HÖNIG, M. 3, 651) oder mit rothem Quecksilberoxyd und etwas Baryt (HERZFELD, A. 245, 32). Bei der Gährung von Glykose durch den Pilz *Mycoderma aceti*, in Gegenwart von Kreide und Hefenwasser (BOUTROUX, J. Th. 1880, 52; BROWN, Soc. 49, 180). Bei der Oxydation von Dextrin (HABERMANN, A. 162, 297; HERZFELD, A. 220, 342), Amylum, Paramylum (HABERMANN, A. 172, 11) und Maltose (HERZFELD, A. 220, 347) mit Brom und Silberoxyd. Laktobionsäure zerfällt, beim Erhitzen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in Glykonsäure und Galaktose (E. FISCHER, MEYER, B. 22, 363).  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Ebenso zerfällt (durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) Maltobionsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$  in Glykose und Glykonsäure (E. FISCHER, MEYER, B. 22, 1942). d-Mannonsäure wandelt sich, beim Erhitzen mit Chinolin und etwas Wasser auf  $140^\circ$ , theilweise in Glykonsäure um (E. FISCHER, B. 23, 801). — D. Man lässt ein Gemisch von 1 Thl. Glykose, 5 Thln. Wasser und 2 Thln. Brom, in der Kälte, stehen, bis alles flüssige Brom verschwunden ist, und erhitzt dann, bis alles freie Brom entfernt ist. Man verdünnt nun die Lösung wieder bis zum ursprünglichen Volumen, bestimmt in der Lösung den Bromgehalt und fügt, nach dem Erkalten, die zur Neutralisation des Bromwasserstoffes erforderliche Menge Bleicarbonat hinzu. Man verdampft hierauf die Lösung auf dasselbe Volumen, lässt 24 Stunden kalt stehen, filtrirt vom  $\text{PbBr}_2$  ab und entfernt die letzten Spuren Brom durch  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Das gelöste Silber wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt, die freie Säure mit  $\text{CaCO}_3$  neutralisirt und das Calciumsalz wiederholt umkrystallisirt (KILIANI, KLEEMANN, B. 17, 1298). Man kocht eine 10 procentige wässrige Glykoselösung mit  $\text{HgO}$ , solange noch Reduktion erfolgt, und zerlegt das gebildete Quecksilbersalz durch  $\text{H}_2\text{S}$  (HEFFTER, B. 22, 1049).

Die freie Säure ist ein Syrup. Hält, nach längerem Stehen über Chlorcalcium,  $2\text{H}_2\text{O}$  (GRIESSHAMMER, J. 1879, 852). Wandelt sich, schon bei längerem Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , theilweise in ein Anhydrid um. Unlöslich in starkem Alkohol. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (KILIANI, A. 205, 185). Zerfällt, bei anhaltendem Behandeln mit Brom, in Bromoform, Bromessigsäure und Oxalsäure (HABERMANN, A. 162, 301). Mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  entsteht sehr leicht Glykolsäure; mit  $\text{HNO}_3$  (spec. Gew. = 1,4) Zuckersäure, Cassonsäure und Oxalsäure (HOENIG, J. 1879, 667). Wird von Natriumamalgam, in sauer gehaltener Lösung, zu Glykose reducirt. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu dem Anhydrid der (normalen)  $\gamma$ -Oxycaprinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8$  reducirt. Wird durch Gährung durch einen besonderen Mikroccoccus in Oxyglykonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_8$  umgewandelt (BOUTROUX, J. Th. 1886, 505). Wandelt sich, beim Erhitzen mit Chinolin auf  $140^\circ$ , theilweise in d-Mannonsäure um. — Die von GRIESSHAMMER beschriebenen, krystallisirten Salze:  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K.C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$  waren vielleicht zuckersaure Salze. — Eine wässrige Glykonsäurelösung wird von Metallsalzen nicht gefällt.

$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gruppen verwachsener Wäzchen, aus feinen Nadeln bestehend. Bildet beim Krystallisiren Rinden, die aus der Flüssigkeit herauswachsen. Verliert alles Wasser im Exsiccator (KILIANI, KLEEMANN). Das aus verdünntem Alkohol krystallisirte Salz hält  $1\text{H}_2\text{O}$ , das nicht über  $\text{CaCl}_2$  entweicht (HERZFELD). Leicht löslich in warmem Wasser. 100 Thle. Wasser von  $16,5^\circ$  lösen 3,8 Thle. wasserfreies Salz (HABERMANN, A. 162, 299). Unlöslich in Alkohol.  $[\alpha]_D = 7^\circ$  (SCHNELLE, TOLLENS, A. 271, 75). —  $\text{Ca.C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$  (bei  $120^\circ$ ). D. Man trägt in eine lauwarne Lösung des einbasischen Calciumsalzes Kalkhydrat ein, filtrirt und erhitzt das Filtrat zum Kochen. Das zweibasische Calciumsalz scheidet sich fast vollständig aus (HLASIWETZ, A. 158, 257). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismatische Krystalle. 100 Thle. Wasser von  $15,5^\circ$  lösen 3,3 Thle. und bei  $27^\circ$  17,1 Thle. wasserfreies Salz (HABERMANN, A. 162, 301). Hält  $2\text{H}_2\text{O}$  (GRIESSHAMMER). —  $\text{Ba.C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$  (bei  $120^\circ$ ) (H., A. 158, 258). Hält, nach dem Trocknen über  $\text{CaCl}_2$ ,  $1\text{H}_2\text{O}$  (HERZFELD). —  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (G.). —  $\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$ . Krystallisirt nicht. Unlöslich in Alkohol. —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$  (G.). —  $\text{Pb}_2\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7$  (bei  $120^\circ$ ). D. Durch Fällen des einbasischen Calciumsalzes mit Bleiessig. —  $\text{Hg}_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$ . Lange, seideglänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (HEFFTER).

Das charakteristische Cinchoninsalz schmilzt bei  $187^\circ$  und löst sich schwer in Alkohol (Unterschied von d-Mannonsäuresalz) (E. FISCHER, B. 23, 803).

**Aethylester**  $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{.C}_2\text{H}_5 + \text{CaCl}_2$ . D. Man rührt das Calciumsalz mit absolutem Alkohol an und leitet Salzsäuregas ein (HLASIWETZ, HABERMANN, A. 155, 127). — Krystalle. Versetzt man die wässrige Lösung der Verbindung mit etwas Alkohol und concentrirter Glaubersalzlösung und verdunstet das Gemenge im Vakuum, so nimmt Alkohol aus dem Rückstande den freien Ester auf. Derselbe bildet wavellitartig gruppirte Nadeln.

**Pentacetylderivat**  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{12} = (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5\text{.C}_5\text{H}_6\text{.CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5$ . B. Aus der  $\text{CaCl}_2$ -Verbindung des Glykonsäureäthylesters und Acetylchlorid (VOLPERT, B. 19, 2622). — Krystallbüschel (aus Wasser). Schmelzp.:  $103,5^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Anhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ . B. Bei anhaltendem Erhitzen von Glykonsäure auf  $100^\circ$  (E. FISCHER, B. 23, 2625). — Feine Nadeln (aus warmem Wasser). Schmelzp.:  $130\text{--}135^\circ$ .

$[\alpha]_D = +68.2^\circ$  (E. F., B. 23, 2626). Drehungsvermögen: SCHNELLE, TOLLENS, A. 271, 77. Recht leicht löslich in heißem Alkohol. Schmeckt süß.

2. **l-Glykonsäure.** D. Man versetzt eine kalte Lösung von (50 g) Arabinose in (55 g) Wasser mit (10 g) wasserfreier HCN und lässt das Gemisch etwa eine Woche lang stehen. Das entstandene Produkt kocht man mit einer Lösung von (100 g) krystallisiertem Aetzbaryt in (250 g) Wasser bis zur völligen Austreibung des  $NH_3$ , verdünnt die Lösung mit dem gleichen Vol. Wasser und fällt den Baryt durch  $H_2SO_4$  genau aus. Das Filtrat vom  $BaSO_4$  dampft man zum Syrup ein, verreibt denselben mit wenig Alkohol (von 96%) und saugt vom ausgeschiedenen l-Mannonsäureanhydrid ab. Die alkoholische Mutterlauge dampft man zum Syrup ein, behandelt denselben nochmals mit Alkohol und dampft das Filtrat zum Syrup ein. 20 g des Syrups löst man in (80 g) Wasser und kocht die Lösung eine Stunde lang mit (20 g) Phenylhydrazin und (15 g) Essigsäure (von 50%). Das beim Erkalten herausfallende Gemisch von l-Glykonsäure- und l-Mannonsäurephenylhydrazid krystallisirt man aus (10 Thln.) Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, um und kocht es  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit der dreifachen Menge Barytwasser (mit 10% krystallisiertem Aetzbaryt), entfernt das Phenylhydrazin durch Aether und fällt die wässrige Lösung durch Schwefelsäure genau aus. Das eingeeengte Filtrat vom  $BaSO_4$  kocht man mit  $CaCO_3$  filtrirt, verdampft das Filtrat, löst den Rückstand in wenig Wasser und versetzt die heisse wässrige Lösung mit Alkohol bis zur Trübung. Den entstandenen Niederschlag krystallisirt man nach einigen Tagen aus Wasser um (E. FISCHER, B. 23, 2611). Entsteht auch beim Erhitzen von (10 g) l-Mannonsäureanhydrid mit ( $2\frac{1}{2}$  g) Wasser und (20 g) Chinolin anfangs auf  $100^\circ$ , dann auf  $140^\circ$  (E. F.). — Geht, beim Abdampfen der wässrigen Lösung, zum Theil in das Anhydrid über. Beim Erhitzen mit Chinolin auf  $140^\circ$  entsteht l-Mannonsäure. Wird von Natriumalgam zu l-Glykose reducirt. —  $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$  (über  $H_2SO_4$ ). Mikroskopische Nadeln. Löslich in 3—4 Thln. heißen Wassers.  $[\alpha]_D$  bei  $20^\circ/4^\circ = -6,64$  (E. FISCHER, B. 23, 2614).

3. **i-Glykonsäure.** B. Aus gleichen Theilen d- und l-Glykonsäure, gelöst in Wasser (E. FISCHER, B. 23, 2617). Entsteht auch beim Erhitzen von i-Mannonsäure mit Chinolin auf  $140^\circ$  (E. F.). — Geht, beim Abdampfen der wässrigen Lösung, zum Theil in das Anhydrid über. Wird von Natriumalgam zu i-Glykose reducirt. —  $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$ . Löst sich in 16—20 Thln. kochenden Wassers. Inaktiv.

4. **d-Mannonsäure.** B. Das Anhydrid entsteht durch Oxydation von Mannose mit Bromwasser (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, B. 22, 3219). d-Glykonsäure wandelt sich, beim Erhitzen mit Chinolin auf  $140^\circ$ , theilweise in d-Mannonsäure um (E. FISCHER, B. 23, 800). — D. Man erhitzt 1 kg Steinnussabfälle mit 2 kg Salzsäure (von 6%) 6 Stunden lang auf  $100^\circ$ , kolirt, presst den Rückstand ab und behandelt ihn noch einmal mit dem halben Volum Wasser. In den gesammten Filtraten bestimmt man den Gehalt an Mannose (durch Versetzen von 5 cem Lösung mit 10—12 Tropfen Phenylhydrazin und der gleichen Menge Essigsäure von 5%) und fügt dann auf 1 Thl. Mannose 2 Thle. Brom hinzu. Nach 2—3 Tagen verjagt man das überschüssige Brom, neutralisirt nahezu mit  $PbCO_3$ , filtrirt und fällt den Rest der Salzsäure durch Bleiacetat. Man filtrirt, versetzt das Filtrat mit (200 g) Phenylhydrazin und (200 g) Essigsäure (von 50%) und erwärmt 4 Stunden lang auf dem Wasserbade. Das gewaschene und krystallisirte Mannonsäurephenylhydrazid (1 Thl.) kocht man  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit (30 Thln.) Barytlösung (100 g  $Ba(OH)_2 + 8H_2O$  im Liter), extrahirt die Lösung 5—8mal mit Aether und fällt den Baryt durch Schwefelsäure genau aus (F., H.). d-Mannonsäure entsteht auch bei allmählichem Eintragen von (100 g) Natriumalgam (von 2,5%) in eine stark gekühlte, durch verd.  $H_2SO_4$  stets sauer gehaltene Lösung von (8 g) d-Mannozuckersäureanhydrid in (80 g) Wasser (E. FISCHER, B. 24, 1845). i-Mannonsaures Strychnin zerfällt, bei einstündigem Kochen mit Alkohol, in d-mannonsaures und arabinosecarbonsaures Strychnin (E. FISCHER, B. 23, 379). — Die Säure zerfällt, im Moment des Freiwerdens, in Wasser und Anhydrid. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Chinolin und etwas Wasser auf  $140^\circ$ , theilweise in Glykonsäure um. —  $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$ . Mikroskopische Prismen. —  $Sr.A_2 + 3H_2O$ . Kleine, glänzende, schiefe Prismen (aus verd. Alkohol). —  $Ba.A_2$  (bei  $108^\circ$ ). Amorph.

d-Mannonsaures Brucin ist in absolutem Alkohol fast unlöslich (Trennung von der d-Glykonsäure) (E. FISCHER, B. 23, 801).

Anhydrid  $C_6H_{10}O_6$ . B. Siehe die Säure (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, B. 22, 3219). — Glänzende Nadeln. Schmelzp.:  $149-153^\circ$ . Für  $p = 9,99$  ist  $[\alpha]_D = +53,81^\circ$ . Verbrennungswärme: FOCH, BL. [3] 7, 395. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol. Reagirt neutral. Zersetzt Carbonate. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.



5. *l-Mannonsäure, Arabinosecarbonsäure.* B. Bleibt die Lösung von 1 Thl. (100 g) Arabinose  $C_5H_{10}O_5$  in 1 Thl. Wasser 12–24 Stunden lang mit (1 Mol.) Blausäure (von 60–70%) und 3–4 Tropfen  $NH_3$  stehen, so scheidet sich Arabinosecarbonsäureamid aus, während das  $NH_3$ -Salz dieser Säure in Lösung bleibt (KILIANI, B. 19, 3033; 20, 339; 21, 916). Man zerlegt das Amid sowohl, wie das Ammoniaksalz, durch Baryt, fällt den gelösten Baryt durch  $H_2SO_4$  und verdampft die Lösung, wobei das Anhydrid  $C_6H_{10}O_5$  auskrystallisiert. *l-Mannonsaures* Strychnin zerfällt, bei einstündigem Kochen mit Alkohol, in *d-mannonsaures* und *arabinosecarbonsaures* Strychnin (E. FISCHER, B. 23, 379). — Liefert, beim Erhitzen mit Chinolin auf  $140^\circ$ , *l-Glykonsäure*. —  $Ca.\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Feine, glänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (E. FISCHER, B. 23, 2627).

Anhydrid  $C_6H_{10}O_5$ . B. Siehe die Säure (KILIANI). — Stark glänzende Nadeln oder sehr dünne, trimetrische Prismen. Erweicht allmählich zwischen  $145^\circ$  und  $150^\circ$ . Bei  $p = 0,9434$ ,  $p - q = 10,2759$ ,  $d = 1,0329$  ist  $[\alpha]_D = -54,8^\circ$ . Verbrennungswärme: FOGH, Bl. [3] 7, 395. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Reagirt neutral. Liefert, beim Kochen mit Erden, Salze der Arabinosecarbonsäure. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor entstehen Normalcapronsäure und ein bei  $220,5^\circ$  siedendes, flüssiges Anhydrid  $C_6H_{10}O_5$ . Wird von verd.  $HNO_3$  zu Metazuckersäure  $C_6H_{10}O_8$  oxydirt.

6. *i-Mannonsäure.* B. Das Anhydrid entsteht beim Verdunsten der wässrigen Lösung eines Gemisches von *d-Mannonsäureanhydrid* und *Arabinosecarbonsäureanhydrid* (E. FISCHER, B. 23, 376). — Das Strychninsalz zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, in *d-mannonsaures* und *arabinosecarbonsaures* Salz. —  $Ca.(C_6H_{11}O_7)_2$ . Feine Nadeln. Löslich in 60–70 Thln. siedenden Wassers. Inaktiv.

Anhydrid  $C_6H_{10}O_5$ . Lange Prismen. Schmelzp.:  $155^\circ$  (E. FISCHER). Inaktiv. Schmeckt süß. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol.

7. *d-Gulonsäure.* B. Beim Behandeln von Glykuronsäure oder *d-Zuckersäure* mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PILOTY, B. 24, 525; THIERFELDER, H. 15, 71). — Die freie Säure geht sofort in das Anhydrid über. —  $Ca.\bar{A}_2$  (bei  $104^\circ$ ). Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt.

Anhydrid  $C_6H_{10}O_5$ . D. Man versetzt eine gut gekühlte, durch  $H_2SO_4$  stets schwach sauer gehaltene Lösung von (20 g) *d-Zuckersäureanhydrid* in (150 g) Wasser dreimal mit (je 100 g) Natriumamalgam (mit  $2\frac{1}{2}\%$  Na), hierauf hält man die Lösung stets schwach alkalisch und fügt innerhalb 4 Stunden weitere (400 g) Natriumamalgam hinzu. Man filtrirt und dampft das mit  $H_2SO_4$  neutralisirte Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation ein, fügt darauf (10 g) Vitriolöl hinzu und gießt die Lösung in die 8 fache Menge heißen absol. Alkohols. Man filtrirt, dampft das Filtrat auf  $\frac{1}{10}$  seines Volumens ein, verdünnt es dann mit Wasser und übersättigt, nach dem Wegkochen des Alkohols, mit Baryhydrat. Die alkalische Lösung neutralisirt man durch  $CO_2$ , dampft das Filtrat vom  $BaCO_3$  zum Syrup ein und löst den Syrup in kaltem Wasser. Aus der Lösung fällt man den Baryt durch  $H_2SO_4$  genau aus und verdampft das Filtrat vom  $BaSO_4$  (E. FISCHER, PILOTY, B. 24, 525). — Trimetrische (LINCK, H. 15, 73) Prismen und Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $178-180^\circ$  (THIERFELDER). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. Für die Lösung von 0,5845 g in 27,6795 g wässriger Lösung ist bei  $19^\circ$   $[\alpha]_D = +56,1^\circ$ . Die Lösung des Kalksalzes ist linksdrehend. Wird von Natriumamalgam und Schwefelsäure zu *d-Gulose* reducirt. Salpetersäure oxydirt zu Zuckersäure. Das in heißem Wasser und Alkohol leicht lösliche Phenylhydrazid schmilzt bei  $147-149^\circ$  (E. F., P.).

8. *l-Gulonsäure.* B. Siehe das Anhydrid (E. FISCHER, STAHEL, B. 24, 529). — Die freie Säure geht sofort in das Anhydrid über. Wird von Salpetersäure zu Zucker oxydirt. —  $Ca.(C_6H_{11}O_7)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Feine Nadelchen. —  $C_6H_{11}O_7.BaOH$ . Feine Krystalle. Schwer löslich.

Anhydrid  $C_6H_{10}O_5$ . B. Man versetzt eine Lösung von (100 g) Xylose in (200 g) Wasser mit (1 Mol.) Blausäure und einigen Tropfen Ammoniak, lässt das Gemisch zwei Tage lang unter Kühlung stehen und kocht es dann mit einer Lösung von (200 g) krystallisirtem Baryumhydrat in (1200 g) Wasser (E. FISCHER, STAHEL, B. 24, 529). — Große, trimetrische (HAUSHOFER, B. 24, 530) Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $185^\circ$  (kor.). Für eine 9,15 procentige wässrige Lösung ist bei  $l = 2\text{ dm}$   $[\alpha]_D^{20} = -55,4^\circ$ . Verbrennungswärme: FOGH, Bl. [3] 7, 395. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol. Wird von Natriumamalgam (und  $H_2SO_4$ ) zu *l-Gulose* reducirt.

9. *i-Gulonsäure.* B. Man kocht die Lösung eines Gemisches aus *d-* und *l-Gulonsäureanhydrid* mit  $CaCO_3$  (E. FISCHER, CURTISS, B. 25, 1028). —  $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$

(bei 108°). Feine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1,6 Thle. wasserfreies Salz (E. F., C.).

**10. *i*-Galaktonsäure (*i*-Laktonsäure).** *B.* Bei der Oxydation von Milchzucker (BARTH, HLASIWETZ, A. 122, 96), Arabinose (KILIANI, B. 13, 2307) oder Galaktose (KILIANI, B. 18, 1552) mit Brom. Bei der Reduktion von Schleimsäureanhydrid durch Natriumamalgam (E. FISCHER, HERTZ, B. 25, 1247). — *D.* 1. Man kocht 100 g Milchzucker vier Stunden lang mit 400 g Schwefelsäure (von 5%), neutralisirt mit Baryt, verdampft Filtrat und Waschwasser auf 300 g und versetzt die 35° warme Flüssigkeit mit 200 g Brom (KILIANI, B. 18, 1552). Man entfernt, nach einer Stunde, das freie Brom durch Erwärmen und dann die Bromwasserstoffsäure durch  $Ag_2O$ , in der Kälte. Das durch  $H_2S$  entsilberte Filtrat kocht man mit  $CdCO_3$ . Die mit Thierkohle entfärbte Lösung liefert Krystallkrumen von laktonsaurem Cadmium, welche man durch  $H_2S$  zerlegt (KILIANI, B. 13, 2307). — 2. Man dampft die Lösung von 150 g reiner Schleimsäure in ca. 9 l Wasser auf  $1\frac{1}{2}$  l ein, filtrirt und trägt in das, durch  $H_2SO_4$  stets schwach sauer gehaltene Filtrat bei 0° Natriumamalgam (von  $2\frac{1}{2}\%$ ) in Portionen von je 100 g ein. Nach Verbrauch von 800 g setzt man die Reduction in schwach alkalischer Lösung fort, bis 12 Vol. der Lösung 1 Vol. gebräuchlicher FEHLING'scher Lösung nicht mehr vollständig reduciren (E. FISCHER, HERTZ, B. 25, 1250). Das Filtrat vom Quecksilber neutralisirt man mit verd.  $H_2SO_4$ , dampft es dann bis zur beginnenden Ausscheidung von  $Na_2SO_4$  ein, fügt 50 ccm Vitriölöl und darauf die siebenfache Menge heißen 96 procentigen Alkohols hinzu. Nach dem Erkalten filtrirt man, verjagt aus dem Filtrat den Alkohol und kocht den Rückstand mit  $BaCO_3$ . Die Lösung des Baryumsalzes zerlegt man genau durch  $H_2SO_4$ . — *i*-Galaktonsäure ist ein Gemenge aus *d*- und *l*-Galaktonsäure, die man in Form ihrer Strychninsalze von einander trennen kann. — Krystallisirt, beim Stehen der wässrigen Lösung über  $H_2SO_4$ , im Vakuum, in Nadelchen. Zerfließlich. Geht bei 100° in das Anhydrid  $C_6H_{10}O_6$  über; dieses entsteht schon zum Theil beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Säure. Löslich in Alkohol und daraus durch Aether fällbar. Reducirt nicht alkalische Kupferlösung (KILIANI, B. 14, 2529). Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in Oxalsäure und Essigsäure. Wird von Jodwasserstoffsäure in das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxycapronsäure umgewandelt. Beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin auf 150° entsteht Talonsäure  $C_6H_{12}O_7$ . —  $NH_4.C_6H_{11}O_7$ . Große monokline Krystalle. —  $Na.C_6H_{11}O_7 + 2H_2O$ . —  $Ca(C_6H_{11}O_7)_2 + 5H_2O$ . Monokline Tafeln (KILIANI, B. 14, 651). Verliert bei 100°  $4H_2O$ . Hält bei 100°  $2\frac{1}{2}H_2O$  (E. FISCHER, HERTZ); mikroskopische Prismen; löslich in 40–45 Thln. kochenden Wassers. Eine lauwarne, wässrige Lösung des Salzes löst Kalkmilch. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich das Salz  $Ca.C_6H_{10}O_7$  (?) fast vollständig aus. Ebenso entsteht aus  $Ba(C_6H_{11}O_7)_2$  und Barytwasser, schon in der Kälte, das Salz  $Ba.C_6H_{10}O_7$  (?) (HLASIWETZ, A. 158, 259). —  $Ba.\bar{A} + 2\frac{1}{2}H_2O$  (bei 100°). Feine Nadeln (F., H.). —  $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$ . Krystallisirt aus concentrirter, heißer Lösung in kleinen, monoklinen Nadeln mit  $1H_2O$ . Bei freiwilligem Verdunsten schießen monokline Krystallbüschel mit  $4H_2O$  an. Hält bei 100° 1 Mol.  $H_2O$  (E. F.; H.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. —  $Pb(C_6H_{11}O_7)_2 + 4PbO$  (?). Durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung.

**Anhydrid  $C_6H_{10}O_6$ .** *B.* Beim Eindampfen einer wässrigen Lösung der Säure (E. FISCHER, HERTZ, B. 25, 1252). — Feine Prismen (aus Aceton). Schmelzp.: 122–125°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aceton. Wird von Natriumamalgam zu *i*-Galaktose reducirt.

**Anhydridhydrat  $C_6H_{10}O_6 + H_2O$ .** *B.* Man verdunstet eine wässrige Lösung von Galaktonsäure über  $H_2SO_4$ , entfernt das zuerst auskrystallisirende Anhydrid  $C_6H_{10}O_6$ , verdunstet das Filtrat zum Syrup, löst diesen in warmem absol. Alkohol, verdunstet die filtrirte Lösung bei 40° und stellt dann über  $H_2SO_4$  (SCHNELLE, TOLLENS, A. 271, 82). — Nadelchen. Schmelzp.: 64–65°. Verliert, beim Erwärmen im Luftstrome, 1 Mol.  $H_2O$ ; der Rückstand schmilzt bei 90–92°.

**11. Talonsäure.** *B.* Man erhitzt (1 Thl.) Galaktonsäure mit (1 Thl.) Pyridin und (10 Thln.) Wasser 2 Stunden lang auf 150° (E. FISCHER, B. 24, 3623). Man filtrirt und kocht das Filtrat mit Aetzbaryt, bis alles Pyridin verschwunden ist, fällt darauf den Baryt durch Schwefelsäure genau aus, behandelt das Filtrat vom  $BaSO_4$  mit Thierkohle, filtrirt und kocht das Filtrat erst mit  $CdCO_3$ , dann mit  $Cd(OH)_2$  bis zur neutralen Reaktion, engt die Lösung ein und filtrirt, nach dem Erkalten, vom ausgeschiedenen galaktonsauren Cadmium ab. Das durch  $H_2S$  vom Cadmium befreite Filtrat kocht man mit  $PbCO_3$ . Die heiße Lösung des gebildeten Bleisalzes wird durch Bleiessig gefällt und der Niederschlag durch  $H_2S$  zerlegt. Zur völligen Reinigung stellt man das Brucinsalz dar, das man aus Holzgeist umkrystallisirt und dann durch Aetzbaryt zerlegt. — Linksdrehend. Leicht



löslich in Alkohol. Geht, beim Eindampfen ihrer Lösungen, zum Theil in das Anhydrid über. Bei der Reduktion entsteht Talose. Geht, beim Erhitzen mit Pyridin auf 150°, zum Theil in Galaktensäure über. Verd. Salpetersäure oxydirt zu Taloschleimsäure  $C_6H_{10}O_6$ . —  $Cd(C_6H_{11}O_7)_2 + H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

12. **Glykogensäure.** B. Bei der Oxydation von Glykogen  $C_6H_{10}O_5$  mit Brom und Silberoxyd (CHITTENDEN, A. 182, 206). — Ist vielleicht identisch mit Dextronsäure. Die freie Säure ist ein Syrup.

$Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ . Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. —  $Ba(C_6H_{11}O_7)_2 + 3H_2O$ . Große Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; giebt, beim Kochen mit Barytwasser, einen Niederschlag  $C_6H_{10}O_7 \cdot Ba$  (bei 100°). —  $Cd(C_6H_{11}O_7)_2$  (bei 100°). Gummi, unlöslich in Alkohol. —  $Pb_2 \cdot C_6H_8O_7$ . B. Beim Füllen der freien Säure mit Bleizucker oder Bleiessig oder des Calciumsalzes mit Bleiessig. —  $Mn(C_6H_{11}O_7)_2$  (bei 100°). —  $Co(C_6H_{11}O_7)_2 + 2H_2O$ .

13. **Mannitsäure.** B. Bei der Oxydation von Mannit (GORUP, A. 118, 259). — D. Man mischt 1 Thl. Mannit mit 2 Thln. Platinmohr, befeuchtet das Gemenge mit Wasser und lässt es bei 30–40° stehen, unter beständiger Erneuerung des verdunsteten Wassers, bis aller Mannit oxydirt ist (bei 20–30 g Mannit sind dazu drei Wochen erforderlich). Dann löst man in Wasser, fällt mit Bleiessig und zerlegt den Niederschlag durch  $H_2S$ . — Syrup. In Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, sehr wenig in Aether. Fängt bei 80° an sich zu zersetzen. Reducirt Silberlösung und FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Starke Säure; löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung. Wird von Metallsalzen im Allgemeinen nicht gefällt, nur Bleizucker giebt eine unvollständige Fällung, Bleiessig bewirkt eine völlige Fällung. Ebenso geben überschüssiges Kalk- und Barytwasser eine Fällung. Die Salze sind amorph oder körnig-krystallinisch, in Wasser meist löslich, unlöslich in Alkohol. —  $Ca \cdot C_6H_{10}O_7$ . Pulver, wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. —  $Pb \cdot C_6H_{10}O_7$ . Körnig-krystallinisch. Wird beim Kochen mit Wasser harzig. —  $Cu \cdot C_6H_{10}O_7$ . —  $Ag_2 \cdot C_6H_{10}O_7$ . Käsiges Niederschlag, färbt sich rasch dunkel.

14. **Säure aus Glycerinsäure.** B. Bei der trockenen Destillation der Glycerinsäure. Ist in den zuletzt übergehenden Antheilen enthalten (BÖTTINGER, A. 196, 102). — Brauner Syrup. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Löslich in Aether. —  $Ba \cdot C_6H_8O_6$ . Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol.

2. **Rhamnohexonsäure (Isodulcitcarbonsäure)**  $C_7H_{14}O_7$ . D. Man löst 100 g Isodulcit in 200 cem Wasser, fügt 60 g Blausäure (von 50%) hinzu und erwärmt im verschlossenen Kolben 5–6 Stunden auf 40°. Dann verdampft man zur Trockne, löst den Rückstand in 1 l Wasser und dampft, nach Zusatz von 150 g krystallisiertem Barythydrat, ab. Der ammoniakfreie Rückstand wird auf 1½ l gebracht und der gelöste Baryt durch  $CO_2$  gefällt (E. FISCHER, TAFEL, B. 21, 1658, 2174; WILL, PETERS B. 21, 1815). — Die freie Säure geht, beim Eindampfen ihrer Lösung, in das Anhydrid über. Wird von HJ zu Normalönanthensäure reducirt. —  $Ca(C_7H_{13}O_7)_2$ . Gummiartig. —  $Ba \cdot (C_7H_{13}O_7)_2$  (bei 100°). Feine Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, viel schwerer in kaltem, unlöslich in absol. Alkohol (F., T.).

Anhydrid  $C_7H_{12}O_6$  (bei 100°) (FISCHER, TAFEL, B. 21, 1659). Feine Nadelchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 168°.  $[\alpha]_D = +83,8^\circ$  (E. FISCHER, PILOTY, B. 23, 3104). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Wird von Natriumamalgam zu Rhamnohexose  $C_7H_{14}O_6$  reducirt.

### 3. Säuren $C_8H_{16}O_7$ .

1. **Pentoxypentylpropylsäure, 1, 2, 4, 6, 7-Heptanpentol-4-Methylsäure**  $[OH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von je 10 g Diallyloxalsäure  $(C_2H_5)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$  mit 65 g Wasser und 65 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,155) auf dem Wasserbade (BULITSCH, J. pr. [2] 39, 65). Sowie Gasentwicklung eintritt, kühlt man ab, erwärmt dann wieder u. s. f., bis beim erneuten Erwärmen keine Einwirkung erfolgt. Dann verdunstet man die Lösung auf dem Wasserbade, unter zeitweiligem Zusatz von Wasser, um alle Salpetersäure zu entfernen. Der Rückstand wird in warmem Wasser gelöst und mit  $BaCO_3$  neutralisirt. Die filtrirte Lösung wird, unter wiederholtem Zusatz konc. Aetzbarytlösung (bis zu alkalischer Reaktion), gekocht und der erhaltene Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, dann in Wasser vertheilt und durch Zutropfen von Essigsäure in Lösung

gebracht. Die zum Kochen erhitzte essigsäure Lösung fällt man durch Bleizucker, zerlegt das gewaschene Bleisalz, in Gegenwart von Wasser, durch  $H_2S$  und verdunstet die Lösung, im Wasserbade, zur Trockne. Der Rückstand wird in wenig Alkohol gelöst, durch Aether-Beimengungen ausgefällt und das Filtrat verdunstet. Es hinterbleibt das Anhydrid  $C_8H_{14}O_6$ . — Die freie Säure scheint nicht zu existiren; beim Verdunsten ihrer Lösungen erhält man nur das Anhydrid  $C_8H_{14}O_6$ . Eine Lösung des Calciumsalzes wird von einer alkalischen Lösung von  $KMnO_4$  zu  $CO_2$  und Oxalsäure oxydirt. —  $Ca(C_8H_{15}O_7)_2$  (im Exsiccator getrocknet). Wird durch Sättigen einer wässrigen Lösung des Anhydrides mit  $CaCO_3$ , in der Kälte, bereitet. Amorph. Geht bei  $100^\circ$  in  $Ca(C_8H_{13}O_6)_2$  über und löst sich dann viel schwerer in Wasser als das ursprüngliche Salz. —  $C_8H_{15}O_7 \cdot Ca.OH$  (im Exsiccator getrocknet). B. Beim Kochen einer wässrigen Lösung des Anhydrides mit  $CaCO_3$ . Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. Geht, bei  $100^\circ$ , in  $Ca.C_8H_{12}O_6$  über. —  $Ba(C_8H_{15}O_7)_2$ . Darstellung u. Eigenschaften wie bei  $Ca(C_8H_{15}O_7)_2$ . —  $C_8H_{15}O_7 \cdot Ba.OH$ . Darstellung u. Eigenschaften wie bei  $C_8H_{15}O_7 \cdot Ca.OH$ . —  $(C_8H_{15}O_7)_2Ba_3$  (im Exsiccator getrocknet). Beim Kochen einer wässrigen Lösung des Anhydrides mit Aetzbaryt. Sehr schwer löslich in Wasser. Geht bei  $100^\circ$  über in  $(C_8H_{13}O_6)_2Ba_3$  und ist dann ganz unlöslich in Wasser.

**Anhydrid  $C_8H_{14}O_6$ .** B. Siehe oben (BULITSCH). — Syrup. Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig. Nicht flüchtig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ . Reagirt sauer.

2. **1, 2, 4, 6, 7-Heptanpentol-4-Methylsäure**  $OH.CH_2.CH(OH).CH_2.C(OH.CO_2H).CH_2.CH(OH).CH_2.OH$  (?). B. Findet sich unter den Oxydationsprodukten der Diallyloxalsäure durch einprocentige Chamäleonlösung (FOKIN, *Ж.* 22, 530). — Nicht in freiem Zustande bekannt; geht sofort in das Anhydrid über. —  $Ca(C_8H_{15}O_7)_2 + 2H_2O$ . —  $Ba(C_8H_{15}O_7)_2$ . Glasartig. Schmilzt gegen  $84^\circ$ .

**Anhydrid  $C_8H_{14}O_6$ .** Süß schmeckender Syrup (FOKIN).

## B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_7$ .

### I. Säuren $C_6H_8O_7$ .

1. **Aposorbinsäure.** B. Entsteht, neben Traubensäure, Weinsäure und Oxalsäure, bei der Oxydation von Sorbin  $C_6H_{12}O_6$  durch Salpetersäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 243). — D. Man erwärmt 1 Thl. Sorbin mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32) und  $2\frac{1}{2}$  Thln. Wasser und entfernt die gebildete Traubensäure und Weinsäure durch Darstellung des sauren Ammoniaksalzes. Aus dem Filtrat davon wird, durch Calciumacetat, Mesoweinsäure und dann, durch Bleizucker, Aposorbinsäure niedergeschlagen. — Blättchen oder dünne Rhomboëder. Schmilzt unter Wasserverlust bei  $110^\circ$ . 1 Thl. Säure löst sich in 1,63 Thln. Wasser von  $15^\circ$ . — Das saure Ammoniaksalz krystallisirt und ist in Wasser leicht löslich. —  $Ca.C_6H_6O_7 + 4H_2O$ . —  $Pb_2.C_6H_4O_7 + H_2O$ . Nicht krystallinisch. —  $Ag_2.C_6H_6O_7$ . Amorph.

2. **Cassonsäure.** B. Bei der Oxydation von Rohrzucker (SIEWERT, *J.* 1859, 548) oder Glykonsäure (HOENIG, *J.* 1879, 667) durch Salpetersäure. — D. Man verfährt wie bei der Darstellung von Zuckersäure, entfernt die gebildete Zuckersäure und Oxalsäure (als oxalsaures und zuckersaures Calcium und als zuckersaures Ammoniak) und fällt durch Bleizucker die Cassonsäure aus. — Dicker, röthlicher Syrup. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Bildet keine sauren Salze. —  $Ba.C_6H_6O_7$  (bei  $98^\circ$ ). Niederschlag. Zersetzt sich bei 112 bis  $115^\circ$ . Löslich in Salmiak.

3. **l-Trioxyglutarsäure**  $CO_2H.[CH(OH)]_4.CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Sorbin  $C_6H_{12}O_6$  (KILIANI, SCHEIBLER, *B.* 21, 3278), von Quercit  $C_6H_{12}O_5$  bei  $20-30^\circ$  (K. SCH., *B.* 22, 519) oder Rhamnose  $C_6H_{14}O_6$  (WILK, PETERS, *B.* 22, 1698; vgl. MALIN, *A.* 145, 197) mit Salpetersäure. Man digerirt (1 Thl.) Arabinose mit ( $2\frac{1}{2}$  Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) bei  $35^\circ$ , verjagt alle Salpetersäure, löst den Rückstand in Wasser und kocht mit  $CaCO_3$ , filtrirt heiß und zersetzt das Kalksalz durch Oxalsäure (KILIANI, *B.* 21, 3007). — Mikroskopische Blättchen. Schmelzp.:  $127^\circ$ . Für eine 9,59 procentige wässrige Lösung ist  $[\alpha]_D^{20} = -22,7^\circ$  (E. FISCHER, *B.* 22, 1845). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. —  $K_2.C_6H_6O_7$ . Monokline (HAUSHOFER, *B.* 21, 3280) Tafeln oder Prismen.  $[\alpha]_D = 9,13-9,58^\circ$ . —  $Ca.C_6H_6O_7 + 3H_2O$ . Durch Alkohol fällbar (W., P.). —  $Ba.C_6H_6O_7$  (bei  $100^\circ$ ). Niederschlag. —  $Pb.C_6H_6O_7 + H_2O$ . Niederschlag (W., P.). —  $Ag_2.C_6H_6O_7$ . Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei  $173^\circ$  (W., P.).



4. **i-Trioxyglutarsäure**  $CO_2H.\dot{C}-C-\dot{C}.CO_2H$ . B. Bei 8 stündigem Erhitzen auf



40° von (1 Thl.) Xylose mit (2½ Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (E. FISCHER, B. 24, 1842). — Lange Tafeln (aus Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 152° (E. FISCHER, PILOTY, B. 24, 4224). Verbrennungswärme: FOGH, Bl. [3] 7, 395. Inaktiv. Ausserordentlich leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, schwerer in heissem Aceton, fast unlöslich in Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Geht, beim Abdampfen der wässrigen Lösung, nicht in das Anhydrid über. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Tafeln oder Prismen.

Das Phenylhydrazid zersetzt sich gegen 210°.

OH OH OH

5. *i-Trioxyglutarsäure*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man dampft (10 g) Ribon-

säureanhydrid mit (25 g) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf dem Wasserbade ein (E. FISCHER, PILOTY, B. 24, 4222). — Geht, beim Verdunsten der wässrigen Lösung, in das Anhydrid über.

Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ . Nadelchen (aus Essigäther). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170—171° (E. FISCHER, PILOTY, B. 24, 4223). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, ziemlich schwer in Essigäther, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit HJ (und Phosphor) entsteht Glutarsäure.

## 2. Säuren $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ .

1. *Aetheräthylidenmilchsäure*  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{OH}, \text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{OH}, \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man erwärmt das Kaliumsalz der Chlorhydroxyätherpropionsäure (s. u.) mit Wasser (WILLGERODT, SCHIFF, J. pr. [2] 41, 516). — Syrup. Leicht löslich in Wasser und Aether. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ .

Chlorhydroxyätherpropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_6 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}(\text{OH}, \text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CCl}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei sechsündigem gelinden Erwärmen von (10 g) festem Acetonchloroform mit (100 g) Vitriolöl (WILLGERODT, SCHIFF, J. pr. [2] 41, 515).  $2\text{C}_6\text{H}_9\text{ClO}_6 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{ClO}_6 + 2\text{CO}_2 + 5\text{HCl} + 8\text{H}_2\text{O} + 8\text{SO}_2$ . Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Grofse, federförmige Krystalle. Schmelzp.: 31,5°. Siedep.: 183°. Zerfließt an der Luft. Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether. Beim Erwärmen mit verd. Kali entsteht Aetheräthylidenmilchsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ . —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{ClO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Pb} \cdot \text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Blättchen. —  $\text{Cu} \cdot \text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

2. *Trioxyadipinsäure*. B. Beim Kochen von Tribromadipinsäure mit Barytwasser (LIMPRICHT, A. 165, 269). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (bei 85°). Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, nicht ganz unlöslich in Alkohol.

Dieselbe (?) Trioxyadipinsäure entsteht bei zweitägigem Erwärmen von 1 Thl. Metasaccharin mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 50° (KILIANI, B. 18, 644). Man neutralisirt die Lösung mit  $\text{CaCO}_3$  und verdunstet sie dann. — D. Man erwärmt 1 Thl. Metasaccharin mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf 50°, verdampft, nach beendeter Oxydation, auf die Hälfte des Volumens und lässt 24 Stunden lang kalt stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden auf Thonplatten getrocknet und die beigemengte Oxalsäure, durch die theoretische Menge Kalk, entfernt (KILIANI, B. 18, 1555). — Kleine, monokline Tafeln (aus Wasser) (HAUSHOFER, B. 18, 1555). Schmilzt bei 146° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu Adipinsäure reducirt.

Salze: KILIANI, B. 18, 1556. —  $\text{Ca} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Fällt beim Neutralisiren der Säure mit Kalkwasser in charakteristischen, rhombischen Krystallen aus. Ist selbst in heissem Wasser äufserst schwer löslich. Schwer löslich in Essigsäure. —  $\text{Zn} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $\text{Cu} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Hellblaue Kügelchen. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . Schmale Täfelchen.

3. *Hydruvinsäure*  $\text{O}[(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}]_2$  (?). B. Man fällt Brenztraubensäure mit Barytwasser und zerlegt den Niederschlag, unter Wasser, mit  $\text{CO}_2$  (BÖTTINGER, A. 208, 129).  $2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ . — Dicker Syrup. Das basische Baryumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $\text{CO}_2$ , Oxalsäure, Uvitinsäure  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ , Uvitonsäure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$  und etwas Essigsäure (BÖTTINGER, A. 172, 253; 188, 313; 208, 219; FINCKH, A. 122, 182). —  $\text{Ca} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (bei 100°). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (bei 100°). Körnig-sandiges Pulver, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Durch Fällen der Säure mit überschüssigem Barytwasser erhält man das basische Salz  $\text{Ba} \cdot (\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)_2 \cdot \text{Ba}_8(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)_2$ . —  $\text{Zn} \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . Gleicht dem neutralen Baryumsalze.

4. **Glykuronsäure**  $CO_2H.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Camphoglykuronsäure mit fünfprocentiger Salzsäure (SCHMIEDEBERG, MEYER, *H.* 3, 437).  $C_{16}H_{24}O_8 + H_2O = C_6H_{10}O_7 + C_{10}H_{16}O_2$  (Campherol). Beim Kochen von Urochloralsäure oder Urobutyrochloralsäure mit verdünnten Mineralsäuren (MERING, *H.* 6, 489; E. KÜLZ, *Arch. f. Physiol.* 28, 521).  $C_6H_{11}Cl_3O_7$  (Urochloralsäure)  $+ H_2O = C_6H_{10}O_7 + C_2H_5Cl_3O$  (Trichloräthylalkohol). Beim Erhitzen von Euxanthinsäure mit dreiprocentiger Schwefelsäure auf  $140^\circ$  (SPIEGEL, *B.* 15, 1965).  $C_{19}H_{16}O_{10} + H_2O = C_6H_{10}O_7 + C_{13}H_6O_4$  (Euxanthon). Durch Reduktion einer eiskalten und stets sauer gehaltenen Lösung von (20 g) d-Zuckersäureanhydrid in (50 g) Wasser mit (250 g) Natriumamalgam (von  $2\frac{1}{2}^\circ$ ) (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 522). — *D.* Man erhitzt 10 Thle. Euxanthinsäure mit 100–200 Thln. Wasser, im PAPIN'schen Topf, zum Kochen, verschließt den Topf, wenn die Luft ausgetrieben ist, und erhitzt 1 Stunde lang auf  $120$ – $125^\circ$ . Man filtrirt die unveränderte Euxanthinsäure ab und verdunstet das Filtrat (am besten im Vakuum) bei  $40^\circ$  zum dünnen Syrup. Man läßt stehen, filtrirt nach einiger Zeit das auskrystallisirte Glykuronsäureanhydrid ab und kocht das Filtrat, 10 Min. lang, mit Wasser, am Kühler. Hierdurch geht eine weitere Menge Säure in Anhydrid über, die, beim Concentriren der Flüssigkeit, auskrystallisirt (THIERFELDER, *H.* 11, 391). — Syrup, leicht löslich in Alkohol. Geht beim Abdampfen oder Stehen theilweise in das krystallisirte Anhydrid  $C_6H_8O_6$  über. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit  $CrO_3$  und Schwefelsäure:  $CO_2$ , Ameisensäure und Camphersäure. Mit Brom und Wasser entsteht, in der Kälte, Zuckersäure (THIERFELDER, *H.* 11, 401). Beim Kochen mit verd. Salzsäure werden Huminsubstanzen, Ameisensäure und eine Säure  $C_6H_6O_3$  (Schmelzp.:  $197^\circ$ ) gebildet (THIERFELDER). Bei längerem Kochen mit Kalilauge entstehen Oxalsäure, Brenzkatechin und Protokatechusäure (THIERFELDER, *H.* 13, 280). Bei der Reduktion durch Natriumamalgam entsteht Gulonsäure  $C_6H_{12}O_7$ . Zerfällt, durch Fäulnisbakterien, in  $CO_2$ ,  $CH_4$  und Wasserstoff. Verbindet sich mit aromatischen Aminen. — K.A. (bei  $100^\circ$ ). Nadeln; dreht, in wässriger Lösung, ebenso stark wie die im Salze enthaltene Menge Glykuronsäureanhydrid (THIERFELDER). — Das neutrale Baryumsalz  $Ba(C_6H_8O_6)_2$  ist amorph, in Wasser leicht löslich und daraus durch Alkohol fällbar. Ein basisches Baryumsalz erhält man durch Fällen einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mit Barytwasser. — Das neutrale Bleisalz krystallisirt in kleinen Säulen und wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt; das basische Bleisalz ist unlöslich.

**Anhydrid**  $C_6H_8O_6$ . Monokline Krystalle (GRÜNLING, *J.* 1883, 1094). Schmilzt unter Zersetzung bei  $175$ – $178^\circ$  (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 523; vgl. SPIEGEL, *B.* 15, 1966). Schmeckt süßlich. Sehr leicht löslich in Wasser, völlig unlöslich in Alkohol. Die syrupartige, wässrige Lösung wird aber durch Alkohol nicht unmittelbar gefällt. Für eine 8–14 procentige Lösung ist bei  $18^\circ$   $[\alpha]_D = 19,25^\circ$  (THIERFELDER, *H.* 11, 398). Geht, durch Kochen mit Wasser, theilweise in Glykuronsäure über. Reducirt ebenso viel FEHLING'sche Lösung wie (1 Mol.) Glykose.

5. **Oxyglykonsäure**  $C_6H_{10}O_7 + 2H_2O$ . *B.* Bei der Gährung von Glykose oder Glykonsäure, in Gegenwart von Hefe und Kreide, durch einen Mikroccoccus, der sich auf Blumen und Früchten findet (BOUTROUX, *J. Th.* 1886, 505; *A. ch.* [6] 21, 565). — Syrup. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Für eine 2 procentige, wässrige Lösung ist  $[\alpha]_D = -14,5^\circ$ . Reducirt, in der Wärme. FEHLING'sche Lösung und Silberlösung (mit Spiegelbildung). —  $Ca(C_6H_9O_7)_2 + 3H_2O$ . Mikroskopische, monokline Prismen. —  $Sr.A_2 + 3H_2O$ . Mikroskopische Tafeln. —  $Cd.A_2 + 2H_2O$ . Monokline Prismen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser. —  $Pb.A_2 + 2H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag.

6. **Saccharonsäure**  $CO_2H.(OH)C(CH_3).CH(OH).CH(OH).CO_2H$ . *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von Saccharin  $C_6H_{10}O_6$  (S. 785) mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,375) auf  $35^\circ$  (KILIANI, *A.* 218, 363). Man verdunstet die stark verdünnte Flüssigkeit zur Trockne und wiederholt das Verdünnen und Abdampfen bis zur völligen Entfernung der Salpetersäure. Dann wird der Rückstand in viel Wasser gelöst und die vorhandene Oxalsäure durch die theoretische Menge Kalk gefällt. Man dampft ein und behandelt den Rückstand mit Aether. Das aus der ätherischen Lösung sich ausscheidende Anhydrid der Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Die freie Säure scheint nicht zu existiren; beim Verdunsten der wässrigen Lösung hinterbleibt das Anhydrid. Salze der Säure entstehen beim Kochen des Anhydrids mit Alkalien oder Erden. Die Alkalisalze werden durch Bleizucker gefällt. —  $(NH_4)_2.C_6H_8O_7$  (im Vakuum getrocknet). Syrup, der bei längerem Stehen über  $H_2SO_4$  krystallisirt. —  $Ca.C_6H_8O_7$  (bei  $100^\circ$ ). Gummiartig. —  $Ag_2.C_6H_8O_7$  (im Vakuum getrocknet). Flockiger Niederschlag. Wird bei  $100^\circ$  schwarz.

**Anhydrid (Saccharon)**  $C_6H_8O_6 + H_2O$ . Große, dicke, stark glänzende, trimetrische Tafeln. Verliert im Vakuum einen Theil des Krystallwassers, den Rest bei  $100^\circ$ . Links-



drehend; für  $p = 1,7857$  und  $t = 18^\circ$  ist  $[\alpha]_D = -6,1^\circ$  (KILIANI, A. 218, 364). Reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Liefert, bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, erst eine (zweibasische) Säure  $C_6H_6O_4$  und dann  $\alpha$ -Methylglutarsäure  $C_6H_{10}O_4$ . Verhält sich wie eine einbasische Säure, liefert aber beim Kochen mit Basen Salze der Saccharonsäure. Die Salze des Anhydrids werden durch Bleiessig, nicht aber durch Bleizucker gefällt, auch nicht durch  $AgNO_3$ . —  $NH_4C_6H_7O_6$ . Krystalle, erhalten durch Verdunsten an der Luft einer mit  $NH_3$  neutralisirten, kalten, wässrigen Lösung des Anhydrids. —  $Na_2C_6H_7O_6$ . Wird durch Versetzen des Anhydrids mit  $(\frac{1}{2}$  Mol.) Soda dargestellt. Trimetrische Prismen, die neutral reagiren. Krystallisirt auch mit  $1H_2O$  ebenfalls trimetrisch.

7. **Säure**  $C_6H_{10}O_7$ . B. Beim Kochen der Säure  $C_6H_9ClO_6$  (Einwirkungsprodukt von  $Cl_2O$  auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod) mit Baryt (SCHÜTZENBERGER, J. 1868, 508). — Syrup. —  $Ba_3(C_6H_7O_7)_2 + 2H_2O$ . Dicker Syrup, der nach mehreren Stunden krystallinisch erstarrt.

### 3. Säuren $C_7H_{12}O_7$ .

1. **Dioxyhydroshikiminsäure**  $C_7H_{10}O_5(OH)_2$ . B. Beim Versetzen von (1 Mol.) der Verbindung  $C_7H_5BrO_6$  (s. Shikiminsäuredibromid) mit (1 Mol.) Barytwasser (EYKMAN, B. 24, 1294). — Lange, monokline (E., B. 24, 1294) Nadeln. Schmilzt, unter Anhydridbildung, bei  $156^\circ$ . Elektrisches Leitungsvermögen: EYKMAN. Linksdrehend. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Vitriolöl erzeugt, beim Erwärmen, eine grünblaue Färbung.

2. **3,5,6-Hexantriolsäure-3-Methylsäure**  $CH_3(OH).CH(OH).CH_2.C(OH, CO_2H).CH_2.CO_2H$ . B. Findet sich unter den Oxydationsprodukten der Diallyloxalsäure durch einprocentige Chamäleonlösung (FOKIN, Z. 22, 527). — Nicht in freiem Zustande bekannt. Geht, aus den Salzen abgeschieden, sofort in das Anhydrid über. —  $Ca.C_7H_{10}O_7$ . Schwer löslich in Wasser. —  $Ba.C_7H_{10}O_7$  (bei  $120^\circ$ ). Gummi. Wird durch Erhitzen des Anhydrids mit Aetzbaryt erhalten.

Anhydrid  $C_7H_{10}O_6$ . Syrup. —  $Ba(C_7H_9O_6)_2$  (bei  $120^\circ$ ). Wird durch Neutralisiren des Anhydrids mit  $BaCO_3$ , in der Kälte, erhalten (FOKIN). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

4. **Trimethylcarbinolglykuronsäure**  $C_{10}H_{18}O_7$ . B. Tritt im Harn von Kaninchen auf, nach dem Genusse von Trimethylcarbinol (THIERFELDER, MERING, H. 9, 514). — D. Der stark concentrirte Harn wird mit  $H_2SO_4$  angesäuert, wiederholt mit viel Aether ausgeschüttelt und dann mit Aetheralkohol ausgeschüttelt. Den letzteren Auszug destillirt man ab, neutralisirt den Rückstand mit Barytwasser, dampft ein, säuert mit  $H_2SO_4$  an und schüttelt wieder erst mit Aether (um Hippursäure zu entfernen) und dann mit Aetheralkohol. Der letztere Auszug wird verdunstet, der Rückstand mit Baryt neutralisirt und die Lösung genau mit  $K_2SO_4$  ausgefällt. Man verdunstet das Filtrat zum Syrup, wäscht diesen mit kaltem, absolutem Alkohol und kocht ihn dann mit absolutem Alkohol aus. Hierbei krystallisirt das Salz  $K.C_{10}H_{17}O_7$  aus. — Das Salz  $K.C_{10}H_{17}O_7$  (bei  $105^\circ$ ) bildet Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in kaltem absoluten Alkohol. Es ist linksdrehend. Beim Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$  zerfällt es in  $KHSO_4$ , Trimethylcarbinol und Glykuronsäure.

5. **Dimethyläthylcarbinolglykuronsäure**  $C_{11}H_{20}O_7$ . B. Tritt im Harn von Kaninchen auf, nach dem Genusse von Dimethyläthylcarbinol (THIERFELDER, MERING, H. 9, 515). — D. Wie bei Trimethylcarbinolglykuronsäure. — Das Salz  $K.C_{11}H_{19}O_7$  (bei  $105^\circ$ ) verhält sich ganz wie das Kaliumsalz der Trimethylcarbinolglykuronsäure. Es ist linksdrehend. Wird beim Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$  in Dimethyläthylcarbinol,  $KHSO_4$  und Glykuronsäure gespalten.

## C. Säuren $C_nH_{2n-1}O_7$ .

1. **Oxyäthényltricarbonsäure, 2-Butanoldisäure-2-Methylsäure**  $C_8H_6O_7 = (CO_2H)_2.C(OH).CH_2.CO_2H$ .

**Aethyläthersäure**  $C_7H_{10}O_7 = (CO_2H)_2.C(OC_2H_5).CH_2.CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Chloräthényltricarbonsäureester  $C_6H_5ClO_6(C_2H_5)_3$  mit alkoholischem Kali, in der Kälte (BISCHOFF, A. 214, 51). —  $Ba_3(C_7H_7O_7)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Voluminöser Niederschlag.

2. Säuren  $C_6H_8O_7$ .

1. **Citronensäure, 3-Pentanoldisäure-3-Methylsäure**  $C_6H_8O_7 + H_2O = CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O$ . V. Sehr verbreitet in Früchten, Wurzeln, Blättern. Frei und neben wenig oder gar keiner Aepfelsäure: in den Früchten von *Citrus medica*, *Citrus Aurantium*, *Vaccinium vitis idaea* (Preißelbeeren), *Vaccinium oxycoccos* (Moosbeere) (SCHEELE, [1784]); in *Drosera intermedia* (G. STEIN, B. 12, 1603). Die Moosbeeren (*Vaccinium macrocarpum*, Nordamerika) halten 1,4% Citronensäure ohne Beimengung von Aepfel- oder Weinsäure (FERDINAND, *Jahresb. der Agriculturchemie*, 1880, 98). Die Beeren von *Oxycoccos palustris* (Russland) enthalten 2–2,8% Citronensäure, frei von anderen Säuren (Kossowicz, *Z.* 19, 273). Neben Aepfelsäure: in den Früchten von *Ribes grossularia* (Stachelbeere), *Ribes rubrum* (rothe Johannisbeere), *Vaccinium Myrtillus* (Heidelbeere oder Blaubeere), *Rubus idaeus* (Himbeere), *Rubus chamaemorus*, im Kraute von *Chelidonium majus* (in ansehnlicher Menge) (HAITINGER, *M.* 2, 485); neben Aepfelsäure und Weinsäure: im Marke der Tamarinden (VAUQUELIN), in den Vogelbeeren (LIEBIG, A. 5, 141). An Kali und Kalk gebunden im Tabak, im Milchsafte von *Lactuca sativa* u. s. w. Citronensäure findet sich ferner in der Krappwurzel (ROCHLEDER, A. 80, 322), in den Blättern von *Rubia tinctorum* (WILLIG, A. 82, 343), in einigen Pilzen (DESSAIGNES, A. 89, 120), in den Runkelrüben (MICHAELIS, J. 1851, 394) an Kalk gebunden (SCHRADER, A. 121, 370), in den Eicheln (BRACONNOT, J. 1849, 486), in den unreifen Früchten von *Solanum Lycopersicon* (BERTAGNINI, J. 1855, 478; PLUMMER, J. 1860, 562; LANCASTER (J. 1860, 562) will daneben Aepfelsäure gefunden haben); im Frühlingssaft des Weinstocks, neben Weinsäure u. s. w. (WITTSTEIN, J. 1857, 520). 1 l Kuhmilch enthält 0,9–1,0 g Citronensäure, an Kalk gebunden (HENKEL, *J. Th.* 1888, 94; 1891, 129; SCHEIBE, *J. Th.* 1891, 130). — B. Das Nitril  $(CH_3 \cdot CN)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2H$  entsteht beim Kochen von s-dichlorxyisobuttersaurem Natrium mit KCN (GRIMAUD, ADAM, *Bl.* 36, 21).  $(CH_2Cl)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2Na + 2KCN = (CH_3 \cdot CN)_2 \cdot C(OH) \cdot CO_2Na + 2KCl$ . Durch Erhitzen mit Salzsäure wird dieses Nitril in Citronensäure übergeführt. Acetondicarbonsäureester  $CO(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  verbindet sich mit HCN zu einem Nitril, das durch Erhitzen mit konc. HCl in Citronensäure übergeführt wird (DÜNSCHMANN, A. 261, 162). Man verseift  $\gamma$ -Cyanacetessigsäureester  $CH_2(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  durch HCl, verbindet das Produkt mit HCN u. s. w. (HALLER, HELD, A. ch. [6] 23, 175). — D. Man lässt Citronensaft gähren, sättigt mit Kalk, erhitzt die Lösung zum Kochen, filtrirt kochendheiß und zerlegt den gefällten citronensauren Kalk mit Schwefelsäure. Nach PERRET (*Bl.* 5, 42) soll der gegohrene Citronensaft mit Magnesia neutralisirt und die Lösung durch Aufkochen gefällt werden. 100 Thle. Citronen geben  $5\frac{1}{2}$  Thle. Citronensäure. — Rothe Johannisbeeren geben etwa 1% Citronensäure (TILLOV, *Berx. Jahresb.* 8, 245); Preißelbeeren geben 1–1,2% Säure (GRAEGER, J. 1873, 590); in 1 l Saft von unreifen Maulbeeren sind 26,85 g Citronensäure enthalten (WRIGHT, PETERSON, B. 11, 152).

Rhombische Prismen (HEUSSER, P. 88, 122; CH. CLOËZ, *Bl.* 36, 648). Spec. Gew. = 1,542 (SCHIFF, A. 113, 190), = 1,553 (BUIGNET, J. 1861, 15). Molekularbrechungsvermögen = 67,11 (KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 356). Molek. Verbrennungswärme der wasserfreien Säure = 474,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, J. pr. [2] 40, 352), der wasserhaltigen Säure = 472,6 Cal. (LUGININ, A. ch. [6] 23, 204). Lösungs- und Neutralisationswärme: MASSOL, *Bl.* [3] 7, 387; GAL, WERNER, J. 1886, 220. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 10, 568; WALKER, *Soc.* 61, 708. Löslich in  $\frac{3}{4}$  Thln. kaltem Wasser (VAUQUELIN); 100 Thle. Weingeist von 80% lösen bei 15° 87 Thle. krystallisirte Citronensäure (SCHIFF). Bei 15° lösen 100 Thle. Alkohol (90%) 52,85 Thle., 100 Thle. absoluter Alkohol 75,90 Thle.; 100 Thle. Aether 2,26 Thle. wasserfreier Citronensäure (BOURGOIN, *Bl.* 29, 241). 100 Thle. wasserfreier Aether lösen 9,1 Thle. krystallisirte Säure (LIEPMANN, B. 12, 1650).

## Spec. Gew. der wässerigen Citronensäurelösungen.

Procent- gehalt	Spec. Gew. bei 12°.	Procent- gehalt	Spec. Gew. bei 15°.
4	1,0150	10	1,0392
8	1,0306	20	1,0505
12	1,0470	30	1,1244
16	1,0634	40	1,1709
24	1,0979	50	1,2204
36	1,1540	60	1,2738
		66,1	1,3076

(SCHIFF.)

(GERLACH, J. 1859, 44.)



Ausdehnung und Siedepunkt der wässerigen Citronensäurelösungen: GERLACH, *J.* 1859, 48; *Fr.* 26, 467.

Citronensäure krystallisirt gewöhnlich (aus Wasser) mit  $1\text{H}_2\text{O}$ . Die bei  $130^\circ$  entwässerte Säure schmilzt bei  $153^\circ$ . Die wasserfreie Säure krystallisirt, aus kaltem Wasser, wasserfrei. Das aus wasserfreier Säure dargestellte Bleisalz liefert, bei der Zersetzung durch  $\text{H}_2\text{S}$ , wieder die wasserfreie Säure (BUCHNER, WITTER, *B.* 25, 1160). Erhitzt man Citronensäure auf  $175^\circ$ , so geht sie, unter Wasserverlust, in Akonitsäure über; bei der trocknen Destillation zerfällt sie in  $\text{CO}_2$ , Aceton, Itakonsäure und Citrakonsäure. Das Natriumsalz liefert, bei der Destillation mit Kalk, Propionaldehyd. Bei der Destillation von citronensaurem Natrium mit (2 Thln.) Kalk wird Aceton gebildet (FREYDL, *M.* 4, 151). Beim Erhitzen mit Wasser oder rascher mit verdünnter Schwefelsäure auf  $160^\circ$  zerfällt die Citronensäure in  $\text{CO}_2$ , Wasser und Itakonsäure (MARKOWNIKOW, PURGOLD, *Z.* 1867, 265). Erhitzt man 20 Thle. Citronensäure mit 20 Thln. Wasser und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure auf  $170^\circ$ , so entstehen Akonitsäure und Itakonsäure (PAWOLLECK, *A.* 178, 152). Bei mehrtägigem Kochen mit Salzsäure geht Citronensäure theilweise in Akonitsäure über (DESSAIGNES, *J.* 1856, 463). Beim Erhitzen mit 3–4 Vol. concentrirter Salzsäure, im Rohr, auf  $140$ – $150^\circ$ , entsteht Akonitsäure, bei  $190$ – $200^\circ$  Dikonsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$ , neben einem Gasmisch aus 1 Vol.  $\text{CO}$  und 2 Vol.  $\text{CO}_2$ , bestehend (HERGT, *J. pr.* [2] 8, 373). Beim Kochen von Citronensäure mit Bromwasserstoffsäure (Siedep.:  $126^\circ$ ) wird etwas Akonitsäure gebildet (MERCADANTE, *J. pr.* [2] 3, 356). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden  $\text{CO}_2$ , Akonitsäure und Citrakonsäure erzeugt (KÄMMERER, *A.* 139, 269; vgl. MERCADANTE, *J. pr.* [2] 3, 357). Erwärmt man 1 Thl. getrocknete Citronensäure mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade, so erfolgt zunächst Spaltung in Ameisensäure und Acetondicarbonensäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ , dann entweicht ein Gasgemenge, aus 5 Vol.  $\text{CO}_2$  und 3 Vol.  $\text{CO}$  bestehend, es tritt wenig Aceton auf, und in Lösung geht eine Säure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_5$ . Neutralisirt man die saure Flüssigkeit mit  $\text{PbCO}_3$ , entfernt das gelöste Blei durch  $\text{H}_2\text{S}$  und stellt aus der freien Säure ein saures Baryumsalz dar, so erhält man Krystalle  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_5)_2\text{Ba}$  bei  $(60$ – $70^\circ)$ . Dieses Salz reagirt sauer, löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Weingeist. Bei  $100^\circ$  färbt es sich dunkler. Mit Barytwasser gekocht, scheidet es  $\text{BaCO}_3$  ab, und aus der Lösung lässt sich ein in feinen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}_4)_2$  (Acetonsulfonsäure?) gewinnen. Beim Erhitzen von Citronensäure mit syrupdicker Phosphorsäure entweicht eine Gasgemenge, bestehend aus 1 Vol.  $\text{CO}$  und 2 Vol.  $\text{CO}_2$  (VANGEL, *B.* 13, 357). Beim Behandeln eines Gemenges von Citronensäure und Resorcin mit Vitirolöl entsteht das Anhydrid der Methylumbellsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Die Citronensäure verhält sich hierbei ähnlich wie die Aepfelsäure (*S.* 741). Von concentrirter Salpetersäure wird Citronensäure zu Oxalsäure oxydirt. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrocitronensäure. Angesäuerte Chamäleonlösung oxydirt zu  $\text{CO}_2$  und Aceton (PÉAN, *J.* 1853, 585). Neutrale Chamäleonlösung giebt kein Aceton, aber Oxalsäure (PHIPSON, *J.* 1862, 312) und andere Körper (FLEISCHER, *B.* 5, 353). Chlor, in eine wässrige Citronensäurelösung geleitet, an der Sonne, erzeugt Perchloracetone  $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{O}$ . Lässt man Chlor auf eine concentrirte wässrige Lösung von Natriumcitrat einwirken, so entstehen Perchloracetone,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CO}_2$ . Brom wirkt selbst im direkten Sonnenlichte und bei  $100^\circ$  nicht auf Citronensäure ein (CLOËZ, *J.* 1861, 370). Brom, in wässriges Kaliumcitrat eingetragen, liefert Pentabromacetone. Aus  $\text{PCl}_5$  und Citronensäure entsteht zunächst das Chlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{Cl}_2$  (s. Citronensäurechlorid).  $\text{POCl}_3$  und Citronensäure: SCHIFF, *A.* 172, 360. Das Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure oxydirt Citronensäure zu  $\text{CO}_2$  und Aceton (PÉAN). Beim Schmelzen von Citronensäure mit Aetzkali werden auf 1 Mol. Oxalsäure 2 Mol. Essigsäure gebildet (LIEBIG, *A.* 26, 158). Natrium ist auf eine alkoholische Lösung von Citronensäure ohne Wirkung (CLAUS, *B.* 8, 155, 863; vgl. KÄMMERER, *Z.* 1866, 709; *B.* 8, 732). Bei der Destillation von Citronensäure mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  entweicht Thiophen  $\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2$ .

Bei der Gährung von Natriumcitrat mit faulem Fleisch werden  $\text{CO}_2$  und Buttersäure gebildet (PHIPSON, *J.* 1862, 312). Bei der Gährung von Calciumnitrat mit faulem Käse treten  $\text{CO}_2$ , Wasserstoff und Essigsäure auf (How, *J.* 1852, 469). Auch bei der Gährung von citronensauren Alkalien mit Mandelkleinauszug erhält man  $\text{CO}_2$  und Essigsäure (BUCHNER, *J.* 1851, 376). Calciumcitrat, mit Bierhefe in Berührung, erzeugt  $\text{CO}_2$ , Wasserstoff, Essigsäure und Buttersäure (PERSONNE, *J.* 1853, 414). Calciumcitrat, mit Heuwasswasser und  $\text{CaCO}_3$  in Berührung, liefert Weingeist, viel reine Essigsäure und wenig Bernsteinsäure (FRTZ, *B.* 11, 1896.)

*Reaktionen der Citronensäure.* Die Citronensäure unterscheidet sich von der Weinsäure dadurch, dass sie optisch inaktiv ist, ihre sauren Kaliumsalze in Wasser leicht löslich sind, und dass sie beim Erhitzen stehend riechende Dämpfe ausgiebt. — Kalkwasser bringt in wässriger Citronensäurelösung, erst beim Kochen, einen Niederschlag hervor. Das Calciumcitrat ist unlöslich in Kali — oder Natronlauge, aber löslich in

Salmiak. Erhitzt man die Lösung in Salmiak zum Kochen, so fällt das Calciumcitrat aus und ist nun unlöslich in Salmiak. — Bleizucker giebt einen weißen Niederschlag, der (nach dem Auswaschen) in Ammoniak löslich ist. — Das Silbersalz ist ein flockiger Niederschlag, der sich in kochendem Wasser ohne Schwärzung löst. — Charakteristisch für Citronensäure ist das Baryumsalz (s. d.). — Erhitzt man 1 Thl. Citronensäure mit 6 Thln. Ammoniak sechs Stunden lang, im Rohr, auf  $110-120^\circ$  und gießt dann den Röhreninhalt in flache Schalen, so färbt sich die Flüssigkeit (bei Lichtzutritt) nach einigen Stunden blau und nach mehreren Tagen grün. Die Reaktion gelingt noch mit 10 mg Citronensäure, aber nicht mit 5 mg (SABANIN, LASKOWSKY, *Fr.* 17, 74; vgl. MANN, *Fr.* 24, 202).

*Quantitative Bestimmung der Citronensäure.* Man versetzt die Lösung, welche nur citronensaure Alkalien enthalten darf, mit Baryumacetat und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 95%). Der Niederschlag von Baryumcitrat wird nach 24 Stunden filtrirt, mit Weingeist (von 63%) gewaschen und als  $BaSO_4$  gewogen (CREUSE, *J.* 1873, 970).

*Trennung der Citronensäure von der Weinsäure* (FLEISCHER, *Fr.* 13, 328). Die (nöthigenfalls durch Essigsäure angesäuerte) Lösung wird mit Kaliumacetat und dann mit dem doppelten Volumen Alkohol (von 95%) versetzt. Nach einer Stunde filtrirt man den gefällten Weinstein ab und wäscht ihn mit einem Gemenge von 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Alkohol. Das Filtrat füllt man mit Bleizucker, wäscht den Niederschlag mit Weingeist (von etwa 50%) und zerlegt ihn mit Schwefelwasserstoff. Die in Freiheit gesetzte Citronensäure titirt man mit  $\frac{1}{2}$  Normal-Ammoniak.

Citronensaure Salze: HELDT, *A.* 47, 157; KÄMMERER, *A.* 148, 294; 170, 176; LANDRIN, *A.* [5] 25, 245. Krystallform der Citrate: HEUSSER, *J.* 1853, 412.

Einfluss der citronensauren Salze auf die Fällung von Metalloxyden: SPILLER, *J.* 1857, 569; LEBAGUE, *J.* 1864, 689.

$NH_4.C_6H_5O_7$ . Triklone Krystalle (HEUSSER). —  $(NH_4)_2.C_6H_5O_7$ . Rhombische und monokline Krystalle (HELDT; HEUSSER). Spec. Gew. = 1,468–1,466 bei  $20-22,5^\circ$  (CLARKE, *B.* 12, 1399). —  $(NH_4)_3.C_6H_5O_7 + H_2O$ . Sehr zerfließliche, monokline (?) Krystalle (SESTINI, *J.* 1879, 664). —  $(NH_4)_3(C_6H_5O_7)_4$ . Triklone Krystalle (HEUSSER). —  $Na.C_6H_5O_7 + H_2O$ . Spießse (HELDT). —  $Na_2.C_6H_5O_7 + H_2O$ . Nadeln (HELDT). —  $Na_3.C_6H_5O_7 + 5\frac{1}{2}H_2O$ . Rhombische Krystalle (HELDT; HEUSSER; SCHABUS, *J.* 1854, 402). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Krystallisirt oberhalb  $60^\circ$  mit  $2H_2O$  in monoklinen Krystallen (HEUSSER). Spec. Gew. = 1,857 bei  $23,5^\circ$  (CLARKE). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 108. —  $K.C_6H_5O_7 + 2H_2O$  (HELDT). —  $K_2.C_6H_5O_7$  (HELDT). Monokline Krystalle (HEUSSER). —  $K_3.C_6H_5O_7 + H_2O$  (HELDT). —  $K_3.C_6H_5O_7 + (NH_4)_2.C_6H_5O_7$  (HELDT). —  $K_3.C_6H_5O_7 + Na_3.C_6H_5O_7 + 6\frac{1}{2}H_2O$  (HELDT). Die Darstellung eines Salzes  $K_2Na.C_6H_5O_7$  oder  $KNa_2.C_6H_5O_7$  gelang nicht (KÄMMERER). —  $(K.C_6H_5O_7)_2.TeO$ . *B.* Aus Citronensäure und  $K_2TeO_3$  (KLEIN, *A. Ch.* [6] 10, 119). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser.

$Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14H_2O$ . *B.* Beim Auflösen von Magnesia in Citronensäure und Verdunsten der Lösung in der Kälte (HELDT). Beim Fällen eines Gemisches von Citronensäure und Magnesiumacetat mit Alkohol (KÄMMERER). — Hält bei  $150^\circ$  noch  $1H_2O$  zurück; wird bei  $210^\circ$  wasserfrei (HELDT). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 539. Sehr leicht löslich in Wasser. (Abführungsmittel). — Erhitzt man die Lösung zum Kochen, so fällt ein krystallinischer Niederschlag  $Mg_{11}H_2(C_6H_5O_7)_6 + 13H_2O$  aus (KÄMMERER). — Das dreibasische Magnesiumsalz löst sich in  $NH_3$ ; die Lösung giebt, beim Einkochen, zunächst das Salz  $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 9H_2O$  und dann  $Mg_8H_4(C_6H_5O_7)_5 + 3H_2O$  (KÄMMERER, *A.* 170, 171). Andere Magnesiumsalze: KÄMMERER, *A.* 148, 312. —  $Mg(NH_4)_2(C_6H_5O_7)_2 + 2H_2O$  (LANDRIN). —  $Ca.C_6H_5O_7 + H_2O$  (HELDT). —  $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4H_2O$ . *B.* Beim Versetzen von citronensaurem Alkali mit genügend Chlorcalcium. Der entstehende Niederschlag wird beim Kochen krystallinisch. Freie Citronensäure wird durch überschüssiges Kalkwasser erst beim Kochen gefällt; der Niederschlag löst sich beim Erkalten zum Theil wieder auf. — Aus einer Lösung von 1 Thl. Calciumacetat in 300 Thln. Wasser wird durch citronensaures Natrium, erst nach einigen Tagen, ein Niederschlag  $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$  gefällt (KÄMMERER). —  $Sr.C_6H_5O_7 + H_2O$  (HELDT); —  $Sr_3(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$  (HELDT; KÄMMERER) — andere Strontiansalze: KÄMMERER, *A.* 148, 301. —  $2Ba.C_6H_5O_7 + Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$  (H.). —  $Ba_4(C_6H_5O_7)_3 + 7H_2O$ . Fällt als amorpher Niederschlag aus beim Vermischen von citronensaurem Alkali mit einem Baryumsalze (H.). Aus sehr verdünnten Lösungen fällt das Salz mit  $5H_2O$  aus (K.). Erhitzt man das Salz  $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7H_2O$  mehrere Stunden lang mit Baryumacetat auf dem Wasserbade, so geht es in das Salz  $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$  über, dessen charakteristische Krystallform unter dem Mikroskope erkannt werden kann (KÄMMERER, *Fr.* 8, 298). Das siebenfach und das fünf-fach gewässerte Baryumsalz gehen beim Digeriren mit Ammoniak, auf dem Wasserbade,



in das  $3\frac{1}{2}$  fach gewässerte Salz über (K., A. 170, 178). —  $2\text{Zn.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (H.). —  $\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Scheidet sich aus der wässrigen Lösung, beim Kochen, körnig-krystallinisch aus. Das einmal ausgeschiedene Salz ist schwer löslich in Wasser. —  $\text{Zn}(\text{NH}_4)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  (L.). —  $\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ . Das aus kalten Lösungen ausgeschiedene Salz ist amorph, wird bei einigem Stehen krystallinisch und hält  $10\text{H}_2\text{O}$ . Aus heißen Lösungen wird ein amorpher Niederschlag mit  $5\text{H}_2\text{O}$  erhalten, der beim Kochen unter Wasser schmilzt und nach mehrstündigem Erhitzen krystallinisch wird (K., A. 178, 309). Aus der ammoniakalischen Lösung des Salzes scheidet sich, beim Abdampfen, zunächst das Salz  $\text{Cd}_3\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_5 + 18\text{H}_2\text{O}$  in Nadeln ab und dann das mikrokrySTALLISCHE Salz  $\text{Cd}_3\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_5 + 27\text{H}_2\text{O}$  (K., A. 170, 184). —  $\text{Hg}(\text{NH}_4)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  (L.).

$\text{Al}(\text{OH})(\text{NH}_4)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  (L.). —  $\text{La.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (CZUDNOWICZ, J. 1860, 128). —  $\text{Ti}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (KUHLMANN, J. 1862, 189). —  $\text{Ce.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (CZUDNOWICZ, J. 1861, 190). —  $\text{Sm.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Amorpher Niederschlag. Verliert bei  $100^\circ$   $5\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, Bl. 43, 172). —  $\text{Pb.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser und Ammoniak. —  $\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ . B. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Citronensäure und Bleizucker. Der Niederschlag ist amorph und hält  $1\text{H}_2\text{O}$  (H.). Fällt man dreibasisches Natriumcitrat mit Bleinitrat und digerirt den Niederschlag längere Zeit mit viel überschüssigem Bleinitrat, so wird er krystallinisch und hält dann  $3\text{H}_2\text{O}$  (K.). —  $\text{Pb}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7$ . B. Beim Kochen von Ammoniumcitrat mit Bleiessig (OTTO, A. 127, 179); beim Kochen des Salzes  $\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  mit Ammoniak (KÄMMERER, A. 170, 189). Amorph. Hält  $2\text{H}_2\text{O}$  (K.), bei  $100^\circ$   $1\text{H}_2\text{O}$  (O.). —  $\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 2\text{PbO} + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ) (OTTO). —  $\text{Pb}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{PbO}$  (KRUG, A. 127, 180).

$\text{Sb.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (THAULOW, A. 27, 334). —  $\text{Bi.C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Kochen von 10 Thln. basisch-salpetersaurem Wismuth mit 7 Thln. Citronensäure und 30–40 Thln. Wasser (ROTHER, J. 1876, 564). Aus der Lösung des Salzes in warmem Ammoniak krystallisirt:  $\text{Bi.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . BARTLETT (Z. 1865, 350) erhielt, beim Eintrocknen der ammoniakalischen Lösung, das Salz  $\text{Bi.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nach CAVAZZI (G. 14, 289) fällt, beim Erwärmen einer ammoniakalischen Lösung von Wismuthcitrat, ein gelatinöser Niederschlag  $\text{Bi.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 4\text{Bi}(\text{OH})_3$  aus. Kocht man die ammoniakalische Lösung, so resultiren, je nach der Dauer des Kochens, die Salze  $(\text{NH}_4)_2(\text{BiO}).\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  und  $\text{NH}_4(\text{BiO}).\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (C.). —  $\text{Mn.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  (H.). Hält nur  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (K.). —  $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Erhitzen von Manganacetat mit Citronensäure (K.). —  $\text{Mn}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3 + 15\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{Mn}_7\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 + 18\text{H}_2\text{O}$  (K.). —  $\text{Mn}(\text{NH}_4)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  (LANDRIN). —  $\text{Fe.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Farbloses Krystallpulver, unlöslich in Wasser, Essigsäure, Citronensäure (K., A. 170, 185). Beim Lösen von Eisenoxydhydrat in Citronensäure erhält man das in der Medicin verwendete Salz  $\text{Fe.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (RIECKHER, J. 1873, 594). Nach SCHIFF (A. 125, 147) entsteht zunächst das Salz  $(\text{FeO}).\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ , das bei  $150^\circ$  in  $\text{Fe.C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  übergeht. Letzteres Salz ist in Wasser löslich und hält unveränderte Citronensäure. —  $\text{Fe.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Grünes Salz, wird in der Medicin verwendet. —  $\text{Fe.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + (\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ; —  $\text{Fe.C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (ROTHER, J. 1876, 565; vgl. RIECKHER, J. 1873, 595). —  $(\text{FeO})_2(\text{NH}_4)_4\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$  (SCHIFF, A. 125, 148). — Beim Verdunsten einer Lösung von Eisenoxydulcitrat in Ammoniak, an der Luft, erhält MÉHU (J. 1873, 570) das Salz  $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{NH}_4)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (LANDRIN). —  $\text{Co}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 14\text{H}_2\text{O}$  (H.). Hält bei  $100^\circ$  noch  $10\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Co}(\text{NH}_4)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (LANDRIN). —  $\text{Ni}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 14\text{H}_2\text{O}$ . Hält bei  $100^\circ$   $3\text{H}_2\text{O}$  (H.). —  $\text{Ni}(\text{NH}_4)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (L.). —  $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Kochen einer Lösung von Kupferacetat mit Citronensäure (H.); beim Erhitzen von Trinatriumcitrat mit (2 Mol.) Kupfersulfat; auch aus Citronensäure und Kupfersulfat in sehr verdünnter Lösung (K.). — Grünes Krystallpulver. Verliert bei  $100^\circ$   $2\text{H}_2\text{O}$  und wird blau; bei  $150^\circ$  ist es wasserfrei (H.). —  $\text{Cu}_2\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_3 + 15\text{H}_2\text{O}$  (K., A. 170, 187). —  $\text{Cu}(\text{NH}_4)_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (L.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (RÖNNFAHRT, J. 1876, 562). —  $\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Pulviger Niederschlag (LIEBIG, A. 26, 118). Zersetzt sich beim Kochen mit Ammoniak, oder mit wenig Wasser, unter Abscheidung von Silber. Das trockene Salz absorbirt 4–5 Mol.  $\text{NH}_3$ ; von wässrigem Ammoniak braucht das Salz 6 Mol.  $\text{NH}_3$  zur Lösung (REYCHLER, B. 17, 2263). —  $\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + \text{NH}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (WÖHLER, A. 97, 18). Das Salz  $\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  zerfällt, beim Erhitzen im Wasserstoffstrome auf  $100^\circ$ , in Citronensäure und citronensaures Silberoxydul  $\text{Ag}_6\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (WÖHLER, A. 97, 18). Letzteres löst sich langsam in Wasser mit weinrother Farbe. —  $\text{Ag}_2\text{Ca.C}_6\text{H}_4\text{O}_7$  (CHODNEW, A. 53, 286).

Borcitronensäure (SCHEIBE, J. 1879, 664). 2 Mol. Citronensäure vermögen 1 Mol. Borsäure in Lösung zu halten. Beim Verdunsten hinterbleibt Bordicitronensäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}(\text{BO})\text{O}_{14} + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $80^\circ$ ), eine strahligh-krystallinische Masse. Sie ist zerfließlich, inaktiv, bräunt Curcumapapier; wird durch Kochen mit Kalkwasser gefällt. — Durch Versetzen der Lösung citronensaurer Alkalien mit Borsäure erhält man die Salze:

$K_2C_6H_6(BO)_2 + H_2O$ ; —  $K_2C_6H_6(BO)_2O_2 + 2H_2O$ ; —  $K_2C_6H_6O_7 \cdot 3HBO_2$  (unlöslich in Alkohol). — Das Salz  $K_2C_{12}H_{18}(BO)_2O_{11} + 2H_2O$  krystallisirt rhombisch. —  $Mg(C_6H_7O_7)_2 \cdot 2HBO_2$ , —  $Mg_2(C_6H_7O_7)_2 \cdot 4HBO_2$  und  $Mg_3(C_6H_7O_7)_2 + 6HBO_2$  sind glasige Massen (SCH.).

**Monomethylester (Methylcitronensäure)**  $C_7H_{10}O_7 = C_6H_7O_7 \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht neben dem Dimethylester und unterscheidet sich von diesem dadurch, dass sein Calciumsalz in Wasser sehr löslich und in Alkohol unlöslich ist. Dimethylcitronensaures Calcium ist in Alkohol leicht löslich (DEMONDESIR, *A.* 80, 302).

**Dimethylester (Dimethylcitronensäure)**  $C_8H_{12}O_7 = C_6H_7O_7 \cdot (CH_3)_2$ . *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Citronensäuretrimethylester (ST. EVRE, *A.* 60, 325; DEMONDESIR, *A.* 80, 302).

**Trimethylester**  $C_9H_{14}O_7 = C_6H_7O_7 \cdot (CH_3)_3$ . *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Citronensäure in Holzgeist mit Salzsäuregas (ST. EVRE, *A.* 60, 325). — Triklone Krystalle. Schmelzp.: 78,5–79°; siedet bei 283–287°. dabei theilweise in Wasser und Akonitsäureester zerfallend (HUNAEUS, *B.* 9, 1750). Siedep.: 176° bei 16 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1953). Molek. Verbrennungswärme = 983,5 Cal. (STOHMANN u. A., *J. pr.* [2] 40, 351). Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2683). Giebt mit  $PCl_5$  Chlortricarballoylsäuremethylester  $C_6H_4ClO_6(CH_3)_3$ .

**Monoäthylester (Aethylcitronensäure)**  $C_8H_{12}O_7 = C_6H_7O_7 \cdot C_2H_5$ . *B.* und *D.* Siehe den Diäthylester (CLAUS). Entsteht auch beim Kochen von Citronensäure mit Essigäther (KREITMAIR, *B.* 8, 737). — Kleine nadelförmige Säulen (CLAUS). PETRIEW und EGHIS (*Z.* 7, 159) beschreiben den Monoäthylester als ein dickes, nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Na_2C_8H_{10}O_7$  (bei 100°). Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Zerfließt an der Luft (K.). — Das Baryum- und Bleisalz sind krystallinisch und in Wasser sehr leicht löslich. —  $Ag_2C_8H_{10}O_7$ . Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, daraus in rhombischen Täfelchen krystallisirend (CLAUS). Ist nach PETRIEW und EGHIS amorph und in Wasser unlöslich.

**Diäthylester (Diäthylcitronensäure)**  $C_{10}H_{16}O_7 = C_6H_7O_7 \cdot (C_2H_5)_2$ . *B.* Entsteht, neben dem Monoäthylester, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Citronensäuretriäthylester, in Gegenwart von wenig Wasser (CLAUS, *B.* 8, 867). Man übergießt das Produkt mit Aether und schüttelt es hierauf mit Wasser. Die wässrige Lösung wird auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit starkem Alkohol ausgezogen. Hierbei bleiben Natriumcitrat und ein Theil des äthylcitronensauren Salzes ungelöst. (Durch Lösen dieses Rückstandes in Wasser und Füllen mit Bleinitrat kann die Citronensäure daraus entfernt werden.) Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt, beim Verdunsten, zunächst äthylcitronensaures Natrium, während das in Alkohol bedeutend löslichere diäthylcitronensaure Salz gelöst bleibt.

Die freie Säure scheint nicht zu krystallisiren. —  $NaC_{10}H_{15}O_7$  (bei 100°). Zerfließt an der Luft. In absolutem Alkohol sehr leicht löslich. — Das Baryum- und Bleisalz sind syrupartige, in Wasser sehr leicht lösliche Massen.

**Triäthylester**  $C_{12}H_{20}O_7 = C_6H_7O_7 \cdot (C_2H_5)_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Citronensäure mit Alkohol und Schwefelsäure (THÉNARD, *Gm.* 5, 849; MALAGUTI, *A.* 21, 267); beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Citronensäure mit HCl (HELDT, *A.* 47, 195; PERAL, *A.* 98, 67). — *D.* CONEN (*B.* 12, 1653; vgl. CLAUS, *B.* 8, 867) nimmt gleiche Theile Citronensäure und absoluten Alkohol, lässt, nach dem Sättigen mit HCl, 24 Stunden stehen und leitet dann Luft durch die Flüssigkeit; dann destillirt er aus dem Wasserbade, unter vermindertem Drucke, und versetzt den Rückstand mit Wasser. Der gefällte Citronensäureester wird sofort im Vakuum destillirt. Die Wasserschwamm enthalten viel Citronenester, den man durch Schütteln mit Aether auszieht. — Gelbliches Oel. Siedep.: 294°; 218° bei 75 mm (SKINNER, RUHEMANN, *Soc.* 55, 237). Siedep.: 212–213° bei 30 bis 35 mm; 230–233° bei 100 mm; 253–255° bei 200 mm (CONEN). Siedep.: 185° bei 17 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1953). Spec. Gew. = 1,1369 bei 20°/4° (CONEN). Molek. Verbrennungswärme = 973,500 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [6] 8, 139). Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam und wenig Wasser, in äthyl- und diäthylcitronensaures Salz über. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung des Esters in starkem Alkohol entstehen Aethylcitronensäure und eine zweibasische Säure  $C_6H_{10}O_6$  (?) (PETRIEW, EGHIS, *Z.* 7, 157). Geht beim Erhitzen mit  $PCl_5$ , im Rohr, auf 100° in Akonitsäureester (?) über.

**Teträthylester**  $C_{14}H_{24}O_7 = C_6H_7O_7 \cdot (C_2H_5)_4$ . *B.* Durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Triäthylesters mit Natrium und dann mit Aethyljodid (CONEN, *B.* 12, 1654). — Flüssig. Siedet unter starker Zersetzung bei 290°; siedet unzersetzt bei 237–238° bei 145–150 mm; spec. Gew. = 1,1022 bei 20°/4°. Kaum löslich in Wasser. Zerfällt durch alkoholischen Kali in Citronensäure und Alkohol.

**Tripropylester**  $C_{15}H_{26}O_7 = C_6H_7O_7 \cdot (C_3H_7)_3$ . Siedep.: 198° bei 13 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, *B.* 18, 1953).



**Isoamylester (Isoamyleitronensäure)**  $C_{11}H_{18}O_7 = C_6H_7O_7 \cdot C_5H_{11}$ . *B.* Bei längerem Digeriren (gleicher Moleküle) von Citronensäure mit Isoamylalkohol bei 120° (BREUNLIN, A. 91, 318). — Warzen. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

$(NH_4)_2C_{11}H_{16}O_7$ . Nadeln, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. —  $Na_2C_{11}H_{17}O_7$ . —  $K_2C_{11}H_{17}O_7$ . Nadeln. —  $Ca(C_{11}H_{17}O_7)_2 + xH_2O$ . Blätter. —  $Pb_3(C_{11}H_{15}O_7)_2$ .

**Aethylisoamylester (Aethylisoamyleitronensäure)**  $C_{13}H_{22}O_7 = C_6H_6O_7 \cdot C_2H_5 \cdot C_5H_{11}$ . *B.* Beim Sättigen einer Lösung von Isoamyleitronensäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas (BREUNLIN, A. 91, 322). — Dicke Flüssigkeit von bitterem Geschmack.

**Citronensaures Glycerin.** Bei 20stündigem Erhitzen gleicher Moleküle Citronensäure und Glycerin auf 160° entsteht Citromonoglycerin  $C_9H_{10}O_7 = C_6H_5(C_3H_5O)_2$ , eine in Wasser unlösliche, glasige Masse, die, bei der Behandlung mit Alkalien oder Bleioxyd, in Glycerin und Citronensäure zerfällt (BEMMELEN, J. 1856, 603). — Erhitzt man Citronensäure mit überschüssigem Glycerin auf 160–170°, so entsteht gelbbraunes Citrodiglycerin  $C_{12}H_{18}O_{10} = (C_3H_5)_2O_3 \cdot C_6H_5O_7$ . — Bei niederer Temperatur wird Glycerincitronensäure gebildet (BEMMELEN, J. 1858, 434). — LOURENÇO (A. ch. [3] 67, 313) erhielt beim Erhitzen gleicher Moleküle Glycerin und Citronensäure auf 160° eine fadenziehende Masse  $C_9H_{14}O_9$ , die sich sehr wenig in Wasser und Weingeist und gar nicht in Aether löste. Beim Erhitzen des Gemenges von Citronensäure und Glycerin auf 215° entstand der Körper  $C_9H_{10}O_7$ . Derselbe ist fest und löst sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether.

**Mannitancitrat (Citromannitan)**  $C_{12}H_{14}O_6$ . *B.* Beim Erhitzen (gleicher Moleküle) von Mannit mit Citronensäure auf 130–140° (BEMMELEN, J. 1858, 435). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**Mannitandicitrat (Dicitromannitan)**  $C_{18}H_{20}O_{15}$ . *B.* Aus 1 Mol. Mannit und 2 Mol. Citronensäure bei 140–150° (BEMMELEN). — Fest, indifferent. — Wirkt Citronensäure bei niederer Temperatur auf Mannit ein, so entsteht in Wasser lösliche Mannitcitronensäure.

**Glykosecitronensäure**  $C_{21}H_{28}O_{23}$ . *B.* Aus Glykose und Citronensäure bei 120° (BERTHELOT, A. ch. [3] 54, 81). —  $C_{21}H_{20}O_{23} \cdot Ca_4 + H_2O$ .

**Salpetersaure Citronensäure**  $C_6H_7NO_9 = (NO_3, CO_2H) \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Beim Eintragen von entwässerter Citronensäure in ein Gemenge von 1 Thl. rauchender Salpetersäure und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Man verdünnt das Gemenge vorsichtig mit Wasser, entfernt die gelöste Schwefelsäure durch  $BaCO_3$ , neutralisirt die Flüssigkeit mit  $K_2CO_3$  und fällt die Salpetercitronensäure durch Bleiessig (CHAMPION, PELLET, Bl. 24, 448). — Unlöslich in Aether, in jedem Verhältniss in Alkohol löslich. Giebt mit überschüssigem Barytwasser einen unlöslichen Niederschlag. —  $Ba_3(C_6H_4NO_9)_2$ . —  $Pb_3(C_6H_4NO_9)_2$ .

**Citronentellurigsäure.** Das Salz  $K_2(C_6H_5O_7)_2 \cdot TeH_2O + H_2O$  entsteht aus tellurigsaurem Kali und Citronensäure (KLEIN, J. 1886, 1352). Es bildet kleine Blättchen, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

**Acetylcitronensäure**  $C_8H_{10}O_8 = CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5O, CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Auflösen von Acetylcitronensäure-Anhydrid (s. u.) in Wasser (EASTERFIELD, SELL, Soc. 61, 1005). — Krystalle. Schmelzp.: 138–140°. Sehr leicht löslich in Wasser. Die Ester der Acetylcitronensäure zerfallen beim Erhitzen auf 250–280° in Essigsäure und Akonit-säureester.

**Trimethylester**  $C_{11}H_{16}O_8 = C_2H_5O_2 \cdot C_3H_7(CO_2 \cdot CH_3)_3$ . *B.* Aus Citronensäuretrimethylester und Acetylchlorid (HUNAEUS, B. 9, 1750). — Flüssig. Siedep.: 280–282°; 171° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, B. 18, 1954).

**Triäthylester**  $C_{14}H_{22}O_8 = (C_2H_5O_2, CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Citronensäuretriäthylester und Acetylchlorid (WISLICENUS, A. 129, 192). — Flüssig. Siedep.: 288° (kor.); 197° bei 15 mm (ANSCHÜTZ, KLINGEMANN, B. 18, 1954). Siedep.: 214° bei 40 mm; 228–229° bei 100 mm; spec. Gew. = 1,1459 bei 15° (RUHEMANN, B. 20, 802). Wird bei –20° nicht fest; unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit konc. wässrigem  $NH_3$  Citrazinamid  $C_6H_8N_2O_3$ .

**Tripropylester**  $C_{17}H_{28}O_8 = C_6H_7O_8(C_3H_7)_3$ . Siedep.: 205° bei 13 mm (A., KL., B. 18, 1954).

**Acetylcitronensäureanhydrid**  $C_8H_8O_7 = CH_3 \cdot CO_2 \cdot \overset{\text{CH}_2 \cdot CO}{\underset{\text{CH}_2 \cdot CO_2H}{C}} \cdot CO_2H$ . *B.* Aus (1 Mol.)

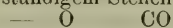
Citronensäure (bei 100° getrocknet) und (4,5 Mol.) Acetylchlorid (KLINGEMANN, B. 22, 984; EASTERFIELD, SELL, Soc. 61, 1003). — Trimetrische (TUTTON, B. 22, 985) Prismen (aus  $CHCl_3 + \text{Aceton}$ ). Schmelzp.: 121°; 115° (E., S.). Sehr leicht löslich in Aether, schwer

in Benzol. Zerfällt, bei der Destillation, im Vakuum, in  $CO_2$ , Essigsäure und Itakonsäureanhydrid. Bei der Destillation an der Luft entsteht Citrakonsäureanhydrid. Löst sich in warmem Wasser unter Bildung von Acetylcitronensäure. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Akonitsäure. Beim Erhitzen mit konc.  $NH_3$  auf  $125^\circ$  wird Citrazinsäure gebildet. Beim Eintropfen von Aether in die Lösung von Acetylcitronensäureanhydrid in absol. Aether fällt ein amorpher Niederschlag  $C_{20}H_{22}N_2O_7$  (im Vakuum, über  $H_2SO_4$  getrocknet) aus, der, beim Kochen mit Aether und Anilin, Citrodianilsäure erzeugt.

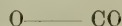
**Citronensäurechlorid.**  $PCl_5$  wirkt auf entwässerte Citronensäure zunächst nach der Gleichung ein:  $C_6H_8O_7 + PCl_5 = C_6H_5O_6Cl_2 + POCl_3$ . [SKINNER und RUHEMANN (*Soc.* 55, 236) geben dem Chloride die Formel  $C_6H_6Cl_2O_5$ .] Das Chlorid  $C_6H_5O_6Cl_2$  bildet feine Nadeln. Es zerfällt an feuchter Luft unter Bildung von  $HCl$  und Citronensäure. Erhitzt man es auf  $100^\circ$ , so zersetzt es sich in Salzsäure und Akonitsäure (PEBAL, *A.* 98, 71). Nach SKINNER und RUHEMANN zerfällt es unter Bildung von Akonitsäurechlorid. Nach KLIMENKO und BUCHSTAB (*Z.* 22, 99) entsteht aus Citronensäure und  $PCl_5$  das Chlorid  $C_6H_5O_6Cl_2$ , das mit Alkohol Citronensäureester liefert. In der Wärme zersetzt sich das Chlorid unter Bildung von etwas Akonitsäurechlorid.

**Chlorcitronensäure**  $C_6H_6ClO_6$ . *B.* Bei der Anlagerung von unterchloriger Säure an Akonitsäure (PAWOLLECK, *A.* 178, 155). — *D.* Man neutralisirt die Lösung von 174 g Akonitsäure in 1 l Wasser nahezu mit Soda und giebt, unter guter Kühlung, allmählich 55 g unterchloriger Säure (mit Quecksilberoxyd und Chlor bereitet), gelöst in 1 l Wasser, hinzu. Nach einigen Stunden fällt man das gelöste Quecksilber durch  $H_2S$  aus, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Aether. — Aeufserst unbeständiger Syrup. Die Salze zerfallen, bei gelindem Erwärmen, unter Abscheidung von Chlormetallen. Die Säure zersetzt sich, schon beim Kochen mit Wasser, theilweise in Salzsäure und Oxy-citronensäure. Vollständig erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit Kalkmilch oder Aetzbaryt. Beim Behandeln mit Natriumamalgam scheint eine Säure von der Zusammensetzung der Citronensäure zu entstehen.

**2. Isocitronensäure, 2-Pentanoldisäure-3-Methylsäure**  $OH.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen von Trichlormethylparakonsäure mit Baryt



(MILLER, *A.* 255, 48).  $CCl_3.CH.CH(CO_2H).CH_2 + 3H_2O = C_6H_8O_7 + 3HCl$ . Man trägt 40 g krystallisirtes, reines Baryumhydroxyd in eine siedende wässrige Lösung von 10 g Trichlormethylparakonsäure aus, kocht einige Zeit und filtrirt siedend heiß. Das abfiltrirte Salz wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, dann in kochender verd. Essigsäure gelöst und durch verd.  $H_2SO_4$  genau zerlegt. — Die freie Säure geht bei  $100^\circ$  völlig in das Anhydrid  $C_6H_6O_6$  über. Diese Umwandlung erfolgt theilweise bereits beim Stehen im Vakuum über  $H_2SO_4$ . —  $Ca_3(C_6H_6O_7)_2 + H_2O$ . Das in der Kälte bereitete Salz wandelt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, in ein amorphes, fast unlösliches Pulver um. —  $Ba_3A_3 + H_2O$ . Gleicht dem Calciumsalz, ist aber (heiß gefällt) noch viel schwerer löslich in Wasser. —  $Ag_3A$ . Hellbrauner, amorpher Niederschlag.



**Anhydrid** ( $\beta\gamma$ -Butyrolaktondicarbonsäure)  $C_6H_6O_6 = CO_2H.CH.CH(CO_2H).CH_2$ . *B.* Siehe die Säure (MILLER, *A.* 255, 51). — Unlöslich in Aether,  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Man erhält die Salze durch Neutralisiren des Anhydrids mit Carbonaten, in der Kälte. —  $Ca_3C_6H_6O_6 + 3H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser. —  $BaA$ . Gummiartig. Das getrocknete Salz löst sich schwer in Wasser. —  $Ag_3A$ . Amorpher Niederschlag.

**3. Oxycarballylsäure. Methyläthersäure**  $C_7H_{10}O_7 = CH_3O.C_6H_4(CO_2H)_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Methoxydiallylessigsäure  $CH_3O.C(C_3H_5)_2.CO_2H$  mit 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (SCHATZKY, *Z.* 17, 85). Man erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade, bis alle Oeltropfen verschwunden, verdünnt dann mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Syrup. —  $K_3C_7H_9O_7$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. —  $Ca(C_7H_9O_7)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Wird, durch Sättigen der Säure mit  $CaCO_3$  und Fällen der Lösung mit Alkohol, in Flocken erhalten. —  $Ba(C_7H_9O_7)_2 + 2H_2O$ . Gleicht dem Calciumsalz.

### 3. Säuren $C_7H_{10}O_7$ .

**1. 2-Hexanoldisäure-3-Methylsäure**  $CO_2H.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Siehe das Anhydrid  $C_7H_6O_6$  (PERLMUTTER, *M.* 13, 842). — Die freie Säure scheint nicht zu existiren. Beim Ansäuern der Salze erhält man das Anhydrid  $C_7H_6O_6$ . —  $Ba_3(C_7H_9O_7)_2$  (bei  $200^\circ$ ). Wird durch Erhitzen des Anhydrids mit Barytwasser erhalten. — Mikroskopische Nadeln, die einmal ausgeschieden, sich sehr schwer in Wasser lösen.





—  $Cu.C_7H_6O_6$ . Hellblaue Flocken; äußerst löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ag_2.C_7H_6O_6$ . Niederschlag. — Das Baryumsalz giebt mit Bleiessig einen in überschüssigem Bleiessig löslichen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser pflasterartig wird.

**Diäthylester**  $C_{11}H_{16}O_6 = C_7H_6O_6(C_2H_5)_2$ . Nicht unzersetzt destillirendes Oel (WEIDEL, HOFF). Liefert mit  $PCl_5$  das Chlorid  $(CO_2.C_2H_5)_2.C_4H_6Cl.COCl$ .

**4. Hydromekonsäure.** B. Beim Behandeln von Mekonsäure  $C_7H_4O_7$  mit Natriumamalgam (KORFF, A. 138, 191). — Syrup. Zersetzt sich völlig beim Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Eisenchlorid keine Färbung (Unterschied von Mekonsäure). Wird von Brom und Salpetersäure nicht angegriffen. Auch HJ ist ohne Wirkung. Die Salze sind amorph. —  $Ba.C_7H_4O_7 + 2H_2O$ . Pulver, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser. —  $Pb.C_7H_4O_7.PbO + 1\frac{1}{2}H_2O$ . D. Durch Fällen einer neutralen Lösung der Säure mit basischem Bleiacetat. — Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkaliacetaten. —  $Ag_2.C_7H_4O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ . Körniger Niederschlag, löslich in viel Wasser, unlöslich in Alkohol. Scheidet, beim Kochen mit  $NH_3$ , metallisches Silber ab.

**4. Säure**  $C_8H_{12}O_7 = OH.C_3H_6.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$ . B. Das Anhydrid dieser Säure entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Allylathenyltricarbonsäure  $C_3H_5.C(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$  in rauchender Bromwasserstoffsäure über Kali (HJELT, B. 16, 1258).

**Anhydrid (Dicarbocaprolaktonsäure)**  $C_8H_{10}O_6 = \begin{matrix} C_3H_5.C(CO_2H).CH_2.CO_2H \\ \text{O} \quad \text{CO} \end{matrix}$

Triklone Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 152—153°. Zerfällt beim Schmelzen in  $CO_2$  und das Anhydrid der Säure  $C_8H_{12}O_5$ . Schwer löslich in Aether, leichter in Wasser. Wird von Alkalien nur allmählich in die Säure  $C_8H_{12}O_7$  übergeführt. —  $Ba.C_8H_{10}O_6$ . Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2.A$ . Pulveriger Niederschlag.

## 5. Säuren $C_9H_{14}O_7$ .

**Oxycamphoronsäuren**  $C_9H_{14}(OH)O_6$ . B. Beim Erhitzen von (25 g) Camphoronsäure mit (20 g) Brom auf 160—165° entstehen zunächst 2 isomere Anhydrooxycamphoronsäuren  $C_9H_{12}O_6$ , die, durch Behandeln mit Wasser, in die entsprechenden Oxycamphoronsäuren übergehen (KACHLER, SPITZER, M. 9, 709). Man trennt die beiden Säuren durch annäherndes Neutralisieren mit Barytwasser und Zusatz von  $NH_3$  bis zur alkalischen Reaktion. Beim Schütteln fällt nur das Barytsalz der  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure heraus.

a.  **$\alpha$ -Säure.** Glasglänzende, monokline (ZEPHAROVICH, M. 9, 711) Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 216,5° (kor.). Elektrisches Leistungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 403. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Geht durch Stehen über  $H_2SO_4$ , rascher bei 100°, in Anhydro- $\alpha$ -Oxycamphoronsäure  $C_9H_{12}O_6$  über. In höherer Temperatur entsteht das zweite Anhydrid  $C_9H_{10}O_5$ . Liefert, mit Alkohol und Salzsäuregas, den Ester  $C_9H_{11}O_6.C_2H_5$ .

Salze: KACHLER, SPITZER, M. 9, 714. —  $K.C_9H_{13}O_7$ . Dicke Nadeln. —  $K_2.C_9H_{12}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ . Kleine Blättchen. —  $Ca.A + 4H_2O$ . Lange dünne Nadeln. —  $Ba.A$ . Glänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser. —  $Pb.A$ . Pulveriger Niederschlag; feine Nadeln (aus Wasser). —  $Cu.A$ . Himmelblaue Krystallmasse. —  $Ag_2.A + H_2O$ . Krystalldrusen. Scheidet sich, aus heisser Lösung, in wasserfreien Blättchen aus. Schwer löslich in Wasser.

**Anhydrid (Anhydro- $\alpha$ -Oxycamphoronsäure)**  $C_9H_{12}O_6$ . B. Aus  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure, bei 100° oder beim Stehen über  $H_2SO_4$  (KACHLER, SPITZER, M. 9, 712). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure mit Acetylchlorid (K., SP.). — Liefert beim Erhitzen das Anhydrid  $C_9H_{10}O_5$ . Beim Lösen in Wasser wird  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure restituiert. Die Salze entstehen durch Erhitzen der entsprechenden oxycamphoronsäuren Salze. —  $K_2.C_9H_{10}O_6$ . —  $Ca.A$ . —  $Pb.A$ . —  $Cu.A$ . —  $Ag_2.A$ .

**Aethylester**  $C_{11}H_{16}O_6 = C_9H_{10}O_6.C_2H_5$ . B. Man sättigt eine alkoholische Lösung von  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure mit Salzsäuregas und lässt 2—3 Tage stehen (K., SP., M. 9, 718). — Rhombische (ZEPHAROVICH, M. 9, 718) Tafeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 158° (kor.). —  $C_{11}H_{16}O_6 + NH_3$ . B. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ätherische Lösung des Esters (K., SP.). — Krystallinisch. Schmilzt bei 168—170° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Säuren spalten in  $NH_3$  und den Ester.

**Anhydrid**  $C_9H_{10}O_5$ . B. Bei der Destillation von  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure oder Anhydro- $\alpha$ -Oxycamphoronsäure (KACHLER, SPITZER, M. 9, 712). Entsteht leichter durch Kochen von  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure mit viel Acetylchlorid (K., SP.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 137°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Geht durch Wasser in  $\alpha$ -Oxycamphoronsäure über.



b.  $\beta$ -Oxycamphoronsäure  $C_9H_{14}O_7$ . B. Siehe die  $\alpha$ -Säure (KACHLER, SPITZER, M. 9, 720). — Tafeln (aus Wasser). Sublimiert bei 140–150° in langen Nadeln, die bei 183 bis 186° schmelzen und sich leicht in Wasser lösen. Die aus der wässrigen Lösung auskristallisierte Säure schmilzt aber bei 250,9° (kor.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 404. In Wasser schwerer löslich als die  $\alpha$ -Säure. Verliert über  $H_2SO_4$  kein Wasser. Geht bei 100° in Anhydro- $\beta$ -Oxycamphoronsäure über. Ebenso durch Acetylchlorid. Mit Alkohol + HCl entsteht der Ester  $C_9H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$ .

Salze: KACHLER, SPITZER, M. 9, 722. —  $K_2 \cdot C_9H_{12}O_7 + \frac{1}{2} H_2O$  (?). —  $Ba \cdot C_9H_{12}O_7 + 4 H_2O$ . Nadeln. —  $Ba_3(C_9H_{11}O_7)_2$ . Pulveriger Niederschlag, erhalten durch Kochen der Säure mit überschüssigem Barytwasser. —  $Pb_3(C_9H_{11}O_7)_2$ . Unlöslicher Niederschlag. —  $Ag_2 \cdot C_9H_{12}O_7 + H_2O$ . Unendlich krystallinisch.

Anhydrid (Anhydro- $\beta$ -Oxycamphoronsäure)  $C_9H_{12}O_6$ . B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Oxycamphoronsäure für sich oder mit Acetylchlorid (KACHLER, SPITZER, M. 9, 720). — Schmelzp.: 250,9° (kor.). Geht, mit Wasser, wieder in  $\beta$ -Oxycamphoronsäure über.

Aethylester  $C_{11}H_{16}O_6 = C_9H_{11}O_6 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln der  $\beta$ -Oxycamphoronsäure mit Alkohol + HCl (KACHLER, SPITZER, M. 9, 724). — Spießige Nadeln. Schmelzp.: 158,5–159,5° (kor.). Unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkohol und Aether. —  $C_{11}H_{16}O_6 + NH_3$ . Krystallinisch. Schmilzt unter Schäumen gegen 165° (K., Sr.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

**6. Oxyisobutyryltriace Säure (Oxyisopropylformyltriace Säure, 3-Dimetho-methylolpentandisäure-3-Aethylsäure)**  $C_{10}H_{16}O_7 = (CH_3)_2C(OH) \cdot C(CH_2CO_2H)_3$ . B. Siehe den Diäthylester (s. u.) (WILLGERODT, SCHIFF, J. pr. [2] 41, 523). — Oel. —  $K_3 \cdot C_{10}H_{13}O_7$ .

Diäthylester  $C_{14}H_{24}O_7 = C_{10}H_{14}O_7 \cdot (C_2H_5)_2$ . B. Entsteht, neben Chloroxyisopropylglutarsäuremonoäthylester  $C_7H_{12}ClO_5 \cdot C_2H_5$  (s. d.), bei 2 tägigen Erwärmen einer mit (8,5 g) festem Acetonchloroform und (44,5 g) Acetessigester versetzten Lösung von (4 g) Natrium in absol. Alkohol (WILLGERODT, SCHIFF, J. pr. [2] 41, 521). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 62°. Unlöslich in Wasser.

**7. Diterpoxylsäure**  $C_{15}H_{26}O_7$ . B. Bei 6 stündigem Erwärmen von (20 g) trockenem Terpenylsäureäthylester mit (4 g) Natrium entstehen die beiden Anhydride  $C_{15}H_{22}O_5$  (FITTIG, LEVY, A. 256, 113).  $2 C_8H_{11}O_4 \cdot C_2H_5 + 2 Na = C_{16}H_{22}O_6 + 2 NaOC_2H_5$  und  $C_{16}H_{22}O_6 + O = C_{15}H_{22}O_5 + CO_2$ . Man zerschlägt das Produkt, entfernt das beigemengte Natrium mechanisch und durch Stehen an der Luft, löst dann in Wasser, säuert die Lösung mit verd. HCl an und bringt das abgeschiedene Oel, durch mehrstündiges Kochen mit Wasser, in Lösung. Das beim Erkalten sich ausscheidende Gemenge der beiden Anhydride kocht man mit Barytwasser; beim Erkalten scheidet sich nur das Baryumsalz der  $\alpha$ -Diterpoxylsäure aus.

a.  $\alpha$ -Säure. Geht, aus ihren Salzen abgeschieden, anfangs in das erste Anhydrid, dann in das zweite Anhydrid über. —  $Ca \cdot C_{15}H_{24}O_7 + 6 H_2O$ . Feine Nadelchen. —  $Ba \cdot A + 6 H_2O$ . Monokline (LIEWE, A. 256, 115) Prismen. Schwer löslich in Wasser. —  $Ag_2 \cdot A$ . Käsiges Niederschlag.

Erstes Anhydrid ( $\alpha$ -Diterpolaktonsäure)  $C_{15}H_{24}O_6$ . B. Man versetzt die auf 0° abgekühlte Lösung von  $\alpha$ -diterpoxylsäurem Baryum mit der berechneten Menge Salzsäure und extrahiert sofort mit Aether (FITTIG, LEVY). — Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 158–160°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Löslich in Soda.

Zweites Anhydrid ( $\alpha$ -Diterpodilakton)  $C_{15}H_{22}O_5$ . B. Bei kurzem Kochen von  $\alpha$ -diterpoxylsäurem Baryum mit überschüssiger Salzsäure (FITTIG, LEVY, A. 256, 118). Aus  $\alpha$ -Diterpoxylsäure  $C_{15}H_{22}O_7$  beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Kochen mit sehr verd. Salzsäure (F., L.). — Glänzende lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153 bis 154°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, unlöslich in  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Benzol. Unlöslich in Soda.

b.  $\beta$ -Säure. Geht, aus ihren Salzen abgeschieden, in das erste Anhydrid über. —  $Ca \cdot C_{15}H_{24}O_7$  (bei 130°). Krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba \cdot A + 3 \frac{1}{2} H_2O$ . Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2 \cdot A$  (bei 100°). Flockiger Niederschlag.

Erstes Anhydrid ( $\beta$ -Diterpolaktonsäure)  $C_{15}H_{24}O_6$ . B. Beim Versetzen von  $\beta$ -diterpoxylsäurem Baryum mit verdünnter Salzsäure (FITTIG, LEVY). — Glänzende trimetrische (LIEWE, A. 256, 120) Prismen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 186–187°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Zweites Anhydrid ( $\beta$ -Diterpodilakton)  $C_{15}H_{22}O_5$ . B. Beim Erhitzen von  $\beta$ -Diterpolaktonsäure über ihren Schmelzpunkt (FITTIG, LEVY). Beim Kochen von  $\beta$ -diterpoxylsäuren Salzen oder von Diterpolaktonsäure mit verd. HCl (F., L.). — Große Nadeln. Schmelzp.: 134–135°. Unlöslich in Soda.

D. Säuren  $C_nH_{2n-6}O_7$ .I. Säuren  $C_8H_6O_7$ .

1. *Derivat des Pyrogallols*. B. Bei mehrwöchentlichem Durchleiten von Ozon durch eine Lösung von (1 Mol.) Pyrogallol und (3 Mol.) Aetzkali in Wasser (BOEKE, B. 6, 486). Die Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und mit Bleizucker gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch  $H_2S$  und giebt zur freien Säure Barythydrat, aber nicht bis zur vollständigen Sättigung. Man filtrirt von einem amorphen Niederschlage ab und fällt den gelösten Baryt durch Schwefelsäure. — Bräunlicher, stark saurer Syrup, in dem kleine Krystalle vorkommen. Neutralisirt man die Säure nahezu mit Baryt und erwärmt die Lösung, so scheidet sich das Salz  $Ba.C_8H_4O_7$  ab.

2. Oxalbernsteinsäure, 2-Pentanondisäure-3-Methylsäure  $CO \cdot CH \cdot CO_2H$   
 $CO_2H \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Triäthylester  $C_{12}H_{18}O_7 = C_6H_5O_7(C_2H_5)_3$ . B. Die Natriumverbindung entsteht aus Diäthylloxalat mit Bernsteinsäurediäthylester und Natriumäthylat (WISLICENUS, B. 22, 885).  $C_2O_4(C_2H_5)_2 + C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + C_2H_5ONa = Na.C_{12}H_{17}O_7 + 2C_2H_6O$ . — D. Man übergießt alkoholfreies Natriumäthylat (aus 15 g Natrium bereitet) mit absol. Aether, fügt allmählich (100 g) Diäthylloxalat hinzu und dann, nach einigen Stunden, (119 g) Bernsteinsäurediäthylester. Man lässt einige Tage stehen, schüttelt dann, unter Kühlen, mit Wasser, hebt die Aetherschicht ab und versetzt die wässrige Lösung mit verd. Säure. Man schüttelt mit Aether aus, fügt zur ätherischen Lösung wenig  $K_2CO_3$ , filtrirt und lässt das Filtrat mit festem  $K_2CO_3$  stehen. Die gebildete Kaliumverbindung wird durch Säure zersetzt und das abgeschiedene Oel im Vakuum destillirt. — Oel. Siedep.: 155 bis  $156^\circ$  bei 16–18 mm. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w. Leicht löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  tiefroth gefärbt. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Kali, in Alkohol, Oxalsäure und Bernsteinsäure.

2. Säuren  $C_8H_{10}O_7$ . 1.  $\alpha$ -Acettricarballylsäure, 5-Hexanonsäure-3,4-Dimethylsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Triäthylester  $C_{14}H_{22}O_7 = C_8H_{17}O_7(C_2H_5)_3$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von (3,55 g) Natrium in (50 g) absol. Alkohol erst mit (20 g) Acetessigester und dann mit (32 g) Monochlorbernsteinsäurediäthylester (EMERY, B. 23, 3757). — Dickses Oel. Siedep.:  $175^\circ$  bei 9 mm; spec. Gew. = 1,1258 bei  $20^\circ/4^\circ$ . Phenylhydrazin erzeugt 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon-4-Bernsteinsäurediäthylester  $C_{18}H_{22}N_2O_5$ .

2.  $\beta$ -Acettricarballylsäure, 3-Aethanoylpentandisäure-3-Methylsäure  $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot CO_2H)_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Triäthylester dieser Säure entsteht beim Versetzen von Natriumacetbernsteinsäureester mit Chloressigester (MIEHLE, A. 190, 323).  $CH_3 \cdot CO \cdot CNa(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + Cl \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = NaCl + CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Der Triäthylester entsteht auch aus Natriumacetessigester mit Bromessigsäurediäthylester (EMERY, B. 23, 3755).

Triäthylester  $C_{14}H_{22}O_7 = C_8H_{17}O_7(C_2H_5)_3$ . Flüssig; siedet unter starker Zersetzung bei  $280-300^\circ$ . Siedet unzersetzt bei  $190^\circ$  bei 16 mm; spec. Gew. bei  $20^\circ/4^\circ = 1,1214$  (EMERY). Beim Kochen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge oder mit Barytwasser zerfällt der Ester in Alkohol, Essigsäure und Tricarballylsäure.  $C_8H_{17}O_7(C_2H_5)_3 + 4KHO = 3C_2H_5OH + C_2H_5O_2K + C_6H_5O_6K_3$ .

3.  $\alpha$ -Carboxyl- $\beta$ -Acetylglutarsäure, 3-Aethanoylpentandisäure-2-Methylsäure  $(CO_2H)_2 \cdot CH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Der Triäthylester entsteht aus Natriummalonsäurediäthylester und Bromävalinsäurediäthylester (CONRAD, GÜTHZEIT, B. 17, 2286) oder Chlorävalinsäurediäthylester (C., G., B. 19, 43).  $CHNa(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + C_5H_6ClO_3 \cdot C_2H_5 = C_8H_{17}O_7(C_2H_5)_3 + NaCl$ . Zur Gewinnung der Säure kocht man 11 g des Triäthylesters mit 25 g Barythydrat und 400 ccm Wasser. — Syrup, der, bei längerem Stehen im Exsiccator, krystallinisch erstarrt. Erweicht bei etwa  $100^\circ$  und schmilzt bei  $121-124^\circ$ . Zerfällt bei  $160^\circ$  in  $CO_2$  und  $\beta$ -Acetylglutarsäure  $C_7H_{10}O_6$ .

Triäthylester  $C_{14}H_{22}O_7 = C_8H_{17}O_7(C_2H_5)_3$ . Flüssig. Siedep.:  $280-285^\circ$ ; spec. Gew. = 1,097 bei  $15^\circ$  (CONRAD, GÜTHZEIT).

3. Säuren  $C_9H_{12}O_7$ .

1. *Säure aus Campher*. B. Bei der Oxydation von Campher mit Salpetersäure (KACHLER, A. 191, 153). — D. Siehe Hydrooxycamphoronsäure S. 815. — Die freie Säure hinterbleibt, nach dem Eindampfen, als ein sehr saurer Syrup, der sich zuletzt mit federartigen Krystallen erfüllt. —  $Ba(C_9H_8O_7)_2 + 6H_2O$ . Krystallpulver, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag, fällt aber nicht



Silberlösung. Auf Zusatz von Kupferacetat bleibt die Lösung klar: beim Kochen erfolgt eine blaugrüne Ausscheidung von  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 \cdot 6\text{CuO}$ , die beim Erkalten vollkommen verschwindet.

2. **Säure aus Citrakonsäure.** Triäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_7 = \text{C}_9\text{H}_9\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Beim Verdampfen einer alkoholischen Lösung von Citrakonsäurediäthylester mit Natriumacetessigester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 354).  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{NaO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_7 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.Na}$ . Man übergießt den Rückstand mit Wasser, säuert an und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.:  $173-174^\circ$  bei 26 mm.

4. **Aeskuletinsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_7$ . B. Beim Kochen von Aeskuletin  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_4$  mit Baryt (ROCHLEDER, *J.* 1856, 678). —  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_7)_2$ . —  $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_6)_6 \cdot 5\text{PbO}$ .

### E. Säure $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_7$

**Acetondioxalsäure, 2, 4, 6-Heptantriondisäure (Xanthochelidonsäure, Chelidronsäure)**  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_7 = \text{CO}(\text{CH}_2\text{COCO}_2\text{H})_2$ . B. Chelidonsäure geht, mit überschüssigem Alkali in Berührung, in Xanthochelidonsäure über, deren Salze gelb sind (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 5, 348). Dieselbe Umwandlung erfolgt auch durch Soda, durch alkalische Erden und durch Kochen mit Bleioxydhydrat (LERCH, *M.* 5, 376). Die freie Xanthochelidonsäure gewinnt man durch Versetzen des Kalisalzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit alkoholhaltigem Aether. In den ersten Ausschüttelungen findet sich etwas Chelidonsäure, die späteren hinterlassen, beim Verdampfen, Xanthochelidonsäure (LERCH). Siehe den Diäthylester. — Amorphe, spröde Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Aeufserst unbeständig; geht schon beim Stehen der sauren Auflösung in Chelidonsäure über. Natriumamalgam erzeugt aus Xanthochelidonsäure eine Säure  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_7$  (?), welche von HJ zu Pimelinsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$  reducirt wird. Eine neutralisirte Lösung von Xanthochelidonsäure giebt mit Bleizucker einen gelben Niederschlag und mit Eisenchlorid eine braune, flockige Fällung, die aber, bei Gegenwart von etwas Alkali oder sehr wenig Säure, in eine braune bis braunrothe Färbung übergeht. Die Salze zersetzen sich theilweise, beim Aufbewahren, unter Bildung von Oxalsäure. —  $\text{K.C}_7\text{H}_5\text{O}_7$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). D. Man säuert eine mit Kalilauge versetzte Chelidonsäurelösung, nach 2—3 stündigem Stehen, mit  $\text{HNO}_3$  an. — Krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in verdünnten Mineralsäuren (H., L.). —  $(\text{Ca.OH})_2\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_6 + 8\text{H}_2\text{O}$  (LIETZENMAYER, *M.* 5, 341). —  $\text{Ca}_3\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_6$ . Scheidet sich aus chelidonsaurem Kalk auf Zusatz von Kalkwasser ab, wird aber leichter rein erhalten durch Neutralisiren einer Lösung des Kalikalksalzes mit Essigsäure (LERCH). Citronengelbes, amorphes Pulver. Schwer löslich in Wasser. —  $\text{Ca}_3\text{K}_2(\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_7)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (bei  $120^\circ$ ). D. Man löst chelidonsauren Kalk in Kalilauge, neutralisirt mit Essigsäure und fällt mit Alkohol (LERCH). Blassgelbes Pulver. —  $\text{Ca.Ba.C}_7\text{H}_2\text{O}_6$  (bei  $140^\circ$ ). Wird durch Füllen des Kalikalksalzes mit  $\text{BaCl}$  als citronengelber Niederschlag erhalten. Hält  $5\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?) (LIETZENMAYER). —  $\text{Pb}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Gelber Niederschlag, erhalten durch Füllen einer Lösung des mit Essigsäure angesäuerten Kaliumsalzes mit Bleizucker (HAITINGER, LIEBEN). Sehr wenig löslich in Wasser. —  $\text{Ca}_3\text{Pb}_2(\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_7)_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (bei  $120^\circ$ ). Citronengelber Niederschlag, aus dem Kalikalksalz und Bleizucker (LERCH). —  $\text{Ag}_3\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ). Beim Versetzen der mit  $\text{NH}_3$  neutralisirten Lösung der Xanthochelidonsäure mit  $\text{AgNO}_3$  fällt ein gelber Niederschlag aus. Kocht man die Lösung, so wird der Niederschlag chokoladebraun und besteht nun aus  $\text{Ag}_4\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_7$ , während aus der filtrirten Lösung das Salz  $\text{Ag}_3\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_7$  sich krystallinisch und gelblich gefärbt ausscheidet. Aus der Lösung des Kalikalksalzes wird durch  $\text{AgNO}_3$  das gelbe Salz  $\text{Ca.Ag}_4(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_7)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ) gefällt, das beim Kochen in das chokoladebraune Salz  $\text{Ca.Ag}_6(\text{C}_7\text{H}_2\text{O}_7)_2$  (bei  $100^\circ$ ) übergeht (LERCH).

**Diäthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_7 = \text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Vermischen einer heißen Lösung von (5 g) Natriumacetoxalsäurediäthylester in (8 g) Oxalsäurediäthylester mit einer Lösung von (2 g) Natriumäthylat in (10 ccm) Alkohol (CLAISEN, *B.* 24, 111).  $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CO.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_7\text{H}_5\text{OH} + \text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . — Feine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $103-104^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol. Die Lösungen in siedendem Wasser und in verd. Natron sind intensiv gelb. Rauchende Salzsäure spaltet in Chelidonsäure und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Beim Einleiten von  $\text{HCl}$ -Gas in die heiße alkoholische Lösung entsteht Chelidonsäurediäthylester.

**Anhydrid (Chelidonsäure, Jervasäure, 2,6-Pyrendicarbonsäure)**  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} \begin{pmatrix} \text{CH:C(CO}_2\text{H)} \\ \text{CH:C(CO}_2\text{H)} \end{pmatrix} \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . V. Findet sich in kleiner Menge, neben viel Aepfel-

säure und einer anderen Säure, in allen Theilen von Chelidonium majus (PROBST, A. 29, 116), namentlich zur Zeit der Blüthe (LERCH, A. 57, 274). Im Wurzelstock von Veratrum album (WEPPEN, J. 1873, 856; E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). — B. Bei wiederholtem Abdampfen von Acetondioxalsäurediäthylester mit rauchender Salzsäure (CLAISEN, B. 24, 118). Der Diäthylester entsteht beim Einleiten von HCl-Gas in eine alkoholische Lösung von Acetondioxalsäurediäthylester (CL.). Beim Erhitzen von Pyrontetracarbonsäureester mit schwefelsäurehaltigem Wasser auf 120° (PERATONER, STRAZZERI, G. 21, 305). — D. Der aus dem Kraute ausgepresste Saft wird durch Erhitzen coagulirt, filtrirt, das Filtrat mit  $NH_4O_3$  (6–8 g Säure vom spec. Gew. = 1,3 auf 1 kg Saft) angesäuert und durch Bleinitrat gefällt. (Aepfelsäure wird aus der sauren Lösung nicht gefällt). Bei zu viel freier Salpetersäure wird die Chelidonsäure unvollständig gefällt. Man zerlegt den mit 10 Thln. Wasser angerührten Bleiniederschlag durch  $Ca(HS)_2$ , säuert die filtrirte Lösung an und dampft ein. Das ausgeschiedene Kalksalz wird aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt, dann in siedendem, salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit der theoretischen Menge  $AgNO_3$  versetzt. Das ausgeschiedene Silbersalz zerlegt man durch HCl (LIETZENMAYER, M. 5, 341). LERCH (M. 5, 370) zerlegt das Bleisalz durch  $H_2S$ , bindet die freie Säure an Kalk und zerlegt das Kalksalz durch Salzsäure. — Ziemlich lange, seidenglänzende Nadeln; krystallisirt aus siedenden Lösungen in feinen, kleinen Nadeln mit  $H_2O$ . Schmilzt bei 262° unter Zersetzung (CL.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 400. 1 Thl. (wasserfreie) Säure löst sich in 166 Thln. Wasser von 8°, in 26 Thln. siedenden Wassers; in 709 Thln. Alkohol (von 75%) bei 22° (P.). 100 Thle. der wässrigeren Lösung halten bei 13° 0,98 Thle. wasserfreier Säure (SCH.). Entwickelt beim Erhitzen (über 240°)  $2CO_2$  und hinterlässt Pyron  $C_8H_4O_2$ . Daneben entsteht Komansäure  $C_6H_4O_2$ . Zerfällt, beim Kochen mit Kalkmilch, in Aceton und Oxalsäure.  $C_7H_4O_6 + 3H_2O = C_3H_4O + 2C_2H_2O_2$ . Wird von Zn + Essigsäure zu Hydrochelidonsäure  $C_7H_{10}O_6$  reducirt, während mit HJ Pimelinsäure entsteht. Verbindet sich mit  $NH_3$  zu Ammonchelidonsäure  $C_7H_5NO_6$ . Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (V. MEYER, B. 17, 1061). Mit Methylamin entsteht Methylammonchelidonsäure und mit Anilin die analoge Phenylammonchelidonsäure, während Dimethylamin wie Alkali wirkt und eine Zerlegung in Oxalsäure, Aceton und Ameisensäure erzeugt. Nimmt nicht direkt Brom auf. Beim Erwärmen von Chelidonsäure mit Wasser und Brom entstehen Pentabromaceton, Bromoform und Oxalsäure (W.). Geht, mit überschüssigem Alkali in Berührung, in Acetondioxalsäure  $C_7H_6O_6$  über, deren Salze gelb sind.

Salze: LERCH. —  $(NH_4)_2C_7H_4O_6 + 2H_2O$ . Glänzende, prismatische Nadeln. —  $Na_2C_7H_3O_6 + 2H_2O$  (bei 100°). Feine Nadeln. —  $Na_2C_7H_3O_6 + C_7H_4O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Na_2C_7H_2O_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Feine Nadeln. —  $K_2C_7H_2O_6 + H_2O$  (WEPPEN). —  $Ca_3(C_7HO_6)_2 + 6H_2O$  (bei 100°). Amorphes, gelbes Pulver; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ca_2C_7H_2O_6 + 3H_2O$ . Findet sich im Kraute von Chelidonium majus. — Glänzende Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ca(C_7H_3O_6)_2 + 2C_2H_2O_2 + 4H_2O$ . —  $Sr_2C_7H_2O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  (W.). —  $Ba_2C_7H_2O_6 + H_2O$ . Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser. —  $Ba(C_7H_3O_6)_2 + 2C_2H_4O_6 + 5H_2O$ . —  $Ba_3(C_7HO_6)_2 + 6H_2O$ . D. Durch Füllen des mit  $NH_3$  versetzten zweibasischen Calciumsalzes mit  $BaCl_2$ . — Citronengelbes Pulver, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; zieht keine Kohlensäure an. —  $Pb_2C_7H_3O_6 \cdot 2PbO$ . —  $Pb_3(C_7HO_6)_2 + 3H_2O$ . Wird aus dem zweibasischen Calciumsalz mit Bleiessig, in der Kälte, als gelblichweisser, flockiger Niederschlag erhalten. Beim Füllen in der Siedehitze ist der Niederschlag gelb, amorph und wasserfrei. —  $Pb_2C_7H_2O_6 + H_2O$ . D. Durch Füllen von  $Ca_2C_7H_2O_6$  mit Bleinitrat. — Glänzende Schuppen oder Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in stark verdünnter Salpetersäure, leicht in Bleisalzen. —  $Fe_2C_7HO_6$ . Schmutziggelber Niederschlag; unlöslich in Wasser, löslich in Eisenchlorid. —  $Ag_2C_7H_3O_6 + H_2O$ . Nadeln (aus verdünnter Salpetersäure) (WILDE). —  $Ag_2C_7H_2O_6$ . Lange Nadeln. Löslich in Wasser, nicht in Alkohol. —  $Ag_3C_7HO_6$ . Durch Füllen von  $Ca_2C_7H_2O_6$  mit  $NH_3$  und  $AgNO_3$ . — Citronengelber Niederschlag; verfärbt sich schon in der Kälte. —  $Ag_4Ca(C_7HO_6)_2 + H_2O$ . Durch Vermischen der concentrirten Lösungen von  $AgNO_3$ ,  $Ca_2C_7H_2O_6$  und  $NH_3$ . — Hellgelber beständiger Niederschlag.

Monoäthylester  $C_8H_8O_6 = C_7H_4O_6 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht, neben dem Diäthylester, beim Behandeln der Säure mit Alkohol und HCl (LIEBEN, HAUFINGER, M. 5, 343), oder mit Alkohol und  $H_2SO_4$  (LERCH, M. 5, 371). Beim Verdunsten der Lösung krystallisirt zunächst der Monoäthylester aus. Entsteht auch bei längerem Kochen des Diäthylesters mit Wasser. — Krystallkörner. Schmelzp.: 223–224° (L., H.); 182–184° (LERCH). Sehr schwer löslich in Wasser und Aether, etwas leichter in Alkohol. Reagirt sauer. Zerfällt bei 225° in  $CO_2$  und Komansäureester  $C_6H_3O_4 \cdot C_2H_5$ . —  $Ag_2C_8H_7O_6$ . Schiefkrhombische Prismen, erhalten aus dem Monoäthylester und  $AgNO_3$ . Löslich in Wasser.



**Diäthylester**  $C_{11}H_{14}O_6 = C_7H_2O_6(C_2H_5)_2$ . *B.* Siehe die Säure (CLAISEN) und den Monoäthylester (LIEBEN, HAITINGER; LERCH). Die Mutterlaugen von der Darstellung des Monoäthylesters werden verdunstet, der Rückstand mit Wasser geschüttelt und das ausgeschiedene Oel aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. — Große, trikline (ZEPHAROVICH, *M.* 6, 284; ARZRUNI, *B.* 24, 119) Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $62,7^{\circ}$  (kor.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser (L., H.); leicht löslich in Wasser (LERCH).

## F. Säuren $C_nH_{2n-10}O_7$ .

**I. Ketacetsäure**  $C_8H_6O_7$ . **Diäthylester**  $C_{12}H_{14}O_7 = C_8H_4O_7(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei vierzehntägigem Stehen von Aethoxylchloracetessigsäureäthylester mit Wasser (und etwas Natriumacetat) (ERLENBACH, *A.* 269, 32; FITTIG, ERLENBACH, *B.* 21, 2139).  $2C_8H_6O_7 + H_2O = C_{12}H_{14}O_7 + 2C_2H_5OH + 2HCl$ . — Feine hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzpunkt:  $140,5^{\circ}$ . Leicht löslich in warmem Alkohol,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Benzol, schwer in Aether und Ligroin. Leicht löslich in Natronlauge und daraus durch  $CO_2$  fällbar. Beim Erwärmen mit Wasser entsteht eine intensiv blauviolette Färbung. Conc.  $HNO_3$  erzeugt einen Körper  $C_{12}H_{13}NO_{10}$ . —  $Na_2C_{12}H_{12}O_7$ . Pulver. —  $CaC_{12}H_{12}O_7 + H_2O$ . Niederschlag. —  $BaC_{12}H_{12}O_7$ . Niederschlag. —  $Cu_2C_{12}H_{12}O_7$ . Niederschlag, aus feinen gelben Nadelchen bestehend.

**Diacetylketacetsäurediäthylester**  $C_{16}H_{18}O_9 = C_{12}H_{14}O_7(C_2H_3O)_2$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $107^{\circ}$  (ERLENBACH, *A.* 269, 39). Leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Eisessig,  $CS_2$  und Benzol.

**Verbindung**  $C_{12}H_{13}NO_{10} + 2H_2O$ . *B.* Man trägt Ketacetsäurediäthylester bei  $0^{\circ}$  in conc. Salpetersäure ein und gießt die Lösung in Eiswasser (ERLENBACH, *A.* 269, 44). — Große Pyramiden (aus feuchtem Aether + Ligroin). Schmelzp.:  $95^{\circ}$ . Die wasserfreie Substanz schmilzt bei  $40-45^{\circ}$ . Leicht löslich, unter Zersetzung, in warmem Wasser.

**Bromketacetsäurediäthylester**  $C_{12}H_{13}BrO_7$ . *B.* Aus (4 g) Ketacetsäurediäthylester, vertheilt in  $CS_2$  und (1,2 g) Brom, gelöst in  $CS_2$  (ERLENBACH, *A.* 269, 43). — Prismen (aus  $CHCl_3$  + Ligroin). Schmelzp.:  $125-130^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem  $CS_2$  und Ligroin. Die Lösung in Alkohol ist unbeständig.

**Anilin und Ketacetsäurediäthylester. Verbindung**  $C_{18}H_{19}NO_6$ . *B.* Aus (1,8 g) Anilin und (2,5 g) Ketacetsäurediäthylester bei  $100^{\circ}$  (ERLENBACH, *A.* 269, 42). — Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.:  $137-138^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Ketacetsäurediäthylester und Phenylhydrazin. Verbindung**  $C_{24}H_{26}N_2O_5 = C_{12}H_{14}O_5(N_2H_5C_6H_5)_2$ . Rothe amorphe Masse. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, unlöslich in Ligroin (ERLENBACH, *A.* 269, 42).

**2.  $\alpha$ -Diterpysäure**  $C_{16}H_{22}O_7$ . *B.* Beim Erwärmen von (20 g) Terpenylsäureäthylester mit (4 g) Natrium und absol. Aether (FITTIG, LEVY, *A.* 256, 123).  $2C_8H_{12}O_4 = C_{16}H_{22}O_7 + H_2O$ . Man verfährt wie bei der Darstellung von Diterpoxylsäure  $C_{15}H_{20}O_7$ , säuert aber das Reaktionsprodukt, in der Kälte, mit verd.  $HCl$  an und extrahirt sofort mit Aether die Diterpysäure. — Große, glänzende Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmilzt bei  $216^{\circ}$ , unter Zerfall in  $CO_2$  und  $\alpha$ -Diterpodilakton  $C_{15}H_{22}O_5$ . Diese Zersetzung erfolgt auch beim Kochen mit Salzsäure. Ziemlich schwer löslich in Aether. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

## XV. Säuren mit acht Atomen Sauerstoff.

### A. Säuren $C_nH_{2n}O_8$ .

**I. Triglykolsäure**  $C_6H_{12}O_8$ . *B.* Lässt man unterchlorige Säure auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod einwirken, ohne dabei zu kühlen, so tritt eine lebhaftere Reaktion ein, und es entsteht eine jodhaltige Säure, welche beim Kochen mit  $CaCO_3$  zunächst Krystalle des Salzes  $(C_6H_9O_8)_2Ca_3$  liefert (SCHÜTZENBERGER, *J.* 1868, 507). — Die freie Säure ist halbflüssig, in Wasser und Aether löslich. Bei  $140^{\circ}$  verliert sie Wasser und verwandelt sich in eine feste, krystallinische Säure  $C_6H_8O_8$ . —  $Ca_3(C_6H_9O_8)_2$ . Feine Nadeln. —  $Ba_3(C_6H_9O_8)_2 + 2H_2O$ . Prismen, in Wasser ziemlich löslich.





916; MAQUENNE, *B.* 21 [2] 1139). Man zersetzt das Produkt durch Kalkhydrat, verjagt das Ammoniak und fällt mit Oxalsäure, in der Kälte. Das Filtrat vom Calciumoxalat kocht man anhaltend mit  $\text{PbCO}_3$ , filtrirt, konzentriert das Filtrat und rührt eine kleine Menge reinen galaktosecarbonsauren Bleies ein. Das nach 1–2 Tagen ausgeschiedene Bleisalz krystallisirt man aus Wasser um, zersetzt es durch  $\text{H}_2\text{S}$  und verdunstet die Lösung der freien Säure im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (KILLANI, *B.* 22, 521). — Nadelchen. Schmilzt bei  $145^\circ$  unter Bildung von Anhydrid. Liefert, bei der Reduktion mit  $\text{HJ}$  und rothem Phosphor, das Anhydrid der normalen  $\gamma$ -Oxyheptylsäure und wenig Oenanthsäure. Bei der Oxydation durch verd. Salpetersäure entstehen Carboxygalaktonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_9$  und das Anhydrid der Aldehydgalaktonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_8$ . —  $\text{K.C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismen oder Nadeln. —  $\text{Pb}_2\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Sehr feine Nadeln.

Anhydrid  $C_7H_{12}O_7$ . B. Beim Erhitzen der Galaktosecarbonsäure auf  $145^\circ$  oder beim Kochen ihrer wässrigen Lösung (KILIANI, B. 21, 917). — Amorph.

$$\text{H} \quad \text{H} \quad \text{OH.OH}$$

5. *d*-Mannoheptonsäure (Mannosecarbonsäure)  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot$

OH OH H

CO<sub>2</sub>H. B. Das Ammoniumsalz und das Amid entstehen bei dreitägigem Stehen einer Lösung von (50 g) d-Mannose C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> in (250 g) Wasser mit (18 ccm) wasserfreier Blausäure und etwas Ammoniak (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, B. 22, 370). — D. Man erwärmt (10 kg) Steinnusspäähne mit (20 l) Salzsäure (von 6%) 8 Stunden lang, koltirt dann und neutralisirt die saure Lösung durch PbCO<sub>3</sub>. Das überschüssige Blei entfernt man durch Soda, filtrirt, dampft das Filtrat zum Syrup ein und löst diesen in der 4fachen Menge Wasser. Die Lösung theilt man in 8 Portionen und versetzt jede derselben mit der berechneten Menge Blausäure und etwas Ammoniak, lässt sie 3 Tage stehen und erwärmt sie 4 Stunden lang auf 50°, verdampft dann die Blausäure und verdunstet den Rückstand mit einer Lösung von (80 g) krystallisirtem Barythydrat in Wasser. Das reine Baryumsalz löst man in 10 Thln. Wasser, versetzt die Lösung mit der berechneten Menge Schwefelsäure, filtrirt und dampft das Filtrat ein. Den Rückstand löst man in wenig warmem Wasser. Beim Stehen krystallisirt die Mannoheptonsäure aus, die man wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (E. FISCHER, PASSMORE, B. 23, 2226). — Schmilzt, unter Anhydridbildung, bei 175°. Löst sich bei 30° in 25 Thln. Wasser; die Lösung ist schwach linksdrehend. Geht, beim Kochen der wässerigen oder alkoholischen Lösung, theilweise in das Anhydrid über. Liefert, bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure, Pentoxypimelinsäure. Wird von HJ (und Phosphor) zu norm. Heptylsäure reducirt. — Na.C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>. Lange Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220–225° (F., P., B. 23, 2227). — Ca(C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub> (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, im Vakuum). Feine Nadeln. Löst sich in etwa 30 Thln. heißen Wassers (HARTMANN, A. 2172, 191). — Sr(C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub> (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Un deutlich krystallinisch. — Ba(C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub> (im Vakuum getrocknet). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Cd(C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub> (über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nadeln. Löst sich in etwa 100 Thln. kochenden Wassers.

**Anhydrid**  $C_7H_{12}O_7$  (im Vakuum getrocknet). *B.* Beim Verdunsten der wässerigen Lösung der Säure (FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 372). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.:  $148-150^\circ$ .  $[\alpha]_D = -74,23^\circ$  bei  $23^\circ$  (FISCHER, PASSMORE, *B.* 23, 228). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Natriumamalgam zu Mannoheptose reducirt. Schmeckt süß.

6. *l*-Mannoheptonsäure. B. Aus *l*-Mannose, wie bei *d*-Mannoheptonsäure (SMITH, A. 272, 183). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8)_2$  (im Vakuum getrocknet). Schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Anhydrid**  $C_7H_{12}O_7$ . Schmelzp.:  $153-155^\circ$  (SMITH). Für eine 5,3 procentige wässrige Lösung ist bei  $20^\circ$   $[\alpha]_D = +75,15^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Aether.

7. *i-Mannoheptonsäure*. B. Das Calciumsalz entsteht beim Kochen einer wässrigen Lösung des Anhydrids (s. u.) mit  $\text{CaCO}_3$  (SMITH. A. 272, 185). —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_8)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Prismen.

Anhydrid  $C_7H_{12}O_7$ . *B.* Beim Eindampfen einer wässrigen Lösung von gleichen Theilen der Anhydride der d- und l-Mannoheptonsäure (SMITH, A. 272, 185). — Kleine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen  $85^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in heißem absol. Alkohol. Schmeckt süß.

**3. Rhamnoheptonsäure**  $C_8H_{16}O_8 = CH_3[CH.OH]_6.CO_2H$ . *B.* Das Amid entsteht bei 2 tägigem Stehen einer, mit (6 g) HCN versetzten, Lösung von (30 g) Rhamnohexose in

(120 g) Wasser (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3106). — Geht, beim Eindampfen der wässrigen Lösung, fast vollständig in das Anhydrid über.

**Anhydrid**  $C_8H_{14}O_7$ . *B.* Beim Eindampfen der wässrigen Lösung von Rhamnoheptonsäure (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3106). — Nadelchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzpt.:  $160^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = +55,6^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Holzgeist und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Natriumamalgam zu Rhamnoheptose  $C_8H_{16}O_8$  reducirt.

**4. Säuren**  $C_{18}H_{38}O_8 = C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$ . 1. **Linusinsäure**. *B.* Entsteht, neben Sativinsäure  $C_{18}H_{38}O_6$ , beim Eintröpfeln der Lösung von 30 g  $KMnO_4$  in  $1\frac{1}{2}$  l Wasser in eine Lösung von 30 g Leinölsäure in 1 l Wasser und 36 ccm Kalilauge (spec. Gew. = 1,27) (HAZURA, FRIEDREICH, *M.* 8, 159). Man fällt die filtrirte Lösung durch verd.  $H_2SO_4$  und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Alkohol aus. Entsteht auch bei der Oxydation von Linolensäure  $C_{18}H_{30}O_2$  durch alkalische Chamäleonlösung (HAZURA, *M.* 8, 267). — Rhombische Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzpt.:  $203^\circ$ .

**Hexacetylderivat**  $C_{30}H_{48}O_{14} = C_{18}H_{30}O_2(C_2H_3O)_6$ . *B.* Durch Kochen von Linusinsäure mit Essigsäureanhydrid (HAZURA, FRIEDREICH, *M.* 8, 161). — Dickflüssig.

2. **Isolinusinsäure**. *B.* Entsteht, neben Linusinsäure, Sativinsäure und etwas Dioxystearinsäure, bei der Oxydation von Leinölsäure durch  $KMnO_4$  (HAZURA, *M.* 9, 181). — *D.* Siehe Linusinsäure. Man neutralisirt, nach dem Füllen mit Schwefelsäure, das Filtrat mit Kali, dampft je 4 l auf 300 ccm ein, säuert mit verd.  $H_2SO_4$  an, filtrirt den flockigen Niederschlag ab, trocknet ihn, zieht ihn kalt mit Aether aus und krystallisirt den in Aether unlöslichen Antheil mehrmals aus Wasser um. — Kleine Nadeln. Schmelzpt.:  $173-175^\circ$ . Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Benzol. Liefert ein Hexacetylderivat.

## B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_8$ .

**I. Dioxyweinsäure (Carboxytartronsäure, Butantetroldisäure)**  $C_4H_6O_8 = (OH)_4C_2(CO_2H)_2$ . *B.* Beim Einleiten von  $N_2O_5$  in eine kalt gehaltene ätherische Lösung von Protokatechusäure (GRUBER, *B.* 12, 514). Entsteht auch beim Einleiten von  $N_2O_5$  in eine ätherische Lösung von Brenzkatechin (BARTH, *M.* 1, 869). Bei der Zersetzung einer ätherischen Lösung von Nitroweinsäure, in Gegenwart von etwas Aethylnitrit (KEKULÉ, *A.* 221, 247). — *D.* Man löst Nitroweinsäure in gleich viel Aether, giebt etwas rohes Aethylnitrit (Lösung von  $HNO_3$  in Alkohol) hinzu, lässt einige Tage stehen, schüttelt dann mit Wasser und fällt die wässrige Lösung mit Soda. Die abgegossene ätherische Lösung lässt man wieder einige Tage stehen, schüttelt abermals mit Wasser und fällt mit Soda u. s. w. (KEKULÉ). — Die freie Säure erhält man durch Zersetzen des, unter absol. Aether befindlichen, Natriumsalzes mit nicht überschüssigem, trockenem Salzsäuregas (MILLER, *B.* 22, 2016). — Krystallmasse (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $98^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. Aeufserst beständig. Versetzt man das Natriumsalz mit konc.  $HCl$ , so tritt Zersetzung, unter Entwicklung von  $CO_2$ , ein. Das Natriumsalz zersetzt sich bei  $100^\circ$  oder beim Erhitzen mit Wasser in  $CO_2$  und Natriumtartronat.  $Na_2C_4H_4O_8 = CO_2 + Na_2C_3H_2O_6 + H_2O$ . Zerfällt beim Erhitzen mit  $NaHSO_3$ -Lösung, in Glxoxal und  $CO_2$ . Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Diisonitrosobernsteinsäure. Beim Erwärmen von dioxyweinsaurem Natrium mit Harnstoff und  $HCl$  entsteht Hydantoin. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit Alkohol +  $HCl$  resultirt Dioxobernsteinsäureester  $C_4O_6(C_2H_5)_2$ . Liefert, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, Traubensäure, inaktive Weinsäure und kleine Mengen Tartronsäure (K.).

$Na_2C_4H_4O_8 + 2H_2O$ . Krystallpulver, in Wasser beinahe unlöslich (GRUBER). Verliert bei  $80-90^\circ$  langsam  $2H_2O$  (BARTH). Hält  $2\frac{1}{2}H_2O$  (?) (KEKULÉ). Verliert beim Trocknen zunächst Wasser und dann  $CO_2$ , unter Bildung von tartronsaurem Natrium, Soda und einem Tartronsäureanhydrid (?) (K.). —  $Ba_3(C_4H_3O_8)_2 + H_2O$ . *D.* Man löst das Natriumsalz bei  $0^\circ$  in verdünnter Salzsäure und fällt die Lösung mit Barytwasser (B.). — Voluminöser, undeutlich krystallinischer Niederschlag. Verliert bei  $215-220^\circ$   $3H_2O$ .

## 2. Säuren $C_6H_{10}O_8$ .

1. **d-Zuckersäure**  $C_6H_4(OH)_4(CO_2H)_2$ . *B.* Bei der Oxydation von Rohrzucker, Glykose (TROMMSDORFF, *A.* 8, 36; GUÉRIN, *A.* 8, 24), Milchsucker (LIEBIG, *A.* 113, 4) oder Stärke, Raffinose (GANS, TOLLENS, *A.* 249, 224) mit Salpetersäure (vgl. Hess, *Ber.*



*Jahresb.* 18, 277; THAULOW, *A.* 27, 113; HEINTZ, *J.* 1858, 251). — *D.* 100 g Stärke, mit 100 ccm Wasser zerrieben, werden mit 500 ccm  $\text{HNO}_3$  (spec. Gew. = 1,15) in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine starke Entwicklung von  $\text{N}_2\text{O}_4$  beginnt, und dann bei 60–70° zum Syrup eingedampft. Man verdünnt den Rückstand mit dem gleichen Volum Wasser, neutralisirt in der Wärme mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und fügt konc. Essigsäure hinzu. Man saugt das gefällte Salz nach 24 Stunden ab, neutralisirt es genau mit Ammon, fällt mit  $\text{AgNO}_3$  und zerlegt das Silbersalz genau durch Salzsäure (SOHST, TOLLENS, *A.* 245, 131). — Erstarrt im Vakuum, über Schwefelsäure, zu einer spröden Masse, die an der Luft sofort Wasser anzieht und klebrig wird (HEINTZ, *A.* 51, 185). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 342. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Geht beim Abdampfen und Stehen in das Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  über. Liefert, mit konc. Salzsäure auf 150° erhitzt, Dehydroschleimsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8$  und etwas Diphenylenoxyd (S., T.). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, Weinsäure und Traubensäure oxydirt (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Giebt, beim Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure, Ameisensäure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (KILIANI, *B.* 14, 2529). Bei anhaltendem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade entsteht eine Säure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_8$  (?) (HEINTZ, *J.* 1860, 260). Beim Schmelzen mit Aetzkali werden Essigsäure und Oxalsäure gebildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140–150° wird wenig Adipinsäure gebildet (DE LA MOTTE, *B.* 12, 1572). Beim Behandeln des Anhydrids mit Natriumamalgam (in saurer Lösung) entsteht Glykuronsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ . Das saure Kaliumsalz, mit 6 Mol.)  $\text{PCl}_5$  erwärmt, liefert Dichlormukonsäurechlorid  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$  (DE LA MOTTE; BELL, *B.* 12, 1272). Zuckersaures Ammoniak zerfällt bei 160° glatt in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Pyrrrol (BELL, LAPPER, *B.* 10, 1962).  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8(\text{NH}_4)_2 = \text{C}_4\text{H}_5\text{N} + 2\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ebenso zerfällt das Aethylaminsalz in  $\text{CO}_2$  und Aethylpyrrrol  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}$ . Zuckersaures Kali wird durch Casein nicht in Gährung gebracht (DESSAIGNES, *J.* 1854, 405). — Die neutralen Alkalisalze sind zerfiesslich, die sauren Alkalisalze sind wenig löslich und krystallisiren gut.

Salze: THAULOW; HESS; HEINTZ, *A.* 51, 187; LIEBIG; SOHST, TOLLENS, *A.* 245, 13.

$\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$  (HESS; HEINTZ). Kleine Nadeln (S., T.). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 1,22 Thle. und bei 100° 24,35 Thle. Salz (GUÉRIN). Für die Lösung von 1,015 g in 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  ist  $[\alpha]_D = +5,84$  (S., T.). — Ein saures Natronsalz konnte nicht krystallisirt erhalten werden (HEINTZ). —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$ . Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 404). Löslich in 88–90 Thln. Wasser von 1° (HEINTZ, *Ber.* *Jahresb.* 25, 473). —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$ . Sehr leicht löslich, krystallisirt schwer (HEINTZ). —  $\text{MgC}_6\text{H}_8\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (HEINTZ). —  $\text{CaC}_6\text{H}_8\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Krystalle. Das einmal ausgeschiedene Salz löst sich kaum in kochendem Wasser. —  $\text{SrC}_6\text{H}_8\text{O}_8 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (LIEBIG). —  $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_8$ . Schwer löslich in Wasser (HEINTZ). —  $\text{BaC}_6\text{H}_8\text{O}_8 + 2\frac{3}{4}(\text{?})\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag (S., T.). Unlöslich in Wasser. Schmilzt beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$  und geht dabei in das wasserfreie krystallinische Salz über. —  $\text{ZnC}_6\text{H}_8\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$  (TH.; HEINTZ). Unlöslich in kaltem Wasser. —  $\text{CdC}_6\text{H}_8\text{O}_8$  (HEINTZ). —  $\text{PbC}_6\text{H}_8\text{O}_8$  (bei 80°). *B.* Beim Füllen einer Lösung des sauren Ammoniaksalzes in starker Essigsäure mit einer essigsauren Bleizuckerlösung (HEINTZ, *J.* 1860, 261). —  $\text{Pb}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$ . *B.* Beim Kochen des neutralen Salzes mit Bleiessig oder eines neutralen Alkalisalzes mit Bleiessig (LIEBIG, HEINTZ; vgl. HESS). —  $\text{PbC}_6\text{H}_8\text{O}_8 + \text{PbCl}_2$  (HEINTZ, *J.* 1859, 291). —  $\text{Bi}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$  (HEINTZ). —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$ .

**Diäthylzuckersäureanhydrid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *D.* Man löst die Verbindung mit  $\text{CaCl}_2$  (s. u.) in wenig Wasser und fällt mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Alkohol. Das Filtrat wird im Vakuum verdunstet und der Rückstand mit Aetheralkohol ausgezogen (HEINTZ, *J.* 1858, 252). — Bitter schmeckende Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether.

$2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{CaCl}_2$ . *D.* Beim Einleiten von  $\text{HCl}$  in eine Lösung von zuckersaurem Kalk in absolutem Alkohol (HEINTZ, *J.* 1858, 252). — Rhombische Säulen. Unlöslich in Aether. Wird von heissem Wasser in Alkohol,  $\text{CaCl}_2$  und Zuckersäure zerlegt.

**Anhydrid (Zuckerlaktonsäure)**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . *B.* Siehe Zuckersäure (SOHST, TOLLENS, *A.* 245, 6). — Nadeln. Schmelzp.: 130–132°. Für eine frisch bereitete Lösung (5,11 g gelöst in 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$ ) ist  $[\alpha]_D = +37,7^\circ$ ; das Drehungsvermögen vermindert sich beim Stehen der Lösung. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach längerem Erhitzen auf 98–100°, ammoniakalische Silberlösung leicht in der Wärme.

**Diäcetylzuckersäureanhydrid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8 = \text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{O}(\text{CO})_2\text{O}$ . *B.* Beim Erwärmen von Zuckersäure oder Zuckersäureester mit Acetylchlorid (BALTZER, *A.* 149, 238).  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8 + 4\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl} = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8 + 4\text{HCl} + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Beim Kochen von Zuckersäure mit Essigsäureanhydrid oder besser durch Eintropfen von Vitriolöl in ein Gemisch von (2 Thln.) Essigsäureanhydrid und (1 Thl.) Monokaliumacetat (MAQUENNE, *Bl.* 48, 720). — Feine

Nadeln. Rhombische (HAUSHOFER, *B.* 22, 525) Täfelchen (B.). Schmilzt unter Verflüchtigung bei 188° (kor.) (M.). Sehr leicht zersetzbar. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in kochendem Alkohol; wenig löslich in Aether.

**Tetracetylzuckersäurediäthylester**  $C_{18}H_{26}O_{12} = C_4H_4(C_2H_5O_2)_4 \cdot (CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *D.* Aus der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäurediäthylesters und Acetylchlorid in der Kälte (BALTZER, *A.* 149, 241). — Monokline Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 61°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in heißem Alkohol.

**2. l-Zuckersäure.** *B.* Durch Oxydation von l-Glykonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (E. FISCHER, *B.* 23, 2621). Bei eintägigem Erhitzen auf 50° von (20 g) l-Gulonsäureanhydrid mit (30 g) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 534). —  $K_2C_6H_5O_8$  (bei 100°). Kleine Nadeln oder Prismen. 1 Thl. löst sich bei 15° in 68 Thln. Wasser (F., Sr.). —  $CaC_6H_5O_8 + 4H_2O$ . Sehr schwer löslich in heißem Wasser (F., Sr.). —  $Ag_2A$  (über  $H_2SO_4$ ). Flockiger Niederschlag.

Das Diphenylhydrazid schmilzt bei 213—214° unter Zersetzung (E. FISCHER).

**3. i-Zuckersäure.** *B.* Durch Oxydation von i-Glykonsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) oder beim Vermischen der wässrigen Lösungen von d- und l-zucker-saurem Kalium (E. FISCHER, *B.* 23, 2622). —  $K_2C_6H_5O_8$ . Aeußerst feine Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Das Diphenylhydrazid schmilzt, unter Zersetzung, bei 209—210° (E. FISCHER).

**4. Isozuckersäure.** *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von salzsaurem Glykosamin  $C_6H_{13}NO_5 \cdot HCl$  in verd. Salpetersäure (TIEMANN, *B.* 17, 246). — *D.* Man erhitzt 30 g salzsaures Glykosamin mit 100 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) in einer Schale auf dem Wasserbade und verdampft die Lösung, sobald die Reaktion vorüber ist. Sind  $\frac{2}{3}$  der Flüssigkeit verdampft, so muss fortwährend umgerührt, auch zuweilen die Schale vom Wasserbade entfernt werden, damit sich keine festen Massen am Rande der Schale absetzen. Man löst den Rückstand in  $\frac{1}{4}$  l Wasser, neutralisirt mit  $CaCO_3$ , kocht auf und filtrirt, verdünnt das Filtrat mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser, kocht 20—30 Minuten lang mit Thierkohle und verdampft zur Krystallisation. Je 25 g des ausgeschiedenen Calciumsalzes löst man in 5 l Wasser, fällt siedendheiß mit (etwas über 1 Mol.) Oxalsäure und dampft die filtrirte Lösung auf  $\frac{1}{10}$  des Volumens ein. Man lässt erkalten, filtrirt, verdampft das Filtrat zum Syrup und lässt stehen. Die ausgeschiedene Isozuckersäure wird abgesogen, mit einem Gemisch aus gleichen Theilen absol. Alkohol und wasserfreiem Aether rasch zerrieben und auf dem Saugfilter mit wenig Aetheralkohol gewaschen (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1258). — Rhombische Krystalle. Schmelzp.: 185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether. Die wässrige Lösung ist rechtsdrehend; für  $p = 4,266$  und bei  $t = 20^\circ$  ist  $[\alpha]_D = 46,12^\circ$ . Wird von  $HJ$  zu Adipinsäure reducirt. Zerfällt bei der Destillation in Kohlensäureströme in  $CO_2$ , Wasser und Brenzschleimsäure  $C_5H_4O_3$ . Beim Erhitzen im Salzsäureströme erfolgt Spaltung in Wasser und Dehydroschleimsäure  $C_6H_4O_5$ . Mit  $PCl_5$  entsteht das Chlorid der Hydrochlorfurfurandicarbonsäure  $C_6H_5ClO_5$ .

Salze: TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1260. —  $(NH_4)_2C_6H_5O_8$ . Nadeln. —  $K_2C_6H_5O_8 + \frac{1}{2}H_2O$ . Prismen, leicht löslich in Wasser. —  $CaC_6H_5O_8$ . Krystalle. —  $SrC_6H_5O_8$ . Krystallpulver. —  $BaC_6H_5O_8$ . Krystallkrusten. —  $PbC_6H_5O_8 + 2H_2O$ . Nadeln. —  $CuC_6H_5O_8$ . Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als hellgrüner, krystallinischer Niederschlag gefällt. —  $Ag_2C_6H_5O_8$ . Krystallinischer Niederschlag. Scheidet, beim Erwärmen mit etwas  $NH_3$ , einen Silberspiegel ab.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{18}O_8 = C_6H_5O_8(C_2H_5)_2$ . *D.* Aus dem Calciumsalz (20 g) mit (500 ccm) absol. Alkohol und  $HCl$  (TIEMANN). Man neutralisirt mit  $CaCO_3$ , giebt die fünffache Menge  $H_2O$  hinzu und schüttelt mit  $CHCl_3$  aus (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1263). — Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 73°. Destillirt fast unzersetzt bei 250° im Kohlensäureströme.  $[\alpha]_D = 35,5^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol.

**Tetracetylisozuckersäure**  $C_{11}H_{18}O_{12} = (C_2H_5O_2)_4 \cdot C_4H_4(CO_2H)_2$ . *B.* Aus Isozuckersäure und Acetylchlorid (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1270). — Krystalle. Wurde auch (aus Wasser) mit 1 Mol.  $H_2O$  in Nadeln erhalten. Schmelzp.: 101°. Wird durch Erhitzen mit Wasser verseift.

**Diäthylester**  $C_{16}H_{26}O_{12} = (C_2H_5O_2 \cdot CH)_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Isozuckersäurediäthylester und Acetylchlorid (T., H.). — Nadeln. Schmelzp.: 47°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ .

**5. Parazuckersäure.** *B.* Entsteht, neben Glycyrrhetin, beim Kochen von Glycyrrhizin (s. d.) mit verdünnter Schwefelsäure (HABERMANN, *J.* 1880, 1029). Die filtrirte, saure Flüssigkeit wird mit  $BaCO_3$  neutralisirt, die Lösung des Baryumsalzes concentrirt und durch Alkohol gefällt. Man reinigt es durch wiederholtes Lösen in Wasser und



Fällen mit Alkohol. — Sehr hygroskopisches, braunes Gummi. Zersetzt sich bei 100°. Löslich in Wasser und Alkohol; reducirt FEHLING'sche Lösung. — Das saure Kalium-, das saure Calcium- und Cadmiumsalz sind amorph. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_2$ . Schwach gelbliches, amorphes Pulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ba}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Amorph.

6. *d-Mannozuckersäure*. *B.* Aus (1 Thl.) d-Mannonsäureanhydrid und (1½ Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) bei 50° (E. FISCHER, *B.* 24, 539). — *D.* Man digerirt (1 Thl.) Steinnussspähne 24 Stunden lang mit (2½ Thln.) 3 procentiger Salzsäure und erhitzt je 1 kg der gewaschenen Spähne mit 2 kg 3 procentiger Salzsäure 10 Stunden lang auf 100°. Man kolirt, laugt den Rückstand aus und dampft die mit  $\text{PbCO}_3$  neutralisirten Filtrate auf 1 l ein. Man filtrirt, verdampft das Filtrat zum Syrup, fügt so viel conc. Salpetersäure (und Wasser) hinzu, dass auf 1 Thl. der erhaltenen Mannose 2½ Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) kommen, erwärmt 2 Tage lang auf 50° und dampft die Lösung im Vakuum bei 50° bis zur beginnenden Bräunung ein. Man fügt wenig Wasser hinzu und filtrirt rasch. Man lässt das Filtrat einige Zeit bei 0° stehen (E. F.). Beim Erwärmen von 1 Thl. Mannit mit 6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) (EASTFIELD, *Soc.* 59, 309). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig. —  $\text{Ca}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Krystallpulver. — *Sr.* Ä. Krystallpulver. — *Ba.* Ä. Mikroskopische Tafeln. — *Cd.* Ä. Mikroskopische Tafeln. Sehr schwer löslich in Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{.Ä} + \text{H}_2\text{O}$ .

Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Siehe die Säure (E. FISCHER, *B.* 24, 539). — Lange Nadeln (aus heissem Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 180–190° unter Gasentwicklung. Für eine 3,932 procentige wässrige Lösung ist bei  $l = 2\text{ d}$  und  $t = 23^\circ$   $[\alpha]_D = +201,8^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam (und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zu d-Mannonsäure reducirt.

7. *l-Mannozuckersäure (Metazuckersäure)*. *B.* Bei 24 stündigem Erwärmen auf 50° von 1 Thl. Arabinosecarbonsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$  mit 1½ Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) (KILIANI, *B.* 20, 341). Man verdampft die Lösung auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser, fällt die vorhandene Oxalsäure, durch Kalk, genau aus und verdampft zur Krystallisation, wobei das Anhydrid sich ausscheidet, das man absaugt. — Das saure Kaliumsalz ist amorph. —  $\text{Ca}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Kügelchen. Schwer löslich in Wasser.

Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Siehe Metazuckersäure (KILIANI). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 68°. Verliert bei 100° oder im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  das Krystallwasser und erweicht dann allmählich gegen 180° unter völliger Zersetzung. Löslich in 8 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in heissem, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt neutral. Reducirt sehr leicht FEHLING'sche Lösung. Liefert bei der Reduktion durch HJ und dann durch Natriumamalgam etwas Adipinsäure. Geht, beim Kochen mit Wasser und Alkalien oder Erden, in Metazuckersäure über. Verbindet sich mit  $\text{NH}_3$  zu Metazuckersäureamid  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ . Mit Phenylhydrazin entstehen die Derivate  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$  und  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6$ . Beim Behandeln mit Natriumamalgam, in stets sauer gehaltener Lösung, entsteht l-Mannit (K., *B.* 20, 2715).

Diacetylderivat  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ . *B.* Durch Vermischen von 2 g des Anhydrides mit 3 g Essigsäureanhydrid und 3 Tropfen reiner, conc. Schwefelsäure (KILIANI, *B.* 22, 524). Man fällt nach einigen Minuten mit Wasser. — Rhombische oder monokline (HAUSHOFER, *B.* 22, 525), hemimorphe Prismen (aus heissem Eisessig). Schmelzp.: 155°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Eisessig.

8. *i-Mannozuckersäure*. *B.* Das Anhydrid entsteht durch Oxydation von i-Mannonsäureanhydrid mit verd. Salpetersäure (E. FISCHER, *B.* 24, 544). Aus gleichen Theilen d- und l-Mannozuckersäureanhydrid (FISCHER). — Die freie Säure ist nicht existenzfähig.

Das Monophenylhydrazid schmilzt bei 190–195° unter Zersetzung.

Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . *B.* Siehe die Säure (E. FISCHER, *B.* 24, 544). — Lange Prismen (aus warmem Wasser). Schmilzt, unter völliger Zersetzung, gegen 190°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

9. *Schleimsäure*  $\text{C}_4\text{H}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Bei der Oxydation von Milchzucker (SCHEELE), Pflanzenschleim und Gummarten (FOURCROY, VAUQUELIN), Duleit (LAURENT, *A.* 76, 359), Melitose (BERTHELOT), Galaktose (PASTEUR) und Quercit (KILIANI, SCHEIBLER, *B.* 22, 518) mit Salpetersäure. — *D.* Man erwärmt gelinde 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und 2 Thln. Wasser, entfernt das Feuer, sobald die stürmische Gasentwicklung beginnt, und dampft dann ein. Während des Eindampfens setzt man noch allmählich ½ Thl. Salpetersäure hinzu (KLINKHARDT, *J. pr.* [2] 25, 44). Die beim Erkalten sich ausscheidende Schleimsäure wird abfiltrirt, mit viel Wasser gewaschen und

bei 100° getrocknet. — Man erwärmt 100 g grobgepulverten Milchzucker mit 1200 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade, bis zu einem Volumen von 150–200 ccm, lässt dann erkalten, giebt 200 ccm Wasser hinzu und filtrirt nach einigen Tagen die Schleimsäure ab. Dieselbe wird mit 500 Thln. Wasser gewaschen. Ausbeute: 38–40 g Schleimsäure (KENT, TOLLENS, A. 227, 224). Das Filtrat liefert beim Eindampfen noch etwas Schleimsäure, zuletzt bleiben Oxalsäure und Weinsäure in der Mutterlauge (SCHWANERT, A. 116, 265). Galaktose liefert mit Salpetersäure 77,4% Schleimsäure (KENT, TOLLENS, A. 227, 227). — Krystallpulver. Schmelzp.: 213°; schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen bei 206° (KENT, TOLLENS, A. 227, 230). Verbrennungswärme: 483,9 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 448; vgl. FOGH, Bl. [3] 7, 395. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, J. pr. [2] 32, 342. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Unterschied von Zuckersäure). Unlöslich in Alkohol. 1 Thl. Säure löst sich bei 14° in 300 Thln. Wasser (K., T.). Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° entstehen Brenzschleimsäure u. a. Körper (KENT, TOLLENS). Beim Eindampfen der wässrigen Lösung entsteht das Anhydrid. Geht, beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser auf 140°, zum Theil in Alloschleimsäure über. Zerfällt bei der trocknen Destillation in  $CO_2$ , Pyroschleimsäure, Dehydroschleimsäure  $C_6H_4O_5$  und etwas Diphenylenoxyd (s. Phenole  $C_{12}H_{10}O_2$ ). Schleimsaures Ammoniak liefert bei der trocknen Destillation Pyrrol, Carbopyrrolamid,  $CO_2$  und  $NH_3$ . Bei der Destillation des Methylaminsalzes erhält man Methylpyrrol und Dimethylcarbopyrrolamid, und bei der Destillation des Aethylaminsalzes: Aethylpyrrol, Diäthylcarbopyrrolamid und Triäthylcarbopyrrolamid. Das Diäthylamin-, Triäthylamin- und Diisomylaminsalz geben aber beim Erhitzen die freien Basen (Diäthylamin u. s. w.) ab (BELL, B. 10, 1866). Verhalten des schleimsauren Anilins und Toluidins: siehe Anilin, resp. Toluidin. Schleimsaures o-Toluidin, Benzidin und Naphtylamin werden bei der trocknen Destillation völlig zerstört. Bei der Destillation von schleimsaurem Kalium mit Diphenylamin entsteht ein Körper  $C_{26}H_{26}N_2$ ; mit Methylphenylamin und Dimethylanilin entsteht, unter diesen Verhältnissen, keine Reaktion (LICHTENSTEIN, B. 14, 2097). Schleimsäure wird von Salpetersäure zu Oxalsäure und Traubensäure (ohne Beimengung von Weinsäure?) oxydirt (HORNEMANN, J. 1863, 381). Liefert, beim Schmelzen mit Aetzkali, Oxalsäure (GAY-LUSSAC, P. 17, 171). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (KILIANI, B. 14, 2529). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 140° wird etwas Adipinsäure gebildet (CRUMBROWN, A. 125, 19), und daneben wenig Diphenylenoxyd (HEINZELMANN, A. 193, 186; KLINGHARDT). Bei der Reduktion des Anhydrids oder des Diäthylesters entsteht i-Galaktonsäure  $C_6H_{12}O_8$ . Mit  $PCl_5$  entsteht bei 100° das Chlorid der Phosphodichlormukonsäure, bei 120° aber die Chloride  $C_6H_7Cl_2O_8$ ,  $Cl$ , der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dichlormukonsäure. Beim Erhitzen von Schleimsäure mit  $Ba_2S$  auf 200–210° entsteht  $\beta$ -thiophencarbonsaures Baryum. Geht, beim Erhitzen mit höchst concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure auf 100–150°, in Dehydroschleimsäure über. Das saure Kaliumsalz zersetzt sich bei 150–180° in  $CO_2$  und brenzschleimsaures Salz (C. SCHMITT, COBENZL, B. 17, 600).  $K_2C_6H_9O_8 = CO_2 + K_2C_6H_3O_8 + 3H_2O$ . Das neutrale Kaliumsalz verliert bei 250° nur Wasser, so dass offenbar Dehydroschleimsäuresalz zurückbleibt (SCH., C.).  $K_2C_6H_8O_8 = K_2C_6H_2O_6 + 3H_2O$ . — Schleimsaurer Kalk, mit Fleisch in Berührung, gährt und erzeugt dabei  $CO_2$ , Wasserstoff, Essigsäure und wenig Buttersäure (RIGAULT, J. 1860, 263).

Salze: HAGEN, A. 64, 349; JOHNSON, A. 94, 225. —  $NH_4C_6H_9O_8 + H_2O$  (J.). Nadeln. In Wasser viel löslicher als das neutrale Salz. —  $(NH_4)_2C_6H_9O_8$  (MALAGUTI, A. ch. [2] 63, 91). —  $C_6H_{10}O_8 \cdot 2NH_4O$ . Krystalle (SCHRÖTER, M. 9, 445). —  $Na_2C_6H_9O_8 + 3\frac{1}{2}H_2O$  (J.). —  $Na_2C_6H_8O_8 + 4\frac{1}{2}H_2O$  (H.). Große trikline Krystalle (HAUSHOFER, J. 1878, 727). Verliert bei 100°  $4H_2O$ . Bei raschem Abdampfen krystallisirt das Salz mit  $\frac{1}{2}H_2O$ . —  $K_2C_6H_9O_8 + H_2O$  (H.). Leichter in Wasser löslich als das neutrale Salz. —  $K_2C_6H_8O_8$ . Krystallkörner (H.). Hält  $2H_2O$  (SCHMITT, COBENZL, B. 17, 601). —  $MgC_6H_8O_8 + 2H_2O$  (bei 100°). Niederschlag (H.). —  $CaC_6H_9O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (bei 100°). Niederschlag, löslich in Essigsäure (H.). —  $BaC_6H_8O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (H.). —  $PbC_6H_8O_8 + H_2O$  (bei 100°). Körniges, in Wasser unlösliches Pulver. Wird bei 150° zü-untbraun und wasserfrei. —  $Pb_2C_6H_9O_8$ . B. Beim Kochen von Schleimsäure mit Bleiessig (KRUG, J. 1861, 368; vgl. MALAGUTI; HAGEN). —  $(SbO)NaC_6H_8O_8$  (bei 100°). Amorph. Das wasserfreie Salz verliert bei 180°  $1\frac{1}{2}H_2O$  (KLEIN, J. 1883, 1096). —  $(SbO)K_2C_6H_8O_7$  (KLEIN). —  $FeC_6H_9O_8 + 2H_2O$  (bei 100°) (H.). —  $CuC_6H_8O_8$  (bei 100°). Bläulichweißes Pulver (H.). —  $Ag_2C_6H_8O_8$  (bei 100°). Weißer Niederschlag.

Dimethylester  $C_8H_{14}O_8 = C_6H_8O_8(CH_3)_2$ . D. Wie der Diäthylester (MALAGUTI). — Krystalle. Fängt bei 165° an sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser.

Monoäthylester (Aethylschleimsäure)  $C_8H_{14}O_8 = C_6H_9O_8 \cdot C_2H_5$ . B. Wurde von MALAGUTI (Berx. Jahreshb. 27, 512) als Nebenprodukt der Bereitung des Diäthylesters er-



halten. LIMPRICHT (A. 165, 255) erhielt den Körper durch Kochen des neutralen Esters mit Alkohol. — Krystalle. Hält, bei 50° getrocknet, 3H<sub>2</sub>O (L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.); schwer in Alkohol (M.). Schmilzt unter 100° (L.).

NH<sub>3</sub>.C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>. Giebt mit Salzen von Ba, Sr, Pb, Cu und Ag Niederschläge (M.).

Diäthylester C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. D. Man erwärmt gelinde 1 Thl. Schleimsäure mit 4 Thln. Vitriolöl, bis das Gemenge schwarz geworden ist, lässt erkalten und giebt 4 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,814) hinzu. Die ausgeschiedenen Krystalle werden wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert (MALAGUTI, A. ch. [2] 63, 86). — Kann nicht durch Behandeln von Schleimsäure mit Alkohol und HCl dargestellt werden (LIMPRICHT, A. 165, 254). — Vierseitige Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 158°. Löslich in 44 Thln. Wasser von 20° und in 156 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,814) bei 15,5°. Zerfällt beim Erhitzen in CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, Alkohol und Brenzschleimsäure.

Monoisoamylester (Isoamylschleimsäure) C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>. B. Beim Erwärmen einer Mischung von Isoamylalkohol und Schleimsäureöl mit rauchender Salzsäure (JOHNSON, J. 1855, 470). — Nadeln oder undeutliche Krystalle. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Schleimsäureanhydrid C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>. B. Man kocht (30 g) Schleimsäure oder Alloschleimsäure mit 2 l Wasser 20–30 Minuten lang und dampft die Lösung auf 300 ccm ein. Man filtrirt, verdunstet das Filtrat im Vakuum zum dünnen Syrup und behandelt denselben mit Aceton, welches nur das Anhydrid löst (E. FISCHER, B. 24, 2141; vgl. MALAGUTI, A. 15, 179). — Syrup. Geht beim Erwärmen mit Wasser, schneller beim Erwärmen mit Mineralsäuren, oder durch Alkalien, in Schleimsäure über.

Tetracetylschleimsäure C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>12</sub> + 2H<sub>2</sub>O = C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>.(O.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O. B. Beim Kochen von (1 Thl.) Schleimsäure mit (2 Thln.) Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von etwas ZnCl<sub>2</sub> (MAQUENNE, B. 48, 720). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 266° (kor.). Verliert bei 110° das Krystallwasser. Schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol. Reagirt stark sauer, bildet aber keine Salze. Wird durch Alkalien sofort verseift.

Diäthylester C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>12</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>.O.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. B. Aus Schleimsäurediäthylester und Acetylchlorid bei 100° (WERIGO, A. 129, 195). — Nadeln. Schmelzp.: 177°. Wenig löslich in Aether, leicht in kochendem Alkohol. Löslich in 244 Thln. Alkohol (von 95%) bei 17°. Etwas löslich in kochendem Wasser. Destillirt unter theilweiser Zersetzung. Alkoholisches NH<sub>3</sub> erzeugt Schleimsäureamid (RUHEMANN, B. 20, 3367).

10. **Alloschleimsäure**. B. Bei 3 stündigem Erhitzen auf 140° von (100 g) Schleimsäure mit (200 g) käuflichem Pyridin und (1 l) Wasser (E. FISCHER, B. 24, 2137). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 166–171°. Löst sich in 10–12 Thln. siedenden Wassers (Unterschied von Schleimsäure). Sehr schwer löslich in Alkohol. Geht, beim Kochen mit Wasser oder beim Abdampfen der wässerigen Lösung, in Schleimsäureanhydrid über. Geht, beim Erhitzen mit Wasser und Pyridin auf 140°, zum Theil in Schleimsäure über. Beim Erhitzen mit konc. HCl + rauchender HBr entsteht Dehydroschleimsäure. — Ca.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O (bei 100°).

11. **Taloschleimsäure**. B. Man dampft (1 Thl.) rohe Talonsäure C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> mit (5 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) möglichst rasch zum Syrup ein (E. FISCHER, B. 24, 3626). — Mikroskopische Blättchen (aus Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 158°. Rechtsdrehend. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und in heissem Alkohol, recht schwer in warmem Aceton. Beim Erhitzen mit Pyridin (und Wasser) auf 140° entsteht Schleimsäure; beim Erhitzen mit konc. HCl + konc. HBr auf 150° entsteht Dehydroschleimsäure. — Ca.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> (bei 105°). Schwer löslich in heissem Wasser.

### 3. Aldehydgalaktonsäure, 2,3,4,5,6-Heptanpentolal(7)-Säure C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub> = CHO.

[CH.OH]<sub>5</sub>.CO<sub>2</sub>H. Anhydrid C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub> = CHO.[CH(OH)]<sub>2</sub>.CH.[CH.OH]<sub>2</sub>.CO. B. Entsteht, neben Carboxylgalaktonsäure, bei der Oxydation von Galaktosecarbonsäure C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub> durch verd. HNO<sub>3</sub> (KILIANI, B. 22, 1385). Bleibt die Flüssigkeit einige Tage über CaO stehen, so scheidet sich das Anhydrid ab. — Große Prismen oder Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 205–206°. Reducirt FEHLING'sche Lösung und verbindet sich mit Phenylhydrazin. Wird von Bromwasser glatt zu Carboxylgalaktonsäure C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>9</sub> oxydirt.

4. **Tetraoxydipropylmalonsäure** C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> = [OH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.C(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Entsteht wahrscheinlich beim Behandeln des Anhydrids C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub> der Säure C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (S. 806) mit Baryt, zerfällt aber, beim Erwärmen mit Baryt, sofort in CO<sub>2</sub> und Tetraoxydipropylelessigsäure C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (HELT, A. 216, 67).

C. Säuren  $C_nH_{2n-4}O_8$ .I. Desoxalsäure, 2,3-Butandioldisäure-Methylsäure  $C_5H_6O_8 = \begin{matrix} C(OH).(CO_2H)_2 \\ \text{CH}(OH).CO_2H. \end{matrix}$ 

B. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalsäureäthylester entstehen flüssiger und krystallisirter Desoxalsäuretriäthylester (LÖWIG, *J.* 1861, 599). — D. Man übergießt  $2\frac{1}{2}$ —3procentiges Natriumamalgam mit dem gleichen Volumen Oxaläther, schüttelt wiederholt und kühlt das (in Cylindern befindliche) Gemenge mit Wasser ab. Dann schüttelt man die Masse wiederholt mit Aether aus, gießt den Aether ab und schüttelt ihn so oft mit kleinen Mengen Wasser, als noch schmierige Massen abgeschieden werden. Die ätherische Schicht wird destillirt und der Rückstand stehen gelassen. Es krystallisirt Desoxalsäureester (LÖWIG). — Zur Darstellung der freien Säure versetzt man den Aethylester mit concentrirter Kalilauge, übersättigt die Lösung schwach mit  $HNO_3$ , fällt mit Bleinitrat und zerlegt den Bleiniederschlag mit  $H_2S$ . Die Lösung der freien Säure wird über  $H_2SO_4$  verdunstet. — Zerfliessliche, krystallinische Masse. Hält, über  $H_2SO_4$  getrocknet,  $1H_2O$  (KLEIN, *J. pr.* [2] 20, 153). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser über  $45^\circ$  in  $CO_2$  und Traubensäure (vgl. KLEIN, *J. pr.* [2] 20, 157).

$Na_3.C_5H_6O_8$ . Zersetzt sich bei  $130^\circ$ . —  $K_2.C_5H_4O_8$ . Krusten. Löslich in 19,4 Thln. Wasser von  $16^\circ$ . —  $K_3.C_5H_2O_8$ . Gummiartig; wird bei längerem Stehen über  $H_2SO_4$  krystallinisch. —  $Ca_3(C_5H_3O_8)_2 + 3H_2O$ . Pulveriger Niederschlag. —  $Ba_3(C_5H_3O_8)_2$  (bei  $110^\circ$ ). Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser (KLEIN). —  $Pb_3(C_5H_3O_8)_2 + H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). —  $Pb_4(C_5H_3O_8)_2.4PbO$ . —  $Ag_3.C_5H_3O_8$  Niederschlag.

Triäthylester  $C_{11}H_{18}O_8 = C_5H_3O_8(C_2H_5)_3$ . Triklone Krystalle (SCHUHMACHER, *J.* 1884, 1140). Schmelzp.:  $85^\circ$  (LÖWIG, *J.* 1861, 605). Löslich in 10 Thln. Wasser von  $16^\circ$ . Zerfällt, bei längerem Erhitzen mit wässriger Salz- oder Schwefelsäure auf  $100^\circ$ , in Alkohol,  $CO_2$  und Traubensäure.

Bei der Darstellung von Desoxalester wird, ausser der krystallinischen Modifikation desselben, auch noch eine ölige Modifikation erhalten. Beim Kochen derselben mit concentrirter Salzsäure soll eine syrupartige Traubensäure entstehen, welche mit Kali kein schwer lösliches saures Salz bildet. — Bei längerem Stehen des öligen Esters unter einer Glasglocke schied sich etwas Tartronsäure  $C_3H_4O_5$  aus (BRUNNER, *B.* 12, 547).

Triisoamylester  $C_{20}H_{36}O_8 = C_5H_3O_8(C_5H_{11})_3$ . B. Aus Oxalsäurediisoamylester und Natriumamalgam (GERDEMANN, *Z.* 1865, 50). — Oelig.

Diacetyl-desoxalsäuretriäthylester  $C_{15}H_{22}O_{10} = C_5H(C_2H_3O)_2O_2(C_2H_5)_3$ . B. Aus Desoxalester und Acetylchlorid (BRUNNER, *B.* 12, 543) oder Essigsäureanhydrid (KLEIN). — Oelig.

Beim Behandeln von Desoxalsäuretriäthylester mit alkoholischem Ammoniak entsteht ein rothbraunes, amorphes Pulver  $C_5H_{12}N_4O_5 + H_2O$  (bei  $100^\circ$ ), das in Wasser sehr leicht löslich ist (BRUNNER).

Nach BRUNNER (*B.* 3, 974) kommt dem krystallisirten Desoxalsäureäthylester die Formel  $C_6H_6O_8(C_2H_5)_2$  zu, und spaltet sich die freie Desoxalsäure sofort in Traubensäure und Glyoxylsäure.  $C_6H_6O_8 + H_2O = C_4H_6O_6$  (Traubensäure) +  $C_2H_4O_4$  (Glyoxylsäure). Stellt man desoxalsaures Kalium dar und verdampft dieses mit Essigsäure, so soll die Desoxalsäure in die LÖWIG'sche Säure  $C_5H_6O_8$  und in Essigsäure (?) zerfallen.  $2C_5H_6O_8 = 2C_5H_6O_8 + C_2H_4O_4$ . KLEIN (*J. pr.* [2] 20, 146) fand alle Angaben LÖWIG's bestätigt und erhielt bei der Zerlegung von Desoxalsäure keine Glyoxylsäure.

2. Säuren  $C_6H_8O_8$ .

1. Dioxyprenyltricarbonsäure  $(OH)_2.C_3H_3(CO_2H)_3$ . B. Entsteht, neben Oxalsäure und Glykolsäure, beim Erwärmen von 1 Thl. Isosaccharin  $C_6H_{10}O_5$  mit 3 Thln. concentrirter Salpetersäure auf  $35^\circ$  (KILIANI, *B.* 18, 638). Sobald die Gasentwicklung aufgehört hat (nach 24 Stunden), sättigt man die Lösung mit  $CaCO_3$ . Die abfiltrirte Lösung wird mit  $Ca(OH)_2$  neutralisirt und auf dem Wasserbade concentrirt, wobei die Lösung durch Zusatz von  $Ca(OH)_2$  stets neutral zu halten ist. Das sich ausscheidende Salz zerlegt man durch Oxalsäure. — Syrup. Verliert schon bei  $100^\circ CO_2$ . Zerfällt, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, in  $CO_2$  und  $\alpha\gamma$ -Dioxyglutarsäure  $C_5H_8O_6$ . — Das neutrale Calciumsalz ist amorph, schwer löslich in Wasser. Zerlegt man 1 Mol.  $Ca_3(C_6H_8O_8)_2$  mit 1 Mol. Oxalsäure, so erhält man das Salz  $Ca(C_6H_8O_8)_2$  in kleinen, stark glänzenden Prismen. — Das neutrale Sr-, Ba- und Pb-Salz sind fast unlöslich und krystallisiren kaum.



2. **Oxycitronensäure**  $(\text{OH})_2\text{C}_3\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$ . V. Im Runkelrübensaft (LIPPMANN, B. 16, 1078). — B. Beim Kochen von Chlorcitronensäure  $\text{C}_6\text{H}_7\text{ClO}_7$  mit Basen (Kalk) (PAWOLLECK, A. 178, 157). — Syrup, der sehr langsam zu Nadeln erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Kalisalze krystallisiren nicht.

Salze: PAWOLLECK. —  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure. Verliert erst bei  $210^\circ$  alles Wasser. Hält  $10\text{H}_2\text{O}$  (L.). —  $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_8)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Amorphes Pulver, in Wasser noch schwerer löslich als das Calciumsalz (P.). Körner; unlöslich in Wasser und Alkohol (L.). —  $\text{Cd}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Tafeln; sehr wenig löslich in Wasser.

## D. Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_8$ .

### 1. s-Aethantetracarbonsäure (Acetylentetracarbonsäure, Butandisäure-2,3-Dimethylsäure) $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_8 = \begin{matrix} \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ | \\ \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{matrix}$ . B. Siehe den Teträthylester: BUCHNER, DES-

SAUER, B. 25, 1154, 1157. — Kleine Nadeln (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $167-169^\circ$ . Geht bei  $180^\circ$  allmählich in Bernsteinsäure über.

Tetramethylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_8(\text{CH}_3)_4$ . Kryställchen (aus Aether). Schmelzp.:  $138^\circ$  (BUCHNER, DESSAUER). Schwer löslich in Aether. Molek.-Verbrennungswärme =  $1045 \text{ Cal}$ . (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 420).

Diäthylester  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H}.\text{CH}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CO}_2\text{H}.\text{CH}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . D. Man versetzt die Lösung von 28 g Acetylentetracarbonsäureteträthylester in 600 ccm Alkohol (von 99%) mit einer Lösung von 36 g KOH in 120 ccm Alkohol, lässt das Gemisch, durch Eis gekühlt, 24 Stunden lang stehen und filtrirt dann das ausgeschiedene Salz ab. Dasselbe wird mit Alkohol gewaschen, durch HCl angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt (GUTHZEIT, A. 214, 72). — Schiefwinkelige Blättchen. Schmilzt unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  bei  $132-135^\circ$  und zerfällt, bei stärkerem Erhitzen, in  $\text{CO}_2$  und Bernsteinsäurediäthylester.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = 2\text{CO}_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Zerfließt an der Luft; leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ .

Teträthylester  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . B. Bei der Einwirkung von Chlormalonsäurediäthylester auf Natriummalonsäurediäthylester (CONRAD, BISCHOFF, A. 214, 68).  $\text{CHCl}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{CHNa}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{NaCl}$ . Entsteht auch bei der Einwirkung von Chlormalonsäureester auf Dinatriummalonsäureester (BISCHOFF, RACH, B. 17, 2785). Beim Eingießen einer ätherischen Lösung von 12,7 g Jod in ein Gemisch aus 2,3 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, und 16 g Malonsäurediäthylester (BISCHOFF, B. 16, 1046; BISCHOFF, RACH, B. 17, 2781). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Dicarbintetracarbonsäureester  $\text{C}_6\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  mit Zinkstaub und Salzsäure, in der Kälte (CONRAD, GUTHZEIT, B. 16, 2632). Der Teträthylester entsteht beim Kochen von Natriummalonsäurediäthylester mit trans-o-Dinitrostilbenbromid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2.\text{CHBr}.\text{CHBr}.\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$  (BISCHOFF, B. 21, 2076). — Sehr lange Nadeln. Schmelzp.:  $76^\circ$ . Siedet unter Zersetzung bei  $305^\circ$ . Molek.-Verbrennungswärme =  $1661,9 \text{ Cal}$ . (STOHMANN, Ph. Ch 10, 421). Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure, in  $\text{CO}_2$ , Aethenyltricarbonsäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_6$  (und Alkohol). Chlor erzeugt Dicarbintetracarbonsäureester  $\text{C}_6\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (BISCHOFF, B. 24, 2024). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Esters mit (2 Mol.) Natriumäthylat und Aether wird das Salz  $\text{Na}_2.\text{C}_6\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  gefällt (BAEYER, PERKIN, B. 17, 449). Dasselbe liefert mit o-Xylylenbromid  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2.\text{Br})_2$ , Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester  $\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Beim Versetzen des Teträthylesters mit (1 Mol.) Natriumäthylat und dann mit einer ätherischen Jodlösung entsteht Dicarbintetracarbonsäureester. —  $\text{Na}_2.\text{C}_4\text{H}_{20}\text{O}_4$ . D. Man fällt eine alkoholische Lösung des Esters mit (2 Mol.)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{Na}$  und Aether (PERKIN, Soc. 53, 10).

## 2. Säuren $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_8$

1. **Isoallylentetracarbonsäure, Pentandisäure-3,3-Dimethylsäure**  $(\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2)_2.\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der Teträthylester entsteht bei der Einwirkung von Chloressigester auf Natriumäthenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, A. 214, 61).  $(\text{C}_2\text{H}_5.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_2).\text{CNa}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{ClCH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 = (\text{CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{C}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{NaCl}$ . — Die freie Säure bildet langgestreckte Prismen. Schmilzt und zerfällt bei  $151^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Tricarballoylsäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Baryumsalz ist schwer löslich. —  $\text{K}_2.\text{A} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ). Warzen, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Zn}_2.\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ). Syrup, der zu einer glasig-krystallinischen Masse erstarrt. —

$Pb_2C_4H_4O_8 + H_2O$ . Niederschlag, erhalten durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker. Verliert bei  $170^\circ \frac{1}{2} H_2O$ . —  $Ag_4C_4H_4O_8$ . Niederschlag, unlöslich in heißem Wasser.

**Teträthylester**  $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_{14}O_2(C_2H_5)_4$ . Flüssig; siedet unzersetzt bei  $199-201^\circ$  bei 20 mm unter geringer Zersetzung bei  $295^\circ$ . Spec. Gew. = 1,102 bei  $15^\circ$  (BISCHOFF). Die Dinatriumverbindung des Teträthylesters liefert mit o-Nitrobenzoylchlorid Dicarbin-tetracarbonsäureester  $C_{10}O_8(C_2H_5)_4$ . Beim Einleiten von Chlor in Acetylentetracarbonsäureester entsteht Dichloräthenyltricarbonsäureester  $(CO_2.C_2H_5).CCl_2.CH(CO_2.C_2H_5)_2$  (?).

**2. Dicarboxylglutarsäure (Methylendimalonsäure, Pentandisäure-2,4-Dimethylsäure)**  $(CO_2H)_2.CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$ . B. Beim Behandeln einer alkalischen Lösung von Dicarboxylglutakonsäuretetträthylester  $C_7H_{14}O_8(C_2H_5)_4$  mit Natriumamalgam (CONRAD, GUTHZEIT, A. 222, 257). Bei der Einwirkung von Monochlormethyläther auf Natriummalsäureäthylester (KLEBER, A. 246, 106). (S. Dimethoxydimethylmalonsäure  $(CH_3O)_2.C_6H_6O_4$ ). Das ausgeschiedene Natriumsalz wird in  $H_2O$  gelöst, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, dann mit Aether ausgeschüttelt. Man fällt die wässrige Lösung durch  $BaCl_2$  und zerlegt das Baryumsalz durch die theoretische Menge  $H_2SO_4$ . Der Teträthylester entsteht aus Malonsäurediäthylester, Trioxymethylen und Essigsäureanhydrid (PERKIN, B. 19, 1054). Aus Natriummalsäureester und  $CH_3J_2$  (GUTHZEIT, DRESSEL, B. 21, 2234; A. 256, 175). — D. Man fügt 17 g  $CH_2Cl_2$  zu einem Gemisch aus 64 g Malonsäurediäthylester und 9,2 g Natrium (gelöst in absol. Alkohol) und erhitzt im verschloßten Gefäß zwei Stunden lang auf  $100^\circ$ . Man verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt die Lösung dreimal mit Aether aus. Die filtrirte ätherische Lösung wird über  $CaCl_2$  entwässert, dann verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 992). — Krystalle. Schmilzt unter Entwicklung von  $CO_2$  bei  $167^\circ$ , dabei in Glutarsäure  $C_5H_8O_4$  übergehend. Außerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Aether (KL.). —  $Ca_2C_7H_4O_8 + 2H_2O$  (bei  $110^\circ$ ) (KL.). Niederschlag. —  $Ba_2A + 2H_2O$  (bei  $110^\circ$ ) (KL.). Niederschlag. —  $Pb_2A + 2H_2O$  (bei  $110^\circ$ ) (KL.). Voluminöser Niederschlag.

**Teträthylester**  $C_{11}H_{16}O_8 = C_7H_4O_8(CH_3)_4$ . Prismen. Schmelzp.:  $48-48,5^\circ$ . Molek. Verbrennungswärme = 1202,2 Cal. (STOHMANN, KLEBER, J. pr. [2] 45, 476).

**Teträthylester**  $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$ . B. Bei zweitägiger Einwirkung von Salzsäure auf das mit absol. Alkohol übergossene Baryumsalz (KLEBER, A. 246, 109). — Oel. Siedet nicht unzersetzt bei  $300-310^\circ$ ; Siedep.:  $192^\circ$  bei 12 mm;  $210^\circ$  bei 20 mm (DRESSEL). Siedep.:  $200-203^\circ$  bei 15 mm; spec. Gew. = 1,116 bei  $15^\circ$  (G., DR.). Siedep.:  $234-236^\circ$  bei 80 mm (PERKIN, PRENTICE). Liefert mit Natriumäthylat und  $C_2H_5J$  einen Ester  $C_{17}H_{28}O_8$ . Beim Erhitzen mit Vitriolöl entsteht Glutarsäure. —  $Na_2C_{15}H_{22}O_8$  Pulverig (DRESSEL).

**Triäthylpropylester**  $C_{16}H_{26}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_3(C_3H_7)$ . B. Beim Behandeln des entsprechenden Esters der Dicarboxylglutakonsäure mit Zinkstaub und Eisessig (GUTHZEIT, DRESSEL, B. 22, 1423). — Flüssig. Siedep.:  $195-202^\circ$  bei 15 mm.

**3. Propantetracarbonsäure, Pentandisäure-2,3-Dimethylsäure**  $(CO_2H)_2.CH.CH(CO_2H)_2.CH_2.CO_2H$ . **Tetraäthylester**  $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$ . B. Aus (1,45 g) Natrium, gelöst in Alkohol, (10 g) Malonsäurediäthylester und (13 g) Chlorbernsteinsäurediäthylester (EMERY, B. 23, 3759). — Dickses Oel. Siedep.:  $203-204^\circ$  bei 18 mm; spec. Gew. = 1,11841 bei  $20^\circ/4^\circ$ . Siedep.:  $203-204^\circ$  bei 18 mm. Alkoholisches Kali erzeugt Tricarballoylsäure.

**4. Tetracarbonsäure**  $C_8H_4(CO_2H)_4$ . **Tetraäthylester**  $C_{15}H_{24}O_8 = C_7H_4O_8(C_2H_5)_4$ . B. Beim Stehen von Malonsäurediäthylester mit Natriummalsäurediäthylester (und Alkohol) (MICHAELIS, SCHULTHEISS, J. pr. [2] 45, 50). — Siedep.:  $202-203^\circ$  bei 16-17 mm. Beim Erhitzen der freien Säure auf  $130^\circ$  entsteht Tricarballoylsäure.

### 3. Säuren $C_8H_{10}O_8$ .

**1. Äthylendimalonsäure (Butan- $\omega_2\omega_3$ -Tetracarbonsäure, Hexandisäure-2,5-Dimethylsäure)**  $CH_2.CH(CO_2H)_2$ . B. Der Tetraäthylester dieser Säure entsteht, neben Äthylenmalonsäure, beim Behandeln von Natriummalsäurediäthylester mit Äthylenbromid (PERKIN, Soc. 51, 19). Man behandelt das Rohprodukt mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand mit Wasserdampf. Der nicht flüchtige Butantetracarbonsäureester wird dem Rückstande durch Aether entzogen, durch Fraktionniren im Vakuum gereinigt und durch alkoholisches Kali verseift. Man fällt das gebildete Kaliumsalz durch Bleizucker und zerlegt das Bleisalz durch  $H_2S$ . — Allmählich krystallinisch erstarrender Syrup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.



Zerfällt bei 200° in CO<sub>2</sub> und Adipinsäure. Aus der Natriumverbindung des Tetraäthylesters und Brom entsteht Tetramethyletetracarbonsäureester C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. — Ag<sub>4</sub>.C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>. Niederschlag.

**Tetraäthylester** C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Dickflüssig. Erstarrt nicht bei 0°. Siedep.: 248—252° bei 100 mm; 275—280° bei 225 mm (PERRIN). — Na<sub>2</sub>.C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>. Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung des Esters mit Natriumäthylat.

**2. Äthylidendimalonsäure, 3-Methylpentandisäure-2, 4-Dimethylsäure** CH<sub>3</sub>.CH[CH(CO<sub>2</sub>H)]<sub>2</sub>. **Teträthylester** C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. *B.* Bei anhaltendem Kochen von Äthylidenmalonsäureester mit Malonsäureester (KOMNENOS, A. 218, 158). CH<sub>3</sub>.CH:C(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Entsteht daher auch als Nebenprodukt bei der Darstellung von Äthylidenmalonsäureester (aus Malonsäureester und Aldehyd). — Dickflüssiges, fast geruchloses, unter gewöhnlichem Druck nicht destillierbares Öl. Siedep.: 209—212° bei 20 mm. Wird durch wässrig-alkoholische Kalilauge leicht verseift, wahrscheinlich unter Bildung von äthylidendimalonsäurem Kalium. Unterwirft man die aus dem Salze abgeschiedene Säure der Destillation, so geht Äthylidendiessigsäure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> über.

**3. Dimethylacetylentetracarbonsäure, 2, 3-Dimethylbutandisäure-2, 3-Dimethylsäure** (CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. *B.* Der Teträthylester dieser Säure entsteht: 1. Durch Erhitzen der Dinatriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureteträthylesters mit CH<sub>3</sub>J auf 180° (BISCHOFF, RACH, A. 234, 63, 70). 2. Durch Behandeln von Natriummethylmalonsäurediäthylester mit Jod (BISCHOFF, RACH) 2(CH<sub>3</sub>)CNa(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + J<sub>2</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> + 2 NaJ. 3. Durch Behandeln von Natriummethylmalonsäureester mit Chlormethylmalonsäureester (BISCHOFF, RACH). CH<sub>3</sub>.CNa(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>.CCl(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> = NaCl + C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. — Die freie Säure zerfällt in der Hitze in CO<sub>2</sub> und s-Dimethylbernsteinsäure.

**Teträthylester** C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Flüssig. Siedep.: 310—315°; 245—254° bei 170 mm; spec. Gew. = 1,114 bei 15° (B., R.).

**4. Äthylacetylentetracarbonsäure** (CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.CH.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. **Teträthylester** C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. *B.* Aus Äthylmalonsäureester, Natriumäthylat und Chlormalonsäureester (BISCHOFF, RACH, B. 17, 2785). CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + CHCl(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O.Na = C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> + NaCl + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH. — Flüssig. Siedep.: 200° bei 150 mm.

**Chloräthylacetylentetracarbonsäureteträthylester** C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>ClO<sub>8</sub> = (CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.CCl.C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)(CO<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Äthylacetylentetracarbonsäureester (BISCHOFF, RACH, B. 17, 2786). — Flüssig. Nicht destillierbar. Spec. Gew. = 1,076 bei 20°/15°.

**5. Butantetracarbonsäure, Hexandisäure-3, 4-Dimethylsäure** CO<sub>2</sub>H.CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H).CH(CO<sub>2</sub>H).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. *B.* Man erwärmt Akonitsäuretriäthylester mit Natriummalonsäurediäthylester und Alkohol und verseift das Produkt durch alkoholischen Kali (AUWERS, B. 24, 312). Auch aus Fumarsäurediäthylester mit Natriumäthyltricarbonsäuretriäthylester und Behandeln des Produkts mit alkoholischem Kali (AUWERS). — Schmelzp.: 189°. Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 10, 579.

**6. Tetracarbonsäure** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>4</sub>. *B.* Siehe den Tetraäthylester (MICHAËLIS, SCHULTHESS, J. pr. [2] 45, 58). — Krystallwarzen (aus Essigäther). Schmilzt bei 120—130° unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>. — Ba<sub>2</sub>.C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> + 2 H<sub>2</sub>O (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag.

**Teträthylester** C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. *B.* Beim Stehen von Mesakon- oder Citrakonsäurediäthylester mit Natriummalonsäurediäthylester und Alkohol (MICHAËLIS, SCHULTHESS, J. pr. [2] 45, 57). — Flüssig. Siedet, unter partieller Zersetzung, oberhalb 300°. Siedet unzersetzt bei 201° bei 17 mm. Schmeckt äußerst bitter.

**7. Tetracarbonsäure** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>4</sub>. *B.* Siehe den Tetraäthylester (MICHAËLIS, SCHULTHESS, J. pr. [2] 45, 59). — Ba<sub>3</sub>.C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub> (getrocknet). Sehr schwer löslich in Wasser.

**Teträthylester** C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. *B.* Beim Stehen von Itakonsäurediäthylester oder Itachlorbrenzweinsäurediäthylester mit Natriummalonsäureester (MICHAËLIS, SCHULTHESS, J. pr. [2] 45, 59). — Flüssig. Siedep.: 211—212,5° bei 17 mm.

#### 4. Säuren C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>.

**1. Pentan-1, 1, 5, 5-Tetracarbonsäure, Heptandisäure-2, 6-Dimethylsäure** (CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. *B.* Siehe den Tetraäthylester (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 824). Man kocht 9 Theile. des Diäthylesters zwei Stunden lang mit der Lösung

von 10 Thln. KOH in Holzgeist, verjagt allen Methylalkohol, übersättigt den Rückstand mit verd.  $H_2SO_4$  und schüttelt 20-mal mit alkoholfreiem Aether aus. — Krystallinisch. Beginnt bei  $125-130^\circ$  sich zu zersetzen. Außerst löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether, unlöslich in Benzol und Ligroin.

**Teträthylester**  $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$ . B. Man versetzt die Lösung von 46 g Natrium in 525 g absol. Alkohol, allmählich und unter Abkühlen, mit einem Gemisch aus 320 g Malonsäurediäthylester und 210 g Trimethylenbromid bei höchstens  $30^\circ$  (PERKIN, Soc. 51, 241; 59, 823). Man versetzt das Produkt mit Wasser und einigen Tropfen  $H_2SO_4$  und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand in Dampfstrom destilliert, wobei  $C_3H_6Br_2$  u. s. w. übergehen und der Ester  $C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$  zurückbleibt. Diesen zieht man durch Aether aus, wäscht die Aetherlösung mit Soda, entwässert über  $CaCl_2$  und destilliert den Aether ab. Der Rückstand wird im Vakuum umfraktioniert. — Bleibt bei  $0^\circ$  dickflüssig. Siedet fast unzersetzt an der Luft. Siedep.:  $259-262^\circ$  bei 100 mm;  $230-235^\circ$  bei 30 mm. Wird durch 6-stündiges Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Die freie Säure zerfällt, in der Hitze, in  $CO_2$  und  $\alpha$ -Pimelinsäure  $C_7H_{12}O_4$ . —  $Na_2C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$ . Amorpher Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Teträthylesters mit Natriumäthylat. S-hr leicht löslich in Wasser. Liefert mit Brom Pentamethylentetracarbonsäureester  $C_5H_6O_8(C_2H_5)_4$ .

**Dibrompentantetracarbonsäuretetraäthylester**  $C_{17}H_{26}Br_2O_8 = (CO_2C_2H_5)_2 \cdot CBr[CH_2]_3 \cdot CBr(CO_2C_2H_5)_2$ . B. Beim Eintropfen von 32 g Brom in die Lösung von 36 g Pentantetracarbonsäureester in 100 g  $CHCl_3$  (PERKIN, PRENTICE, Soc. 59, 827). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $38-40^\circ$ . Mälsig löslich in Ligroin.

2. **Pentan-1,3,3,5-Tetracarbonsäure, Heptandisäure-4,4-Dimethylsäure**  $CO_2CH_2CH_2C(CO_2H)_2CH_2CH_2CO_2H$ . **Teträthylester**  $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$ . B. Siehe Carboxylglutarsäuretriäthylester  $C_6H_8O_8(C_2H_5)_3$  (EMERY, B. 24, 283). — Flüssig. Siedep.:  $215^\circ$  bei 13 mm; spec. Gew. = 1,1084 bei  $20/4^\circ$ . Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Pentan-1,3,5-Tricarbonsäure.

3. **Dimethyldicarboxylglutarsäure, 2,4-Dimethylpentandisäure-2,4-Dimethylsäure**  $CH_3[C(CH_3)(CO_2H)]_2$ . B. Der Tetraäthylester entsteht beim Versetzen einer Lösung von (2,3 g) Natrium in (46 g) absol. Alkohol mit (16,6 g) Dicarboxylglutarsäuretetraäthylester und dann mit (16 g)  $CH_3J$  (DRESSEL, A. 256, 182). — Krystallmasse. Schmilzt bei  $164^\circ$ , unter Zerfall in Dimethylglutarsäure (Schmelzp.:  $90^\circ$ ) und  $CO_2$ . Dieselbe Zersetzung findet allmählich statt beim Kochen mit Wasser. Leicht löslich in Wasser; schwieriger in Aether.

**Teträthylester**  $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$ . B. Siehe die Säure (DRESSEL). — Oel. Siedep.:  $191^\circ$  bei 12 mm.

4. **Äthylglutarsäure, Hexandisäure-2,4,4-Trimethylsäure**  $CH_3CH_2C(CO_2H)_2CH_2CH(CO_2H)_2$ . **Teträthylester**  $C_{17}H_{28}O_8 = C_9H_8O_8(C_2H_5)_4$ . B. Aus (35 g) Äthylglutarsäuretetraäthylester  $C_9H_{10}O_8(C_2H_5)_4$  mit (900 g) Eisessig und (80 g) Zinkstaub (GUTHZEIT, DRESSEL, B. 23, 3184). — Oel. Siedep.:  $195-197^\circ$  bei 10–11 mm.

## 5. Säuren $C_{10}H_{14}O_8$ .

1. **Diäthylacetylentetracarbonsäure, 3-Methylnonandisäure-2,8-Dimethylsäure**  $(CO_2H)_2C(C_2H_5)C(C_2H_5)(CO_2H)_2$ . **Teträthylester**  $C_{18}H_{30}O_8 = C_{10}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$ . B. Bei 40-stündigem Kochen von 110 g Äthylmalonsäurediäthylester mit Natriumäthylat (13,4 g Na enthaltend) und 130 g Äthylchlormalonsäurediäthylester (BISCHOFF, B. 21, 2085). — Oel. Siedep.:  $198-200^\circ$  bei 11,3 mm; spec. Gew. = 1,043 bei  $19/15^\circ$ . Liefert, bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure, s-Diäthylbernsteinsäure.

2. **Methyläthylisoallylentetracarbonsäure, 2-Methylhexansäure-3,3,4-Trimethylsäure**  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH(CO_2H) \\ C_2H_5 \cdot CH(CO_2H) \end{matrix} > C(CO_2H)_2$ . **Teträthylester**  $C_{18}H_{30}O_8 = C_{10}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$ . B. Entsteht, neben Äthyläther- $\alpha$ -Oxypropionsäureäthylester, bei 12-stündigem Kochen einer Lösung von (314 g) Butenyltricarbonsäuretriäthylester, (288 g)  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester und (26,5 g) Natrium, gelöst in absol. Alkohol (BISCHOFF, KÜHLBERG, B. 23, 668). — Siedet gegen  $300^\circ$ .

3. **Methyläthylidicarboxylglutarsäure, 2-Methylhexansäure-2,4,4-Trimethylsäure**  $(CO_2H)_2C(C_2H_5)CH_2C(CH_3)(CO_2H)_2$ . **Teträthylester**  $C_{18}H_{30}O_8 = C_{10}H_{10}O_8(C_2H_5)_4$ . D. Man reducirt Äthylglutarsäuretetraäthylester  $C_9H_{10}O_8(C_2H_5)_4$  [dargestellt aus  $NaC_9H(CO_2C_2H_5)_4$  und  $C_2H_5J$ ] und behandelt des Produkt mit



$\text{CH}_3\text{J}$  (und Alkohol) (BISCHOFF, *B.* 24, 1055). Man fraktionniert das Produkt im Vakuum. — Siedep.: 293—295° bei 76 mm.

## 6. Säuren $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_8$ .

1. *Diäthyl-dicarboxylglutarsäure, Heptan-3,3,5,5-Tetramethylsäure*  $\text{CH}_2[\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H})]_3$ . *B.* Der Teträthylester entsteht bei kurzem Erhitzen von Dicarboxylglutarsäuretetraäthylester mit alkoholischem Natriumäthylat und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (DRESSEL, *A.* 256, 185). — Strahlig-krystallinische Masse (aus Aether). Zerfällt gegen 163° in Diäthylglutarsäure und  $\text{CO}_2$ . Leicht löslich in Aether.

*Teträthylester*  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_8 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . *B.* Siehe die Säure (DRESSEL). — GroÙe Säulen oder Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 61°. Siedep.: 195° bei 12 mm. Äußerst leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. *Tetramethylisoäthylentetracarbonsäure, 2,2,4,4-Tetramethylpentandisäure-3,3-Dimethylsäure*  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \\ (\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \end{matrix} > \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . *Teträthylester*  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_8 = \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . *B.* Bei 40-stündigem Kochen einer Lösung von (161 g) Isobutenyltricarbonsäuretriäthylester mit (114 g)  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester und (13,5 g) Natrium, gelöst in absol. Alkohol (BISCHOFF, KUHLEBERG, *B.* 23, 666). — Dickes Öl. Siedep.: 315—334°. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure entstehen zwei Tetramethyltricarbaldehylsäuren  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$ .

3. *Dimethylpentantetracarbonsäure, 2,6-Dimethylpentandisäure-2,6-Dimethylsäure*  $(\text{CO}_2\text{H})_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Der Teträthylester entsteht beim Eintragen von 36 g Pentantetracarbonsäuretetraäthylester in die Lösung von 4,6 g Natrium in 50 g absol. Alkohol und Hinzufügen von 35 g  $\text{CH}_3\text{J}$  (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 829). — Zerfällt gegen 200° in  $\text{CO}_2$  und Dimethylpimelinsäure. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 704.

*Teträthylester*  $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_8 = \text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Dickflüssig. Siedep.: 238—240° bei 30 mm (P., P.). Mischbar mit Alkohol und Aether.

7. *Isoheptantetracarbonsäure, 3-Methylnonandisäure-2,6-Dimethylsäure*  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8 = (\text{CO}_2\text{H})_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . *Teträthylester*  $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_8 = \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . *B.* Entsteht, neben Methylhexamethylendicarbonsäureester  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , bei der Einwirkung von 1,5-Dibromhexan  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  auf Natriummalonsäureester (FREER, PERKIN, *Soc.* 53, 201). Man fraktionniert das Produkt im Vakuum. — Dickflüssig. Siedep.: 273—276° bei 60 mm. — Die freie Säure  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$  zerfällt, in der Hitze, in  $\text{CO}_2$  und Methylazelaensäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ .

## 8. Säuren $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$ .

1. *Dipropyl-dicarboxylglutarsäure, Nonan-4,4,6,6-Tetramethylsäure*  $\text{CH}_2[\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H})]_3$ . *B.* Der Teträthylester entsteht beim Erwärmen von Dicarboxylglutarsäuretetraäthylester mit alkoholischem Natriumäthylat und Propyljodid (DRESSEL, *A.* 256, 189). — Krystallmasse. Schmilzt bei 167° unter Zerfall in Dipropylglutarsäure und  $\text{CO}_2$ .

*Teträthylester*  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_8 = \text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . *B.* Siehe die Säure (DRESSEL). — GroÙe Krystalle. Schmelzp.: 42°; Siedep.: 207—208° bei 12 mm. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

2. *Diäthylpentantetracarbonsäure, Nonan-3,3,7,7-Tetramethylsäure*  $(\text{CO}_2\text{H})_2\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_2\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{H})_2$ . *B.* Der Teträthylester entsteht aus 36 g Pentantetracarbonsäureester, 4,6 g Natrium (gelöst in 55 g absol. Alkohol) und 40 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 833). — Krystallinisch. Zerfällt bei 192—195° in  $\text{CO}_2$  und Diäthylpimelinsäure. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Elektrische Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 704. — Ag<sub>4</sub>.Ä. Niederschlag.

*Teträthylester*  $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}_8 = \text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Flüssig. Siedep.: 247° bei 30 mm (P., P.).

## 9. Säuren $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_8$ .

1. *1,5-Dipropylpentan-1,1,5,5-Tetracarbonsäure, Undekan-4,4,8,8-Tetramethylsäure*  $\text{CH}_2[\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{CO}_2\text{H})]_2$ . *Teträthylester*  $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_8 = \text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . *B.* Aus 1,1,5,5-Pentantetracarbonsäureester,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$  und Propyljodid (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 836). — Schmelzp.: 52—54°. Siedep.: 253—256° bei 30 mm. Leicht löslich in Alkohol.

**2, 1,5-Diisopropylpentan-1,1,5,5-Tetracarbonsäure, 2,8-Dimethylnonan-3,3,7,7-Tetramethylsäure**  $CH_2[CH_2.C(C_3H_7)(CO_2H)_2]_2$ . **Teträthylester**  $C_{22}H_{40}O_8 = C_{16}H_{20}O_8(C_2H_5)_4$ . B. Aus 1,1,5,5-Pentantetracarbonsäureester,  $C_5H_5ONa$  und Isopropyljodid (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 839). — Bleibt bei 0° flüssig. Siedep.: 250—252° bei 30 mm.

**10. 1,5-Diisobutylpentan-1,1,5,5-Tetracarbonsäure, 2,10-Dimethylundekan-4,4,8,8-Tetramethylsäure**  $C_{17}H_{28}O_8 = CH_2[CH_2.C[(CH_2.CH(CH_3)_2)](CO_2H)_2]_2$ . **Teträthylester**  $C_{25}H_{44}O_8 = C_{17}H_{24}O_8(C_2H_5)_4$ . B. Aus Isobutylmalonsäureester,  $C_5H_5ONa$  und  $CH_2(CH_2Br)_2$  (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 841). — Siedep.: 257—263° bei 30 mm.

## E. Säuren $C_nH_{2n-8}O_8$ .

**I. Dicarbintetracarbonsäure, Butendisäure-2,3-Dimethylsäure**  $C_6H_8O_8 = (CO_2H)_2.C:C(CO_2H)_2$ . B. Der Tetraäthylester entsteht beim Erhitzen von Natriumchloromalonsäureester (CONRAD, GUTHZEIT, A. 214, 76).  $2CCl(Na)(CO_2.C_2H_5) = C_2(CO_2.C_2H_5)_4 + 2NaCl$ . Beim Behandeln von Natriumchloromalonsäureester mit einer ätherischen Jodlösung (BISCHOFF, RACH, B. 17, 2787). Entsteht, neben wenig Acetyltetracarbonsäureester, beim Eingießen einer ätherischen Lösung von 24 g Jod in ein Gemisch aus 4,6 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol und 16 g Malonsäureester (Darstellung von Dicarbintetracarbonsäureester) (BISCHOFF, RACH, B. 17, 2781).  $2CNa_2(CO_2.C_2H_5)_2 + 4J = C_6O_8(C_2H_5)_4 + 4NaJ$ . Beim Behandeln von Dinatriumacetyltetracarbonsäureester  $Na_2.C_6O_8(C_2H_5)_4$  mit o-Nitrobenzoylchlorid (BISCHOFF, RACH, B. 17, 2798) oder mit Jod (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, A. 239, 130). Entsteht, neben Acetat-Tartronsäurediäthylester aus Brommalonsäurediäthylester mit Kaliumacetat und absol. Alkohol (CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 2997). Aus Dibrommalonsäurediäthylester, gelöst in Benzol, mit Natrium (C., BR.). — Die freie Säure ist höchst unbeständig. Versetzt man den Teträthylester mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von (6 Mol.) Kali, so wird der Ester verseift, und, nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit Weingeist, erhält man das Salz  $K_2.C_6H_2O_8$ , das aus heissem Wasser in glänzenden, monoklinen Prismen krystallisiert (C., G.). —  $Ca_2.C_6O_8 + 7H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen des sauren Kaliumsalzes mit  $CaCl_2$  und  $NH_3$  (C., G.). —  $Ag_2.C_6H_8$ . Niederschlag.

**Teträthylester**  $C_{14}H_{26}O_8 = C_2(CO_2.C_2H_5)_4$ . D. Man trägt die theoretische Menge Natrium in ein Gemisch aus 19,4 g Chloromalonsäurediäthylester und 250 ccm absolutem Aether ein, destilliert nach 20 Stunden den Aether ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um (CONRAD, GUTHZEIT, B. 16, 2631). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 56—58°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 325—328°. Mol.-Verbrennungswärme = 1628,8 Cal. (STOHMANN, Ph. Ch. 10, 421). Sehr leicht löslich in Aether und in kochendem Weingeist, schwerer in kaltem Weingeist. Wird von Alkalien leicht verseift, schwer durch HCl. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol und rauchender Salzsäure auf 150—190°, in  $CO_2$ ,  $C_2H_5Cl$  und Fumarsäure. Geht beim Behandeln, in alkoholischer Lösung, mit Zinkstaub und HCl in Acetyltetracarbonsäureester  $C_6H_2O_8(C_2H_5)_4$  über. Verbindet sich nicht direkt mit Brom.

## 2. Säuren $C_7H_6O_8$ .

**1. Dicarboxylglutakonsäure, 2-Pentendisäure-2,4-Dimethylsäure**  $(CO_2H)_2.CH.CH:C(CO_2H)_2$ . B. Die Natriumverbindung des Teträthylesters entsteht, wenn man 32 g Malonsäureester mit einer Lösung von 9,2 g Natrium in 200 ccm absoluten Alkohols und hierauf mit 12 g  $CHCl_3$  versetzt (CONRAD, GUTHZEIT, A. 222, 250).  $4C_3H_5NaO_2(C_2H_5)_2 + CHCl_3 = 3NaCl + C_7H_4NaO_8(C_2H_5)_4 + 2C_2H_5O_2(C_2H_5)_2$ . Man erwärmt auf dem Wasserbad und filtriert die warme Lösung vom gefällten Kochsalz ab. Beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz. Man krystallisiert dasselbe aus absol. Alkohol um und trägt das getrocknete Salz in ein Gemisch aus Aether und Salzsäure (1 Vol. rauch. Salzsäure, 1 Vol.  $H_2O$ ) ein. Die Aetherschicht wird abgehoben, mit  $H_2O$  gewaschen und an der Luft verdunstet (GUTHZEIT, DRESSLE, B. 22, 1414). Die Ester entstehen bei eintägigem Stehen von Aethoxypyrrondicarbonsäureester  $C_{13}H_{16}O_7$  (s. S. 864) mit Alkoholen (GUTHZEIT, DRESSLE, B. 22, 1421).

**Teträthylester**  $C_{15}H_{26}O_8 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$ . Flüssig. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 270—280°. Spec. Gew. = 1,131 bei 15°. Siedet selbst im Vakuum nicht unzersetzt. Zerfällt, bei längerem Kochen, in Alkohol und Aethoxypyrrondicarbonsäureester  $C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$  (s. S. 864). Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid kornblumenblau gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit konzentrierter HCl, in  $CO_2$ , Weingeist, Glutakonsäure  $C_6H_6O_4$  und Carboxylglutakonsäureester  $C_6H_4O_8(C_2H_5)_2$ . Glutakonsäure entsteht auch beim





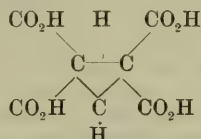
beim Vermischen von (86,5 g) Malonsäurediäthylester mit der Lösung von (12,5 g) Natrium in absolutem Alkohol und dann mit 136 g Brommaleinsäurediäthylester (SCHACHERL, A. 229, 91).  $CHNa(CO_2C_2H_5)_2 + C_2HBr(CO_2C_2H_5)_2 = C_3H_2(CO_2C_2H_5)_4 + NaBr$ . Zur Darstellung der Säure werden 46 g des Teträthylesters mit dem halben Volumen Alkohol und 26 g reinem NaOH, gelöst in wenig Wasser, vermischt und die Lösung hierauf mit HCl bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt. Die ausgeschiedene Säure löst man in Wasser, fällt mit  $NH_3$  und  $BaCl_2$  und zerlegt den Niederschlag durch die theoretische Menge  $H_2SO_4$ . — Große Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in absolutem Aether. Verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$ , nicht aber im Exsiccator über  $H_2SO_4$ . Die entwässerte Säure schmilzt bei  $191-192^\circ$  (SCH.), bei  $196-198^\circ$  (BUCHNER, WITTER, B. 23, 2584), unter Zerfall in  $CO_2$  und *s-Trans*-1,2,3-Trimethylentetracarbonsäure  $C_6H_6O_8$ . Elektrisches Leitungsvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, Ph. Ch. 2, 903.

Salze: SCHACHERL. —  $Na_3C_7H_5O_8 + 8H_2O$ . Kleine Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $Ca_2C_7H_2O_8 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird. —  $Ba_2C_7H_2O_8 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Amorpher Niederschlag.

Tetramethylester  $C_{11}H_{14}O_8 = C_7H_2O_8(CH_3)_4$ . Krystalle (aus Aether). Schmelzp.:  $85^\circ$ ; Siedep.:  $205-215^\circ$  bei 50 mm (BUCHNER, WITTER, B. 23, 2584).

Teträthylester  $C_{15}H_{22}O_8 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$ . Flüssig. Siedep.:  $220-230^\circ$  bei 40 mm (SCHACHERL, A. 229, 91).

#### 4. Trimethylen-1,1,2-Tetracarbonsäure



B. Der Tetra-

äthylester entsteht beim Versetzen der Natriumverbindung des Propan- $\omega_1\omega_2$ -Tetracarbonsäureesters mit Brom (PERKIN, B. 19, 1056; DRESSEL, A. 256, 194). — Glasglänzende Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei  $200^\circ$  unter Zersetzung. Zerfällt bei  $200-230^\circ$  in  $CO_2$  und *I*cis-1,2-Trimethylenendicarbonsäureanhydrid. Mol.-Verbrennungswärme = 484,5 Cal. (STOHMANN, KLEBER, J. pr. [2] 45, 483).

Tetramethylester  $C_{11}H_{14}O_8 = C_7H_2O_8(CH_3)_4$ . Prismen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.:  $71,5-72^\circ$ ; Mol.-Verbrennungswärme = 1170,6 Cal. (STOHMANN, KLEBER, J. pr. [2] 45, 484).

Teträthylester  $C_{15}H_{22}O_8 = C_7H_2O_8(C_2H_5)_4$ . Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $43^\circ$ ; Siedep.:  $187^\circ$  bei 12 mm (DRESSEL). Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

### 3. Säuren $C_8H_8O_8$ .

1. *Diglykolytmaleinsäure*  $CO_2H.C.CH_2.CO_2H$  B. Aus Dimalonylmaleinsäure, beim Erhitzen auf  $150-160^\circ$ , oder besser beim Abdampfen mit Salzsäure (PUM, M. 9, 456).  $CO_2H.C.CH(CO_2H)_2 = C_8H_8O_8 + 2CO_2$ . — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.:  $176^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

2. *1,1,2,2-Tetramethylen-tetracarbonsäure*  $CH_2.C(CO_2H)_2$  B. Der Teträthylester entsteht, wenn man 21 g Äthylen-dimalonsäure-teträthylester in 100 g absol. Aether löst, die Lösung von 3 g Natrium in möglichst wenig Alkohol (und etwas Aether) hinzufügt und nach 5 Minuten 10 g Brom hinzutropfelt (PERKIN, Soc. 51, 21).  $CH_2.CNa(CO_2C_2H_5)_2 + 2Br = C_6H_2O_8(C_2H_5)_4 + 2NaBr$ . Man lässt 1 Stunde lang stehen, giebt dann  $H_2O$  hinzu, verdunstet die abgehobene, ätherische Lösung (nach dem Waschen und Trocknen über  $CaCl_2$ ) und kocht den Rückstand mit 16 g KOH, gelöst in wenig Alkohol, 8 Stunden lang. Dann verdunstet man den Alkohol, neutralisiert den Rückstand mit Essigsäure, fällt mit Bleizucker und zerlegt das Bleisalz durch  $H_2S$ . — Krystallinische Masse. Schmilzt bei  $145-150^\circ$ , dabei in  $CO_2$  und 1,2-Tetramethylen-dicarbonsäure  $C_6H_6O_8$  zerfallend. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroin.

#### 3. 1,1,3,3-Tetramethylen-tetracarbonsäure $CH_2 \begin{array}{c} \diagup C(CO_2H)_2 \\ \diagdown C(CO_2H)_2 \end{array} CH_2$ .

Teträthylester  $C_{16}H_{24}O_8 = C_8H_4O_8(C_2H_5)_4$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von Dinatriumdicarboxylglutarsäure-teträthylester mit  $CH_3I_2$  (DRESSEL, A. 256, 199). — Dickes Öl. Siedet, nicht unzersetzt, bei  $220-250^\circ$  bei 15 mm.



4.  $\alpha$ -Trimethylen-1, 2, 3-Tricarbon-1-Essigsäure  $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H}.\text{CH} \\ \text{CO}_2\text{H}.\text{CH} \end{matrix} \text{C} \begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$

Tetramethylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8(\text{CH}_3)_4$ . B. Beim Destilliren von Pyrazolinitricarbonessigsäure-Tetramethylester (BUCHNER, *Dissertation*, S. 117).  $\text{CH}_3\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$  ( $\text{CO}_2.\text{CH}_3)_3 = \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8 + \text{N}_2$ . — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.:  $67^\circ$ . Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

4. Aethyldicarboxylglutakonsäure, 2-Pentensäure-2, 4, 4-Trimethylsäure  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8 = \text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2.\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . Teträthylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_8 = \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . B. Bei 3—4 stündigem Erhitzen auf  $170$ — $180^\circ$  von (12 g) der festen Natriumverbindung des Dicarboxylglutakonsäureäthylesters mit überschüssigem  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (GUTHZEIT, DRESSEL, B. 23, 3181). — Oel. Siedep.:  $195$ — $202^\circ$  bei 11 mm. Alkoholisches Kali spaltet in Aethylglutakonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$  und  $\text{CO}_2$ .

5. 1, 1, 3, 3-Hexamethylen-tetracarbonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8 = (\text{CO}_2\text{H})_2.\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{matrix}$   $\text{CH}_2$ . B. Der Teträthylester entsteht, wenn 36 g Pentantetracarbonsäure-teträthylester mit der kalten Lösung von 4,6 g Natrium in 50 g absol. Alkohol und dann mit 28 g  $\text{CH}_2\text{J}_2$  versetzt und dann erwärmt werden (PERKIN, *Soc.* 59, 803). Man verseift den Ester durch (6 Mol.) KOH, gelöst in Holzgeist. Der Teträthylester entsteht auch aus Dinatrium- $\omega_1\omega_2$ -Propan-tetracarbonsäure-teträthylester und Trimethylenbromid (PERKIN, PRENTICE, *Soc.* 59, 994). — Glänzende Prismen (aus Wasser). Zerfällt bei  $218$ — $220^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und 2 isomere 1, 3-Hexamethylen-dicarbonsäuren. Mälsig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heissem Alkohol, sehr wenig in Aether. Elektr. Leitfähigkeit: WALKER, *Soc.* 61, 706. — Ag. $\cdot$ A. Gelatinöser Niederschlag.

Teträthylester  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_8 = \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . Flüssig. Siedep.:  $243$ — $245^\circ$  bei 50 mm (P.).

6. Camphoglykuronsäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8$ . B. Findet sich, neben Uramidoglykuronsäure, im Hundeharn, nach der Fütterung mit Campher (SCHMIEDEBERG, MEYER, H. 3, 422). — D. Der zum Syrup verdampfte Harn wird mit feuchtem Barythydrat erwärmt und dann mit Alkohol versetzt. Den abfiltrirten Niederschlag rührt man mit viel Wasser an, filtrirt, setzt zum Filtrat Baryt und verdunstet im Wasserbade. Das ausgeschiedene Barymsalz zerlegt man mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , neutralisirt die freien Säuren mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und erhält, beim Verdunsten, zunächst das Silbersalz der  $\alpha$ -Camphoglykuronsäure, dann jenes der  $\beta$ -Säure und schliesslich das der Uramidoglykuronsäure.

1.  $\alpha$ -Camphoglykuronsäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine, dünne Täfelchen. Löslich in 16—20 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol und in warmem Wasser, unlöslich in Aether. Verliert das Krystallwasser oberhalb  $100^\circ$  und schmilzt dann bei  $128$ — $130^\circ$ .  $[\alpha]_D = -32,85^\circ$ . —  $\text{Ba}.\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8$ . D. Durch Neutralisiren der Säure mit  $\text{BaCO}_3$ . — Glasige Masse. Durch längeres Stehen einer Lösung wurden einmal warzige Krystalle erhalten, mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , die sich leicht in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol lösten. — Durch Erwärmen der Säure mit Aetzbarium entsteht ein schwer lösliches, basisches Salz. —  $\text{Ag}.\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_8 + x\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure.

2.  $\beta$ -Camphoglykuronsäure ist die amorphe Modifikation der  $\alpha$ -Säure. Bei längerem Erwärmen mit Baryt geht die  $\alpha$ -Säure in die  $\beta$ -Säure über. Syrup; erstarrt nach mehrwöchentlichem Stehen im Exsiccator zu einer spröden Masse, die bei  $100^\circ$  schmilzt. —  $\text{Ag}.\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_8 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle; in Wasser etwas leichter löslich als das Salz der  $\alpha$ -Säure. Gegen Reagenzien verhalten sich beide Modifikationen gleich. Beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure zerfallen sie in Campherol und Glykuronsäure.  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (Campherol) +  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$ . Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure liefern sie  $\text{CO}_2$ , Ameisensäure, Camphersäure, Campherol und etwas Glykuronsäure.

Campherol  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . D. Man kocht  $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang Camphoglykuronsäure mit fünfprocentiger Salzsäure und zieht das Campherol durch Schütteln mit Aether aus (SCHMIEDEBERG, MEYER). — Krystallisirt, beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung, in unregelmässigen, dünnen Tafeln. Schmelzp.:  $197$ — $198^\circ$ . Sublimirt vor dem Schmelzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser; wird der wässrigen Lösung durch Aether entzogen. Verbindet sich mit Säuren, aber nicht mit Basen. Liefert bei der Oxydation Camphersäure.

**Uramidocamphoglykuronsäure (?)**. B. und D. Siehe Camphoglykuronsäure (SCHMIEDEBERG, MEYER). — Das neutrale Baryumsalz ist amorph, in Wasser in allen Verhältnissen löslich und auch in heissem, wässrigem Alkohol ziemlich löslich. Erhitzt man es mit Baryt, so entsteht ein schwer lösliches, basisches Salz. Beim Kochen mit Baryt werden  $NH_3$  und  $CO_2$  abgeschieden. — Das Silbersalz ist amorph.

## F. Säure $C_nH_{2n-10}O_8$ .

**Diallyldicarboxylglutarsäure, 1, 8-Nonadien-4, 4, 6, 6-Tetramethylsäure**  
 $C_{13}H_{16}O_8 = CH_2[CH(CH_2CH:CH_2)(CO_2H)_2]_2$ .

**Tetraäthylester**  $C_{24}H_{32}O_8 = C_{13}H_{12}O_8(C_2H_5)_4$ . B. Beim Erhitzen von Dicarboxylglutarsäuretetraäthylester mit Natriumäthylat und Allyljodid (DRESSEL, A. 256, 191). — Schmelzp.:  $30-31^\circ$ ; Siedep.:  $213-215^\circ$  bei 20 mm.

## XVI. Säuren mit neun Atomen Sauerstoff.

### A. Säuren $C_nH_{2n}O_9$

#### 1. 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-Oktanheptolsäuren $C_8H_{16}O_9$ .

1.  **$\alpha$ -Glykooktonsäure**  $OH.CH_2[CH.OH]_6.CO_2H$ . B. Entsteht, neben der  $\beta$ -Glykooktonsäure, bei 4 tägigem Stehen bei  $25^\circ$  von 50 g Glykoheptose mit 350 g  $H_2O$  und 14 ccm HCN (wasserfrei) (E. FISCHER, A. 270, 92). Man kocht dann mit der heißen Lösung von 50 g krystallisiertem Barythydrat, bis alles  $NH_3$  entwichen ist, verdünnt bis auf  $1\frac{1}{2}$  l und sättigt, bei Siedehitze, mit  $CO_2$ . Beim Eindampfen scheidet sich zunächst das Baryumsalz der  $\alpha$ -Säure aus. — Geht, schon beim Verdampfen der wässrigen Lösung, in das Anhydrid über. Wandelt sich, beim Erhitzen mit Pyridin (+  $H_2O$ ) auf  $140^\circ$ , teilweise in die  $\beta$ -Säure um. —  $Ba(C_8H_{16}O_9)_2$ . Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

**Anhydrid**  $C_8H_{14}O_8$ . Schmelzp.:  $145-147^\circ$  (FISCHER). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol.  $[\alpha]_D = +45,9^\circ$ . Liefert ein gegen  $215^\circ$  schmelzendes Phenylhydrazinderivat. Molek.-Verbrennungswärme: FOGH, Bl. [3] 7, 395.

2.  **$\beta$ -Glykooktonsäure**  $OH.CH_2[CH.OH]_6.CO_2H$ . B. Siehe die  $\alpha$ -Säure. Entsteht in größerer Menge wenn das Gemisch aus Glykoheptose,  $H_2O$  und HCN 4 Tage lang bei  $40^\circ$  gehalten wird (E. FISCHER, A. 270, 100). — Geht, beim Abdampfen der Lösung, in das Anhydrid über. — Das Baryumsalz ist gummiartig.

**Anhydrid**  $C_8H_{14}O_8$ . Feine Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.:  $186-188^\circ$  (FISCHER). Sehr leicht löslich in warmem Wasser, ziemlich schwer in heissem Alkohol.  $[\alpha]_D = +23,6^\circ$ . — Liefert ein bei  $170-172^\circ$  schmelzendes Phenylhydrazinderivat.

#### 3. d-Mannooktonsäure.

**Anhydrid**  $C_8H_{14}O_8$ . B. Man lässt eine Lösung von (1 Mol.) Mannoheptose  $C_7H_{14}O_7$  in (5 Thln.) Wasser 6 Tage mit (1 Mol.) Blausäure und etwas Ammoniak stehen und kocht sie dann mit überschüssigem Baryt bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks. Man fällt den Baryt durch Schwefelsäure genau aus, kocht die Lösung mit Thierkohle, filtrirt und dampft das Filtrat zum Syrup ein. Zur Reinigung stellt man das Phenylhydrazid dar, kocht dieses  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit (1 Thl.) Barytwasser (3 Thle. Barythydrat, 30 Thle.  $H_2O$ ), entfernt das Phenylhydrazin durch Aether und den Baryt durch Schwefelsäure. Das Filtrat vom  $BaSO_4$  dampft man zum Syrup ein und übergießt diesen mit Alkohol (FISCHER, PASSMORE, B. 23, 2233). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $167$  bis  $170^\circ$ . Für die Lösung von 1,5 g in 13,7 g Wasser ist bei  $20^\circ$   $[\alpha]_D = -43,58^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Wird von Natriumamalgam zu Mannoktose reducirt. Schmeckt süß.

2. **Rhamnooktonsäure**  $C_8H_{16}O_9 = CH_3(CH.OH)_7.CO_2H$ . B. Man erwärmt eine Lösung von (6 g) Rhamnoheptose in (24 g) Wasser mit (0,73 g) wasserfreier Blausäure auf  $40^\circ$  (E. FISCHER, PILOTY, B. 23, 3109). Das entstandene Amid verwandelt man in das Baryumsalz. — Geht, beim Abdampfen der wässrigen Lösung, in das Anhydrid über.



**Anhydrid**  $C_9H_{16}O_8$ . *B.* Beim Abdampfen der wässerigen Lösung von Rhamno-  
 oktonsäure (E. FISCHER, *PILOTY*, *B.* 23, 3109). — Nadeln. Schmelzp.: 171–172°.  $[\alpha]_D^{20} =$   
 –50,8°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aceton.

## B. Säuren $C_nH_{2n-2}O_9$ .

**I. Leukonsäure**  $C_6H_8O_9$ . *B.* Bei der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf  
 eine Lösung von krokonsäurem Alkali (WILL, *A.* 118, 183).  $C_6H_2O_5$  (Krokonsäure) + O  
 +  $3H_2O = C_6H_8O_9$ . — Dicker Syrup, der gummiartig eintrocknet. Krystallisiert aus Sal-  
 petersäure (spec. Gew. = 1,36) mit  $1H_2O$  in kleinen Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden  
 (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 301). Schmeckt süß. Äußerst löslich in Wasser, schwer in  
 Alkohol, fast gar nicht in Aether. Die wässrige Lösung wird auf Zusatz von Soda oder  
 $K_2CO_3$  purpurroth und dann farblos, hält aber jetzt keine Krokonsäure. Bleibt bei  
 100° unverändert; geht, in höherer Temperatur, in Krokonsäure über. Wird von Reduk-  
 tionsmitteln zu Krokonsäure reducirt: mit  $(NH_4)_2S$  entsteht krokonsäures Ammoniak,  
 aber mit  $H_2S$  Thiokrokonsäure  $C_6H_8SO_4$ . Liefert mit Zink Hydrokrokonsäure  $C_6H_7O_9$   
 (LERCH, *A.* 124, 40). Liefert mit 3, 4-Toluylendiamin Leukonditoluylenchinoxalin  
 $C_{19}H_{12}N_4O$ . Liefert mit  $NH_3O$  ein Tetr- und ein Pentoxim. —  $K.C_6H_7O_9$ . Amorph,  
 schwer löslich in Wasser (W.). —  $Ba_3(C_6H_7O_9)_2$  (im Vakuum über  $H_2SO_4$ ). Flockiger,  
 gelblichweißer Niederschlag (W.). —  $Pb_3(C_6H_7O_9)_2$ . Blassgelber Niederschlag. —  $Ag_3$   
 $C_6H_7O_9$ .

**Tetroxim**  $C_6H_4N_4O_5$ . *B.* Entsteht, neben dem Pentoxim, aus Krokonsäure und  
 Hydroxylamin (NIETZKI, ROSEMAN, *B.* 22, 916). — *D.* Man trägt 30 g krokonsäures Kalium,  
 allmählich und unter Abkühlen, in Salpetersäure (45 g Säure vom spec. Gew. = 1,39 und  
 das gleiche Volumen Wasser) ein, verdünnt die Lösung auf  $\frac{1}{2}$  l, giebt 180 g  $NH_3.OHCl$   
 hinzu und erwärmt einige Stunden lang auf 40–50° und dann  $\frac{1}{2}$  Tag auf dem Wasser-  
 bade. Man löst den gebildeten Niederschlag in kalter verd. Sodalösung und leitet in die  
 filtrirte Lösung  $CO_2$ . Hierdurch wird nur das Pentoxim gefällt. Das Filtrat davon wird  
 durch HCl gefällt. — Gleich dem Pentoxim. Verpufft gegen 160°. Wird von  $SnCl_2$   
 (und HCl) zu Tetramidooxypentol  $C_5H_{10}N_4O$  reducirt. —  $Na_2.C_6H_4N_4O_5$ . Gelbe Nadeln,  
 erhalten durch Fällen einer Lösung des Tetroxims in Soda mit NaCl.

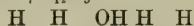
**Tetracetylderivat**  $C_{11}H_{14}N_6O_9 + H_2O = C_6H_8N_6O_6(C_2H_5O)_4 + H_2O$ . *B.* Aus dem  
 Tetroxim und Essigsäureanhydrid bei 40–50° (NIETZKI, ROSEMAN, *B.* 22, 918). — Nadeln  
 (aus  $CHCl_3$ ). Zersetzt sich bei 100°. Schwer löslich in heißem Chloroform und Benzol.

**Tetramidooxypentol**  $C_5H_{10}N_4O = OH.CH \begin{matrix} \diagup C(NH_2):C.NH_2 \\ \diagdown C(NH_2):C.NH_2 \end{matrix}$ . *B.* Beim allmählichen

Eintragen des Tetroxims in ein Gemenge aus 1 Thl.  $SnCl_2$  und 2 Thln. konc. HCl (NIETZKI,  
 ROSEMAN, *B.* 22, 919). —  $C_5H_{10}N_4O.3HCl$ . Kleine Oktaëder. —  $C_5H_{10}N_4O.2H_2SO_4 + H_2O$ .  
 Schwer lösliche Nadeln.

**Pentoxim**  $C_5H_5N_5O_5$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer wässerigen Leukonsäure-  
 lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 19, 304). Entsteht auch aus  
 Krokonsäure und salzsaurem Hydroxylamin (N., B.). — *D.* Siehe das Tetroxim. — Hell-  
 gelbe, kugelige Krystallaggregate. Zersetzt sich bei 172°, ohne zu schmelzen, unter  
 schwachem Verpuffen. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln; löslich in Alkalien.  
 Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, unter Bildung von  $NH_3$  und KCN. Wird von  
 salzsaurem Zinnchlorür zu Pentamidopentol  $C_5H_{11}N_5$  reducirt. —  $K_2.C_5H_5N_5O_5$ . Wird  
 durch Lösen des Pentoxims in Kalilauge und Fällen mit Alkohol in braungelben, äußerst  
 explosiven Flocken erhalten.

## 2. 2,3,4,5,6-Heptanpentoldisäuren $C_7H_{12}O_9$ .



1.  $\alpha$ -**Pentaoxypimelinsäure**  $CO_2H \cdot \overset{OH}{\underset{OH}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{OH}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{OH}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{OH}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{OH}{C}} \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 24 stün-

digem Erwärmen auf 40° von je 10 g des Anhydrides der  $\alpha$ -Glykoheptonsäure  $OH.CH_2$   
 $(CH.OH)_5.CO_2H$  mit 10 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2 (KILIANI, *B.* 19, 1917). Man  
 vermischt das Produkt mit  $\frac{1}{2}$  l heißen Wassers, fügt  $CaCO_3$  hinzu, kocht  $\frac{1}{4}$  Stunde lang  
 und filtrirt kochend heiß. Das auskrystallisirte Calciumsalz zerlegt man durch Oxalsäure.  
 — Die freie Säure ist sehr unbeständig und geht, schon beim Verdunsten der wässerigen  
 Lösung, in das Anhydrid über. —  $Ca.C_7H_{10}O_9 + 4H_2O$ . Krusten, aus mikroskopischen  
 Kügelchen bestehend. —  $Ba.C_7H_{10}O_9 + 3H_2O$ .

**Anhydrid  $C_7H_{10}O_8$ .** Feine Nadeln oder schmale Prismen. Schmelzp.:  $143^\circ$  (KILIANI). Außerst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert mit Basen Salze der Pentoxypimelinsäure. Inaktiv.



2.  **$\beta$ -Pentaoxypimelinsäure**  $CO_2H \cdot \overset{OH}{\underset{|}{C}} \cdot \overset{OH}{\underset{|}{C}} \cdot \overset{H}{\underset{|}{C}} \cdot \overset{H}{\underset{|}{C}} \cdot \overset{H}{\underset{|}{C}} \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrstündigem Erwärmen von 1 Thl. des Anhydrides der  $\beta$ -Glykoheptonsäure mit 1 Thl.  $HNO_3$  (spec. Gew. = 1,2) (E. FISCHER, A. 270, 89). — Geht, schon beim Verdunsten der wässrigen Lösung, in das Anhydrid über.

**Anhydrid  $C_7H_{10}O_8$ .** Lange Nadeln oder Prismen (aus Essigäther). Schmilzt gegen  $177^\circ$ , unter Gasentwicklung (FISCHER). Sehr leicht löslich in Wasser.  $[\alpha]_D = +68,5^\circ$ .

3. **Pentaoxypimelinsäure.** B. Man erwärmt 100 g rohe d-Mannoheptonsäure einen Tag lang, am Kühler, mit 15 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf  $45-50^\circ$  (HARTMANN, A. 272, 194). Man verjagt, auf dem Wasserbade, die  $HNO_3$ , bindet den Rückstand an Kalk und zerlegt das Kalksalz durch Oxalsäure. — Syrup. —  $Ca.C_7H_{10}O_9 + 4H_2O$ . Kristallpulver. Schwer löslich in heißem Wasser.

**Diäthylester  $C_{11}H_{20}O_9 = C_7H_{10}O_9(C_2H_5)_2$ .** Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $166^\circ$  (HARTMANN). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Löst sich in etwa 20 Thln. heißen Alkohols.

3. **Carboxygalaktensäure  $C_7H_{12}O_9 = CO_2H.(CH.OH)_5.CO_2H$ .** B. Bei der Oxydation von (1 Thl.) Galaktosecarbonsäure  $C_7H_{14}O_8$  mit ( $1\frac{1}{2}$  Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) bei  $50^\circ$  (KILIANI, B. 22, 522). Nach 24 Stunden verdunstet man die Lösung auf dem Wasserbade, giebt zum Rückstande Wasser und verdunstet wieder. Dann löst man in Wasser, fällt die gebildete Oxalsäure durch kohlsauren Kalk genau aus, neutralisirt das Filtrat mit Kalilauge, dampft zum Syrup ein und übersättigt diesen stark mit Essigsäure. Das gebildete saure Kalisalz wird nach 12—24 Stunden abfiltrirt, umkristallisirt, mit Kali neutralisirt und mit  $Cd(NO_3)_2$  gefällt. Den Niederschlag zerlegt man durch  $H_2S$ . Entsteht auch bei der Oxydation des Anhydrides der Aldehydgalaktensäure  $C_7H_{12}O_8$  durch Bromwasser (KILIANI, B. 22, 1385). — Mikroskopische Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $171^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. —  $K.C_7H_{11}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Seideglänzende Nadeln. —  $Ba.C_7H_{10}O_9 + 3H_2O$ . Feine Prismen oder Nadeln. —  $Cd.C_7H_{10}O_9 + 2H_2O$ . Feine Nadeln.

### C. Säuren $C_nH_{2n-4}O_9$ .

1. **Dioxyisocitronensäure  $C_6H_8O_9 = CO_2H.CH(OH).CH(OH).C(OH)(CO_2H)_2$ .** B. Beim Behandeln von Mannit mit einer alkalischen Chamäleonlösung (PABST, J. 1880, 611). — Das Ammoniaksalz ist löslich in Wasser und fast unlöslich in kaltem Alkohol. Identisch mit Erythritsäure  $C_4H_8O_6$  (?).

2. **Desoxalsäure  $C_6H_8O_9$**  (VON BRUNNER) s. S. 857.

### D. Säuren $C_nH_{2n-10}O_9$ .

1. **Akonitoxalsäure, 2,5-Hexenondisäure-3,4-Dimethylsäure  $C_8H_6O_9 = CO_2H.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CO.CO_2H$ .** Triäthylester  $C_{14}H_{18}O_9 = C_8H_6O_9(C_2H_5)_3$ . B. Beim Stehen von (37 g) Oxaleessigsäurediäthylester mit einer Lösung von (20 g) Kaliumacetat in (20 ccm) Wasser (CLAISEN, B. 24, 124).  $2C_4H_5O_5(C_2H_5)_2 = C_8H_6O_9(C_2H_5)_3 + C_2H_5.OH$ . — Oel. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  tief dunkelroth gefärbt. Alkoholisches Kali erzeugt Akonitsäure, Essigsäure und Oxalsäure. —  $Ba(C_{14}H_{17}O_9)_2 + 2H_2O$ . Feine Nadelchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. —  $Pb.A_2$ . Niederschlag. Nadelchen (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Wasser.

2. **Säure  $C_{10}H_{10}O_9$ .**

**Anhydrid, Citracumalsäure  $C_{10}H_8O_8 = CO_2H.CH_2.C \begin{array}{l} \diagup CH \\ \diagdown C(CO_2H).C(CH_2.CO_2H) \end{array} O$ .** B. Bei 2—3 wöchentlichem Stehen von Acetondicarbonsäure mit Vitriolöl (NIEME, Pech-



MANN, A. 261, 199). Man vermischt (500 g) bei 150° entwässerter und pulverisirter Citronensäure mit (500 g) Vitriolöl und (500 g) rauchender Schwefelsäure (mit 12% SO<sub>2</sub>) und erwärmt, nach  $\frac{1}{4}$  Stunde, auf dem Wasserbade, solange noch CO entweicht. Dann lässt man erkalten, gießt (125 g) Vitriolöl hinzu und lässt 2—3 Wochen stehen, bis eine Probe des Gemisches durch Wasser gefällt wird. Dann gießt man in 800—900 ccm Wasser und saugt, nach 24 Stunden, die gefällte Säure ab. — Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 185°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Eisessig, unlöslich in CHCl<sub>3</sub> und Benzol. Wird durch heißes Wasser partiell zersetzt. Zerfällt bei 205° in Isodehydracetsäure und CO<sub>2</sub>. Beim Abdampfen mit NH<sub>3</sub> entsteht Lutidondicarbonsäure.

## XVII. Säuren mit zehn Atomen Sauerstoff.

**1. Glykonononsäure** C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>. B. Bei 14 tägigem Stehen bei 10—17° von 30 g α-Glykooktose, gelöst in 150 g H<sub>2</sub>O, mit 4,8 ccm wasserfreier Blausäure u. s. w. (E. FISCHER, A. 270, 102). — Ba(C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub>. Feine Nadeln. Ziemlich löslich in heißem Wasser.

**2. Tetrahydroxy-Norm-Butantricarbonsäure, 2,3,4,5-Hexantetrolidisäure-2-Methylsäure** C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub> = CO<sub>2</sub>H.CH(OH).CH(OH).CH(OH).C(OH)(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. B. Entsteht, neben Oxalsäure, bei eintägigem Erwärmen von (10 g) Lävulosecarbonsäure mit (20 g) Salpetersäure (1 Thl. konc. HNO<sub>3</sub>, 2 Thle. Wasser) auf 40° (DÜLL, B. 24, 348). Man reinigt die Säure durch Darstellung des Calciumsalzes. — Kleine Tafeln. Schmelzpt.: 146—147°. — K<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>10</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O. Mikroskopische, schiefe Prismen. — Ca<sub>3</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>10</sub>)<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O. Prismen.

**3. Säuren** C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>10</sub>.

**1. Propargylpentacarbonsäure (Propinylpentacarbonsäure, Pentandisäure-2,3,3-Trimethylsäure)** (CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.CH.C(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H. B. Der Pentäthylester dieser Säure entsteht beim allmählichen Eintragen von Chloräthyltricarbonsäureester C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>ClO<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in ein Gemisch von Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat (BISCHOFF, EMMERT, B. 15, 1108). — Strahlige Masse (aus Aether). Schmilzt bei 149—151° (BISCHOFF, B. 21, 2115) unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>. — K<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>10</sub> + 4 H<sub>2</sub>O. — Ba<sub>5</sub>.Ä<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O. Niederschlag.

**Pentäthylester** C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>. Siedet bei 275—280° bei 188 mm (B., E.). Spec. Gew. = 1,121 bei 15°; Molek. Brechungsvermögen = 156,87 (BISCHOFF, B. 21, 2114).

**Chlorpropinylpentacarbonsäure** C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ClO<sub>10</sub>.

**Pentäthylester** C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>ClO<sub>10</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ClO<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>. B. Beim Einleiten von Chlor bei 70° in Propinylpentacarbonsäureäthylester (BISCHOFF, B. 21, 2115). — Liefert mit Natriumpropinylpentacarbonsäurepentäthylester: Hexaädecarbonsäuredekaäthylester C<sub>16</sub>H<sub>4</sub>O<sub>20</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>10</sub>.

**2. Propanpentacarbonsäure, Pentandisäure-2,3,4-Trimethylsäure** (CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.CH.CH(CO<sub>2</sub>H).CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

**Pentäthylester** C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>. B. Entsteht neben dem Ester C<sub>5</sub>HO<sub>5</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> aus Malonsäureester, Natriumäthylat und Dichloressigsäureester (BISHOP, PERKIN, B. 25 [2] 746.). — Oel. Siedep.: 265° bei 80 mm.

**4. d-Mannonononsäure** C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>. B. Bei 3-tägiger Einwirkung von Blausäure und etwas Ammoniak auf Mannooktose C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (E. FISCHER, PASSMORE, B. 23, 2236). — Geht beim Eindampfen der wässerigen Lösung in das Anhydrid über.

**Anhydrid** C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>. B. Siehe die Säure (FISCHER, PASSMORE, B. 23, 2236). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpt.: 175—177°. Für die Lösung von (2,5 g) in (22,5 g) Wasser ist bei 20° [α]<sub>D</sub> = -41,0°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. Wird von Natriumamalga zu Mannononose reducirt. Schmeckt süß.

**5. Dioxybutantetracarbonsäure, 3,4-Hexandioldisäure-2,5-Dimethylsäure** C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>10</sub> = (CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>.

**Teträthylester** C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>10</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. B. Bei 4—5-tägigem Stehen von 10 g Glyoxal mit 55 g Malonsäurediäthylester und 10 g einer konc. Chlorzinklösung (POLONOWSKY,

A. 246, 3). Man verdünnt mit Wasser, zieht mit Aether aus und verdunstet, die mit verd. Salzsäure gewaschene, ätherische Lösung im Vakuum. Der Rückstand wird mit überhitztem Wasserdampf destillirt und der Rückstand mit Aether aufgenommen. — Gelblicher Syrup. Verliert, beim Behandeln mit alkoholischem Kali,  $\text{CO}_2$ .

**6. Butanpentacarbonsäure, Hexandisäure-3,3,4-Trimethylsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_{10} = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

**Pentäthylester**  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{10} = \text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ . B. Aus (22 g) Chlorbernsteinsäurediäthylester mit (25 g) Aethenyltricarbonsäuretriäthylester und einer Lösung von (2,4 g) Natrium in Alkohol (EMERY, B. 23, 3760). — Dickes Oel. Siedep.:  $216-218^\circ$  bei 16 mm; spec. Gew. = 1,1409 bei  $20^\circ/4^\circ$ .

**7. Hydrocarboxylsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_{10}$  oder  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}$ . B. Wurde zufällig erhalten bei einer Darstellung von Tetraoxychinon  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_8$  aus zum Theil schon verändertem Kohlenoxydkalium  $(\text{CO.K})_6$  (LERCH, A. 124, 31). — Rothbraune bis schwarzbraune Nadeln. Löslich in Alkohol. Wird von Wasser augenblicklich zersetzt in Tetraoxychinon und Rhodizonsäure  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$ .

## XVIII. Säuren mit elf Atomen Sauerstoff.

**1. Saccharumsäure**  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ . B. Entsteht, neben Glycinsäure, beim Kochen von Glykose mit Barytwasser (REICHARDT, J. 1870, 843). Hierbei schlägt sich saccharumsaures Baryum nieder, während die Glycinsäure gelöst bleibt. — Gelbbraunes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Die Lösungen färben sich an der Luft dunkler. —  $\text{Ba.C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_{11} = \text{Ba.C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_9 + 2\text{H}_2\text{O}$  (?). —  $\text{Ba.C}_7\text{H}_6\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Pb}_2.\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Pb}_3.\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{11}$ . —  $\text{Cu.C}_7\text{H}_6\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

**2. Apogluconsäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (oder  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  ?). B. Glucinsäure zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, in Apogluconsäure (MULDER, A. 36, 260), Ameisensäure und Essigsäure (REICHARDT, J. 1870, 845). — Braun, amorph; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Formel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (bei  $100^\circ$ ) (R.);  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  (bei  $120^\circ$ ) (M.);  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_9$  (bei  $140^\circ$ ) (R.). — Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

Salze: MULDER. —  $\text{Ca.C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$  (bei  $130^\circ$ ). Braun, amorph. Löslich in Wasser. —  $\text{Pb.C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_9$  (bei  $140^\circ$ ). —  $\text{Ag}_2.\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ .

## XIX. Säuren mit zwölf Atomen Sauerstoff.

**1. Säuren**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ .

**1. Glycinsäure.** B. Beim Behandeln von Glykose mit Kalk (PÉLIGOT, A. 30, 75). Beim Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Schwefelsäure (MULDER, A. 36, 259). Entsteht, neben Saccharumsäure, beim Kochen von Glykose mit Barytwasser (REICHARDT, J. 1870, 844). Beim Kochen von Gerbsäure mit Baryt (KAWALIER, J. 1858, 257). — Honigartige Masse. Ist über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet:  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{12} + \text{H}_2\text{O}$  (R.);  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_{12}$  (M.);  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_{13}$  (K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, in Ameisensäure, Essigsäure und Apoglycinsäure. Geht, beim Kochen mit starken Säuren, in Huminsäure über.

Salze: REICHARDT. —  $\text{Na}_3.\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_{20} + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Mg}_2.\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ca.C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{19} + 5\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ca}_3.\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{18} + \text{H}_2\text{O}$  (M.). —  $\text{Ba}_3.\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{21} + 6\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Pb}_3.\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{12}$  (bei  $150^\circ$ ); —  $\text{Pb}_3.\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{18} \cdot 3\text{PbO}$  (M.). —  $\text{Al}_2.\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{21} + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Fe}_3.\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{21} + 6\text{H}_2\text{O}$ .

**2. Laktobionsäure.** B. Bei der Oxydation von Milhzucker durch Brom (E. FISCHER, MEYER, B. 22, 361). — D. Man lässt eine Lösung von (1 Thl.) Milhzucker in (7 Thln.) Wasser 3—4 Tage mit (1 Thl.) Brom stehen. Dann verjagt man das freie Brom durch Einleiten eines starken Luftstromes in die lauwarne Lösung, leitet noch  $\text{H}_2\text{S}$  hindurch und fällt den Bromwasserstoff durch Bleicarbonat und Silberoxyd genau aus. Das Filtrat vom  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{AgBr}$  behandelt man mit  $\text{H}_2\text{S}$ , dampft ein und verreibt den erhaltenen Syrup mit ziemlich viel kaltem Eisessig. Die ungelöst bleibende Laktobionsäure löst man



in Wasser und fällt mit Bleiessig [dargestellt aus 2 Thln. Bleizucker, 1 Thl.  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  und 3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ] (F., M.). — Syrup. Aeußerst löslich in Wasser; schwer in Alkohol und kaltem Eisessig, unlöslich in Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure, in Glykonsäure und Galaktose. Die Salze sind syrupförmig, in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr leicht löslich, unlöslich in absol. Alkohol. —  $\text{Ca}(\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{12})_2$  (bei 105°). —  $\text{Ba}_2\text{A}_2$  (bei 105°).

3. **Maltobionsäure.** B. Durch Oxydation von Maltose mit Brom (E. FISCHER, MEYER, B. 22, 1941). — B. Man versetzt eine Lösung von (1 Thl.) Maltose in (7 Thln.) Wasser mit (1 Thl.) Brom. Nach 1—2 Tagen verjagt man das überschüssige Brom durch einen Luftstrom, fügt  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  hinzu und fällt das überschüssige Silber mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Man dampft die abfiltrirte Lösung auf  $\frac{1}{3}$  ein, fügt Bleiessig hinzu und zersetzt das gefällte Bleisalz durch  $\text{H}_2\text{S}$ . Das Filtrat vom  $\text{PbS}$  dampft man zum Syrup ein und reinigt ihn durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Füllen mit Aether (F., M.). — Syrup. Aeußerst löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 5%), in Dextrose und Glykonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ . — Die Salze sind alle leicht löslich und krystallisiren schlecht.

2. **Butonhexacarbonsäure, Hexendisäure-3, 3, 4, 4-Tetramethylsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_{12}$  =  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2.\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ .

**Hexäthylester**  $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$  =  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ . B. Beim Behandeln der Natriumverbindung des Aethenyltricarbonsäureesters mit Jod (BISCHOFF, B. 16, 1046).  $2(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{CNa}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{J} = \text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_{12} + 2\text{NaJ}$ . Aus der Natriumverbindung des Aethenyltricarbonsäureesters und Chloräthenyltricarbonsäureester (BISCHOFF, RACH, B. 17, 2786).  $(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{CNa}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2 + (\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5).\text{CH}_2.\text{CCl}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_{12} + \text{NaCl}$ . — Sechseckige Tafeln. Schmelzp.: 56,5°.

3. **Dimalonylmaleinsäure, 3-Hexendisäure-2, 3, 4, 5-Tetramethylsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{12}$  =  $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ .

B. Der Hexaäthylester entsteht beim Eintropfen von 52 g Dibrommaleinsäurediäthylester in ein Gemisch von 52 g Malonsäurediäthylester und Natriumäthylat (7,5 g Na, 90 g absol. Alkohol) (PUM, M. 9, 451). Man erwärmt zuletzt gelinde, leitet  $\text{CO}_2$  ein, verjagt den Alkohol und fügt dann Wasser hinzu. Das ausgeschiedene Oel wird in Aether gelöst, die entwässerte ätherische Lösung verdampft und der Rückstand im Vakuum destillirt. Der erhaltene Diäthylester wird abgepresst und durch alkoholisches Natron verseift. — Kleine Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 148° unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Abdampfen mit Salzsäure oder beim Erhitzen auf 150—160°, in  $\text{CO}_2$  und Diglykolylmaleinsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ . —  $\text{Na}_6\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{12} + 10\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln, ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ag}_6\text{A}$ . Krystallinischer Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

**Hexamethylester**  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$  =  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3)_6$ . Dünne Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 128—130° (PUM).

**Hexäthylester**  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_{12}$  =  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_{12}(\text{C}_2\text{H}_5)_6$ . Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 175°; Siedep.: 210—212° bei 15 mm (PUM). Ziemlich schwer löslich in kaltem verd. Alkohol, sehr leicht in absol. Alkohol, in Aether und  $\text{CHCl}_3$ .

4. **Atripasäure**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_{12} + 6\text{H}_2\text{O}$ . V. In der Zuckerrübe (SAVARY, J. 1884, 1442). — Monokline Krystalle. Wird von Natriumamalgam in Oxycitronensäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8$  umgewandelt.

## XX. Säuren mit dreizehn Atomen Sauerstoff.

**Säuren**  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_{13}$  =  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_{11}.\text{CO}_2\text{H}$ .

1. **Laktosecarbonsäure.** B. Bei eintägigem Stehen einer mit 6 ccm absol.  $\text{HCN}$  und einigen Tropfen  $\text{NH}_3$  versetzten Lösung von 50 g Milchzucker in 150 g Wasser (REINBRECHT, A. 272, 198). Man verjagt überschüssigen  $\text{HCN}$ , kocht den Rückstand mit überschüssigem Baryt und fällt den Baryt durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  genau aus. Das Filtrat vom  $\text{BaSO}_4$  dampft man ein und stellt zur Reinigung das Bleisalz dar; dieses zerlegt man durch  $\text{H}_2\text{S}$ . — Glasartig erstarrender Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, recht schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in Glykoheptonsäure und Galaktose. —  $\text{Ca}(\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_{13})_2$  (bei 108°). Glasartig.

2. **Maltosecarbonsäure.** *B.* Aus Maltose und HCN, wie bei Laktosecarbonsäure (REINBRECHT, A. 272, 200). — Zerfällt, beim Erwärmen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in Traubenzucker und Glykoheptonsäure. —  $\text{Ca}(\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{O}_{13})_2$  (bei  $105^\circ$ ). Amorph.

## XXI. Säuren mit vierzehn Atomen Sauerstoff.

### I. Butonylheptacarbonsäure $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_{14}$ .

**Heptaäthylester**  $\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_{14} = \text{C}_{11}\text{H}_3\text{O}_{14}(\text{C}_2\text{H}_5)_7$ . *B.* Aus Natriumpropinylpentacarbonsäurpentaäthylester und Monochlormalonsäurester (BISCHOFF, B. 21, 2116). — Siedet nicht unzersetzt bei  $280-285^\circ$  bei 130 mm.

### Chlorbutonylheptacarbonsäure $\text{C}_{11}\text{H}_3\text{ClO}_{14}$ .

**Heptaäthylester**  $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{ClO}_{14} = \text{C}_{11}\text{H}_2\text{ClO}_{14}(\text{C}_2\text{H}_5)_7$ . *B.* Aus Butonylheptacarbonsäureheptaäthylester und Chlor (BISCHOFF, B. 21, 2116). — Oel. Spec. Gew. = 1,169 bei  $15^\circ$ .

## XXII. Säure mit sechzehn Atomen Sauerstoff.

### Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_{16} = \text{C}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2]_4$ .

**Oktaäthylester**  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_{16} = \text{C}_{13}\text{H}_4\text{O}_{16}(\text{C}_2\text{H}_5)_8$ . *B.* Beim Kochen von 32 g Malonsäureester, vermisch mit der Lösung von 4,6 g Na in 78 g absol. Alkohol, mit 3,9 g  $\text{CCl}_4$  (CHABRIÉ, BL [3] 7, 19). — Dickflüssig. —  $\text{K}_8\text{C}_{13}\text{H}_4\text{O}_{16}$ . Amorph.

## XXIII. Säure mit zwanzig Atomen Sauerstoff.

### Hexaädekkacarbonsäure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_{20}$ .

**Dekaäthylester**  $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{O}_{20} = \text{C}_{16}\text{H}_4\text{O}_{20}(\text{C}_2\text{H}_5)_{10}$ . *B.* Aus Chlorpropinylpentacarbonsäurepentaäthylester und Natriumpropinylpentacarbonsäurepentaäthylester (BISCHOFF, B. 21, 2115). — Oel.

## XXIV. Säure mit achtundzwanzig Atomen Sauerstoff.

**Oktoëntesserakaidkakarbonsäure**  $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_{28} = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot [\text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2]_6 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Na}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_7$  und  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}(\text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_7$  (BISCHOFF, B. 21, 2116). — Öelig.

## XXV. Schwefelderivate der Säuren.

Es existiren Säurederivate mit zwei- und sechswerthigem Schwefel. Zweiwerthig ist der Schwefel in den Thiosäuren  $\text{C}_n\text{H}_m\text{CO}_2\text{SH}$ , welche durch Austausch von SH gegen OH in der Carboxylgruppe gebildet werden. Wahrscheinlich wird es möglich sein, auch das zweite Sauerstoffatom des Carboxyls gegen Schwefel auszuwechseln:  $\text{R} \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$  (s.  $\text{CClS}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  S. 874); wenigstens existiren analoge Körper in der aromatischen Reihe. — In den Sulfosäuren  $(\text{SO}_3\text{H}) \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  ist sechswerthiger Schwefel enthalten.

Sulfinsäuren von der Formel  $\text{SO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  sind bis jetzt nicht dargestellt.

### A. Thiosäuren.

#### I. Thioderivate der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ .

Der Sauerstoff kann in den Säuren theilweise oder ganz durch Schwefel vertreten werden. Säuren von der Form  $\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{SH}$  heißen Thiosäuren, Säuren  $\text{R} \cdot \text{CS} \cdot \text{OH}$  — Thionsäuren und Säuren  $\text{R} \cdot \text{CS}_2\text{H}$  — Thionthiolsäuren. Beim Behandeln der Säuren



$C_6H_{10}O_2$  mit  $P_2S_5$  wird der Sauerstoff der HO-Gruppe gegen Schwefel ausgetauscht (KEKULÉ, A. 90, 309). Leichter erhält man diese Thioisäuren bei der Einwirkung von Säurechloriden auf KHS.  $CH_3COCl + KHS = CH_3COSH + KCl$ . Wendet man Merkapthane oder Mercaptansalze an, so entstehen die Ester der Thioisäuren. Thioisäuren werden auch gebildet beim Zerlegen der Ester der Phenoile mit alkoholischem KHS (KEKULÉ, Z. 1867, 196).  $C_2H_5OOC_6H_5 + KHS = C_2H_5OSK + C_6H_5OH$ . Wahrscheinlich giebt die Zersetzung der Alkylisothiacetanilide durch die theoretische Menge (titrierter) Salzsäure ein allgemeines Mittel ab zur Darstellung von Thioisäureestern.  $CH_3C(S, C_2H_5)N(C_6H_5) + HCl + H_2O = CH_3CO.SC_2H_5 + C_6H_5NH_2.HCl$  (WALLACH, BLEIBTRETU, B. 12, 1062).

Ester von Thioisäuren entstehen ganz allgemein beim Zusammenreiben der Phenylester der Stammsäuren mit Natriummercaptiden (und Aether) (SEIFERT, J. pr. [2] 31, 468).  $C_2H_5OOC_6H_5 + C_6H_5SNa = C_2H_5O.S.C_6H_5 + C_6H_5O.Na$ .

Die Thioisäuren  $C_nH_{2n}OS$  sind unangenehm riechende Flüssigkeiten von niedrigerem Siedepunkte als die entsprechenden Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ . Ihre Salze der schweren Metalloxyde zerfallen leicht unter Bildung von Schwefelmetallen. Die Ester werden durch konzentrierte Kalilauge in Merkapthane und Fettsäuren zerlegt (MICHLER, A. 176, 184).  $CH_3CO.SC_2H_5 + KOH = CH_3CO_2K + C_2H_5SH$ . Der Sauerstoff der Thioisäuren kann durch den Imidrest NH ersetzt werden. Von den so gebildeten Thioimidsäuren z. B.  $CH_3C(NH).SH$  sind aber nur die Ester [z. B.  $CH_3C(NH).SC_2H_5$ ] existenzfähig (s. Thiacetanilid).

## I. Thioameisensäure, Methanthioisäure $CH_2OS = H.CO.SH$ (?).

B. Beim Erhitzen von Bleiformiat im Schwefelwasserstoffstrome bei 200—300° (WÖHLER, A. 91, 125). Entsteht nicht aus Ameisensäure und  $P_2S_5$  (HURST, A. 126, 68). — Feine Nadeln, unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol. Schmilzt bei 120° und sublimiert. Salzsäure und Alkalien sind ohne Wirkung (LIMPRICHT, A. 97, 361). Die Analysen entsprechen nicht der Formel  $CH_2SO$ ; sie ergeben einen bedeutenden Ueberschuss an Kohlenstoff und Wasserstoff.

Chlorthioameisensäure  $CHClSO$ . Aethylester  $C_2H_5ClOS$ .

1. **Chlormethanthioisäureäthylester**  $Cl.CO.S.C_2H_5$ . B. Aus  $CO.Cl_2$  und Merkapтан (SALOMON, J. pr. [2] 7, 252). — Schwach, nach Merkapтан riechende Flüssigkeit. Siedep.: 136°; spec. Gew. = 1,84 bei 16°. Zerfällt mit Kaliumalkoholat in KCl und  $C_2H_5O.CO.SC_2H_5$  und mit Ammoniakgas in Salmiak und  $NH_2.CO.SC_2H_5$ .

2. **Chlormethanthionsäureäthylester, Aethylthiokohlensäurechlorid**  $Cl.CS.CO_2H_5$ . B. Aus  $CSCl_2$  und Alkohol (KLASON, B. 20, 2384). — Flüssig. Siedep.: 136°. Riecht erstickend und zu Thränen reizend. Giebt mit  $NH_3$  Xanthogenamid.

Isoamylester  $C_5H_{11}ClSO = Cl.COS.C_5H_{11}$ . Siedep.: 193°; spec. Gew. = 1,078 bei 17,5° (H. SCHÖNE, J. pr. [2] 30, 416; 32, 243). Giebt mit  $NH_3$  den Ester  $NH_2.CO.S.C_5H_{11}$  und mit Harnstoff die Verbindung  $CO.N_2H_3.CO.S.C_5H_{11}$ .

Perchlorthioameisensäuremethylester, Chlormethanthionthioisäure-Trichlormethylester  $C_2S_2Cl = Cl.CS_2.CCl_3$ . B. Beim Stehen am Lichte von  $CSCl_2$  (RATHEKE, A. 167, 205; B. 21, 2539). — Große, farblose Krystalle von beißendem Geruch. Schmelzp.: 116° (RATHEKE). Schmelzp.: 114—115° (JAMES, Soc. 51, 271). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether, sehr leicht in  $CS_2$ . Verbindet sich mit Chlor zu  $CSCl_4$ . Hält sich an der Luft unverändert. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Geht beim Erhitzen, im Rohr, auf 180° in  $CSCl_2$  über. Mit konc. wässerigem  $NH_3$  entstehen  $NH_4SCN$  und  $NH_4Cl$ . Zerfällt, beim Erhitzen mit  $AlCl_3$ , im Rohr, in  $CS_2$  und  $CCl_4$ . Beim Kochen mit Alkohol entstehen  $CO_2$ ,  $H_2S$  und  $COS$ . Alkoholisches Kali erzeugt  $K_2S$ , KCl und  $K_2CO_3$ . Liefert mit 3 Mol. Anilin einen Körper  $C_2S_2Cl_2(N.C_6H_5)_3$ , mit 6 Mol. Anilin: Phenylsenföl und Triphenylguanidin.

Chlordithioameisensäureäthylester  $C_2H_5ClS_2 = Cl.CS_2.C_2H_5$ . B. Aus  $CSCl_2$  und  $C_2H_5SH$  (gelöst in  $CS_2$ ) (KLASON, B. 20, 2384). — Gelbes Oel. Siedet im Vakuum bei 100°. Zersetzt sich bei der Destillation an der Luft. Spec. Gew. = 1,1408 bei 16°. Riecht erstickend und lauchartig.

## 2. Thioessigsäure (Thiacetsäure, Aethanthioisäure) $C_2H_3OS = CH_3.CO.SH$ .

B. Aus Essigsäure und Schwefelphosphor (KEKULÉ, A. 90, 311). Aus Acetylchlorid und KHS (JAQUEMIN, VOSSELMANN, J. 1859, 354). Beim Erhitzen von Bleiacetat mit entwässertem  $Na_2S_2O_3$  (FRÖHDE, Z. 1866, 543). — D. 300 g  $P_2S_5$  und 108 g Eisessig werden in eine Retorte gebracht und erhitzt, bis die Reaktion eintritt. Man entfernt dann das Feuer, weil alle Thioessigsäure durch die frei werdende Wärme von selbst überdestilliert (KEKULÉ, LINNEMANN, A. 123, 278). — Stechend nach Essigsäure und  $H_2S$  riechende

Flüssigkeit. Wird bei  $-17^{\circ}$  nicht fest. Siedep.:  $93^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,074 bei  $10^{\circ}$ . Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 182. Löst sich in Wasser, besonders in warmem, leichter in Alkohol. Konzentrierte Salpetersäure wirkt explosionsartig ein, unter Bildung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zersetzt sich beim Kochen mit  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Beim Erhitzen, im Rohr, auf  $180-200^{\circ}$ , werden Schwefel und  $\text{H}_2\text{S}$  abgeschieden.  $\text{PCl}_5$  wirkt nach der Gleichung:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.SH} + \text{PCl}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.Cl} + \text{HCl} + \text{PSCl}_4$ . Wird von  $\text{ZnCl}_2$  in Aethenyltrisulfid (s. u.)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und Essigsäure zerlegt. Verbindet sich, in Gegenwart von Salzsäuregas, mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren (BONGARTZ, *B.* 19, 1934). Mit Aldehyden  $\text{R.CHO}$  entstehen Verbindungen  $\text{R.CH}(\text{S.CO.CH}_3)_2$ . — Starke Säure.

Salze: ULRICH, *A.* 109, 275. —  $\text{Na.C}_2\text{H}_5\text{OS} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . — K.A. Leicht in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. —  $\text{Ca.A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Sr.A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Krystalle. —  $\text{Ba.A}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Orthorhombische Krystalle (?). Löslich in Alkohol. —  $\text{Pb.A}_2$ . Schwer lösliche Nadeln. Scheidet sehr bald  $\text{PbS}$  aus. — Das Quecksilberoxydsalz ist ein weißer Niederschlag, der sehr bald schwarz wird, durch Bildung von  $\text{HgS}$ .

**Methylester**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{OS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OS.CH}_3$ . *B.* Aus Acetylbromid und Methylsulfid bei  $100^{\circ}$  (CAHOURS, *Bl.* 25, 562; OBERMEYER, *B.* 20, 2921).  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.Br} + 2(\text{CH}_3)_2\text{S} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OS.CH}_3 + \text{S}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ . — Siedep.:  $95-96^{\circ}$  (WALLACH, BLEIBTREU, *B.* 12, 1062).

**Aethylester**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.S.C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ , aber nicht aus Essigäther und  $\text{P}_2\text{S}_5$  (MICHLER, *A.* 176, 182). — Unangenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.:  $116,0-116,2^{\circ}$  bei 749,3 mm (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 461). Liefert, bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, Aethansulfonsäure (LUKASCHEWICZ, *Z.* 1868, 642). Uebermangansaures Silber oxydirt zu Essigsäure und Aethansulfonsäure (BECKMANN).

**Normalpropylester**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OS.C}_3\text{H}_7$ . Siedep.:  $135-137^{\circ}$  (WALLACH, BLEIBTREU).

**Isopropylester**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OS.C}_3\text{H}_7$ . Siedep.:  $124-127^{\circ}$  (W., *B.*).

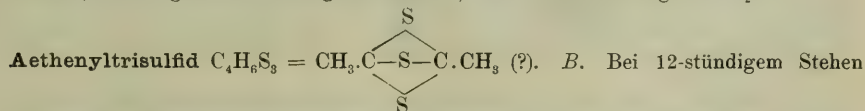
**Isobutylester**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OS.C}_4\text{H}_9$ . Siedep.:  $148-150^{\circ}$  (W., *B.*).

**Anhydrid**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S} = (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{S}$ . *B.* Aus Essigsäureanhydrid und  $\text{P}_2\text{S}_5$  (KEKULÉ, *A.* 90, 212). Aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.Cl}$  und  $\text{K}_2\text{S}$  (JAQUEMIN, VOSSELMANN). Bei der Destillation von Thioessigsäurem Blei (KEKULÉ, LINNEMANN). — Flüssig. Siedet, unter geringer Zersetzung, bei  $157^{\circ}$  (DAVIES, *B.* 24, 3551). Unlöslich in Wasser. Zerfällt mit kaltem Wasser langsam in Essigsäure und Thioessigsäure. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu (Essigsäure und Schwefelsäure).

**Acetyldisulfid**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{S}_2 = \text{CH}_3\text{CO.S.S.CO.CH}_3$ . *B.* Aus thioessigsäurem Salz und Jod (KEKULÉ, LINNEMANN, *A.* 123, 278). Bei der Elektrolyse der Thioessigsäure (BUNGE, *B.* 3, 297). Aus Thiocetsäureanhydrid (in ätherischer Lösung) und  $\text{BaO}_2$  (BECKMANN, *J. pr.* [2] 17, 465). — Krystalle, Schmelzp.:  $20^{\circ}$ . Unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , leicht löslich in Alkohol oder  $\text{CS}_2$ . Zerfällt mit kaltem Wasser langsam, rasch beim Kochen, oder durch Alkalien in Schwefel und Thioessigsäure. Zersetzt sich bei der Destillation unter Abgabe von Thioessigsäure.

**Chlorthiacetsäureäthylester**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClOS} = \text{CH}_2\text{Cl.CO.SC}_2\text{H}_5$ . *B.* Durch Erhitzen von Chloressigsäureäthylester mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  auf  $120-140^{\circ}$  (P. MEYER, *B.* 14, 1508). — Dunkelgelbes, riechendes Öl. Siedep.:  $166-167^{\circ}$ .

**Dichlorthiacetsäureäthylester**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{OS} = \text{CHCl}_2\text{CO.SC}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Dichloressigsäureäthylester und  $\text{P}_2\text{S}_5$  bei  $160-180^{\circ}$  (P. MEYER). — Gelbes Öl. Siedep.:  $177$  bis  $178^{\circ}$ . Riecht schwach nach Aethylsulfid und Dichloressigäther. Schwerer als Wasser; zersetzt sich, bei längerer Berührung mit Wasser, unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$ .



von Thiacetsäure mit  $\text{ZnCl}_2$  (BONGARTZ, *B.* 19, 2182).  $4\text{C}_2\text{H}_5\text{SO} = \text{C}_4\text{H}_6\text{S}_3 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ . Man wäscht das Produkt mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit kochender konzentrierter Kalilauge und krystallisiert es hierauf aus Alkohol um. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $224-225^{\circ}$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und  $\text{CHCl}_3$ , schwerer in heissem Alkohol. Wird durch alkoholisches Kali bei  $150^{\circ}$  nicht verändert. Alkoholisches KHS wirkt bei  $200^{\circ}$  kaum ein. Mit  $\text{KMnO}_4$  entsteht ein Sulfon.

### 3. $\beta$ -Thiopropionsäure, Propanthionsäure $\text{C}_3\text{H}_5\text{OS} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CS.OH}$ .

*B.* Beim Kochen von Propionitril  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$  mit alkoholischem KHS, im Schwefelwasserstoffstrom, entsteht  $\beta$ -thiopropionsaures Natrium  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CS.ONa} + \text{H}_2\text{O}$ .



Dieses Salz krystallisiert, entwickelt mit  $\text{POCl}_3$  das Chlorid  $\text{C}_4\text{H}_5\text{CS.Cl}$  und giebt mit Bleizucker einen ziemlich löslichen Niederschlag, der in der Kälte beständig ist (Unterschied von  $\alpha$ -thiopropionsaurem Blei (DUPRÉ, *Bl.* 29, 304).

**Propanthiolsäure-Methylester**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO} = \text{C}_3\text{H}_7\text{O.SCH}_3$ . *B.* Aus Propionylchlorid und  $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$  (OBERMEYER, *B.* 20, 2922). — Widerlich riechendes Oel. Siedep.:  $119-120^\circ$ .

#### 4. Säuren $\text{C}_4\text{H}_8\text{OS}$ .

1. **Thiobuttersäure, Butanthiolsäure**  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO.SH}$ . *B.* Aus Buttersäure und  $\text{P}_2\text{S}_5$  (ULRICH, *A.* 109, 280). — Unerträglich riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $130^\circ$ . In  $\text{H}_2\text{O}$  wenig, leichter in Alkohol löslich. —  $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_7\text{OS})_2$ . Voluminöser Niederschlag, löslich in viel siedendem Wasser und auch in Alkohol, daraus beim Erkalten krystallisierend.

2. **Thioisobuttersäure, Methylpropanthiolsäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CO.SH}$ . **Methylester**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OS} = \text{C}_4\text{H}_9\text{O.SCH}_3$ . *B.* Aus Isobutyrylchlorid und  $\text{Pb}(\text{SCH}_3)_2$  (OBERMEYER, *B.* 20, 2922). — Widerlich riechendes Oel. Siedep.:  $140-144^\circ$ .

#### 5. Thetinkörper $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{SO}_3 = (\text{OH})\text{S}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{CO}_2\text{H}$ .

Die Bromessigsäure verbindet sich direkt mit Alkylsulfiden  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{S}$  und zwar mit den niederen Sulfiden  $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$  weit leichter als mit höheren Sulfiden  $[(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}]$ .  $(\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{CH}_2\text{Br.CO}_2\text{H} = \text{Br.S}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Die Verbindungen sind nicht als einfache Additionsprodukte zu betrachten, weil in ihnen das Brom gegen andere Gruppen ( $\text{HO}$ , Säurereste) ausgetauscht werden kann. Die Thetine sind den Sulfinen  $\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  analoge Körper, nur sind sie weit weniger basisch (sie verbinden sich nicht mit  $\text{CO}_2$  oder  $\text{HCN}$ ), da sie einen Säurerest enthalten. Von starker Salpetersäure werden sie in Sulfonsäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{H}$  übergeführt (LETTS, *J.* 1878, 683). — Eine analoge Anlagerung von Alkylsulfiden an Jodessigsäure findet nicht statt.

**Dimethylthetin**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_3 = \text{OH.S}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus dem Bromid  $\text{Br.S}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  (s. u.) mit Silberoxyd (BROWN, LETTS, *J.* 1878, 682). — Grofse, zerfließliche Krystalle. Weniger in Alkohol löslich als in Wasser. Geht bei achttägigem Stehen im Vakuum, über Schwefelsäure, in das Anhydrid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2$  über. Zerfällt beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und Trimethylsulfincarbonat.  $2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_3 = [\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Wird durch starke Salpetersäure in Methansulfonsäure  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  und Methylsulfon  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$  übergeführt. Mit  $\text{KMnO}_4$  entsteht nur Methylsulfon (LETTS, RICHARDSON, *J.* 1878, 684). — Schwache Base. Die Salze sind wenig löslich in Alkohol (BROWN, LETTS, *J.* 1878, 681).

**Chlorid**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{Cl}$ . *B.* Aus dem Sulfat  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4$  (s. u.) mit  $\text{BaCl}_2$ . — Krystallinisch, zerfließlich. —  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ . Orangefarbene Nadeln. — Bromid  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{Br}$ . Grofse rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Zerfließlich. Unlöslich in Aether. Wird durch Zinkstaub oder Zink und Salzsäure in  $\text{HBr}$ , Essigsäure und Methylsulfid gespalten. Zerfällt beim Erhitzen in Thiodiglykolsäure, Methylbromid und Trimethylsulfimbromid.  $2\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{Br} = \text{S}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H} + 2\text{CH}_3\text{Br} + (\text{CH}_3)_2\text{S}$  (LETTS, *J.* 1878, 684). Löst Bleioxydhydrat, dabei das in Blättchen krystallisierende Salz  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\cdot 2\text{PbBr}_2$  liefernd. —  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{Br})_2\text{PtBr}_4$ . —  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{HJ}$ . Scheidet sich beim langsamen Verdunsten einer, mit  $\text{HJ}$  versetzten, Dimethylthetinlösung in krystallinischen Krusten ab. — Bleibt die Base längere Zeit mit verdünnter Jodwasserstoffsäure in Berührung, so scheidet sich das Superjodid  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{J}_2$  in, dem Kaliumpermanganat ähnlichen, Krystallen aus. — Beim Erwärmen von Dimethylthetin mit  $\text{HJ}$  wird Jod frei. —  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{HNO}_3$ . Grofse Krystalle. —  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ . *D.* Aus dem Bromid mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . — Krystallinisch, nicht zerfließlich. Zerfällt bei der Destillation in  $\text{CO}_2$  und Trimethylsulfinsulfat.  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_3)_2\text{H}_2\text{SO}_4 = [\text{S}(\text{CH}_3)_3]_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2$ .

**Aethylester.** Das Bromid des Dimethylthetinäthylesters  $\text{Br.S}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  entsteht aus Bromessigsäureäthylester und Methylsulfid (LETTS, COLLIE, *J.* 1878, 685). Es bildet äufserst hygroskopische, in Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen. Beim Behandeln mit Silberoxyd scheint sofort freies Dimethylthetin  $\text{OH.S}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  zu entstehen. —  $[\text{Br.S}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5]_2\text{PtCl}_4$ . Krystallinischer Niederschlag; krystallisiert aus siedendem Wasser in hellorangefarbenen Blättchen.

**Diäthylthetinbromid**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{SO}_3\text{Br} = \text{Br.S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Bromessigsäure und Aethylsulfid (LETTS, *J.* 1878, 683). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Giebt, beim Kochen mit Bleioxydhydrat, Krystalle von  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{SO}_3\cdot 2\text{PbBr}_2$ . Das Bromid liefert, bei der Oxydation durch Salpetersäure, Aethansulfonsäure. —  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ .

**Diisobutylthetinbromid**  $C_8H_{17}SO_2Br = BrS(C_3H_7)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Liefert, mit  $Pb(OH)_2$  oder  $PbCO_3$  gekocht, zwei in Nadeln krystallisierende Verbindungen  $C_8H_{16}SO_2 \cdot 2PbBr_2$  und  $C_8H_{16}SO_2 \cdot 3PbBr_2$  (LETTS, J. 1878, 683).

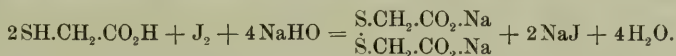
**Diisobutylthetinbromid**  $C_{10}H_{21}SO_2Br$ . Liefert mit  $Pb(OH)_2$  zwei Verbindungen  $C_{10}H_{20}SO_2 \cdot 3PbBr_2$  und  $C_{10}H_{20}SO_2 \cdot 5PbBr_2$  (LETTS, J. 1878, 684).

**Diisooamylthetinbromid**  $C_{12}H_{25}SO_2Br$  giebt mit  $Pb(OH)_2$  keine feste Verbindung (LETTS, J. 1878, 684).

**Dimethylthetindicarbonsäure**  $C_6H_8O_6S = (CH_2 \cdot CO_2H)_2 S \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} CO$ . B. Das Natrium-salz entsteht durch Erhitzen von thiodiessigsaurem Natrium mit chloressigsaurem Natrium (DELISLE, B. 25, 2450).  $S(CH_2 \cdot CO_2Na)_2 + CH_2Cl \cdot CO_2Na = C_6H_8O_6S \cdot Na_2 + NaCl$ . — D. Man neutralisirt 100 g Chloressigsäure, gelöst in 200 ccm Wasser, mit Soda, giebt ( $\frac{1}{2}$  Mol.)  $Na_2S$  (frisch bereitet) hinzu, fügt, nach dem Erkalten, die durch Soda neutralisirte konc. wässrige Lösung von 50 g Chloressigsäure hinzu und erwärmt hierauf 6–8 Stunden lang auf dem Wasserbade. Man säuert mit  $HCl$  an und fügt etwas Aether hinzu (D.). — Sehr glänzende Kryställchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung, bei 157–158°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol u. s. w. Löst sich in konc.  $HCl$ . Bei der Destillation entstehen Dimethylsulfid, Methylthioessigsäuremethylester  $CH_3S \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  und Thiodiessigsäuremethylester  $S(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Beim Einleiten von Salzsäuregas in die, mit absol. Alkohol angerührte, Säure erfolgt Spaltung in die Ester der Chloressigsäure und Thioessigsäure. —  $Na_2 \cdot C_6H_8SO_6 + 3H_2O$ . Glänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Ba.Ä. Lange, seidenglänzende Nadeln. — Ag<sub>2</sub>.Ä. Nadeln oder Blättchen.

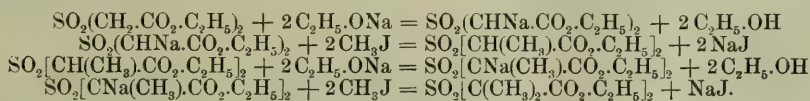
## 2. Thioderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ .

Man erhält Thioderivate der Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  durch Behandeln der Haloälderivate der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  mit KHS.  $CH_2Cl \cdot CO_2Na + KHS = SH \cdot CH_2 \cdot CO_2Na + KCl$ . In den erhaltenen Säuren können natürlich zwei Atome Wasserstoff durch Metalle oder Radikale vertreten werden. Gegen Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Jod und Kali) verhalten sich die Thiosäuren ganz wie Mercaptane, d. h. es entstehen Disulfide.



Die gebildeten Thiosäuren  $C_nH_{2n-2}S_2O_4$  werden durch  $Zn + HCl$  wieder in die Thiosäuren  $C_nH_{2n}O_3$  zurückverwandelt.  $(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2 + H_2 = 2SH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

Aus den Haloälderivaten der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  und Natriumsulfid  $Na_2S$  entstehen Thiosäuren  $C_nH_{2n-2}SO_4$ .  $2CH_2Cl \cdot CO_2Na + Na_2S = S(CH_2 \cdot CO_2 \cdot Na)_2 + 2NaCl$ . Diese Säuren sind nicht flüchtig; löslich in Aether. Von  $KMnO_4$  werden sie zu Sulfonsäuren  $C_nH_{2n-2}SO_6$  oxydirt.  $S(CH_2 \cdot CO_2H)_2 + O_2 = SO_2(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . Diese Sulfonsäuren sind zweibasisch; allein durch Behandeln (der Ester dieser Säuren) mit Natriumalkoholat können beide Wasserstoffatome (eines nach dem andern) durch Natrium und durch Alkyle vertreten werden.



Alkylderivate der Thiosäuren von der Form  $C_2H_5S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  nehmen, bei der Oxydation durch  $KMnO_4$ , ebenfalls zwei Atome Sauerstoff auf.  $C_2H_5S \cdot CH_2 \cdot CO_2H + O = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

## I. Derivate der Kohlensäure $CH_2O_3$ .

*Nomenklatur der Thioderivate der Kohlensäure:* BERTHSEN, A. 211, 85.

**Kohlenoxysulfid** COS. V. In einigen Schwefelquellen (THAN, A. Spl. 5, 245). — B. Beim Durchleiten eines Gemenges von Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch eine schwach glühende Röhre (THAN). Beim Zerlegen von Rhodanwasserstoff mit mälsig verdünnter Schwefelsäure (THAN).  $CNSH + H_2O + H_2SO_4 = COS + NH_4HSO_4$ . Bei der Einwirkung von  $CO_2$  auf siedenden Schwefel (COSSA, J. 1868, 161).  $2CO_2 + 3S = 2COS + SO_2$ . Beim Ueberleiten von  $COCl_2$  über  $CdS$  bei 260–280° (NURICSAN, B. 24, 2971). Beim Erhitzen von  $CS_2$  mit  $SO_2HCl$  auf 100° (DEWAR, CRANSTON, Z. 1869, 734).  $CS_2 + SO_2HCl = COS + HCl + SO_2 + S$ . Aus  $SO_3$  und  $CS_2$  bei 100° (ARMSTRONG, B. 2, 712).



$\text{CS}_2 + \text{SO}_2 = \text{COS} + \text{SO}_2 + \text{S}$ . Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen und  $\text{CS}_2$  über rothglühendes Kupfer entstehen COS, Aethylen und Acetylen (CARNELLEY, *J.* 1875, 258). Beim Erhitzen von  $\text{CS}_2$  mit Harnstoff auf  $110^\circ$ , mit Oxamid auf  $200^\circ$  oder mit Acetamid auf  $210^\circ$  (LADENBURG, *B.* 1, 273; 2, 271).  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CS}_2 = \text{COS} + \text{NH}_4\text{CNS}$ . Beim Ueberleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  über Alkylcarbonimide (LADENBURG, *B.* 2, 30).  $2\text{CO}.\text{NC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{S} = \text{COS} + \text{CO}(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Beim Schütteln von Senfölen mit concentrirter Schwefelsäure (HOFMANN, *B.* 1, 182).  $\text{CS.N}(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + \text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ . Beim Erhitzen von Thiacetäure  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{SH}$  auf  $300^\circ$  entsteht COS, neben viel  $\text{H}_2\text{S}$  (LADENBURG, *B.* 2, 53). — *D.* Man versetzt ein erkaltetes Gemisch von 290 cem Vitriölöl und 400 cem Wasser mit 50 cem einer kaltgesättigten Lösung von (34,5 g)  $\text{K}.\text{SCN}$  oder  $\text{NH}_4.\text{SCN}$  und hält das Gemisch erst bei  $25^\circ$  und zuletzt bei  $30^\circ$ . Das entweichende Gas leitet man durch concentrirte wässerige Kalilauge. Man leitet das Gas über eine Schicht durchgeglühter Holzkohle (LOSVAJ, *B.* 37, 295). Um es absolut rein zu haben, leitet man es noch durch (unverdünntes) Triäthylphosphin und dann durch concentrirte reine Schwefelsäure (KLASON, *J. pr.* [2] 36, 69). — Darstellung durch Ueberleiten von  $\text{CS}_2$  über glühenden Kaolin: GAUTIER, *J.* 1888, 535. — Man leitet CO durch eine schwach glühende Verbrennungsröhre, in deren hinterem Ende sich Schwefelstücke befinden. Das Gas wird durch eine mit Baumwolle gefüllte Vorlage geleitet und dann in alkoholische Kalilauge. Hier scheidet sich das Salz  $\text{CSO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{K}$  aus, das man abfiltrirt und mit HCl zerlegt (SALOMON, *J. pr.* [2] 5, 479). — Geruchloses Gas. Spec. Gew. = 2,1040. Molek. Verbrennungswärme bei  $18^\circ = 131,010$  Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unt.* 4, 199; vgl. BERTHELOT, *J.* 1878, 99). Aeußerst leicht entzündlich; brennt mit blauer, schwach leuchtender Flamme. Wird bei  $0^\circ$  unter einem Druck von  $12\frac{1}{2}$  Atmosphären flüssig; bei  $17^\circ$  unter 21,5 Atmosphären; das flüssige Kohlenoxysulfid wird beim Ausgießen fest, flockig. Es löst Schwefel, mischt sich mit Alkohol und Aether, aber nicht mit Wasser oder Glycerin (LOSVAJ). Bildet, mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoff gemengt, ein explosives Gas. Zerfällt bei Rothgluth in CO und Schwefel. Leicht löslich in absolutem Alkohol (BERTHELOT, *J.* 1872, 221). Wasser löst das gleiche Volumen; die Lösung schmeckt süß, hält aber nach einigen Stunden nur noch  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ . Rascher erfolgt die Zerlegung durch Alkalien oder Erden; in gesättigtem Barytwasser erzeugt COS nach  $\frac{1}{2}$  Minute einen Niederschlag von  $\text{BaCO}_3$ . Wird von wässriger Kalilauge sehr langsam absorbirt, sehr rasch aber von alkoholischer (gleiche Volume Alkohol und die Lösung von 1 Thl. KOH in 2 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ) unter Bildung von  $\text{CO}_2\text{S}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{K}$  (Trennung des COS von  $\text{CO}_2$ ) (KLASON). Wird von einer mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stark angesäuerten Lösung von  $\text{CuSO}_4$  nicht zersetzt (Trennung des COS vom  $\text{H}_2\text{S}$ ). Bewirkt in einer Bleizuckerlösung erst nach  $\frac{1}{4}$  Stunde eine Trübung; auch eine wässrige Lösung von Jodstärke wird erst nach 8 Minuten langem Durchleiten entfärbt (KL.). COS kann unzersetzt über Vitriölöl (oder Schwefelsäure von 50%) aufgefangen werden. Gasförmiges oder alkoholisches Ammoniak absorbiren rasch COS und bilden das entsprechende Salz  $\text{COS}.\text{2NH}_3$  (Unterschied des Kohlenoxysulfids vom Schwefelkohlenstoff, der sich nur langsam mit  $\text{NH}_3$  verbindet). Beim Abdampfen mit wässrigem Ammoniak entstehen Harnstoff und Thioharnstoff (BERTHELOT, *J.* 1882, 383). Chlor und rauchende Salpetersäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung. Bei Glühhitze erzeugt Chlor aus COS Chlorschwefel und Phosgenas. Leichter wirkt  $\text{SbCl}_5$  ein; schon bei Siedehitze entsteht damit Phosgen (EMMERLING, LENGYEL, *B.* 2, 546). — 1 Vol. Triäthylphosphin absorbirt etwa 1 Vol. COS (HOFMANN, *B.* 2, 74), ohne sich aber damit zu verbinden (Unterschied des Kohlenoxysulfids vom Schwefelkohlenstoff). — COS bildet mit Stickoxyd kein explosives Gemenge.

**Schwefelkohlenstoff**  $\text{CS}_2$ . *B.* Beim Glühen von Kohle in Schwefeldampf. Bei Rothgluth entsteht viel mehr  $\text{CS}_2$  als bei Dunkel- oder Hellrothgluth (SIDOR, *Bl.* 13, 323). Aus Chlorkohlenstoff und Schwefelphosphor bei  $200^\circ$  (RATHKE, *A.* 152, 200).  $3\text{CCl}_4 + 2\text{P}_2\text{S}_5 = 3\text{CS}_2 + 4\text{PSCl}_3$ . — Reinigung. Der rohe Schwefelkohlenstoff wird destillirt und das noch stark riechende Destillat mit Quecksilber geschüttelt (SIDOR). — Man schüttelt den Schwefelkohlenstoff mit  $\frac{1}{2}\%$  fein gepulvertem Sublimat, lässt 24 Stunden stehen, gießt ab und destillirt, nach dem Zusatz von 2% geruchlosem Fett (CLOËZ, *J.* 1869, 243). Man destillirt zunächst über Palmöl, lässt dann 24 Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen, gießt ab, wäscht mit Wasser und destillirt bei  $50\text{--}60^\circ$ . Das Destillat wird wiederholt gewaschen und nochmals destillirt (FRIEDBURG, *B.* 8, 1617; vgl. MARQUART, *B.* 9, 127). — Man übergießt den Schwefelkohlenstoff mit einer Schicht Wasser und lässt, unter heftigem Schütteln, Chamäleonlösung zutropfen, bis bleibende Violettfärbung eintritt (ALLARY, *Bl.* 35, 491; vgl. dagegen: OBACH, *J. pr.* [2] 26, 282). — Man destillirt den Schwefelkohlenstoff zunächst über einige Stückchen  $\text{CaO}$ , schüttelt das Destillat mit grobgepulvertem Kaliumpermanganat (5 g pro Liter), gießt es dann auf wenig Quecksilber, schüttelt gut durch, gießt wieder ab und schüttelt endlich mit Quecksilbersulfat (25 g pro Liter) (OBACH). — Man lässt je 1 l  $\text{CS}_2$  3—4 Stunden lang mit  $\frac{1}{2}$  cem Brom stehen,

entfernt dann das überschüssige Brom durch etwas Kalilauge oder Kupferspäne und destillirt (CHENEVIER, *Fr.* 31, 68).

Aetherisch riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt bei  $-116^{\circ}$  und wird bei  $-110^{\circ}$  flüssig (S. WROBLEWSKY, OLSZEWSKY, *M.* 4, 338). Siedep.:  $46,2^{\circ}$  (REGNAULT);  $47^{\circ}$  (KOPF, *A.* 96, 305). Spec. Gew. = 1,2905 bei  $0^{\circ}$  (KOPF); = 1,2661 bei  $20^{\circ}$  (HAAGEN, *Z.* 1868, 100); 1,2234 bei  $46,5^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, *B.* 19, 568). Siedep.:  $46,04^{\circ}$  (kor.); spec. Gew. = 1,29215 bei  $0^{\circ}/4^{\circ}$ ; Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* 37, 364; desgl. bei hohem Druck: AMAGAT, *Ph. Ch.* 2, 246. Siedep.:  $47^{\circ}$  bei 768,5 mm; spec. Gew. = 1,2233 bei  $47^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, *B.* 14, 2767). Siedep.:  $47,5^{\circ}$  bei 764 mm; spec. Gew. = 1,2634 bei  $20^{\circ}/4^{\circ}$ ; Molekularbrechungsvermögen: NASINI, *B.* 15, 2883; = 34,47 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Molek. Verbrennungswärme = 396,4 Cal. (BERTHELOT, MATIGNAN, *Bl.* [3] 4, 252; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 209; THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 199). Nach PAGE (*J.* 1880, 279) lösen 100 Thle. Wasser bei  $12-13^{\circ}$  0,203 Thle. und bei  $30-33^{\circ}$  0,145 Thle.  $\text{CS}_2$ . 1 l Wasser löst bei  $3,4^{\circ}$  — 2 g  $\text{CS}_2$ ; bei  $15,8^{\circ}$  — 1,81 g; bei  $30,1^{\circ}$  — 1,53 g; bei  $41^{\circ}$  — 1,05 g (CHANCEL, PARMENTIER, *Bl.* 43, 610). 1 l Wasser löst 2—3 g  $\text{CS}_2$  (CKIANDI, *Bl.* 43, 562); 3,5—4,52 g  $\text{CS}_2$  (PELIGOT, *Bl.* 43, 563). In jedem Verhältniss mischbar mit Benzol, absolutem Alkohol, wasserfreiem Aether. Zersetzt sich bei mehrmonatlichem Stehen an der Sonne unter Abscheidung eines braunen Körpers ( $\text{SC}^?$ ). Zerfällt bei Rothgluth in Schwefel und Kohle: Bildungs- und Zersetzungstemperatur fallen beim Schwefelkohlenstoff nahe zusammen (BERTHELOT, *Bl.* 11, 450). Bei Gegenwart von Kohle ist die Zersetzung eine sehr geringe, und deshalb sind bei Darstellung von  $\text{CS}_2$  die Apparate stets ganz mit Kohle gefüllt zu halten (STEIN, *J. pr.* 106, 316). — Sehr brennbar. Entzündet sich bei  $149^{\circ}$  (FRANKLAND, *J.* 1862, 691) und brennt mit blauer Flamme. Löscht man eine hellglühende Holzkohle in Aether ab und bringt sie, sobald sie nicht mehr glüht, in  $\text{CS}_2$ , so wird dieser entzündet (BERTHELOT, *J.* 1857, 120). Ein Gemisch von  $\text{CS}_2$  und Stickoxyd verbrennt mit blendend weißem Lichte, das reich an chemisch wirksamen Strahlen ist (Anwendung dieses Lichtes zur Photographie bei Nacht und im Dunkeln). — Viele Metall-oxyde werden durch Glühen in  $\text{CS}_2$  in Schwefelmetalle verwandelt. — Trocknes Chlor erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam Chlorschwefel; werden Chlorgas und  $\text{CS}_2$  durch ein glühendes Rohr geleitet, so entstehen Chlorschwefel und  $\text{CCl}_4$  (KOLBE, *A.* 45, 41). Feuchtes Chlor wirkt in der Kälte schneller wie trockenes und bildet Trichlormethylsulfonchlorid  $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ , neben  $\text{CSCl}_2$  und  $\text{CCl}_4\text{S}$ .  $\text{SbCl}_5$  wirkt lebhaft ein und erzeugt  $\text{CCl}_4$ , Schwefel und  $\text{SbCl}_3$  (HOFMANN, *A.* 115, 264) (Darstellung von  $\text{CCl}_4$ ). — Unterchlorigsäureanhydrid erzeugt Phosgen und Thionylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *B.* 2, 219).  $\text{CS}_2 + 3\text{Cl}_2\text{O} = \text{COCl}_2 + 2\text{SOCl}_2$ .  $\text{PCl}_5$  ist in der Kälte ohne Wirkung auf  $\text{CS}_2$ ; beim Erhitzen beider Körper im Rohr entstehen Chlorkohlenstoff und Schwefelphosphorchlorid (RATHEKE, *Z.* 1870, 57).  $\text{CS}_2 + 2\text{PCl}_5 = \text{CCl}_4 + 2\text{PSCl}_2$ .  $\text{JCl}_3$  wirkt lebhaft auf  $\text{CS}_2$  ein und erzeugt  $\text{CCl}_4$ , Chlorschwefel und rothe Krystalle  $\text{SCl}_2\text{JCl}_3$  (WEBER, *J.* 1866, 138). Chlor, in jodhaltigen Schwefelkohlenstoff geleitet, bildet  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CCl}_4\text{S}$  (RATHEKE, *A.* 167, 198). Bei mehrtägigem Stehen von  $\text{CS}_2$  mit trockenem Brom entsteht ein Oel  $\text{CS}_2\text{Br}_4$ , das bei der Einwirkung von Feuchtigkeit Krystalle von  $(\text{CBr}_3)_2\text{S}_8$  abscheidet.  $2\text{CS}_2\text{Br}_4 = \text{C}_2\text{Br}_6\text{S}_8 + \text{Br}_2\text{S}$ . Setzt man dem Gemenge von  $\text{CS}_2$  und Brom Wasser oder organische Säuren zu, so entsteht zwar auch das Oel  $\text{CS}_2\text{Br}_4$ , aber daneben werden  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und, wie es scheint, eine Sulfonsäure  $\text{CBr}_3\text{SO}_3\text{H}$  (?) gebildet (HELL, URECH, *B.* 15, 990). Schneller wie durch Wasser erfolgt das Zerfallen des Oeles  $\text{CS}_2\text{Br}_4$  in Bromschwefel und  $\text{C}_2\text{Br}_6\text{S}_8$ , wenn man eine ätherische Lösung des Oeles mit Alkohol versetzt. Giebt man aber zu dem Oele direkt überschüssigen Alkohol, so entstehen Aethylbromid und eine schwefelreiche, zähe Masse (H., U., *B.* 16, 1148). Beim Erhitzen von  $\text{CS}_2$  mit Brom und Jod im Rohr auf  $150^{\circ}$  wird  $\text{CBr}_4$  gebildet. Salpetersäure oxydirt, bei gewöhnlicher Temperatur, den Schwefelkohlenstoff nicht. Von Vitriolöl wird  $\text{CS}_2$  in Schwefel und Kohle gespalten; mit Schwefelsäureanhydrid entstehen Kohlenoxysulfid,  $\text{SO}_2$  und Schwefel. Natriumamalgam scheint aus  $\text{CS}_2$  Kohlenulfide zu bilden. Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wird  $\text{CS}_2$  zu Thioformaldehyd ( $\text{CH}_2\text{S}$ ) reducirt.

Gasförmiges Ammoniak wirkt langsam auf  $\text{CS}_2$  ein. Mit wässrigem und noch schneller mit alkoholischem Ammoniak entstehen Rhodanammonium und Schwefelammonium. Wahrscheinlich entsteht in dieser Reaktion zunächst dithiocarbaminsaures Salz, das sich aber in hoher Temperatur leicht weiter zersetzt (HOFMANN, *J.* 1858, 334).  $\text{CS}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2\text{CS}_2\text{NH}_4 = \text{CNS.NH}_4 + \text{H}_2\text{S}$ . —  $\text{CS}_2$ , über erhitztes Natriumamid geleitet, erzeugt Rhodannatrium (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 95).  $\text{CS}_2 + \text{NaNH}_2 = \text{CNSNa} + \text{H}_2\text{S}$ . In den wässrigen Alkalien löst sich  $\text{CS}_2$  langsam unter Bildung von kohlensaurem und dithiokohlensaurem Salz (BERZELIUS).  $3\text{CS}_2 + 6\text{KHO} = \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{K}_2\text{CS}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Mit alkoholischem Kali entsteht xanthogensaures Salz.  $\text{CS}_2 + \text{KOH} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{CS}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ . Magnesia geht beim Glühen in  $\text{CS}_2$ , auch ohne Zusatz von Kohle, in Schwefelmagnesium über (FRÉMY, *J.* 1852, 341). Lässt man  $\text{CS}_2$  und Kalkmilch einige



Tage kalt stehen, so scheiden sich orangefarbene Nadeln  $\text{CaCS}_2 \cdot 2\text{Ca(OH)}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  aus, die sich etwas in Wasser, aber gar nicht in Alkohol und  $\text{CS}_2$  lösen (WALKER, *J.* 1874, 235). Erwärmt man das Gemenge auf  $50^\circ$ , so erhält man Krystalle  $\text{CaCS}_2 \cdot 3\text{Ca(OH)}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (SESTINI, *J.* 1871, 262). Barytwasser wirkt, in der Kälte, langsam auf  $\text{CS}_2$  ein; bei  $100^\circ$  erfolgt aber glatt Einwirkung nach der Gleichung:  $\text{CS}_2 + 2\text{Ba(OH)}_2 = \text{BaCO}_3 + \text{Ba(SH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (CHANCEL, PARMENTIER, *Bl.* 43, 610). Erden geben, beim Glühen in Schwefelkohlenstoff, Sulfide und Carbonate (BERZELIUS).  $\text{CS}_2 + 3\text{BaO} = 2\text{BaS} + \text{BaCO}_3$ . Die Carbonate werden von  $\text{CS}_2$ , bei Rothgluth, nur dann angegriffen, wenn dem Schwefelkohlenstoff Wasserstoff,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  beigemengt ist (SCHÖNE, *J.* 1861, 122). —  $\text{CS}_2$  über ein Gemenge von Kohle und  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geleitet, erzeugt Schwefelsilicium, resp.  $\text{B}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Beim Erhitzen von  $\text{CS}_2$  mit Wasser auf  $150^\circ$  entstehen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 293).  $\text{CS}_2$ , mit  $\text{H}_2\text{S}$  über glühendes Kupfer geleitet, erzeugt Aethylen und Methan; ähnlich wirken Mischungen von  $\text{CS}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{PH}_3$  (BERTHELOT, *J.* 1858, 217). Jodwasserstoff ist ohne Wirkung auf  $\text{CS}_2$ ; erhitzt man aber 1 Thl.  $\text{CS}_2$  mit 3 Thln.  $\text{PH}_3\text{J}$  auf  $150^\circ$ , so entsteht Trimethylphosphiniodid, neben rothen Krystallen  $\text{PJS}$  (?) (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 10, 180).  $3\text{CS}_2 + 4\text{PH}_3\text{J} = \text{P(CH}_3)_3 \cdot \text{HJ} + 3\text{H}_2\text{S} + 3\text{PJS}$ . — Die primären Alkoholbasen verbinden sich mit  $\text{CS}_2$  zu Salzen der substituirten Dithiocarbaminsäuren:  $\text{CS}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{NH(C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{SNH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ . Anilin und seine Homologen verbinden sich leicht mit  $\text{CS}_2$  zu substituirten Thioharnstoffen:  $2\text{C}_6\text{H}_5(\text{NH}_2) + \text{CS}_2 = \text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{S}$ . Beim Erhitzen von  $\text{CS}_2$  mit Harnstoff auf  $110^\circ$  entstehen COS und Rhodanammonium. Schwefelkohlenstoff verbindet sich direkt mit Trimethylamin, Triäthylphosphin (Nachweis von  $\text{CS}_2$  im Leuchtgase), aber nicht mit Stibäthyl oder  $\text{As(C}_2\text{H}_5)_3$  (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 36).  $\text{CS}_2$  verbindet sich mit Zinkäthyl zu einer Amylenverbindung (S. 366):  $\text{CS}_2 + \text{Zn(C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{S} \cdot \text{ZnS}$ .

Verhalten des Schwefelkohlenstoffes gegen verschiedene Körper: SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1856, 293; 1858, 87. Verhalten gegen Metalle bei hoher Temperatur: CAVAZZI, *G.* 17, 577. — Schwefelkohlenstoff ist giftig: Luft mit 5 Volumproc.  $\text{CS}_2$  wirkt tödtlich auf Vögel, Säugethiere und Reptilien (CLOËZ, *J.* 1866, 120).  $\text{CS}_2$ , namentlich in der nicht flüchtigen Form von  $\text{K}_2\text{CS}_2$ , wird daher mit Erfolg zur Vernichtung von Insekten (Phylloxera) benutzt. Der Schwefelkohlenstoff ist auch ein kräftiges Konservierungs- und Desinfektionsmittel (ZÖLLER, *B.* 9, 707; SCHIFF, *B.* 9, 828). — Schwefelkohlenstoff löst mit Leichtigkeit Oele, Fette und Paraffin und wird auch im Großen zur Oelextraktion verwendet.

*Nachweis von  $\text{CS}_2$* : 1. Man leitet das zu untersuchende Gas durch eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin und beobachtet die Ausscheidung rother Krystalle  $\text{P(C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{CS}_2$ . Durch Trocknen der Krystalle (im Vakuum) und Wägen lässt sich die Menge des Schwefelkohlenstoffes quantitativ bestimmen (HOFMANN, *B.* 13, 1735). — 2. Man lässt das Gas (oder die zu untersuchende abdestillirte Flüssigkeit) 24 Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak stehen und verdunstet dann das  $\text{NH}_3$ . Es bleibt im Rückstande Rhodanammonium. — 3. Man leitet das Gas in eine Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol und erhält, bei Gegenwart von  $\text{CS}_2$ , einen Niederschlag von Kaliumxanthogenat. Die Bildung dieses Salzes kann auch zur quantitativen Bestimmung von  $\text{CS}_2$  benutzt werden. Man fängt den Schwefelkohlenstoff in alkoholischem Kali auf, neutralisirt das überschüssige Alkali durch Weinstein und giebt nun so lange  $\frac{1}{10}$ -Normalkupferlösung (24,936 g Kupfervitriol, 200–250 g Seignettesalz und so viel Soda, dass die Lösung gerade tief blau wird, das Ganze auf 1 l verdünnt) hinzu, bis keine Trübung mehr entsteht. 1 cem der Kupferlösung entspricht 0,0152 g  $\text{CS}_2$  (GRETE, *A.* 190, 211). Oder man neutralisirt das freie Alkali mit Essigsäure und setzt Normalkupferlösung zu bis (durch Tüpfelversuche mit gelbem Blutlaugensalz) ein Ueberschuss an Kupfer in der Lösung nachweisbar ist. Auch kann man mit beliebiger Kupferlösung fällen und den Niederschlag als  $\text{CuO}$  wägen (MACAGNO, *Fr.* 21, 133). — 4. Man lässt den auf  $\text{CS}_2$  zu prüfenden Körper 1–1½ Stunden mit Phenylhydrazin stehen. Es scheidet sich die bei  $97^\circ$  schmelzende Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{N}_2\text{H}_4)$  aus.

*Bestimmung von  $\text{CS}_2$  in den Sulfocarbonaten*: MÜNTZ, *Fr.* 23, 270; FALIÈRES, *A. ch.* [6] 2, 134.

$\text{K}_2\text{CS}_3$ . *D.* Man sättigt die Lösung von 100 g KOH in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  völlig mit  $\text{H}_2\text{S}$ , fügt dann 100 g KHO hinzu, schüttelt das Gemisch bei  $40^\circ$  mit 130 g  $\text{CS}_2$  und fügt  $\frac{1}{2}$  l Alkohol (von 95%) hinzu (PÉZIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* 13, 625).

Additionsprodukt des Schwefelkohlenstoffes. *Hydrat*  $2\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Bei raschem Verdunsten von  $\text{CS}_2$  an feuchter Luft (BERTHELOT, *J.* 1856, 293). — Leitet man mit Hilfe des Gebläses einen starken Luftstrom auf, in einer Flasche befindlichen, Schwefelkohlenstoff, so kann die Temperatur bis auf  $-20^\circ$  sinken. Die ausgeschiedenen Krystalle des Hydrates zerfallen bei  $-3^\circ$  (DUCLAUX, *Z.* 1867, 476); bei  $-14$  bis  $-17^\circ$  je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft (VENABLE, *Am.* 5, 19). Aus diesem Hydrat

bestehen auch die beim Filtriren von  $\text{CS}_2$  stets beobachteten Krystalle. — Treibt man Luft durch ein Gemisch von Wasser und  $\text{CS}_2$ , so wird das Wasser sehr rasch zum Erstarren gebracht (WARTHA, B. 3, 80).

**Kohlensulfid**  $\text{CS}$  (?). Schwefelkohlenstoff setzt, beim Aufbewahren an der Sonne, einen braunen Körper ab und hält Schwefel gelöst (Löw, Z. 1868, 622; Smor, B. 8, 981). — Braunroth. Spec. Gew. = 1,66. Unlöslich in Alkohol, Benzol und Terpentinöl. Sehr wenig löslich in siedendem  $\text{CS}_2$  oder Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Kohle und Schwefel. Geht, beim Erhitzen mit Schwefel, in  $\text{CS}_2$  über. Löst sich unzersetzt mit schwarzbrauner Farbe, in kochender, concentrirter Kalilauge. Salzsäure und Schwefelsäure scheinen nicht einzuwirken; rauchende Salpetersäure entzündet den Körper.

$\text{CS}_2$  und Natrium. Beim Schütteln von halbfüssigem Natriumamalgam mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff und Behandeln des Produktes mit Alkohol erhält man eine fast schwarze, amorphe, in Wasser und Alkohol mit tiefbrauner Farbe lösliche Masse  $\text{C}_2\text{S}_3\text{Na}_2$ . Bleibt die alkoholische Lösung einige Wochen verschlossen stehen, so scheidet sich eine schwarze, in Wasser mit tief indigoblauer Farbe lösliche Masse  $\text{C}_8\text{S}_2\text{Na}_2$  ab, während ein Körper  $\text{C}_{16}\text{S}_6\text{Na}_2$  gelöst bleibt (Löwig, J. 1860, 397). — Gießt man das Einwirkungsprodukt von halbfüssigem Natriumamalgam auf  $\text{CS}_2$  in Wasser, fällt das gelöste Quecksilber durch  $\text{H}_2\text{S}$  und gießt dann die Lösung in verdünnte Salzsäure, so fällt ein rother, flockiger Niederschlag  $\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_3$  aus (Löw, Z. 1865, 723). Der Körper bildet, nach dem Trocknen, ein glänzendes, violettes Pulver, das bei 100° schmilzt und sich wenig in Alkohol und Aether, aber leicht in  $\text{CS}_2$  und Alkalisulfiden löst. Bei längerem Kochen mit Baryt liefert es das schwarze, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salz  $\text{BaC}_2\text{S}_3$ . (Andere Salze: Löw, Z. 1866, 174). — Digerirt man den frischgefällten Körper  $\text{C}_3\text{H}_2\text{S}_3$  mit concentrirtem Ammoniak und leitet in die Lösung Chlor ein, so wird Kohlenssesquisulfid  $\text{C}_2\text{S}_3$  gefällt. Dasselbe bildet ein braunes, amorphes Pulver, das sich nicht in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und nur wenig in  $\text{CS}_2$  löst. Ueber 210° zerfällt es in Kohle und Schwefel. Von  $\text{NH}_3$  wird es kaum angegriffen; beim Kochen mit Kalilauge liefert es oxalsaures Salz und Schwefelkalium (Löw, Z. 1866, 173).

Verbindung  $\text{PtCS}_2$ . B. Beim Ueberleiten (im Stickstoffstrome) von  $\text{CS}_2$  über, auf 400—450° erhitzt, Platinschwamm (SCHÜTZENBERGER, Bl. [3] 5, 672). — Schwarzes Pulver. Wird von Königswasser kaum angegriffen.

**Pentakohlensulfid**  $\text{C}_5\text{S}_5$ . Beim Eintragen von Natrium in  $\text{CS}_2$  scheidet sich ein schwarzer Körper ab, der sich leicht mit rother Farbe in Wasser oder Alkohol löst. In die wässrige Lösung dieses Körpers leitet man Chlor ein und säuert dann mit  $\text{HCl}$  an (RAAB, Z. 1870, 666). — Rothbraun, amorph. Schmelzp.: 135°. Unlöslich in  $\text{CS}_2$ , Alkohol und Aether. Löst sich unzersetzt und mit rother Farbe in Alkalien,  $\text{NH}_3$  und Erden. Löslich in  $\text{KCN}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Ein **Kohlensulfid**  $\text{C}_4\text{S}$  wird als Nebenprodukt der Darstellung von Thiocessigsäure erhalten, wenn man Essigsäure mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  auf 140° erhitzt. Es hinterbleibt, nach dem Abdstilliren der Thiocessigsäure, ein zäher, rother Rückstand, den man mit Wasser und Natron wäscht und dann mit  $\text{CS}_2$  auf 120° erhitzt. Hierbei geht das Sesquisulfid  $\text{C}_3\text{S}_3$  in Lösung, während  $\text{C}_4\text{S}$  zurückbleibt (Löw, Z. 1867, 20). — Der Körper zerfällt beim Erhitzen in Schwefel und Kohlenstoff. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe. — Aehnliche Körper entstehen auch bei der Einwirkung von  $\text{P}_2\text{S}_5$  auf Chloressigsäure und Oxaläther.

**Verbindung**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_7\text{P}_6\text{O}_{12}$  (?). B. Beim Erhitzen von 1 Vol. trockenem  $\text{PH}_3$  mit 3—4 Vol.  $\text{CS}_2$  auf 120—140° entstehen rothe Nadeln, welche mit Wasser in  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und den Körper  $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_7\text{P}_6\text{O}_{12}$  zerfallen. Derselbe ist farblos und sehr leicht zersetzbar. Beim Behandeln mit Wasser im Rohr liefert er  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ , Phosphor und phosphorige Säure (JAHN, B. 13, 132).  $\text{C}_6\text{H}_6\text{S}_7\text{P}_6\text{O}_{12} + 10\text{H}_2\text{O} = 5\text{CO}_2 + 7\text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{P}$ .

**Monothiokohlensäure**  $\text{CH}_2\text{SO}_2$ . Von der Monothiokohlensäure leiten sich zwei Reihen von isomeren Estern ab:

$\text{CS}(\text{OR})_2$   
Thiocarbonsäureester

$\text{RO.CO.SR}$   
Carbonylthiosäureester.

### 1. **Thiocarbonsäure (Thionkohlensäure)** $\text{CS}(\text{OH})_2$ .

**Diäthylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 = \text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . B. Entsteht, neben xanthogensaurem Ester, bei der Destillation von Aethylidioxysulfocarbonat (DEBUS, A. 75, 136).  $2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS}_2)_2 = \text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO} + \text{CS}_2 + \text{S}_8$ . Aus  $\text{CSCl}_2$  und Kaliumäthylat (SALOMON, J. pr. [2] 6, 441). Aus  $\text{CSCl}_2$  und Natriumäthylat (verdünnt mit Aether) entsteht das Salz  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS.ONa}$  (KLASON, B. 20, 2384). — Angenehm ätherartig riechende



Flüssigkeit. Siedep.:  $161-162^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,032 bei  $1^{\circ}$  (D.). Unlöslich im Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Rhodanammionium und Alkohol (SALOMON).  $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{SCN} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Mit alkoholischem Kali entstehen Weingeist und thiolkohlen-saures Salz (D.).  $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + 2\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$  und  $\text{COS} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \text{KOH} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$ . SK +  $\text{H}_2\text{O}$ . Alkoholisches Kaliumsulfhydrat wirkt nach der Gleichung:  $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{KHS} = \text{C}_2\text{H}_5(\text{SH}) + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO}$ . SK.

Chloride  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CSCL}$  s. S. 874.

2. **Carbonylthiosäure (Thiolkohlen-säure)**  $\text{HO.CO.SH}$ . Die Ester dieser Säure entstehen bei der Einwirkung von Chlorameisenester auf Natriummercaptive.  $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{SNa} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SC}_2\text{H}_5 + \text{NaCl}$ . Sie zerfallen, bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak, in Mercaptane und Carbaminsäureester.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5(\text{SH}) + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.NH}_2$ . Von alkoholischem Kali werden sie in Mercaptane, Alkohol und  $\text{CO}_2$  gespalten:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \text{C}_2\text{H}_5(\text{SH}) + \text{CO}_2$ . Es existiren auch Salze der alkylirten Thiolcarbonsäuren  $\text{RO.CO.SMe}$ . Dieselben entstehen durch Einleiten von COS in Gemische von Alkoholen und Aetzkali.  $\text{COS} + \text{KOH} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.COSK} + \text{H}_2\text{O}$ . Sie entstehen ebenfalls bei der Einwirkung von Kaliumalkoholaten auf xanthogensäure Ester (s. S. 883). Die freien Monoalkylester  $\text{RO.CO.SH}$  existiren nicht. Beim Versetzen der Salze mit einer Mineralsäure wird sofort Kohlenoxysulfid gebildet.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SH} = \text{COS} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Ähnlich wie aus den Salzen der Xanthogensäure (oder unterschweifigen Säure) entstehen auch bei der Einwirkung von Jod auf die Salze der Carbonylthiosäure Kondensationsprodukte.  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SK} + \text{J}_2 = 2\text{KJ} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO})_2$ .

**Aethylcarbonylthiosäure (Aethylthiolkohlen-säure)**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SH}$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von xanthogensäurem Aethylester oder von Thionkohlen-säureester  $\text{CS}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  mit alkoholischem Kali (DEBUS, A. 75, 130). Beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in Kaliummercaptid (CHANCELL, J. 1851, 513). Beim Einleiten von COS in alkoholische Kalilauge (BENDER, A. 148, 137). — D. Man leitet COS in sehr kalt gehaltene, concentrirte, alkoholische Kalilösung und krystallisirt das gefällte Salz aus  $50-60^{\circ}$  warmem Alkohol um (BENDER). — Lange, dünne Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Das trockne Salz zerfällt bei  $170^{\circ}$  nach der Gleichung:  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{SK} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + \text{COS} + \text{K}_2\text{CO}_3$ . Beim Kochen des Salzes mit Wasser tritt völlige Zerlegung in Alkohol,  $\text{H}_2\text{S}$  u. s. w. ein:  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{SK} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S} + \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{COS}$ . Auch beim Kochen des Salzes mit Alkohol tritt COS auf (BENDER).

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO})_2\text{Zn}$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (DEBUS). —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO})_2\text{Pb}$ . Krystallinischer, pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (D.). — Kupfervitriol erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes anfangs einen weissen (milchigen) Niederschlag, der bald gelb und harzig wird. Aether entzieht dem gelben Niederschlage ein Oel  $([\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO}]_2)_2$  und hinterlässt das Salz  $3(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{S}$  als gelbes, unkrystallinisches Pulver. Das Salz ist unlöslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Alkohol (DEBUS). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{Sag}$ . Pflasterähnliche Masse, unlöslich in Wasser, sehr leicht zersetzbar (DEBUS). — Verhalten des Kaliumsalzes gegen  $\text{HgCl}_2$ : SALOMON, J. pr. (2) 5, 477.

**Aethylester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{SC}_2\text{H}_5$ . B. Aus Chlorameisensäureäthylester und Natriummercaptid; aus dem Kaliumsalz  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SK}$  mit Aethylbromid und Alkohol (SALOMON, J. pr. [2] 6, 438). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $156^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,0285 bei  $18^{\circ}$ . Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr auf  $160^{\circ}$ , in Mercaptan,  $\text{CO}_2$  und Alkohol. Beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge, im Rohr, entstehen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  und Aethylsulfid (OTTO, RÖSSING, B. 19, 1232).

**Isobutylester**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{SO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SC}_4\text{H}_9$ . Siedep.:  $190-193^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,9938 bei  $10^{\circ}$  (MYLUS, B. 6, 313). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isobutylmercaptan und Urethan  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.NH}_2$ . Zerfällt mit alkoholischem Kali oder mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in Isobutylmercaptan,  $\text{CO}_2$  und Alkohol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SC}_4\text{H}_9 + 2\text{KHS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{SH} + \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{S}$ .

**Aethylenester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO})_2\text{C}_2\text{H}_4$ . B. Beim Erwärmen des Salzes  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SK}$  mit Aethylenbromid und absolutem Alkohol (WELDE, J. pr. [2] 15, 52). — Dicks, hellgelbes Oel von unangenehm Geruche. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SH})_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CONH}_2$ . Alkoholisches Kali erzeugt, in der Kälte, äthylkohlen-saures Salz und Dithioglykol.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO})_2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{KOH} = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO}_2\text{K} + \text{C}_2\text{H}_4(\text{SH})_2$ .

**Aethylcarbonsulfid**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SS.CO.OCC}_2\text{H}_5$ . B. Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung des Salzes  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.SK}$  (DEBUS, A. 75, 142).

— Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Nicht destillierbar. Zerfällt mit alkoholischem Kali in  $C_2H_5O.COSK$ . Schwefelkalium und Schwefel. Leitet man  $NH_3$  in die ätherische Lösung des Körpers, so scheidet sich Schwefel aus, und beim Eindampfen der ätherischen Lösung krystallisiert Allophansäureester, gelöst bleibt Aethylsulfid (DEBUS, A. 82, 255).  $2(C_2H_5O.COS)_2 + 4NH_3 = 2C_2H_5N_3O_3.C_2H_5 + (C_2H_5)_2S + 2H_2O + H_2S + S_2$ .

**Isobutylcarbonylthiosäure (Isobutylthiolkohlensäure)**  $C_5H_{10}SO_2 = (CH_3)_2.CH.CH_2O.CO.SH$ . Der Aethylester  $C_5H_9O.CO.SC_2H_5$  dieser Säure entsteht aus Chlorameisensäureisobutylester und Natriummercaptopid (MYLIUS, B. 6, 312). — Flüssig. Riecht nach Mercaptan und Kohlensäureester. Siedep.:  $190-195^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9939 bei  $10^\circ$ . Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Mercaptan und Isobutylurethan  $C_5H_9O.CO.NH_2$ . Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali werden  $C_2H_5.SH$ ,  $CO_2$  und Isobutylalkohol gebildet.

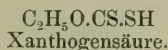
**Thioisamylcarbonylchlorid (Chlorcarbonylsulfamyl)**  $C_6H_{11}ClSO = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.S.COCl$ . B. Man sättigt Isoamylmercaptopid mit  $COCl_2$ , läßt einige Tage stehen und fraktioniert das Produkt (H. SCHÖNE, J. pr. [2] 32, 243). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $193^\circ$ ; spec. Gew. = 1,078 bei  $17,5^\circ$ . Wird von Ammoniakgas in  $NH_4Cl$  und den Ester  $NH_2.CO.S.C_5H_{11}$  zerlegt. Mit Natriumalkoholat entsteht  $C_5H_9O.CO.S.C_5H_{11}$ .

**Dicarbothionsäure**  $S(CO_2H)_2$ . **Aethylester**  $C_6H_{10}SO_4 = S(CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Aus Chlorameisenester  $ClCO_2.C_2H_5$  und alkoholischem Schwefelnatrium (V. MEYER, B. 2, 298). — Eigenthümlich riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $180^\circ$ . Zerfällt durch Barytwasser oder alkoholische Kalilösung in Aethylsulfid und kohlensaures Salz.  $S(CO_2.C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2S + 2CO_2$ . — Eine analoge Sauerstoffverbindung  $O(CO_2.C_2H_5)_2$  existirt nicht. Wenigstens entsteht eine solche nicht bei der Wechselwirkung von Silberoxyd und Chlorameisenester. Aethylkohlensaures Natrium und Chlorameisenester reagieren nach der Gleichung:  $ClCO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.CO_2Na = CO_2(C_2H_5)_2 + NaCl + CO_2$  (WYSS, B. 9, 847).

**Dithiokohlensäure**  $CH_2S_2O$ . Es sind weder Metallsalze dieser Säure, noch die freie Säure selbst bekannt. Dafür existiren aber Ester  $R_2CS_2O$  und Estersäuren  $R.CS_2.OH$ . Die Ester  $R_2CS_2O$  sind in zwei isomeren Formen bekannt, je nachdem ein oder beide Schwefelatome an Alkyle gebunden sind. Ester der ersten Art heißen Dithiocarbonsäureester (Thionthiolkohlensäureester), Ester der zweiten Art Carbonyldithiosäureester (Dithiolkohlensäureester).

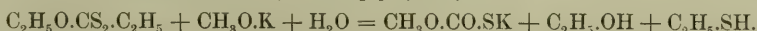


Von den Estersäuren kennt man nur die den Dithiocarbonsäuren entsprechende Form:

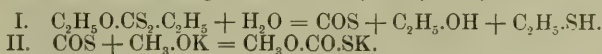


**3. Dithiocarbonsäure-Monoalkylester (Xanthogensäuren, Thionthiolkohlensäureester)**  $RO.CS.SH$ . Die xanthogensauren Salze entstehen leicht durch Addition von  $CS_2$  an Metallalkoholate. Schon bei Anwendung alkoholischer Kalilauge tritt Addition von  $CS_2$  ein, und man erhält das Kaliumsalz  $C_2H_5O.CS.SK$ . Wegen der Eigenschaft dieses Salzes, in Kupferlösungen einen gelben Niederschlag hervorzurufen, hat die Säure ihren Namen erhalten. Aus den Salzen scheiden Mineralsäuren die freien Xanthogensäuren aus, die, obwohl unbeständig, doch im freien Zustande existiren.

Durch Behandeln der Xanthogenate mit Alkyljodiden erhält man die Dialkylester der Dithiocarbonsäure. Diese Ester sind unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, welche durch Ammoniak in Mercaptan und Thiocarbaminsäureester (Xanthogenamide) gespalten werden (SALOMON, J. pr. [2] 8, 120).  $RO.CS.SR_1 + NH_3 = RO.CS.NH_2 + R_1.SH$ . Alkalialkoholate erzeugen aus Xanthogensäureestern Carbonylthiosäureester, neben Mercaptan, und zwar entsteht dabei jedesmal ein Derivat desjenigen Alkohols, der in der Form von Alkali und Alkoholat benutzt wurde (SALOMON, J. pr. [2] 8, 121).

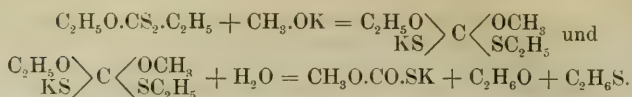


Die Reaktion erklärt sich in der Weise, dass zunächst eine Spaltung des Xanthogenesters in Alkohol, Mercaptan und COS eintritt, und dass hierauf das Kohlenoxysulfid mit dem Alkalialkoholat in Verbindung tritt (SALOMON, B. 8, 1507):



WALLACH (B. 13, 530) erklärt den Vorgang in anderer Weise:





**Methylxanthogensäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{O.CS}_2\text{H}$ . Das Kaliumsalz  $\text{CH}_3\text{O.CS}_2\text{K}$  entsteht durch Zusammenbringen von  $\text{CS}_2$  mit einer Lösung von Aetzkali in Holzgeist (CLARKE, *B.* 11, 1505). — Spec. Gew. = 1,6878 bei 15,2°.

**Methylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{O.CS}_2.\text{CH}_3$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz  $\text{CH}_3\text{O.CS}_2\text{K}$  und Methyljodid (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 117). — Siedep.: 167–168°; spec. Gew. = 1,176 bei 18°.

**Methyldioxyulfocarbonat**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_4\text{O}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O.CS.S} \\ \text{CH}_3\text{O.CS.S} \end{array}$ . *B.* Aus methylxanthogensaurem Kalium und Jod (DESAINS, *J.* 1847/48, 674). — Oel.

**Methylxanthogensäureäthylester**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{O.CS}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus dem Salz  $\text{CH}_3\text{O.CS}_2\text{K}$  und Äthyljodid (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). — Siedep.: 184°; spec. Gew. = 1,12 bei 18°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in  $\text{CH}_3\text{O.CS.NH}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ .

**Äthylxanthogensäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS}_2\text{H}$ . Die freie Säure wird durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei 0°, gewonnen (ZEISE, *Berz. Jahresh.* 3, 83; 16, 302). Sie bildet ein farbloses, durchsichtiges Oel. Schwerer als Wasser und darin kaum löslich. Zerfällt schon bei 24° in Alkohol und  $\text{CS}_2$ .

Salze: ZEISE; COUERBE, *Berz. Jahresh.* 17, 332; HLASIWETZ, *A.* 122, 87; PHIPSON, *J.* 1877, 675. — Trockne Destillation der Xanthogenate: FLEISCHER, HANKÖ, *B.* 10, 1293.

$\text{NH}_4.\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O}$ . Krystallisiert, beim freiwilligen Verdunsten der wässrigen Lösung, in harnstoffähnlichen Krystallen (DEBUS, *A.* 72, 9). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Na.Ä. *D.* Aus Natriumalkoholat und überschüssigem Schwefelkohlenstoff (HLASIWETZ). — K.Ä. *D.* Man versetzt eine gesättigte Lösung von Aetzkali in absolutem Alkohol mit überschüssigem  $\text{CS}_2$ , filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit Äther, presst ab und trocknet sie über Schwefelsäure (SACC, *A.* 51, 346). — Farblose oder gelbliche, seidenglänzende Nadeln. Spec. Gew. = 1,5576 bei 21,5° (CLARKE, *B.* 11, 1505). Sehr leicht löslich in Wasser: löslich in 5–6 Thln. absolutem Alkohol, kaum löslich in Äther. Das trockne Salz entwickelt bei der Destillation  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ . Das wasserhaltige Salz liefert hierbei  $\text{CS}_2$ , Alkohol, Mercaptan,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ . Die wässrige Lösung des Salzes entwickelt, beim Kochen,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , Alkohol.

Ba.Ä. +  $2\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Aus BaO, Alkohol und  $\text{CS}_2$ . — Krystalle. Sehr unbeständig (Z.). — Zn.Ä. Körniger Niederschlag. Wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol (Z.); leicht löslich in  $\text{NH}_3$  (Ph.). — Hg.Ä. Wird, in Gegenwart von  $\text{CS}_2$ , als schuppigkrystallinischer Niederschlag erhalten (H.). — Sn.Ä. Kleine gelbe, triklinische Krystalle (H.). — Ein Zinnoxysalz existirt nicht (H.). — Pb.Ä. Gelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Äther. Ziemlich löslich in heissem Alkohol (Z.; COUERBE; LIEBIG, PELOUZE, *A.* 19, 260; DEBUS, *A.* 72, 2). Giebt bei der trockenen Destillation:  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2$  (F., H.). — As $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O})_3$ . *B.* Aus  $\text{AsCl}_3$ , Natriumxanthogenat und viel  $\text{CS}_2$  (HLASIWETZ). — Dicke, monokline Tafeln. Sehr leicht löslich in  $\text{CS}_2$ . — Sb $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O})_3$ . Citronengelbe, triklinische Krystalle (H.). — Bi $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O})_3$ . Goldgelbe Blättchen und Tafeln (H.). — Cr.Ä. Dunkelblaue Krystalle (aus  $\text{CS}_2$ ) (H.). — Fe.Ä. Braunschwarze, monokline Krystalle (aus  $\text{CS}_2$ ) (H.). — Co.Ä. Schwarze Krystalle (H.). Unlöslich in  $\text{NH}_3$  (PHIPSON). — Ni.Ä. Schwarze, monokline Krystalle (aus  $\text{CS}_2$ ). Löslich in Äther. Die Lösung in  $\text{CS}_2$  ist intensiv grüngelb gefärbt (H.). Löslich in  $\text{NH}_3$  (PHIPSON). — Cu $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O})_2$ . Xanthogensaure Alkalien geben mit Kupferoxydlösung einen schwarzbraunen Niederschlag (von Oxydsalz?), der rasch in den gelben flockigen Niederschlag des Oxydsalzes übergeht (Z.). — Unlöslich in Wasser und in  $\text{NH}_3$ , löslich in  $\text{CS}_2$  (PHIPSON).

**Methylester**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS}_2.\text{CH}_3$ . *B.* Aus xanthogensaurem Kalium und Methyljodid (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 116) oder methylschwefelsaurem Kalium (CHANCEL, *J.* 1850, 470; 1851, 513). — Siedet ganz wie der isomere Ester  $\text{CH}_3\text{O.CS}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  bei 184°; spec. Gew. = 1,129 bei 18° (S.). Spec. Gew. = 1,11892 bei 25°/4°; Molek. Brechungsvermögen = 65,67 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 76). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS.NH}_2$  und  $\text{CH}_3\text{SH}$ . Mit Kaliumalkoholat entstehen Methylmercaptan und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.COSK}$ .

**Äthylester**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Bei der Destillation von Äthyl-dioxyulfocarbonat  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CS.S})_2$  (ZEISE). Aus xanthogensaurem Alkali und Äthylchlorid (DEBUS, *A.* 75, 125) oder besser Äthylbromid (SALOMON, *J. pr.* [2] 6, 445). — Siedep.: 200°; spec. Gew. = 1,085 bei 19° (S.). Spec. Gew. = 1,07400 bei 26,8°/4°; Molek. Brechungsvermögen = 71,96 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 76). Riecht nach Knoblauch. Zerfällt mit

alkoholischem Ammoniak in  $C_2H_5O.CS.NH_2$  und Mercaptan. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf  $120-140^\circ$  entstehen Alkohol, Mercaptan und Rhodanmonium (SALOMON). Alkoholisches Kali bewirkt Zerlegung in Mercaptan und das Salz  $C_2H_5O.CO.SK$ . Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat werden Mercaptan und xanthogen-saures Salz gebildet (DEBUS).  $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + KHS = C_2H_5O.CS.K + C_2H_5.SH$ . Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf  $160^\circ$  entstehen  $CO_2$ ,  $H_2S$ , Alkohol und Mercaptan (SCHMITT, GLUTZ, B. 1, 168).

**Aethylenester**  $C_8H_{14}S_4O_2 = (C_2H_5O.CS_2)_2.C_2H_4$ . B. Aus xanthogensaurem Kalium, Aethylenbromid und Alkohol (WELDE, J. pr. [2] 15, 55). — Lange Nadeln oder rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.:  $42^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Kali in  $C_2H_5O.CS.NH_2$  und  $C_2H_4(SH)_2$ . Wird von alkoholischem Kali in Xanthogensäure und Aethylenoxyd (?) gespalten.  $(C_2H_5O.CS_2)_2.C_2H_4 + 2KOH = 2C_2H_5O.CS.K + C_2H_4O + H_2O$ .

**Xanthogenessigsäurediäthylester**  $C_8H_{12}S_2O_3 = C_2H_5O.CS_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Kaliumxanthogenat und Chloressigsäureäthylester (CECH, STEINER, B. 8, 902). — Gelbliches, übelriechendes Oel. Siedet nur im luftverdünnten Raume unzersetzt. Schwerer als Wasser.

**Disulfodicarbothionsäureäthylester**  $C_6H_{10}S_3O_2 = S(CS.OC_2H_5)_2$ . B. Man übergießt (3 Thle.) in absol. Alkohol vertheiltes Kaliumxanthogenat allmählich mit (2 Thln.) Chlorameisensäureäthylester (WELDE, J. pr. [2] 15, 45).  $3(C_2H_5O.CS.K) + 2ClCO_2.C_2H_5 = 2S(CS.OC_2H_5)_2 + 2KCl + C_2H_5O.CO_2K$ . — Goldgelbe Nadeln oder hexagonale Krystalle (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $55^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Aether, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Xanthogenamid und Schwefelammonium.  $S(CS.OC_2H_5)_2 + 4NH_3 = 2C_2H_5O.CS.NH_2 + (NH_4)_2S$ . Beim Behandeln mit alkoholischem Kali entstehen das Salz  $C_2H_5O.COSK$  und Kaliumxanthogenat.  $S(C_2H_5O.CS)_2 + 2KOH = C_2H_5O.CS_2K + C_2H_5O.COSK + H_2O$ .

**Aethyldioxysulfocarbonat**  $C_6H_{10}S_4O_2 = \begin{matrix} C_2H_5O.CS.S \\ C_2H_5O.CS.S \end{matrix}$ . B. Bei der Einwirkung von Jod auf xanthogensaures Kalium (DESAINS, J. 1847/48, 690) oder auf xanthogensaures Blei (DEBUS, A. 72, 4). — Tafelförmige Prismen. Schmelzp.:  $28^\circ$  (D.). Spec. Gew. = 1,26043 bei  $24,8^\circ/4^\circ$ ; Molekular-Brechungsvermögen = 118,28 (NASINI, SCALA, G. 17, 76). Sehr leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Zerfällt bei der Destillation in Xanthogensäureester, Thiokohlensäureester,  $CO$ ,  $CS_2$  und freien Schwefel.  $2(C_2H_5O.CS_2)_2 = C_2H_5O.CS_2.C_2H_5 + CS(OC_2H_5)_2 + CO + CS_2 + S_8$ . Verbindet sich direkt mit Kalium oder Natrium zu Xanthogenat (DRECHSEL, Z. 1865, 583). Mit alkoholischem Ammoniak entstehen xanthogensaures Ammoniak und Xanthogenamid.  $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2NH_3 = C_2H_5O.CS_2.NH_4 + S + C_2H_5O.CS.NH_2$ . Alkoholisches Kali erzeugt xanthogensaures Salz,  $CO_2$  und Schwefel (DEBUS, A. 75, 122).  $2(C_2H_5O.CS_2)_2 + 3KOH = 3C_2H_5O.CS_2K + C_2H_5.OH + CO_2 + S_2 + H_2O$ . Mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat entweicht  $H_2S$ , es fällt Schwefel nieder, und gelöst bleibt Kaliumxanthogenat (DEBUS).  $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2KHS = 2C_2H_5O.CS_2K + H_2S + S$ . Anilin erzeugt Phenylthiourethan und Thiocarbonilid (HOFMANN, B. 3, 773).  $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 3C_6H_5.NH_2 = NH(C_6H_5).CS.OC_2H_5 + CS(NH.C_6H_5)_2 + C_2H_5.OH + H_2S + S$ .

**Propylxanthogensäure**  $C_4H_8S_2O = C_3H_7.O.CS.SH$ . B. Aus Propylalkohol,  $CS_2$  und  $KOH$  (SCALA, G. 17, 79). — Oel. Unlöslich in Wasser. — Das Kaliumsalz bildet seideglänzende Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser, aber schwer in Alkohol und Aether lösen.

**Methylester**  $C_2H_6S_2O = C_2H_5O.CS_2.CH_3$ . Unangenehm, knoblauchartig riechendes Oel. Siedep.:  $202,1-203,6^\circ$  (i. D.) bei  $748,93$  mm (von  $0^\circ$ ) (SCALA). Spec. Gew. = 1,08409 bei  $24,8^\circ/4^\circ$ ; Molek.-Brechungsvermögen = 73,34 (NASINI, SCALA, G. 17, 76).

**Aethylester**  $C_6H_{12}S_2O = C_3H_7O.CS_2.C_2H_5$ . Knoblauchartig riechendes Oel. Siedep.:  $215,6-217,6^\circ$  (i. D.) bei  $748,93$  mm (von  $0^\circ$ ) (SCALA). Spec. Gew. = 1,05054 bei  $26,1^\circ/4^\circ$ ; Molek.-Brechungsvermögen = 81,39 (NASINI, SCALA).

**Propyldioxysulfocarbonat**  $C_8H_{14}S_4O_2 = \begin{matrix} C_3H_7O.CS.S \\ C_3H_7O.CS.S \end{matrix}$ . B. Aus propylxanthogen-saurem Kalium und Jod (SCALA, G. 17, 80). — Flüssig. Zersetzt sich gegen  $150^\circ$ . Spec. Gew. = 1,19661 bei  $26,2^\circ/4^\circ$ ; Molek.-Brechungsvermögen = 133,81 (NASINI, SCALA).

**Isobutylxanthogensäure**  $C_6H_{10}S_2O = (CH_3)_2.CH.CH_2.O.CS.H$  (MYLIUS, B. 5, 974). — Na.  $(C_4H_9O.CS_2)$ . Gelblichweiße Nadeln. Außerordentlich löslich in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol. —  $K.C_4H_9S_2O$ . Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). Spec. Gew. = 1,3713 bei  $15^\circ$  (CLARKE, B. 11, 1505).

**Aethylester**  $C_8H_{14}S_2O = C_4H_9O.CS_2.C_2H_5$ . D. Aus Isobutylxanthogensaurem Kalium und Aethyljodid (MYLIUS, B. 5, 975). — Unangenehm riechendes, gelbes Oel. Siedep.:  $227-228^\circ$ ; spec. Gew. = 1,003 bei  $17^\circ$ .



**Isobutylester**  $C_9H_{18}S_2O = C_4H_9O.CS_2.C_4H_9$ . Siedep.: 247—250°; spec. Gew. = 1,009 bei 12° (MYLIUS, B. 5, 975).

**Isoamylester**  $C_{10}H_{20}S_2O = C_4H_9O.CS_2.C_5H_{11}$ . Siedet nicht unzersetzt bei 265—270° (MYLIUS, B. 5, 975).

**Isobutyldioxysulfocarbonat**  $C_{10}H_{18}S_4O_2 = (C_4H_9O.CS_2)_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Kaliumisobutylxanthogenat (MYLIUS, B. 5, 976). — Schweres, gelbes Oel. Erstarrt nicht bei -10°. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in  $C_4H_9O.CS.NH_2$ , isobutylxanthogensaures Ammoniak und Schwefel.

**Isoamylxanthogensäure**  $C_6H_{12}S_2O = (CH_3)_2CH.CH_2.CH_2O.CS_2.H$ . D. Man erhält das Kaliumsalz  $C_6H_{11}S_2O.K$  aus Fuselöl, Aetzkali und  $CS_2$  (BALARD, A. 52, 313). — Es bildet blassgelbe Krystalle und scheidet, auf Zusatz von verdünnter Salzsäure, die freie Isoamylxanthogensäure als farblose, übelriechende Flüssigkeit ab (ERDMANN, A. 52, 318). — Das Ammoniaksalz krystallisiert in farblosen Prismen. — Bleisalz  $(C_6H_{11}O.CS_2)_2Pb$  bildet glänzende Blättchen (JOHNSON, A. 84, 340). — Das Kaliumsalz giebt mit Kupfersalzen einen citronengelben, flockigen Niederschlag.

Der **Methylester**  $C_5H_{11}O.CS_2.CH_3$  und der **Aethylester**  $C_5H_{11}O.CS_2.C_2H_5$  werden durch Destillation des Kaliumsalzes mit  $CH_3.SO_3K$  (resp.  $C_2H_5.SO_3K$ ) erhalten (JOHNSON); der **Isoamylester** durch Destillation von Isoamyldioxysulfocarbonat.

**Isoamyldioxysulfocarbonat**  $C_{12}H_{22}S_4O_2 = (C_5H_{11}O.CS_2)_2$ . B. Bei der Einwirkung von Jod auf Kaliumisoamylxanthogenat (DESAINS, A. 64, 327; JOHNSON, A. 84, 336). — Gelbes Oel. Giebt bei der Destillation  $C_5H_{11}O.CS_2.C_5H_{11}$  (D.). Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in Isoamylxanthogenamid und isoamylxanthogensaures Ammoniak.

**Cetyl xanthogensaures Kalium**  $C_{16}H_{33}O.CS_2.K$ . B. Aus Cetylalkohol, Kali und  $CS_2$  (PREVOSTAYE, DESAINS, A. 44, 319). — Krystalle, wenig löslich in kaltem Alkohol. Auf Zusatz von Salzsäure wird sofort Cetylalkohol abgeschieden.

**Glycerinxanthogensäure**  $C_4H_8S_2O_3 = (OH)_2.C_3H_5O.CS_2.SH$ . B. Das Natriumsalz  $Na.C_3H_5S_2O_3$  entsteht beim Erhitzen von getrocknetem Natriumglyceinat  $(OH)_2.C_3H_5.ONa$  mit  $CS_2$  auf 60°, unter Druck (LÖBISCH, LOOS, M. 2, 372). Es kann nicht durch Behandeln von Glycerin mit  $CS_2$  und  $NaOH$  erhalten werden.

$(OH)_2.C_3H_5O.CS_2.Na$ . Orangegelbes, glänzendes Harz. Schmilzt unter  $CS_2$  bei 30°, bläht sich, im trocknen Zustande, bei 60° auf. Unlöslich in Aether,  $CHCl_3$ , Benzol; spurenweise löslich in  $CS_2$ . Löslich in Wasser, die Lösung trübt sich bald. Absoluter Alkohol entfärbt das Salz und scheidet dann einen pulverigen Niederschlag ab. Die Lösung des Salzes in verdünnten Alkalien hält sich einige Tage; verdünnte Essigsäure, rascher verdünnte Mineralsäuren, scheiden Schwefel und Schwefelwasserstoff ab. Beim Verdunsten einer wässrigen Lösung des Salzes über  $CaCl_2$  hinterbleibt ein gelber, kautschukartiger, schwefelhaltiger Körper, der sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether,  $CS_2$  und verdünnten Säuren, wohl aber in verdünnten Alkalien löst. Gleichzeitig wird Soda gebildet. — Die wässrige Lösung des Salzes  $Na.C_3H_5S_2O_3$  giebt mit Bleizucker einen purpurrothen, mit  $HgCl_2$  einen lichtgelben Niederschlag u. s. w. Alle diese Niederschläge zersetzen sich nach einiger Zeit.

Verbindung mit Alkohol  $Na.C_3H_5S_2O_3 + C_2H_5O$ . D. Aus der Alkoholverbindung des Natriumglycerinates und  $CS_2$  (L., L.). — Hellgelbe, zähflüssige Masse. Sehr leicht löslich in Wasser; viel leichter zersetzbar als die alkoholfreie Verbindung.

$Cu_2(C_3H_5S_2O_3)_2$ . D. Durch Füllen einer wässrigen Lösung des Salzes  $Na.C_3H_5S_2O_3$  mit überschüssigem Kupfervitriol. — Braunes, glänzendes Pulver. Unlöslich in Wasser. Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien. Zersetzt sich bei längerem Waschen mit Alkohol. Wird von Vitriolöl, schon in der Kälte, von concentrirter Salz- oder Salpetersäure erst in der Wärme angegriffen.

4. **Carbonyldithiosäureester, Dithiolkohlsäureester**  $CO(SR)_2$ . Diese Ester entstehen beim Erwärmen der Alkylrhodanide mit concentrirter  $H_2SO_4$  (SCHMITT, GLUTZ, B. 1, 166).  $2CN.SC_2H_5 + 3H_2O = CO(SC_2H_5)_2 + CO_2 + 2NH_3$ . Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Natriummercaptive (SALOMON, J. pr. [2] 7, 255).  $COCl_2 + 2C_2H_5SNa = CO(SC_2H_5)_2 + 2NaCl$ . Der Diäthylester entsteht beim Zusammenreiben von Diphenylcarbonat mit Natriummercaptopid.  $CO_2(C_6H_5)_2 + 2C_2H_5SNa = CO(SC_2H_5)_2 + 2C_2H_5ONa$ . Die Dithiolkohlsäureester sind unzersetzt siedende, knoblauchartig riechende Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser. Von den isomeren Xanthogensäureestern unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak, wobei sie in Mercaptane und Harnstoff zerfallen.  $CO(SC_2H_5)_2 + 2NH_3 = 2C_2H_5.SH + CO(NH_2)_2$ . Von alkoholischer Kalilauge werden sie in  $CO_2$  und Mercaptane zerlegt:  $CO(SC_2H_5)_2 + H_2O = CO_2 + 2C_2H_5.SH$ . Beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 160° werden  $CO_2$  und Mercaptane, aber kein Schwefelwasserstoff gebildet.

**Dimethylester**  $C_3H_6S_2O = CO(SCH_3)_2$ . Siedep.:  $169^\circ$  (SCHMITT, GLUTZ).

**Diäthylester**  $C_5H_{10}S_2O = CO(SC_2H_5)_2$ . B. Siehe oben. Beim Zerreiben von Diphenylcarbonat mit  $C_2H_5S.Na$  (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 464). — Siedep.:  $196-197^\circ$ ; spec. Gew. = 1,084 bei  $23^\circ$  (SCH., G.).

**Methylisoamylester**  $C_7H_{14}S_2O = SCH_3.CO.S.C_5H_{11}$ . B. Aus dem Chlorid  $C_5H_{11}S.COCl$  mit Natriummercaptid (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 244). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $140^\circ$ . Wird von alkoholischem Kali in  $CO_2$ ,  $CH_3SH$  und  $C_5H_{11}SH$  zerlegt. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Harnstoff,  $CH_3SH$  und  $C_5H_{11}SH$ .

**Diisoamylester**  $C_{11}H_{22}S_2O = CO(SC_5H_{11})_2$ . Siedep.:  $281^\circ$  (SCHM., G.).

**Aethylenester (Ketomethenäthendisulfid)**  $C_2H_4S_2O = \begin{matrix} CH_2S \\ CH_2S \end{matrix} > CO$ . B. Entsteht

bei der Einwirkung mäßig starker Salpetersäure auf Perthiokohlensäureäthylenester  $CS_3.C_2H_4$ , in der Kälte (HUSEMANN, A. 126, 269). — Zolllange, sehr dünne, orthorhombische Tafeln. Schmelzp.:  $31^\circ$ . Kann im Wasserstoffstrom destillirt werden. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ . Wird von concentrirter Salpetersäure in 1, 2-Aethandisulfonsäure  $C_2H_4(SO_3H)_2$  übergeführt. Bei der Einwirkung von  $NH_3$  entsteht Diäthylentetrasulfid ( $C_2H_4S_4$ ) (MIOLATI, A. 262, 79).

**Trithiokohlensäure**  $CH_3S_3 = CS(SH)_2$ . Schwefelkohlenstoff löst sich bei  $30^\circ$  leicht in Alkalisulfiden (nicht in Sulfhydraten).  $K_2S + CS_2 = K_2CS_3$ . Aus der (gelben) Lösung dieser Salze wird, durch verdünnte Salzsäure, die freie Trithiokohlensäure gefällt. Dieselbe bildet ein rothbraunes, schweres Oel, das sich in überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure löst und Alkalicarbonate zerlegt, unter Bildung von trithiokohlensauen Salzen (BERZELIUS). — Die Alkalisalze  $M_2CS_3$  halten sich in concentrirter wässriger Lösung. Die verdünnten Lösungen absorbiren an der Luft rasch Sauerstoff und scheiden Schwefel ab.  $K_2CS_3 + O_3 = K_2CO_3 + S_3$ . In den Lösungen schwerer Metalle bilden die Alkalisalze Niederschläge, welche meist gelb sind.

Das Natriumsalz  $Na_2CS_3$  wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als rothes Oel gefällt, das erst bei starkem Concentriren fest wird und dann braungelbe Krystalle bildet. Das wasserfreie Salz zerfällt beim Glühen, ohne Luftzutritt, in Natriumtrisulfid und Kohle.  $Na_2CS_3 = Na_2S_3 + C$ . — Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung entwickelt, beim Kochen, Schwefelwasserstoff (BERZELIUS; vgl. HUSEMANN, A. 123, 67).  $Na_2CS_3 + 3H_2O = Na_2CO_3 + 3H_2S$ . — Das Kaliumsalz  $K_2CS_3$  ist gelb, sehr zerflüßlich. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol (BERZELIUS). Darstellung des Salzes im Großen und spec. Gewicht seiner wässrigen Lösungen: VINCENT, A. ch. [5] 22, 544. —  $CaCS_3 + 3Ca(OH)_2 + 7H_2O$ . B. Aus  $CS_2$  und Kalkmilch an der Sonne oder bei  $50^\circ$  (SESTINI, J. 1871, 262). — Krystalle. —  $CaCS_3 + 2Ca(OH)_2 + 6H_2O$ . B. Aus  $CS_2$  und Kalkmilch in der Kälte (WALKER, J. 1874, 235). — Orangefarbene Nadeln. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und  $CS_2$ . — Trocknes Calciumsulfid verbindet sich, selbst bei  $60^\circ$ , nicht mit  $CS_2$ . In Gegenwart von Wasser entstehen rothe, äußerst zerflüßliche Prismen  $CaCS_3 + Ca(OH)_2 + 7H_2O$ . Leitet man mit  $CS_2$  beladenen Wasserstoff in eine Lösung von  $Ca(SH)_2$ , so scheiden sich gelbe Krystalle  $CaCS_3 + 2Ca(OH)_2 + 10H_2O$  aus (VELEY, Soc. 47, 487).  $Ca(SH)_2 + H_2O = Ca(OH)(SH) + H_2S$  und  $2Ca(OH)(SH) + CS_2 = CaCS_3 + Ca(OH)_2 + H_2S$ . Beide Arten von Krystallen werden durch  $CO_2$  rasch zersetzt, unter Bildung von  $CaCO_3$ .

Eine andere Reihe von Thiocarbonaten (Orthothiocarbonate) entspricht der Formel  $M_2CS_3$ . Diese Salze entstehen bei der Einwirkung von  $CS_2$  auf höhere Sulfide (GÉLIS, B. 8, 1351).  $CS_2 + Na_2S_2 = Na_2CS_3$ ; —  $CS_2 + Na_2S_8 = Na_2CS_4$  + s. Darstellung des Na- und Mg-Salzes: TAYLOR, J. 1882, 254. —  $Na_2CS_4$ . B.  $CS_2$  verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung mit  $Na_2S_8$ . Dasselbe Salz entsteht auch durch Auflösen von Schwefel in  $Na_2CS_3$ . — Es löst sich in Wasser und Alkohol.

**Trithiokohlensäureester**  $CS_3R_2$ . Dieselben entstehen beim Kochen von Alkyljodiden mit einer alkoholischen Lösung der Alkalisalze ( $K_2CS_3$ ), sowie bei der Einwirkung von  $CSCl_2$  auf Natriummercaptide. Es sind destillirbare, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die sich nicht in Wasser lösen. Sie verbinden sich direkt mit Brom. Durch Salpetersäure werden sie zu Sulfonsäuren  $R.SO_3H$  oxydirt (HUSEMANN, A. 126, 297). Mit alkoholischem Ammoniak zerfallen sie bei  $100^\circ$ , im Rohr, in Mercaptan und Rhodan ammonium (HUSEMANN, A. 123, 68).  $R_2CS_3 + 2NH_3 = 2R.SH + CNS.NH_4$ . Beim Kochen mit Alkohol und Anilin entsteht Thiocarbonilid (HUSEMANN).  $R_2CS_3 + 2C_6H_5.NH_2 = CS(NH.C_6H_5)_2 + 2R.SH$ . Aufser den Estern  $R_2CS_3$  sind auch noch Aether  $R_4CS_4$ ,  $R_6C_2S_6$  und  $R_4C_2S_4$  bekannt.

**Dimethylester**  $C_3H_6S_8 = CS_3(CH_3)_2$ . B. Durch Destillation concentrirter Lösungen von  $K_2CS_3$  und  $(CH_3SO_4)_2Ca$  (CAHOURS, Berz. Jahresh. 27, 548). — Durchdringend riechen-



des, gelbes Oel. Siedep.: 204–205°; spec. Gew. = 1,159 bei 18°. In allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar.

Bromid  $\text{CS}_3(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2$ . Große orangerothe Krystalle (aus Brom) (BEREND, A. 128, 333). Verhält sich ganz wie die homologe Aethylverbindung.

**Monoäthylester (Aethyltrithiokohlensäure).** B. Das Kaliumsalz  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CS}_3\text{K}$  entsteht beim Zusammenbringen von  $\text{CS}_3$  mit Kaliummercaptid  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SK}$  (CHANCEL, J. 1851, 513). — Das Salz ist farblos, löslich in Wasser und Alkohol. Es zersetzt sich bei 100° unter Bildung von Mehrfachschwefelkalium. Silber-, Quecksilber- und Bleisalze geben mit dem Kaliumsalze gelbe Niederschläge, Kupfersalze einen carmoisinrothen Niederschlag von Oxydsalz.

Chlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{Cl}$  s. S. 874.

**Diäthylester**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_3 = \text{CS}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Siehe oben. Aus  $\text{CSCl}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SNa}$  (KLASON, B. 20, 2385). Entsteht auch aus einem Gemisch von  $\text{CS}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ , Natriumamalgam (LÖWIG, SCHOLZ, J. 1860, 397), in Gegenwart von Wasser (NASINI, SCALA, G. 17, 238). — Unangenehm riechendes Oel, das bei 240°, unter Zersetzung, siedet (DEBUS, A. 75, 147; HUSEMANN, A. 123, 67; vgl. SCHWEIZER, J. pr. 32, 254). Spec. Gew. = 1,012 bei 15°. Mischt sich mit Alkohol und Aether. Zerfällt, bei langsamem Erhitzen, theilweise in  $\text{CS}_2$  und Aethylsulfid. Gibt mit alkoholischer Sublimatlösung einen Niederschlag  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_3\cdot 6\text{HgCl}_2$  (L., SCH.). Alkoholisches Kali zerlegt den Ester in Mercaptan und Thiosalz (SALOMON, J. pr. [2] 6, 446).  $\text{CS}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH} + (\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{SK} + \text{KHS}$ .

Bromid  $\text{CS}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{Br}_2$ . Rothe, sechsseitige Prismen. Zerfällt an der Luft und entwickelt HBr. Löslich in Aether,  $\text{CS}_2$  und Benzol. Krystallisiert am besten aus Brom. Wasser zersetzt die Krystalle unter Entbindung von HBr. Koncentrirte Kalilauge scheidet das Brom ab und hinterlässt  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CS}_3$  (BEREND, A. 128, 333).

**Orthothiokohlensäureäthyläther**  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{S}_4 = \text{C}(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ . B. Man versetzt Natriumalkoholat erst mit Mercaptan und dann mit einer alkoholischen Lösung von  $\text{CCl}_4$  (CLAESSON, J. pr. [2] 15, 212). — Uebelriechendes Oel. Nicht unzersetzt destillirbar, lässt sich aber mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Spec. Gew. = 1,01. Bei der Destillation wird Aethyl-disulfid gebildet. Wird von Salpetersäure zu Aethansulfonsäure oxydirt.

**Dikohlenhexamercaptid**  $\text{C}_4\text{H}_{30}\text{S}_6 = \text{C}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_6$ . B. Aus Natriumäthylat, Mercaptan und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (CLAESSON). — Uebelriechendes Oel. Schwerer als Wasser.

**Dikohlentetramercaptid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{S}_4 = \text{C}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_4$ . B. Durch Erhitzen von Natriumäthylat mit Mercaptan und Perchloräthylen  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , im Rohr, auf 100° (CLAESSON). — Rhomboëder (aus Aether). Schmelzp.: 54°. Schwach riechend.

**Trithiokohlensäure-Monoisobutylester (Isobutyltrithiokohlensäure)**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{SH}$ . Das Natriumsalz  $\text{C}_5\text{H}_9\text{S}_3\text{Na}$  wird aus  $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{SNa}$  und  $\text{CS}_2$  erhalten (MYLIUS, B. 6, 316). Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiert in gelben Nadeln.

**Diisobutylester**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}_3 = \text{CS}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ . Orangerotes Oel von schwachem Geruch. Siedep.: 285–289° (MYLIUS, B. 6, 315). Gibt mit alkoholischem Ammoniak Rhodanammionium und Isobutylmercaptan.

**Diisoamylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{S}_3 = \text{CS}_3(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ . Gelbliche Flüssigkeit, von unangenehmem Geruche. Siedep.: 245–248°; spec. Gew. = 0,877 (HUSEMANN, A. 126, 297).

**Diallylester**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{S}_3 = \text{CS}_3(\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2)_2$ . Gelbe, höchst widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 170–175°; spec. Gew. = 0,943 (HUSEMANN, A. 126, 297).

**Methylenester**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_3 = \text{CS}_3\cdot\text{CH}_2$ . B. Aus  $\text{CH}_2\text{J}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ , in alkoholischer Lösung (HUSEMANN, A. 126, 291). — Gelblichweisses, amorphes, geruchloses Pulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CS}_2$ . Zerfällt mit  $\text{NH}_3$  in Rhodanammionium und  $(\text{CH}_2)_3\text{S}_3$ . Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht sofort  $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ .

**Aethylenester**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_3 = \text{CS}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_4$ . B. Aethylenbromid und  $\text{CS}_3\text{Na}$  wirken, bei Gegenwart von absolutem Alkohol, lebhaft auf einander ein. Man fällt das Produkt mit Wasser, trocknet das abgeschiedene Oel über  $\text{CaCl}_2$  und löst es in Aether-Alkohol. Die Lösung scheidet, beim Stehen an einem kühlen Orte, Krystalle des Aethylenesters ab (HUSEMANN, A. 123, 83). — Große goldgelbe, rhombische Prismen. Schmelzp.: 39,5°. Spec. Gew. = 1,4768. Löst sich träge in Alkohol, leicht in Aether, ungemein leicht in  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol. Zerfällt beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, im Rohr, auf 150° in Rhodanammionium und  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{HS})_2$  (?). Kaliumsulfhydrat wirkt nach der Gleichung:  $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CS}_3 + 2\text{KHS} = \text{K}_2\text{CS}_3 + \text{C}_2\text{H}_4(\text{HS})_2$ . Verdünnte Salpetersäure erzeugt den Oxythioester  $\text{CS}_3\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_4$ , während rauchende Salpetersäure Oxydation zu 1.2-Aethandisulfonsäure bewirkt. Beim Erwärmen mit Hydroxylamin entsteht Oximidomethenäthendisulfid  $\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{S}_2\text{:C:N.OH}$ .

✓ **Propylenester**  $C_3H_5S_3 = CS_3 \cdot C_3H_5$ . *B.* Aus Propylenbromid und  $Na_2CS_3$  (HUSEMANN, A. 126, 295). — Dicke, bräunlichgelbe, widerlich riechende Flüssigkeit. Kann nur im Wasserstoffstrome unzersetzt destilliert werden. Spec. Gew. = 1,31 bei 20°. Leicht löslich in Alkohol, Aether. Wird von Salpetersäure erst in den Ester  $CS_3 \cdot O \cdot C_3H_5$  und dann in die Säure  $C_3H_5(SO_3H)_2$  übergeführt.

**Butylenester**  $C_4H_9S_3 = CS_3 \cdot C_4H_9$ . Dunkel-bräunlichgelbes Oel. Spec. Gew. = 1,26 bei 20° (HUSEMANN, A. 126, 296).

**Amylenester**  $C_5H_{11}S_3 = CS_3 \cdot C_5H_{11}$ . Dunkel-braungelbes Oel. Spec. Gew. = 1,073 (HUSEMANN, A. 126, 297).

**Chlorschwefelkohlenstoff (Thiocarbonylchlorid, Thiophosgen)  $CSCl_2$ .** *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge beim Durchleiten eines Gemenges von  $CCl_4$  und  $H_2S$  durch eine glühende Röhre (KOLBE, A. 45, 43). Durch Eintragen von staubförmigem Silber in Perchlormethylmercaptan (RATHEKE, A. 167, 204).  $CCl_4S + Ag_2 = CCl_4S + 2AgCl$ . Beim Einleiten von Chlor in Methylrhodanid (JAMES, Soc. 51, 270). Man destilliert  $CCl_4S$  mit Zinn und konc. HCl (KLASON, B. 20, 2380). — *D.* Man erwärmt 20 Thle.  $CCl_4S$  mit 27 Thln. Zinnsalz, 10 Thln. starker HCl und 7 Thln.  $H_2O$ , im geschlossenen Gefäß, 12 Stunden lang auf 30–35° (KERP, SANDOZ, J. 1887, 2545). — Rothe, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 73,5° (KL.). Siedep.: 72,8° bei 730 mm; spec. Gew. = 1,5085 bei 15° (BILLETER, STROHL, B. 21, 102). Raucht an der Luft. Geht, beim Stehen am Lichte, in das polymere Perchlorthiomethylformid  $C_2Cl_4S_2$  über. Wird durch kaltes Wasser sehr langsam zerlegt in  $CO_2$ , HCl und  $H_2S$ . Thiophosgen zersetzt sich, beim Erhitzen auf 200°, nur sehr wenig, beim Erhitzen mit trockenem  $NH_4Cl$  auf 200° erfolgt aber Spaltung in  $CS_2$  und  $CCl_4$  (BERGREEN, B. 21, 339). Zerfällt mit wässriger Kalilauge in Chlorid, Carbonat und Sulfid. Dieselbe Zersetzung erfolgt mit  $NH_3$ , nur entsteht daneben noch Rhodan ammonium. Neutrales Kaliumsulfid wirkt heftig ein:  $CSCl_2 + 2K_2SO_3 + KHSO_3 = C(SO_3K)_2(SH) + 2KCl$ . Absorbiert Chlor unter Bildung von  $CCl_4S$ . Zersetzt sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 200° nur wenig unter Bildung von  $CS_2$  und  $CCl_4$ . Verbindet sich mit Schwefel bei 140° zu  $CCl_4S_2$ . Mit Alkohol entsteht COS, neben etwas  $CSCl \cdot OC_2H_5$ . Natriumäthylat erzeugt  $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot ONa$  (KL.); nach BERGREEN entstehen hierbei  $CSCl$ ,  $OC_2H_5$  und  $CS(OC_2H_5)_2$ . Mit Mercaptan erhält man  $C_2H_5S \cdot CS \cdot Cl$ , während Natriummercaptan die Verbindung  $CS(SC_2H_5)_2$  erzeugt. — Chlorschwefelkohlenstoff ist überhaupt sehr reaktionsfähig. Mit allen primären Alkoholbasen erzeugt er Senföle:  $CSCl_2 + NH_2R = CS \cdot NR + 2HCl$ .

**Thiocarbonyltetrachlorid  $CSCl_4$**  s. S. 348.

**Chlorthiocarbonyl-Schwefelchlorid  $CCl_2S_2 = CClS \cdot SCl$ .** *B.* Aus  $CSCl_2$  und Schwefel bei 130–150° (KLASON, B. 20, 2381). — Gelbes Oel. Siedet im Vakuum bei 140°. Chlor wirkt schon in der Kälte ein und erzeugt  $CCl_4S$ . Beim Erhitzen mit Schwefel auf 160° entstehen  $CS_2$  und  $SCl$ .

**Perchlormethyltrisulfid  $C_2Cl_6S_3 = S \left( C \begin{smallmatrix} Cl \\ SCl \end{smallmatrix} \right)_2$ .** *B.* Bei der Destillation von Perchlormethylmercaptan  $CCl_4S$  (RATHEKE, A. 167, 209) oder beim Erhitzen dieses Körpers mit Schwefel auf 170° (KLASON, B. 20, 2380). — *D.* Man verfährt wie bei der Darstellung von Perchlormethylmercaptan (S. 348). Aus dem Rohprodukt wird das Mercaptan durch Destillation abgeschieden. Sowie der Siedepunkt auf 175° gestiegen ist, unterbricht man die Destillation und schüttelt den Rückstand mit Kaliumsulfid (um beigemengtes  $CCl_4S$  zu zerstören). Man bringt nun die Flüssigkeit im Kältegemisch zum Erstarren, saugt die flüssigen Antheile ab und krystallisiert den festen Körper aus Alkohol um. — Glasglänzende, platte Prismen. Schmelzp.: 57,4°. Siedet im Vakuum fast unzersetzt bei 190° (KL.). Beim Kochen an der Luft entstehen  $CSCl_2$ ,  $CIS$ ,  $CS_2$ ,  $CCl_4$  und  $CCl_4S$ . Sehr leicht löslich in Aether,  $CS_2$  und in warmem Alkohol. Wird von  $K_2SO_3$ , in der Kälte, nicht angegriffen.

**Chlorsulfoform  $C_2Cl_3S_2 = (CCl)_2S_2$ .** *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von  $C_2Cl_6$ ,  $C_2Cl_4$  und wenig  $C_2Cl_2$  mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Bei Abwesenheit von  $C_2Cl_2$  entsteht der Körper nicht (HARTLEY, Z. 1867, 127). — Krystallisiert und sublimiert in feinen Nadeln. Schmilzt nicht unter 250° und sublimiert vor dem Schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ ,  $CCl_4$ . Beim Erhitzen mit mäßig starker Salpetersäure, im Rohr auf 120–130°, entstehen Schwefelsäure und Krystallschuppen ( $C_2Cl_2SO_2$ ?).

## 2. Derivate der Glykolsäure $C_2H_4O_3$ .

**Thioglykolsäure, Aethanthiolsäure  $C_2H_4SO_3 = SH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .** *B.* Aus Sulfochlor-essigsäurechlorid  $SO_2Cl \cdot CHCl \cdot COCl$  mit Zinn und Salzsäure (SIEMENS, B. 6, 659). Beim Ein-



tragen von Chloressigsäure in eine konzentrierte Lösung von (2 Mol.) KHS (CLAESSON, A. 187, 113); gleichzeitig entsteht viel thiodiglykolsaures Salz, weil das Thioglykolat mit dem Chloracetat in Wirkung tritt.  $\text{CH}_2\text{Cl.CO}_2\text{H} + 2\text{KHS} = \text{CH}_2(\text{SH}).\text{CO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{S} + \text{KCl}$  und  $\text{CH}_2(\text{SH}).\text{CO}_2\text{K} + \text{CH}_2\text{Cl.CO}_2\text{K} = \text{S}(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{K})_2 + \text{HCl}$ . Trägt man daher umgekehrt KHS in Chloressigsäure ein, so wird natürlich noch mehr Thiodiglykolat gebildet. Man konzentriert die Lösung stark im Wasserbade, filtriert das KCl ab und fällt die Beimengungen mit viel starkem Alkohol. Thioglykolsäure entsteht ferner, neben Thiodiglykolsäure, beim Behandeln von Glyoxylsäure mit  $\text{H}_2\text{S}$ , in Gegenwart von  $\text{Ag}_2\text{O}$  (BÖTTINGER, A. 198, 215). Beim Kochen von Thiohydantoin mit Barytwasser (ANDREASCH, B. 12, 1385).  $\text{NH}_2\text{CS} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{SH.CH}_2.\text{CO}_2\text{H} + \text{CN.NH}_2$ . Beim Kochen von Rhodanisäure mit Barylösung (GINSBURG, BONDZYNSKI, B. 19, 117).  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_2 + \text{CNSH}$ .

Die freie Säure ist ein mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Oel, das sich bei raschem Erhitzen zersetzt. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 182. Versetzt man die Lösung der Säure (oder die angesäuerte Lösung eines Salzes) mit einem Tropfen Eisenchlorid (0,1% Eisen enthaltend) und dann mit  $\text{NH}_3$ , bis zu alkalischer Reaktion, so entsteht eine dunkelrothe, ins Violette ziehende Färbung, die, beim Schütteln mit Luft, unter Sauerstoffabsorption noch intensiver wird (Reaktion auf Thioglykolsäure; sehr empfindliche Reaktion auf Eisen). Thiodiglykolsäure zeigt diese Reaktion nicht (ANDREASCH). Oxydirt sich leicht, schon beim Stehen an der Luft, zu Dithioglykolsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_4$ . Thioglykolsäure verbindet sich direkt mit Aldehyden, Ketonen und Ketonensäuren (BONGARTZ, B. 19, 1931; 21, 478). Die Vereinigung erfolgt durch den Zusatz von  $\text{ZnCl}_2$  oder Einleiten von Salzsäuregas. Mit Aldehyden R.CHO entstehen Verbindungen R.CH(S.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H). Von einer sehr verdünnten Lösung von  $\text{KMnO}_4$  werden diese Verbindungen in Sulfone R.CH(SO<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>), übergeführt. Mit Ketonen entstehen Verbindungen R<sub>2</sub>.C(S.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>. Mit Brenztraubensäure verbindet sich die Thioglykolsäure direkt zu  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{S}$ , während in Gegenwart von Salzsäuregas die Verbindung  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})(\text{S.CH}_2.\text{CO}_2\text{H})_2$  resultiert. Chinon und Thioglykolsäure wirken aufeinander unter Bildung von Hydrochinon und Dithioglykolsäure. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine, mit Rhodankalium versetzte, Lösung von Thioglykolsäure in absol. Alkohol entsteht Rhodanisäure  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2\text{O}$ . Zweibasische Säure. Die sauren Salze der Alkalien oder Erden enthalten das Metall in der CO<sub>2</sub>H-Gruppe, jene der schweren Metalle im SH-Rest.

Salze: CLAESSON, A. 187, 116. —  $\text{CH}_2(\text{SH}).\text{CO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine Nadeln, krystallisiert aus Alkohol wasserfrei. —  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_2)_2\text{Ba}$ . Gummimilch, in Alkohol unlöslich. —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_2.\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$  (charakteristisch). *B.* Aus dem Kaliumsalz mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{BaCl}_2$ ; aus der Säure und  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . — In kaltem Wasser fast unlöslich. Wird durch  $\text{CO}_2$  in  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_2)_2$  zerlegt. —  $\text{Cd.C}_2\text{H}_3\text{SO}_2$ . Amorph oder undeutlich krystallinisch. —  $\text{Hg}(\text{S.CH}_2.\text{CO}_2\text{H})_2$ . *D.* Aus dem Kaliumsalz und  $\text{HgCl}_2$ . Lange Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser oder Alkohol (CL.; A.). Verbindet sich direkt mit Basen, außer mit Alkalien. —  $\text{Hg}(\text{S.CH}_2.\text{CO}_2)_2.\text{Ba} + \text{Hg}(\text{S.CH}_2.\text{CO}_2\text{H})_2$ . Mikroskopische Krystalle. Entsteht aus dem Quecksilbersalz und  $\text{BaCl}_2$ . — Ebenso  $\text{Hg}_3(\text{S.CH}_2.\text{CO}_2)_6.\text{H}_3\text{Al}$ ;  $\text{Hg}_3(\text{S.CH}_2.\text{CO}_2)_4.\text{H}_3\text{Mn}$ ;  $\text{Hg}(\text{S.CH}_2.\text{CO}_2)_2.\text{Pb}$ . —  $\text{Hg}(\text{S.CH}_2.\text{CO}_2)_2.\text{Hg}$ . Amorph oder undeutlich krystallinisch. —  $\text{Pb.C}_2\text{H}_3\text{SO}_2$ . Amorpher Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird. Unlöslich in verdünnter Essigsäure (vgl. LIEBERMANN, LANGE, B. 14, 1265). —  $\text{Bi}(\text{S.CH}_2.\text{CO}_2\text{H})_3$ . Gelber Niederschlag. Schmilzt bei 30–35°. —  $\text{Cu}_2(\text{S.CH}_2.\text{CO}_2\text{H})_2$ . Weißer Niederschlag, löslich in Säuren und Alkalien. Aus der alkalischen Lösung fällt  $\text{BaCl}_2$  ein graues, amorphes Salz  $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_2)_2.\text{Ba}$ . —  $\text{AgS.CH}_2.\text{CO}_2.\text{Ag}$ . Entsteht als weißer, amorpher Niederschlag aus Thioglykolsäure oder ihrem Kaliumsalz und  $\text{AgNO}_3$ . —  $\text{Ag.SCH}_2.\text{CO}_2.\text{NH}_4 + \text{AgNO}_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Senfölessigsäure mit überschüssigem  $\text{AgNO}_3$ . — Lange, feine Nadeln, im Wasser und verdünnten Säuren unlöslich (CLAESSON, B. 10, 1354). —  $\text{Hg}(\text{SCH}_2.\text{CO}_2\text{Ag})_2$ . *D.* Durch Fällen von  $\text{Hg}(\text{SCH}_2.\text{CO}_2\text{H})_2$  mit  $\text{AgNO}_3$ . Weiß, amorph.

**Aethylester**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_2 = \text{SH.CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Kochen von Thioglykolsäure mit absolutem Alkohol und einigen Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (CLAESSON, A. 187, 116). — Höchst widerlich riechendes Oel, in Wasser nicht unbeträchtlich löslich. Nicht unzersezt flüchtig. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen, in  $\text{H}_2\text{S}$  und Thiodiglykolsäureester  $\text{S}(\text{CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . (Giebt mit Natriumäthylat einen amorphem Niederschlag  $\text{CH}_2(\text{SNa}).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  (?), welcher durch  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in Äthylthioglykolsäureester übergeht. — Eine alkoholische Lösung des Esters giebt mit (alkoholischem) Sublimat einen Niederschlag  $\text{ClHgS.CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ , der sich schwer in kochendem Alkohol löst und daraus in platten Nadeln krystallisiert. Der Niederschlag löst sich leicht in einer warmen alkoholischen Lösung von Thioglykolsäureester und giebt dann dünne, zolllange Krystalle von  $\text{Hg}(\text{S.CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , die sich in kochendem Alkohol in jedem Verhältniss lösen; Schmelzp.: 56,5° (WISLIZENUS, A. 146, 145).

Nach HEINTZ (A. 136, 241) entsteht Thioglykolsäureester beim Destilliren von Rhodanessigsäureester mit  $P_2O_5$ . Derselbe riecht ätherisch, siedet bei  $156-158^\circ$ , löst sich etwas in Wasser und zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Alkohol und thioglykolsaures Baryum  $Ba(C_2H_3SO_2)_2$ .

**Methylthioglykolsäureäthylester**  $C_5H_{10}SO_2 = CH_3S.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . Entsteht bei der Einwirkung von Methylsulfid auf Jodessigsäureäthylester (LETTs, COLLIE, J. 1878, 685).  $(CH_3)_2S + J.CH_2.CO_2.C_2H_5 = CH_3S.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CH_3J$ .

**Aethylthioglykolsäure**  $C_4H_8SO_2 = C_2H_5S.CH_2.CO_2H$ . B. Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Chloressigester und Natriummercaptid entsteht der Ester der Aethylthioglykolsäure. Derselbe wird durch Baryt, im zugeschmolzenen Rohr, verseift (CLAESSON, Bl. 13, 444). — Die freie Säure ist ölig, leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in Wasser. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigen. Die Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. —  $K.C_2H_5SO_2$ . Zerfließliche Krustallkrusten. —  $Mg.A_2 + 3H_2O$ . Krystallinisch. —  $Ca.A_2$ . Nadeln. —  $Ba.A_2$ . Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Zn.A_2 + 2H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Cd.A_2 + H_2O$ . Prismen; Schmelzp.:  $85^\circ$ . —  $Co.A_2 + 2H_2O$ . Kleine violette Prismen; Schmelzp.:  $90^\circ$ . —  $Ni.A_2 + 2H_2O$ . —  $Cu.A_2 + 2H_2O$ . Kleine rhombische Tafeln. Schmelzp.:  $90^\circ$ . —  $Ag.A_2 + H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Aethylester**  $C_6H_{12}SO_2 = C_2H_5S.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . Oel. Siedep.:  $187-189^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0469 bei  $4^\circ$  (CLAESSON, Bl. 23, 445). Beim Erhitzen mit  $C_2H_5J$  auf  $120^\circ$  erhält man das krystallisirte Jodid  $J.S(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . Es giebt mit  $Ag_2O$  ein alkalisch reagirendes Produkt.

**Isoamylthioglykolsäure**  $C_7H_{14}SO_2 = C_5H_{11}S.CH_2.CO_2H$  (CLAESSON, Bl. 23, 446). Oel. **Aethylester**  $C_9H_{18}SO_2 = C_5H_{11}S.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . Öelig. Siedet bei  $230^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9797 bei  $4^\circ$  (CLAESSON).

**Nitrosothioglykolsäure**  $C_2H_3NO_3S = HS.CH(NO).CO_2H$  oder  $HS.C(N.OH).CO_2H$  (?). B. Beim Kochen von Nitrosothiohydantoïn mit überschüssigem Barytwasser.  $CS \begin{cases} NH.CH(NO) \\ NH.CO \end{cases}$

+  $H_2O = SH.CH(NO).CO_2H + CN.NH_2$  (MALY, ANDREASCH, B. 13, 601). — D. Man kocht zehn bis fünfzehn Minuten lang 1 Thl. Nitrosothiohydantoïn mit 6 Thln. krystallisiertem Barythydrat und 40–80 Thln. Wasser. Der hierbei entstehende Niederschlag von basisch-nitrosothioglykolsaurem Baryum ist in Wasser sehr schwer löslich, in Barytwasser unlöslich. Er wird bei  $0^\circ$  in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit  $NH_3$  nicht völlig neutralisirt. Es scheidet sich dann das Salz  $Ba.C_2HNO_3S$  aus. — Die freie Säure bildet undeutliche Krystalle. Sie löst sich äußerst leicht in Aether und verpufft beim Erhitzen. Eisenchlorid erzeugt in einer Lösung der freien Säure eine blaue Färbung, in Lösungen der Salze eine dunkelviolette Färbung (empfindliche Reaktion). Nitrosothioglykolsäure ist sehr unbeständig: sie setzt sich in wässriger Lösung, nach 24stündigem Stehen, völlig in  $CO_2$  und Rhodanwasserstoff.  $C_2H_3NO_3S = CO_2 + CNHS + H_2O$ . Die gleiche Zerlegung erleidet das Baryumsalz bei  $120-140^\circ$ . Giebt mit Phenol und  $H_2SO_4$  nicht die Reaktion der Nitrosokörper (ANDREASCH, M. 6, 824). Wird von  $HJ$  zu Glycin reducirt (ANDRASCH). —  $Ba.C_2HNO_3S + H_2O$ . Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, unlöslich in Alkohol. — Das Bleisalz ist ein voluminöser, gelblichweißer Niederschlag, unlöslich in Essigsäure und in kochendem Wasser.

**Aethylsulfonessigsäure**  $C_4H_8SO_4 = C_2H_5SO_2.CH_2.CO_2H$ . B. Aus äthylthioglykolsaurem Baryum und  $KMnO_4$  (CLAESSON, Bl. 23, 447). Man versetzt die Lösung mit  $ZnSO_4$ , verdampft zur Trockne und zieht, aus dem Rückstande, das Zinksalz mit Aether aus. Durch Behandeln mit  $H_2S$  erhält man daraus die freie Säure als dicken Syrup. Spaltet sich, beim Erhitzen auf  $180-190^\circ$ , in  $CO_2$  und Methyläthylsulfon  $C_2H_5SO_2.CH_3$  (R. OTTO, W. OTTO, B. 21, 993). Liefert mit (2 Mol.) Brom  $CO_2$  und Dibrommethyläthylsulfon (R. O., W. O.). Wird durch  $Zn$  und  $HCl$  zu Aethylmercaptan reducirt. Die Salze lösen sich leicht in Wasser. —  $Na.C_4H_8SO_4$ . Perlmutterglänzende Blättchen (aus siedendem Alkohol) (R. O., W. O.). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absol. Alkohol. —  $K.C_4H_8SO_4$ . Kleine Tafeln (aus Alkohol). —  $Ba.A_2$ . Warzen. —  $Cu.A_2 + 2H_2O$ . Breite, bläuliche Tafeln.

Der **Aethylester**  $C_6H_{12}SO_4 = C_2H_5SO_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$  entsteht aus Chloressigester und äthylsulfonsaurem Natrium (CLAESSON, J. pr. [2] 15, 223). — Nicht unzersetzt flüchtige Oel.

**Kondensationsprodukte der Thioglykolsäure.**

**Brenztrauben-Thioglykolsäure (Thiobrenztraubenessigsäure)**  $C_5H_8SO_5 = CH_3.C(CO_2H, OH).S.CH_2.CO_2H$ . B. Durch Vermischen von Brenztraubensäure mit Thioglykol-



säure (BONGARTZ, *B.* 19, 1933; 21, 485). — Krystalle (aus absol. Aether). Schmelzp.: 109 bis 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Erwärmen mit Wasser in Thioglykolsäure und Brenztraubensäure zerlegt. Geht, durch Einleiten von Salzsäuregas, in Dithiobrenztraubenessigsäure über.

**Brenztraubendithioglykolsäure** (Dithiobrenztraubenessigsäure)  $C_7H_{10}S_2O_6 = CH_3.C(CO_2H)(S.CH_2.CO_2H)_2$ . *B.* Durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Brenztraubensäure und Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* 19, 1934; 21, 484). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 161–162°. Verliert beim Schmelzen  $CO_2$  und  $CH_3SH$ . Leicht löslich in Wasser.

**Acetessigester-Dithioglykolsäure**  $C_{10}H_{16}S_2O_6 = C_7H_5O.CO.CH_2.C(CH_3)(SCH_2.CO_2H)_2$ . *B.* Beim Durchleiten von trockenem Salzsäuregas durch ein Gemisch aus Acetessigester und Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* 21, 485). — Krystallpulver. Schmelzp.: 95–96°. Leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Wird durch Erwärmen mit Natronlauge total zerlegt.

**Lävulinsäurethioglykolsäure**  $C_9H_{14}S_2O_6 = CO_2H.CH_2.CH_2.C(CH_3)(S.CH_2.CO_2H)_2$ . *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas durch ein Gemisch aus Lävulinsäure und Thioglykolsäure (BONGARTZ, *B.* 21, 485). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153–154°. Beständig gegen Alkalien.

**Dithioglykolsäure** (Disulfidglykolsäure)  $C_4H_6S_2O_4 = \begin{matrix} SCH_2.CO_2H \\ SCH_2.CO_2H \end{matrix}$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von thioglykolsaurem Kalium mit Jod; beim Durchleiten von Luft durch eine, mit etwas Eisenchlorid versetzte, Lösung von thioglykolsaurem Kalium (CLAESSON, *B.* 14, 410). Beim Kochen von Rhodaninsäure  $SH.CH_2.CO.SCN$  mit Kalilauge (GINSBURG, BONDZYNSKI, *B.* 19, 114). — Blättchen und Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 100°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 188. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Wird von  $KMnO_4$  glatt zu Sulfoessigsäure oxydirt. Wird von Zn und  $H_2SO_4$  zu Thioglykolsäure reducirt. Die Salze sind meist leicht löslich und krystallisiren schwer; das Blei- und Silbersalz sind Niederschläge. —  $K.C_4H_5S_2O_4 + H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol). —  $K_2.C_4H_4S_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Krystallinisch, in  $H_2O$  leicht löslich (G., B.). —  $Ba.C_4H_4S_2O_4 + 4H_2O$ . Wird aus der wässerigen Lösung, durch wenig Alkohol, amorph niedergeschlagen, wird aber bald krystallinisch (Cl.). —  $Ag.C_4H_5S_2O_4$ . Niederschlag, erhalten aus der freien Säure mit  $AgNO_3$  (G., B.).

Der **Aethylester**, aus der Säure mit Alkohol und HCl bereitet, ist dickflüssig, von unangenehmem Geruche und siedet bei etwa 280° unter theilweiser Zersetzung (CLAESSON, *B.* 14, 411). Mit alkoholischem Ammoniak liefert er ein krystallisirtes, bei 155° schmelzendes Amid.

**Thiodiglykolsäure**  $C_4H_6SO_4 = S(CH_2.CO_2H)_2$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von chloressigsaurem Ammoniak in dem doppelten Volumen absoluten Alkohols mit einer alkoholischen Lösung von  $(NH_4)_2S$  (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). Beim Kochen von (2 g) Acetessigestersulfid  $C_{12}H_{18}SO_6$  mit einer konc. wässerigen Lösung von (3 g) KOH (SCHÖNBRÖDT, *A.* 253, 200). — *D.* Man kocht chloressigsaures Calcium acht Stunden lang mit überschüssigem  $Ca(SH)_2$  (durch Sättigen von Kalkmilch mit  $H_2S$  bereitet), unter Einleiten eines schwachen  $H_2S$ -Stromes. Man fällt mit  $CO_2$  und reinigt das Calciumsalz durch Auflösen in heissem, starkem Alkohol (SCHREIBER, *J. pr.* [2] 13, 472). Um die Säure zu gewinnen, fällt man das rohe Ammoniaksalz mit Bleizucker und zerlegt den Niederschlag durch  $H_2S$ . — Man versetzt eine möglichst concentrirte wässrige Lösung von chloressigsaurem Natrium mit der entsprechenden Menge frisch bereiteten Natriumsulfids, gelöst in der kleinsten Menge Wasser, säuert dann mit  $H_2SO_4$  an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Wendet man das erste Mal nur wenig Aether an, so können zunächst die Verunreinigungen entfernt werden (LOVÉN, *B.* 17, 2818; vgl. ANDREASCH, *B.* 12, 1390). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 129°. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 187. Löslich in 2,37 Thln. Wasser bei 18°. Leicht löslich in Alkohol. Salpetersäure oxydirt zu Schwefelsäure und Oxalsäure. Bei der Oxydation durch  $KMnO_4$  entsteht Sulfo-diessigsäure  $C_4H_6SO_6$ , neben etwas Oxalsäure. Wird von HJ, im Rohr, zu Essigsäure reducirt (SCHULZE, *Z.* 1866, 184).

Salze: SCHULZE, *Z.* 1865, 77. — Das saure Ammoniaksalz bildet oktaëdrische Krystalle. — Das neutrale Ammoniaksalz bildet zerfließliche Prismen, die aus wässriger Lösung, durch Alkohol, gefällt werden. —  $K.C_4H_5SO_4$ . In Wasser viel schwerer löslich, als das neutrale Salz. —  $K_2.C_4H_4SO_4 + H_2O$ . Zerfließliche Prismen, unlöslich in Alkohol. —  $Ca.C_4H_4SO_4$ . Krystalle, löslich in 48,6 Thln. Wasser bei 21° (SCHREIBER). —  $Ba.C_4H_4SO_4$ . Krusten, ziemlich schwer löslich. —  $Ba.C_4H_4SO_4 + 5H_2O$  (SCHULZE, *Z.* 1866, 184). —  $Zn.C_4H_4SO_4 + H_2O$ . Rhombische Tafeln, schwer löslich in Wasser.

—  $\text{Pb.C}_4\text{H}_4\text{SO}_4$ . Krystallinischer Niederschlag, krystallisirt aus siedendem Wasser in Blättchen. —  $\text{Pb.C}_4\text{H}_4\text{SO}_4 + \text{PbO}$ . Krystallinisch. —  $\text{Cu.C}_4\text{H}_4\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag (S., Z. 1866, 184). —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{SO}_4$ . Flockiger, fein krystallinischer Niederschlag.

**Dimethylester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_4 = \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus dem Chlorid und Holzgeist (ANSCHÜTZ, BIERNAX, A. 273, 69). — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.:  $135^\circ$  bei 11 mm.

**Diäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{SO}_4 = \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus der Säure mit Alkohol und HCl (SCHULZE). Aus Chloressigester und alkoholischem KHS (WISLICIENUS, A. 146, 153). — Siedep.:  $267\text{--}268^\circ$  (kor.). Es gelang HEINTZ (A. 140, 226) nicht, in dem Ester den Schwefel gegen Sauerstoff auszutauschen.

**Anhydrid**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{SO}_3 = \text{S} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2.\text{CO} \\ \text{CH}_2.\text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$ . B. Beim Kochen der Säure mit überschüssigem Acetylchlorid (A., B., A. 273, 68). — Nadeln (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.:  $102^\circ$ . Siedep.:  $158^\circ$  bei 10 mm. Schwer löslich in warmem Aether und kaltem  $\text{CHCl}_3$ , leicht in warmem  $\text{CHCl}_3$ .

**Chlorid**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{SO}_2 = \text{S}(\text{CH}_2.\text{CO}.\text{Cl})_2$ . B. Aus der Säure und (2 Mol.)  $\text{PCl}_5$  (A., B., A. 273, 69). — Flüssig.

**Sulfondiessigsäure**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_6 = (\text{CO}.\text{OH}.\text{CH}_2)_2.\text{SO}_2$ . B. Bei der Oxydation von Thiodiglykolsäure durch  $\text{KMnO}_4$  (LOVÉN, B. 17, 2819). — D. Man neutralisirt  $\frac{1}{3}$  der Thiodiglykolsäure mit Natron und versetzt diesen Theil abwechselnd mit  $\text{KMnO}_4$  und dem Rest der Thiodiglykolsäure, so dass die Reaktion stets möglichst neutral bleibt. Dann filtrirt man, concentrirt die Lösung, fällt durch  $\text{CaCl}_2$  die gebildete Oxalsäure aus und dann durch  $\text{BaCl}_2$  die Sulfondiessigsäure. Das Baryumsalz wird durch verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerlegt. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.:  $182^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether und in verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Zerfällt bei  $200^\circ$  glatt in  $\text{CO}_2$  und Dimethylsulfon. Beim Versetzen der Säure (oder ihres Aethylesters) mit Natriumnitrit entstehen  $\text{CO}_2$ , HCN und Schwefelsäure (LOVÉN, B. 18, 3241).  $(\text{CO}_2.\text{H}.\text{CH}_2)_2.\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_2 = [\text{CO}_2.\text{H}.\text{C}(\text{N}.\text{OH})]_2.\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + 2\text{CHN} + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba.C}_4\text{H}_4\text{SO}_6 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln; wenig löslich in Wasser. Wandelt sich bald, besonders beim Erwärmen, in das Salz  $\text{Ba.C}_4\text{H}_4\text{SO}_6 + \text{H}_2\text{O}$  um, das Krystallkrusten bildet und in Wasser sehr wenig löslich ist. Zerfällt von  $150^\circ$  an in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BaCO}_3$  und Dimethylsulfon.

**Diäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{SO}_6 = \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Durch Kochen der Säure mit Alkohol und Vitriolöl (LOVÉN, B. 17, 2821). — Dickes Oel. Destillirt nicht unzersetzt. Die alkoholische Lösung giebt mit Natriumäthylat und Aether einen amorphen Niederschlag des Salzes  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{SO}_6.\text{Na}_2$ .

### 3. Derivate der Säuren $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ .

1.  **$\alpha$ -Thiomilchsäure, 2-Propanthiolsäure**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_2 = \text{CH}_3.\text{CH}(\text{SH}).\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus  $\alpha$ -chlorpropionsaurem Natrium und KHS bei  $100^\circ$  (SCHACHT, A. 129, 1). Bei längerem Stehen einer mit  $\text{H}_2\text{S}$  übersättigten Lösung von brenztraubensaurem Silber (BÖTTINGER, A. 188, 320).  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{CH}_3.\text{CH}(\text{SH}).\text{CO}_2\text{H}$ . Das Additionsprodukt der Thiobrenztraubensäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{SO}_2.\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$  zerfällt, beim Kochen mit HJ, in Brenztraubensäure und Thiomilchsäure (BÖTTINGER). Verhalten der Milchsäure gegen  $\text{P}_2\text{S}_5$ : BÖTTINGER, B. 11, 1353. Wurde zuerst von LOVÉN (J. pr. [2] 29, 367) rein dargestellt. — D. Man sättigt wässrige Brenztraubensäure, in gelinder Wärme, mit  $\text{H}_2\text{S}$ , setzt konc. HCl hinzu und dann Zink. Sobald die Flüssigkeit sich, beim Abkühlen, nicht mehr trübt, wird sie mit Aether ausgeschüttelt (LOVÉN). — Man gießt überschüssiges Ammoniumsulfhydrat in eine Röhre, stellt eine mit Brenztraubensäure gefüllte Röhre hinein, schmilzt zu und erhitzt zwei Stunden lang auf  $110^\circ$  (BÖTTINGER, B. 18, 486). — Unangenehm riechendes Oel. Lässt sich im Vakuum destilliren. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Färbt sich durch Eisenchlorid vorübergehend blau. Wird durch mehr Eisenchlorid oder durch Jod zu Dithiodilaktylsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$  oxydirt. Diese Oxydation erfolgt auch an der Luft, besonders in Gegenwart einer Spur eines Eisen- oder Kupfersalzes. Giebt mit überschüssigem Kupfervitriol eine tief violette Lösung.

Salze: LOVÉN. —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3\text{S})_2$  (bei  $130^\circ$ ). Gummiartig. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $(\text{CO}_2.\text{H}.\text{C}_2\text{H}_4.\text{S})_2.\text{Hg}$ . Wird durch Sättigen der Säure mit  $\text{HgO}$  dargestellt. — Kleine, glänzende Tafeln. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Reagirt sauer. Giebt mit  $\text{FeCl}_3$  oder  $\text{CuSO}_4$  keine Färbungen. —  $(\text{CO}_2.\text{K}.\text{C}_2\text{H}_4.\text{S})_2.\text{Hg} + x\text{H}_2\text{O}$ . Feine, verfilzte Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba}(\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_4.\text{S})_2.\text{Hg} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Kleine, schwer lösliche Krystalle. —  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3\text{S}.\text{Pb}$ . Voluminöser, gelber, dann grauweiß werdender Niederschlag, erhalten durch Füllen der Säure mit Bleizucker. —  $(\text{CO}_2.\text{H}.\text{C}_2\text{H}_4.\text{S})_2.\text{Bi}$ . Niederschlag. —  $(\text{CO}.\text{H}.\text{C}_2\text{H}_4.\text{S})_2.\text{Cu}_2$ . Kupfersalze ( $\text{CuSO}_4$ ) geben mit überschüssiger Thiomilchsäure eine farblose Lösung, die Dithiodilaktylsäure enthält,



und aus welcher das Salz  $(C_3H_5O_2S)_2Cu_2$  sich als ein gelber, krystallinischer Niederschlag absetzt. Das Salz ist unlöslich in Wasser und verdünnter  $H_2SO_4$ , löst sich aber, unter Zersetzung, in verdünnter  $HCl$ . Löslich in Alkalien. —  $CO_2H.C_4H_4S.Ag$ . Die freie Säure giebt mit  $AgNO_3$  einen gelben, weichen Niederschlag, der beim Auswaschen hart wird. Unlöslich in Wasser und verdünnter  $HNO_3$ . Löst sich in Alkalien und kohlen-sauren Alkalien, unter Bildung von gelben, amorphen, leicht löslichen Doppelsalzen, aus welchen verdünnte  $HNO_3$  wieder das Salz  $C_4H_5O_2S.Ag$  ausfällt. —  $(CO_2H.C_2H_4S)_2Pt$ . Grünlich-gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit  $PtCl_4$ . Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Natron und Soda.

**Aethylester**  $C_3H_{10}O_2S = SH.C_2H_4.CO_2.C_2H_5$ . *D.* Durch Erwärmen der Säure mit Alkohol und wenig  $H_2SO_4$  (Lovén, *J. pr.* [2] 29, 372). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Wenig löslich in Wasser. —  $(S.C_2H_4.CO_2.C_2H_5)_2Cu_2$ . Gelbliches Pulver, erhalten durch Schütteln des Esters mit Kupfervitriollösung. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien; leicht löslich in heißem Alkohol.

**$\alpha$ -Dithiodilaktylsäure**  $C_6H_{10}O_4S_2 = \begin{matrix} S.CH(CH_3).CO_2H \\ \dot{S}.CH(CH_3).CO_2H \end{matrix}$ . *B.* Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Thiomilchsäure durch Jod, Eisenchlorid oder Kupferoxydsalze (Lovén, *J. pr.* [2] 29, 372). Wurde von Schacht und Böttiger bei der Darstellung von  $\alpha$ -Thiomilchsäure erhalten und für diese Säure gehalten (s.  $\alpha$ -Thiomilchsäure). — *D.* Man kocht 1 Thl.  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester zwei Tage lang mit 2 Thln. KHS am Kühler, neutralisirt mit Salzsäure, schüttelt die Lösung mit Aether aus und fällt dann mit Bleizucker und  $NH_3$ . Der Niederschlag wird durch  $H_2S$  zerlegt, die freie Säure in Aether aufgenommen und abermals in das Bleisalz übergeführt (Böttiger, *A.* 196, 103; vgl. Schacht). — Nadeln. Schmelzpt.: 141–142°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Sulfopropionsäure oxydirt (Sch.); bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Schwefel (resp.  $H_2SO_4$ ),  $CO_2$  und Essigsäure (B.). Wird durch  $Zn + HCl$  oder durch Natriumamalgam glatt in  $\alpha$ -Thiomilchsäure übergeführt. Zerfällt, beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung, in  $CO_2$ ,  $H_2S$  und Essigsäure (Böttiger, *B.* 16, 1047).

Salze: Böttiger, *A.* 196, 105. —  $(NH_4)_2.C_6H_8S_2O_4$ . Rhomboëdrische Krystalle (Lovén). —  $K_2.C_6H_8S_2O_4 + 2H_2O$ . Vierseitige, verwachsene Krystalle. — Ba.Ä (bei 125°). Krystallisirt schwer. Sehr leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol (S.). — Zn.Ä (bei 115°). Außerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Pb.C_6H_8S_2O_4$ . PbO (?). Amorpher Niederschlag. —  $Ag_2.C_6H_8S_2O_4$ . Amorpher Niederschlag (S.).

**$\alpha$ -Thiodilaktylsäure**  $C_6H_{10}O_4S = \begin{matrix} \dot{S}.CH.CO_2H \\ CH_3.\dot{C}H.CO_2H \end{matrix}$ . *B.* Entsteht, neben  $\alpha$ -Thiomilchsäure, beim Kochen von  $\alpha$ -chlorpropionsauren Alkalien mit KHS (Schacht, *A.* 129, 4; Böttiger, *A.* 196, 106). Bei längerem Einleiten von  $H_2S$  in eine Lösung von brenztraubensaurem Kalium (Böttiger, *B.* 12, 1425). Bei der Einwirkung von  $\alpha$ -chlorpropionsaurem Kalium auf basisch- $\alpha$ -thiomilchsäures Kalium (Lovén, *J. pr.* [2] 29, 373). — *D.* Man behandelt eine mit Kali neutralisirte Lösung von  $\alpha$ -Chlorpropionsäure mit KHS, fällt mit  $BaCl_2$  und zerlegt den Niederschlag durch  $H_2SO_4$  (L.). — Große, monokline Prismen. Schmelzpt.: 125° (L.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch nasirenden Wasserstoff nicht verändert. Wird von verdünnter Salpetersäure in  $\alpha$ -Sulfo-dipropionsäure  $C_6H_{10}SO_6$  übergeführt. Beim andauernden Behandeln des Blei- oder Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht  $\alpha$ -Thiomilchsäure (Böttiger).

$K_2.C_6H_8O_4S$ . Krystallisirt schwer. Zerfließlich (S.). Thiomilchsäures Kalium ist nicht zerfließlich (Böttiger). —  $Ba(C_6H_8O_4S)_2$ . Amorph, in Wasser leicht löslich (S.). Wird aus der Lösung, durch Alkohol, amorph gefällt. Erhält man die Lösung einige Zeit im Sieden, so fällt das Salz als ein körnig-krystallinisches Pulver nieder und löst sich dann erst in 1000 Thln. Wasser (L.) — Ag.Ä. Amorpher Niederschlag, etwas löslich in Wasser. Verwandelt sich bald in glänzende Krystalle, die in kaltem Wasser ganz unlöslich sind (L.). — Das Bleisalz ist in Wasser unlöslich (B.).

**$\alpha$ -Aethylsulfonpropionsäure**  $C_5H_{10}SO_4 = C_2H_5.SO_2.CH(CH_3).CO_2H$ . *B.* Der Aethyl-ester entsteht beim Erhitzen von  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester mit äthylsulfinsaurem Natrium und Alkohol (R. Otto, *B.* 21, 994). — Dickes Oel. Mischbar mit Wasser und Alkohol. Zersetzt sich bei 200° in  $CO_2$  und Diäthylsulfon  $SO_2(C_2H_5)_2$ .

**Aethylester**  $C_7H_{14}SO_4 = C_4H_9SO_2.CO_2.C_2H_5$ . Erstarrt nicht bei  $-10^\circ$  (R. O., W. O.). Mischbar mit Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser.

**$\alpha$ -Sulfondipropionsäure**  $C_6H_{10}SO_6 = SO_2[CH(CH_3).CO_2H]_2$ . *B.* Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Thiodilaktylsäure mit  $KMnO_4$  (Lovén, *B.* 17, 2822). Der Diäthylester entsteht aus

dem Diäthylester der Sulfodiessigsäure mit Natriumäthylat und Methyljodid (Lovén, *B.* 17, 2322). — Vierseitige Tafeln. Schmelzp.: 155–156°. Äußerst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Liefert, bei der trocknen Destillation, Diäthylsulfon. — Das Baryumsalz ist amorph und leicht löslich in Wasser.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{18}SO_6 = C_6H_8SO_6(C_2H_5)_2$ . Flüssig (Lovén).

**Cystin**  $C_6H_{12}N_2S_2O_4 = [S.C(CH_3)(NH_2).CO_2H]_2$ . *V.* Als Harnstein oder Harnsediment (Harngrües) (Wollaston, *A. ch.* [1] 76, 22). Bei einer Nierenentzündung fand sich Cystin dauernd im Harn, meist aufgelöst und beim Stehen als Bodensatz sich abscheidend (Töl, *A.* 96, 247). In der Rindsniere (Cloëta, *A.* 99, 299). In typhoser Leber (Scherer, *J.* 1857, 561). — *D.* Man löst Cystinharnsteine in Ammoniak (Unterschied von Harnsäure-Harnsteinen) und verdunstet an der Luft, oder man löst in Kalilauge und fällt die Lösung mit Essigsäure (Lassaigne, *A. ch.* [2] 23, 328). — Abscheidung und Bestimmung des Cystins: Niemann, *A.* 187, 101. Um gelöstes Cystin abzuscheiden, fällt man es (durch Benzoylchlorid und Natronlauge) als Benzoylderivat (Baumann, *H.* 12, 254; *B.* 21, 2750). — Sechseitige Blättchen oder rhombische Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löslich in starken Mineralsäuren. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch organische Säuren, aber nicht durch Mineralsäuren fällbar. Stark linksdrehend (Külz, *B.* 15, 1401). Für die Lösung in HCl von 11,2% ist  $[\alpha]_D = -205,9^\circ$  (Mauthner, *H.* 7, 225). Entwickelt, beim Kochen mit Baryt, nur Ammoniak (Hoppe, *H.* 5, 330). Zerfällt, bei längerem Kochen mit Barytwasser, in  $NH_3$ ,  $H_2S$  und Brenztraubensäure (resp.  $CO_2$ , Oxalsäure und Uvitinsäure) (Baumann, *B.* 15, 1734).  $C_6H_{12}N_2S_2O_4 + 2H_2O = 2C_3H_4O_3 + 2NH_3 + H_2S + S$ . Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht Brenztraubensäure (Dewar, Gamgee, *H.* 5, 329). Auch beim Behandeln mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht Brenztraubensäure (?). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Schwefelsäure. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Cystein  $C_3H_7NSO_2$ . Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 150°,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$  und eine stickstoffhaltige Säure (Mauthner, *B.* 17, 293; 18, 451). Wird von konc.  $HJ$  erst bei 135° theilweise angegriffen, unter Bildung von Cystein; oberhalb 140° wird aller Stickstoff als  $NH_3$  abgeschieden (Baumann, *H.* 8, 305). Beim Erhitzen mit Natron bildet sich Schwefelnatrium (Dewar, Gamgee, *J.* 1870, 814). Liefert mit  $KCNO$  das Harnstoffderivat  $C_8H_{10}N_4S_2O_4$ . — Cystin bildet mit Mineralsäuren und Basen krystallisirte Verbindungen.

**Cystein**  $C_3H_7NSO_2 = CH_3.C(NH_2)(SH).CO_2H$ . *B.* Beim Eintragen von Zinn in eine salzsaure Lösung von Cystin (Baumann, *H.* 8, 300). Die durch  $H_2S$  entzinte Lösung wird verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit  $NH_3$  gefällt. — Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, Ammoniak und Essigsäure. Die wässrige Lösung oxydirt sich, schon an der Luft, zu Cystin. Dieselbe wird durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt; diese Färbung verschwindet aber rasch, indem das Cystein in Cystin übergeht. Viel schwächer linksdrehend als Cystin. — Das Hydrochlorid krystallisirt und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. —  $2C_3H_7NSO_2 + 3HgCl_2$ . Krystallinischer Niederschlag. erhalten aus salzsaurem Cystein und  $HgCl_2$  (Brenzinger, *H.* 16, 557).

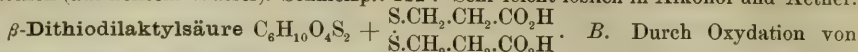
**Aethylcystein**  $C_5H_{11}NSO_2 = C_3H_6NO_2.S.C_2H_5$ . *B.* Aus dem Quecksilberchloridsalz des Cysteins mit  $C_2H_5J$  (und Alkohol) (Brenzinger, *H.* 16, 563). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 226–228°. Leicht löslich in Wasser.  $[\alpha]_D = -28^\circ 18'$ . Verbindet sich mit HCl. Beim Kochen mit Natronlauge entweichen  $NH_3$  und Aethylmerkaptan.

2.  **$\beta$ -Thiomilchsäure, 3-Propanthiolsäure**  $C_3H_6O_2S = HS.CH_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Jodpropionsäure und KHS. Wird leichter rein erhalten durch Behandeln von  $\beta$ -Dithiodilaktylsäure mit  $Zn + HCl$  (Lovén, *J. pr.* [2] 29, 376). Beim Kochen von Imidocarbamin- $\beta$ -Thiomilchsäure mit Barytwasser (Andreassch, *M.* 6, 835).  $NH.C(NH_2)S.CH_2.CH_2.CO_2H = C_3H_6SO_2 + CN.NH_2$ . Aus dem Chlorid der  $\beta$ -Sulfochlorpropionsäure  $SO_2.Cl.C_3H_4Cl.COCl$  mit  $Sn + HCl$  (Rosenthal, *A.* 233, 32). — Unangenehm (aber anders als  $\alpha$ -Thiomilchsäure) riechende Flüssigkeit. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Oxydirt sich an der Luft, in Gegenwart von Kupferoxydsalzen, viel leichter zu Dithiodilaktylsäure als  $\alpha$ -Thiomilchsäure. Wird durch Eisenchlorid gebläut. Mit viel  $CuSO_4$  entsteht ein lichtvioletter Niederschlag, der bald schmutzig grün wird. —  $(CO_2H.C_2H_4S)_2Hg$ . Glänzende Schuppen. Schwer löslich in heißem Wasser. —  $(CO_2H.C_2H_4S)_2Cu$ . Kupfervitriol und freie  $\beta$ -Thiomilchsäure (im Ueberschuss) geben einen gelben, amorphem Niederschlag, der beim Erwärmen weiß und krystallinisch wird. Unlöslich in Wasser, löslich in Natron und Soda.

**$\beta$ -Aethylsulfonpropionsäure**  $C_5H_{10}SO_4 = C_2H_5.SO_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen der alkoholischen Lösungen von  $\beta$ -Jodpropionsäure und äthylsulfinsaurem Natrium (R. Otto, W. Otto, *B.* 21, 995). Nach dreistündigem Erhitzen wird der Alkohol verjagt,



der Rückstand mit HCl übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. — Glasglänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 112°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.



$\beta$ -Thiomilchsäure mit Eisenchlorid (Lovén, *J. pr.* [2] 29, 377). — Dünne, silberglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 154–155° (ANDREASCH, *M.* 6, 836). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

#### 4. Derivate der Säuren $C_4H_8O_3$ .

1.  $\alpha$ -**Thiooxybuttersäure**, **2-Butanthiolsäure**  $C_4H_8O_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brombuttersäure und alkoholischem KHS (DUVILLIER, *B.* 30, 507). — Widerlich riechende, zähe Masse. In jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Die Salze der Erden sind in Wasser wenig löslich und unlöslich in Alkohol.

$\alpha$ -**Thiodibuttersäure**  $C_8H_{14}SO_4 = S[CH(C_2H_5) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Der Diäthylester entsteht beim Eintragen von  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester in eine alkoholische Lösung von 1 Mol.  $K_2S$  und 1 Mol. KHS (Lovén, *J. pr.* [2] 33, 102). Man verseift den Ester durch alkoholisches Kali, verjagt den Alkohol, fällt mit  $BaCl_2$  und zerlegt das Baryumsalz durch  $H_2SO_4$ . — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 105°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, weniger in schwefelsäurehaltigem Wasser. Wird von  $KMnO_4$  zu Sulfodibuttersäure  $C_8H_{14}SO_6$  oxydirt. —  $Ba \cdot C_8H_{12}SO_4$ . Fast unlösliche Krystallkörner.

**Sulfondibuttersäure**  $C_8H_{14}SO_6 = SO_2[CH(C_2H_5) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Der Diäthylester entsteht aus dem Diäthylester der Sulfondiessigsäure  $[(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2]_2SO_2$ , Natriumäthylat und Aethyljodid bei 120–130° (Lovén, *B.* 17, 2824). Man verseift den Diäthylester durch Barytwasser, übersättigt mit  $H_2SO_4$  und schüttelt mit Aether aus. Entsteht auch bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Thiodibuttersäure  $C_8H_{16}SO_4$  mit  $KMnO_4$  (Lovén, *J. pr.* [2] 33, 104). — Oktaeder. Schmelzp.: 152°.

2. **4-Butanthiolsäure**  $C_4H_8O_2S = HS \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

4-( $\gamma$ -)**Thiodibuttersäure**  $C_8H_{14}SO_4 = S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Beim Kochen des entsprechenden Nitrils  $S(C_2H_5 \cdot CN)_2$  mit rauchender Salzsäure (GABRIEL, *B.* 23, 2493). — Flache Krystalle (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 99°.

$\gamma$ -**Dithiodibuttersäure**  $C_8H_{14}S_2O_4 = [-S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Beim Kochen des Amids  $[-S \cdot C_2H_5 \cdot CO \cdot NH_2]_2$  mit konc. Salzsäure (GABRIEL, *B.* 23, 2490). — Flache Blättchen (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 108–109°.

4-**Sulfondibuttersäure**  $C_8H_{14}SO_6 = SO_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Beim Versetzen von 4-thiodibuttersaurem Natrium mit einer fünfprocentigen Chamäleonlösung (BLANK, *B.* 25, 3041). — Große, atlasglänzende Blätter aus verd. HCl. —  $Ag_2 \cdot C_8H_{12}SO_6$ . Gallerte; wird beim Kochen krystallinisch.

3. **Thiooxyisobuttersäure**, **Methyl-2-Propanthiolsäure**  $C_4H_8O_2S = (CH_3)_2 \cdot C(SH) \cdot CO_2H$ . *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht, neben dem Ester der Thiodiisobuttersäure, aus Bromisobuttersäureäthylester und alkoholischem Schwefelkalium (Lovén, *J. pr.* [2] 33, 109). Man verseift das Produkt mit alkoholischem Kali, verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Hierbei geht der Ester der Thiooxyisobuttersäure in Lösung, während die Thiodiisobuttersäure, als Kaliumsalz, in der wässerigen Lösung verbleibt. — Unangenehm riechendes Oel. Die wässerige Lösung wird durch wenig (säurefreies) Eisenchlorid tief purpurroth gefärbt und wird dann nach einiger Zeit farblos. Setzt man nun Alkali hinzu, so wird die Lösung allmählich roth.

**Aethylester**  $C_6H_{12}O_2S = C_4H_7O_2S \cdot C_2H_5$ . —  $(C_6H_{11}O_2S)_2C_2H_5$ . Blassgelber, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Schütteln einer ätherischen Lösung des Aethylesters mit wässriger Kupfervitriollösung (Lovén). Unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren; fast unlöslich in Alkohol, Aether und  $CS_2$ .

**Thiodiisobuttersäure**  $C_8H_{14}O_4S + H_2O = S[C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2 + H_2O$ . *B.* Siehe Thiooxyisobuttersäure. Die Lösung des Kaliumsalzes wird angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, die in den Aether übergegangene Säure an Baryt gebunden und das auskrystallisirte Baryumsalz durch  $H_2SO_4$  zerlegt (Lovén, *J. pr.* [2] 33, 106). — Ziemlich große Tafeln oder dicke Prismen (aus Wasser). Nicht besonders leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, unlöslich in Schwefelsäure von 20%. Wird von  $KMnO_4$  zu Sulfodiisobuttersäure oxydirt. —  $Ba \cdot C_8H_{12}O_4S + 2H_2O$ . Gypsähnliche Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, fast unlöslich in Wasser.

**Dithiodiisobuttersäure**  $C_8H_{14}S_2O_4 = S_2[C(CH_3)_2 \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Der Aethylester entsteht beim Schütteln einer ätherischen Lösung von Thiooxyisobuttersäureäthylester mit

einer wässerigen Lösung von Kupfervitriol (Lovén, *J. pr.* [2] 33, 110).  $4\text{SH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{CuSO}_4 = [\text{S} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]_2\text{Cu}_2 + \text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ . Man verdunstet die ätherische Lösung, verseift den Rückstand durch alkoholisches Kali, verjagt den Alkohol und säuert die Lösung an. — Silberglänzende, dünne Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch Natriumamalgam zu Thiooxyisobuttersäure reducirt.

$\alpha$ -Sulfondiisobuttersäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{SO}_6 = \text{SO}_2[\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}]_2$ . *B.* Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von  $\alpha$ -Sulfondipropionsäureester  $\text{SO}_2[\text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5]$  mit Natriumäthylat und Methyljodid (Lovén, *B.* 17, 2824). Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Thiodiisobuttersäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{SO}_4$  mit  $\text{KMnO}_4$  (Lovén, *J. pr.* [2] 33, 108). — Glänzende Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $182-186^\circ$ . —  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{SO}_6 \cdot \text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Feine, glasglänzende Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

## 5. Derivate der Säuren $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ .

$\alpha$ -Thiooxyisovaleriansäure, 2-Methyl-3-Butanthiolsäure (4)  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{SO}_2 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure und alkoholischem KHS (Duvillier, *Bl.* 30, 507). — Gleich ganz der  $\alpha$ -Thiooxybuttersäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{SH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Thiodiisovaleriansäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{SO}_4 = \text{S}[\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ . *B.* Beim Behandeln von  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureäthylester mit alkoholischem Schwefelkalium (Lovén, *J. pr.* [2] 33, 113). — Glänzende Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schmilzt in heissem. Fast unlöslich in schwefelsäurehaltigem Wasser.

Sulfondiisovaleriansäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{SO}_6 = \text{SO}_2[\text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ . *B.* Bei der Oxydation einer alkalischen Lösung von Thiodiisovaleriansäure mit  $\text{KMnO}_4$  (Lovén, *J. pr.* [2] 33, 114). Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von (2 Mol.) Natriumäthylat mit (1 Mol.) Sulfondiessigester  $\text{SO}_2(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  und sofort mit (2 Mol.) Isopropyljodid und Erhitzen des Gemenges auf  $120^\circ$  entsteht der Diäthylester der Sulfondiisovaleriansäure (Lovén). — Flüssig. —  $\text{Ba} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{SO}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser.

## 3. Thioderivate der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$ .

**I. Thiobrenztraubensäure**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{S} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ . *B.* Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in Brenztraubensäure fällt ein Pulver  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{S}$  heraus (Böttiger, *A.* 188, 325). — Schmilzt unter Zersetzung bei  $87^\circ$ . Aeußerst leicht löslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von  $\text{H}_2\text{S}$  und Brenztraubensäure. Beim Kochen mit HJ wird Thiomilchsäure  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{S}$  gebildet.

## 2. Säure $\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_2$ .

**Aethylderivate**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_2$ . *a.*  $\beta$ -Thioäthylcrotonsäure  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der  $\beta$ -Chlorcrotonsäure (Schmelzp.:  $94,5^\circ$ ) mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$  und absol. Alkohol (Autenrieth, *A.* 254, 235). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $112-113^\circ$ . Zerfällt bei stärkerem Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Kalilauge oder mit konc. HCl wird Merkaptan abgespalten. —  $\text{Ba} \cdot \bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Dünne, glänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Ag $\cdot\bar{\text{A}}$ . Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

*b.* Thioäthylisocrotonsäure  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$  und absol. Alkohol (Autenrieth, *A.* 254, 234). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei  $91-92^\circ$ , dabei in  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  zerfallend. Unlöslich in Wasser, löslich in 5 Thln. Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Kalilauge oder mit konc. HCl wird Merkaptan abgespalten. —  $\text{Ba} \cdot \bar{\text{A}}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Dünne, glänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist in Wasser leicht löslich und scheidet, beim Kochen mit Wasser,  $\text{Ag}_2\text{S}$  ab.

$\beta$ -Aethylsulfonisocrotonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus (1 Mol.)  $\beta$ -Diäthylsulfonbuttersäureäthylester mit ( $2\frac{1}{2}-3$  Mol.) konc. Natronlauge, in der Kälte (Autenrieth, *A.* 259, 352).  $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_4 \cdot \text{K} + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{K} + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ . Aus  $\beta$ -chlorisocrotonsäurem und äthylsulfinsäurem Natrium, gelöst in



Wasser, bei 140—150° (A.). — Grofse, glänzende Krystalle (aus Wasser). Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Bei längerem Erhitzen mit Natron wird Aethylsulfonsäure abgespalten. Vereinigt sich nicht mit Brom. —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_4$ . Grofse Tafeln.

**Aethylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Abdampfen einer Lösung von  $\beta$ -Diäthylsulfonbuttersäureäthylester mit einem geringen Ueberschuss von alkoholischem  $\text{NH}_3$  (AUTENRIETH). — Oel. Destillirt nicht unzersetzt.

#### 4. Thioderivat der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_4$ .

**1. Thioglyoxylsäure**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{S}$ . B. Eine concentrirte Lösung von Calciumglyoxylat wird mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigt und nach einigem Stehen mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag ist  $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Er ist amorph, in Wasser reichlich löslich und zersetzt sich beim Kochen damit (DEBUS, A. 126, 143). —  $\text{H}_2\text{S}$  in Glyoxylsäure geleitet, scheidet, nach längerem Stehen, den Körper  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3\text{S}$  in Nadeln aus. Derselbe schmilzt bei 78—82° und löst sich äußerst leicht in kaltem Wasser (BÖTTINGER, A. 198, 212). Leitet man  $\text{H}_2\text{S}$ , bei Gegenwart von Silberoxyd, in Glyoxylsäure, so scheidet sich beim Verdampfen der, mit Wasser erschöpften und vom Schwefelsilber filtrirten, Flüssigkeit ein gelbes Oel ab, das allmählich harzig erstarrt. Der in  $\text{NH}_3$  unlösliche Theil dieses Harzes entspricht der Formel  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{S}_2\text{O}_3)_x$  (?); er ist unlöslich in  $\text{CS}_2$ , Aether, Benzol. In dem wässrigen Filtrat vom gelben Oel befinden sich hauptsächlich Thioglykolsäure  $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3$  und daneben Thiodiglykolsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_4$  (BÖTTINGER, A. 198, 211).

**2. Diäthylthiopropionsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{S}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Einleiten von Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Mol. Brenztraubensäure und 2 Mol. Merkaptan (BRENNINGER, H. 16, 585). — Uebelriechendes Oel. Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert. Ammoniakalische Silberlösung scheidet aber, beim Erwärmen, Merkaptan ab.

**3. Säure**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{SH})_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Diäthylsulfonbuttersäureäthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_6 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Oxydation von Dithioäthylbuttersäureäthylester (dargestellt aus Methylacetessigester und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ) mit angesäuertem  $\text{KMnO}_4$  (AUTENRIETH, A. 259, 370). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 79°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Natron wirkt in der Kälte nicht ein.

**4. Säure**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{SH})_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

$\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Diäthylsulfonbuttersäureäthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_6 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SO}_2)_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -Dithioäthylbuttersäureäthylester (dargestellt aus Aethylacetessigester und Aethylmerkaptan) mit angesäuertem  $\text{KMnO}_4$  (AUTENRIETH, A. 259, 368). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 87—88°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von kalter konc. Kalilauge nicht verändert.

#### 5. Thioderivate der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_4$ .

**1. Thiooxalsäure**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{SO}_3$ .

**Diäthylester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{S}\cdot\text{C}_2\text{O}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ . B. Beim Vermischen äquivalenter Mengen Aethyloxalsäurechlorid und Merkaptan bei 0° (MORLEY, SAINT, Soc. 43, 400). Man erhitzt das Gemenge am Kühler und fraktionirt hierauf. — Flüssig. Siedep.: 217° (kor.). Spec. Gew. = 1,1446 bei 0°. Wird von kaltem Wasser langsam zerlegt in Oxalsäure, Alkohol und Merkaptan. Mit 1 Mol. alkoholischen Kalis entstehen Merkaptan und Oxalsäuremonoäthylester. Trockenes Ammoniak bewirkt Spaltung in Merkaptan und Oxaminsäureester.

**2. Derivate der Säuren  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ .**

**1. Dithiobernsteinsäure**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4(\text{CO}\cdot\text{SH})_2$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Bernsteinsäurediphenylester mit einer Lösung von krystallisirtem Kaliumsulfhydrat in absolutem Alkohol (WESELSKY, B. 2, 520). — Das Kaliumsalz  $\text{K}_2\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{S}_2$

bildet mikroskopische Krystallnadeln. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Stehen. Die freie Thiobernsteinsäure existirt nicht. Versetzt man das Kaliumsalz mit HCl, so entweicht  $\text{H}_2\text{S}$ , und die Flüssigkeit enthält Thiobernsteinsäureanhydrid (Sulfosuccinyl)  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{S} = \begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CO} \\ \text{CH}_2.\text{CO} \end{matrix} \text{S}$ , das durch

Aether ausgezogen werden kann. Sulfosuccinyl wird leichter erhalten durch Destillation eines innigen Gemisches von 1 Thl. Bernsteinsäure mit 1 Thl.  $\text{P}_2\text{S}_5$  (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 333). Man fraktionirt das (filtrirte) Destillat im Vacuum. — Sulfosuccinyl bildet großblättrige Krystalle; löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.:  $31^\circ$ . Siedep.:  $130^\circ$  bei 20 mm. Giebt mit Kupfervitriol sofort einen Niederschlag von CuS. Wird von Natriumamalgam zu  $\text{CH}_3.\text{C}_2\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H}$  (?) reducirt. Liefert mit Anilin Succinilanilid  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (ZANETTI, *G.* 19, 118). Mit Phenylhydrazin entstehen die Derivate  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_2$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Diäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4 = \text{C}_4\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Zusammenreiben von 42 g Diphenylsuccinat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  mit 30 g  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$  und absolutem Aether (SEIFERT, *J. pr.* [2] 31, 469). Man versetzt mit Wasser, hebt die Aetherschicht ab, wäscht dieselbe mit Wasser, trocknet und destillirt sie. — Lauchartig riechendes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei  $269-271^\circ$ .

2. Säure  $\text{HS}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . Thiocetsäure-Acetessigester  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{SO}_4 = \text{CH}_3.\text{CO}.\text{S}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Erwärmen von Thiacetamidacetessigsäureäthylester-Hydrobromid (dargestellt aus  $\gamma$ -Bromacetessigsäureester und Thiacetamid) mit (6 Thln.) Wasser (STEUDE, *A.* 261, 42). — Hellgelbes Oel. Siedep.:  $155^\circ$  bei 15 mm. Vitriolöl spaltet in Essigsäure und einen Körper  $\text{C}_6\text{H}_8\text{SO}_2$  (s. u.).

Körper  $\text{C}_6\text{H}_8\text{SO}_2$  oder  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_4$ . B. Bei tropfenweisem Versetzen von Thiacetessigsäureäthylester (s. o.) mit dem gleichen Vol. Vitriolöl (STEUDE, *A.* 261, 43).  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{SO}_4 = \text{CH}_3.\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_8\text{SO}_2$ . Man presst den, nach einiger Zeit gebildeten, Niederschlag auf Thon ab, krystallisirt ihn aus Alkohol um und löst ihn in Aether. Die ätherische Lösung schüttelt man mit Natron aus und verdunstet sie dann. Entsteht auch aus Bromacetessigester und einer wässrigen Lösung von NaHS (Str.). — Sehr feine Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $168^\circ$ . Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol und Aether.

Acetessigestersulfid (Thiacetessigester)  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{SO}_6 = \text{S}(\text{CH} \begin{matrix} \text{CO}.\text{CH}_3 \\ \text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix})_2 = \text{S}(\text{O}.\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Eintropfen von (1 Mol.) SCl in ein Gemisch aus (2 Mol.) trockenem Natriumacetessigster und Benzol (BUCHKA, *B.* 18, 2092).  $2\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CHNa}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{ClS} = \text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{SO}_6 + \text{NaCl} + \text{S}$ . Entsteht auch aus (2 Mol.) Acetessigsäureäthylester (vermischt mit demselben Volumen  $\text{CHCl}_3$ ) und (1 Mol.)  $\text{Cl}_2\text{S}$  (DELISLE, *B.* 22, 306). Beim Kochen von (25 g) Kupferacetessigester mit (2,5 g) Schwefel und Benzol (SCHÖNBRODT, *A.* 253, 197). Aus Acetessigester und Thionylchlorid (MICHAELIS, PHILIPS, *B.* 23, 559). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, bei vorsichtigem Erhitzen, bei  $75-78^\circ$  (SFRAGUE, *Soc.* 59, 331). Sehr leicht löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, schwerer in Alkohol, Aether,  $\text{CS}_2$  und Ligroin. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Thiodiglykolsäure  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH}_2.\text{S}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ . Liefert mit Phenylhydrazin Thiomethylphenylpyrazolon, Bisphenylmethylpyrazolon, einen Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}$  und Methylphenylpyrazolonketophenylhydrazon  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{matrix} \text{CO}.\text{C}:\text{N}_2.\text{H}.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}:\dot{\text{C}}.\text{CH}_3 \end{matrix}$ . —  $\text{Na}_2.\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{SO}_6$ . Pulver, erhalten durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Acetessigestersulfid (B., Spr.).

3. Thiocarbacetessigsäureäthylester  $\text{C}_8\text{H}_8\text{SO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{C}(\text{CS}).\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Erhitzen von Acetessigester mit  $\text{CS}_2$  und Bleioxyd (oder Zinkoxyd) auf  $100^\circ$  und Auskochen des Produktes mit Alkohol (NORTON, OPPENHEIM, *B.* 10, 703).  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3 + \text{CS}_2 + \text{PbO} = \text{C}_8\text{H}_8\text{SO}_3 + \text{PbS} + \text{H}_2\text{O}$ . Aus Natriumacetessigsäureester und  $\text{CSCl}_2$  (gelöst in Aether) (BERGREEN, *B.* 21, 347). — Kleine, strohgelbe Nadeln. Wird bei  $152^\circ$  weich und schmilzt bei  $156-162^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CS}_2$  und Ligroin. Liefert mit  $\text{NH}_3\text{O}$  und Phenylhydrazin keine Derivate.

## 6. Thioderivate der Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff.

1. Thioäpfelsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_4$ . B. Aus Brombernsteinsäure und (2 Mol.) KHS, in ziemlich concentrirter Lösung, bei  $110^\circ$  (CARIUS, *A.* 129, 6). — Undeutlich-krystallinische Masse. Zerfließlich, bräunt sich bei  $100^\circ$ . Wird von verdünnter Salpetersäure zu Sulfobernstein-



säure oxydirt. —  $\text{Ba.C}_4\text{H}_4\text{SO}_4$  (bei  $80^\circ$ ). Flockiger Niederschlag. — Das Bleisalz wird aus neutralen Lösungen gefällt. Es löst sich in Essigsäure. Schmilzt nicht unter Wasser. —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{SO}_4$ . Voluminöser Niederschlag. Schwärzt sich leicht.

**2. Thiocarbonylmalonsäure**  $\text{C}_4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CS.C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Der Diäthylester entsteht aus Natriummalonsäureester und  $\text{CSCl}_2$  (gelöst in Aether) (BERGREEN, B. 21, 349). Man verseift den Ester durch Erwärmen mit alkoholischem Kali, auf dem Wasserbade. — Krystallinisch. Zersetzt sich, beim Lösen in Wasser, unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{S}$ . —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{SO}_4$ . Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen.

Diäthylester  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S} = \text{C}_4\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Kleine, fleischfarbige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $177-178^\circ$  (BERGREEN).

**3. Thiohydrokrokonsäure**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{SO}_4$ . B. Beim Behandeln von Krokonsäure  $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$  mit Schwefelwasserstoff (LERCH, A. 124, 39). — D. Man leitet anhaltend  $\text{H}_2\text{S}$  in eine ziemlich konzentrierte, mit 2 Mol.  $\text{HCl}$  versetzte Lösung von krokonsaurem Kalium, filtrirt, übersättigt das Filtrat mit Kali und fällt mit Alkohol (NIETZKI, BENCKISER, B. 19, 299). — Rothgelbes Gummi, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Die Salze sind roth und zersetzen sich schon beim Umkrystallisiren. Das Silbersalz scheidet bald Schwefelsilber ab. In Gegenwart von Alkalien entsteht schnell Krokonsäure. —  $\text{K}_2\text{C}_5\text{SO}_4$ . Lange, granatrothe Nadeln, mit grünlichem Reflex (N., B.). —  $\text{Ba}(\text{C}_5\text{SHO}_4)_2$ . Orangefarbener Niederschlag (L.). —  $\text{Ba.C}_5\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ). Braungelbe Flocken, die sich allmählich in rothbraune, violett schimmernde Krystalle umwandeln (N., B.). —  $\text{Pb.C}_5\text{SO}_4$ . Rother, unlöslicher Niederschlag.

## 7. Thioderivate der Säuren mit 7 Atomen Sauerstoff.

**1. Triithiocitronensäure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{S}_3\text{O}_4 = \text{SH.CO.CH}_2\text{C}(\text{OH}, \text{COSH}).\text{CH}_2\text{CO.SH}$ .

Triäthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{S}_3\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Durch Zusammenreiben von Triphenylcitrat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  mit 3 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SNa}$  und absolutem Aether (SEIFERT, J. pr. [2] 31, 470). — Merkaptanartig riechendes Öl. Zersetzt sich beim Destilliren, selbst im Vakuum.

**2. Thiorufinsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_3\text{O}_4 = \text{CH}_3\text{CO.C} \begin{matrix} \text{CS}_2\text{H} \\ \text{CS.O.C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . B. Man erhält das Natrium-

salz  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NaS}_3\text{O}_4$  beim Uebergießen von rohem (natriumäthylathaltigem) Natriumacetessigester mit Schwefelkohlenstoff und Waschen des Niederschlages mit kaltem Wasser (NORTON, OPPENHEIM, B. 10, 701).  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CHNa.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CS}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CH}(\text{CS}_2\text{Na}).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , und dieses verbindet sich mit xanthogensaurem Natrium zu Thiorufinsäuresalz.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CH}(\text{CS}_2\text{Na}).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O.CO}_2\text{Na} = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S}_3\text{O}_4\text{Na} + \text{NaHS}$ . — Die freie Säure (aus dem Natriumsalz mit  $\text{HCl}$  gefällt) bildet dunkelorange-rothe Schuppen. In Wasser kaum löslich, sehr leicht in Alkohol oder Essigsäure. Letztere Lösungen zersetzen sich beim Kochen. —  $\text{Na.C}_{10}\text{H}_{13}\text{S}_3\text{O}_4$ . Ziegelfarbene Nadeln; beim Kochen mit Natron entweicht Alkohol, und man erhält das Natriumsalz einer orangerothen, in Wasser sehr leicht löslichen Säure.

## B. Sulfonsäuren.

Schwefelsäureanhydrid verbindet sich direkt mit organischen Säuren zu zweibasischen Sulfonsäuren, die sehr beständig sind, und deren Salze sich größtentheils sehr leicht in Wasser lösen. Das Schwefelsäureanhydrid lagert sich dabei meist an das mit dem Carboxyl verbundene Kohlenstoffatom an (HEMILIAN, A. 176, 1), wirkt also dem Chlor oder Brom analog. Statt Schwefelsäureanhydrid kann man bequemer das erste Chlorid der Schwefelsäure  $\text{SO}_3\text{HCl}$  anwenden, oder man erwärmt Säureanhydride mit Vitriolöl (FRANCHIMONT, R. 7, 26).  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Die Sulfonsäuren entstehen ferner bei der Oxydation der Thiosäuren mit Salpetersäure (CARIUS, A. 124, 43):  $\text{CH}_2(\text{SH}).\text{CO}_2\text{H} + \text{O}_3 = (\text{SO}_2\text{OH}).\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  und beim Kochen der substituirten Säuren mit Alkalisulfit (STRECKER, A. 148, 90).  $\text{CH}_2\text{Cl.CO}_2\text{H} + \text{K}_2\text{SO}_3 = \text{CH}_2(\text{SO}_3\text{K}).\text{CO}_2\text{H} + \text{KCl}$ . Beim Behandeln der Sulfonsäuren mit überschüssigem Schwefelsäureanhydrid wird  $\text{CO}_2$  abgeschieden und eine zweibasische Sulfonsäure gebildet (BUCKTON, HOFMANN, A. 100, 144).  $(\text{SO}_3\text{H}).\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{SO}_3 = \text{SO}_3\text{H.CH}_2\text{SO}_3\text{H} + \text{CO}_2$ .

# I. Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ .

Das erste Glied der Reihe — Sulfoameisensäure  $(SO_3H).CO_2H$  — ist nicht bekannt.

## I. Sulfoessigsäure $C_2H_4SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O = SO_3H.CH_2.CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$ .

*B.* Aus Eisessig und  $SO_3$  (MEISENS, *A.* 52, 276). Aus Acetylchlorid und  $Ag_2SO_4$  bei 120° (KÄMMERER, CARIUS, *A.* 131, 165). Bei der Oxydation von Isäthionsäure  $SO_3H.CH_2.CO_2H$  mit  $CrO_3$  (CARL, *B.* 14, 64). Durch Vermischen von (2 Mol.) Essigsäureanhydrid mit 1 Mol. Vitriolöl (FRANCHIMONT, *J.* 1881, 859; vgl. dagegen BAUMSTARK, *A.* 140, 83). — *D.* Eisessig wird mit  $SO_3HCl$  auf 140° erhitzt (BAUMSTARK, *A.* 140, 81). — Chloressigsäure wird mit Kaliumsulfatlösung am Kühler gekocht, die Lösung eingedampft und mit Alkohol das rohe Sulfosalz ausgezogen. Es wird mit Alkohol und  $H_2SO_4$  zerlegt (COLLMANN, *A.* 148, 109). Zweckmäßiger wendet man Ammoniumsulfat an und entfernt den gebildeten Salmiak durch Kochen mit Bleioxyd (HEMLIAN, *A.* 168, 145). — Krystallisiert, beim langsamen Verdunsten in der Kälte, in zerfließlichen Krystallen  $C_2H_4SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ ; bleibt aber auch oft lange syrupartig. Hält 1  $H_2O$  (FR.). Schmelzp.: 68–72° (CARL). Schmilzt gegen 75° (FRANCHIMONT, *R.* 7, 28); bei 230° entweichen  $CO_2$  und Essigsäure. Bei der Einwirkung von  $PCl_5$  auf das Natriumsalz entsteht das Chlorid der gechlorten Sulfoessigsäure (SIEMENS, *B.* 6, 659).  $C_2H_3NaSO_3 + 3PCl_5 = CHCl(SO_2Cl).CO.Cl + PCl_3 + 2POCl_3 + 2NaCl + HCl$  (?). Beim Erhitzen des Baryumsalzes mit (1 Mol.) Brom und etwas  $H_2O$  auf 120° entsteht Dibrommethansulfonsäure.

Salze: MEISENS. —  $K.C_2H_3SO_3$ . Dicke, sechsseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (ANDREASCH, *B.* 13, 1425). —  $K_2.C_2H_3SO_3 + H_2O$ . Nadeln und kurze Prismen. —  $Ca.\bar{A} + H_2O$  (bei 240°). Krystallisiert schwer (FRANCHIMONT). —  $Ba.\bar{A} + H_2O$ . Monokline Blättchen (HAUSHOFER, *J.* 1881, 859). 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 0,2668 Thle. Salz (CARL). —  $Pb.\bar{A}$ . Krystallwarzen. —  $Ag_2.\bar{A} + H_2O$ . Dünne Tafeln, oder Prismen. —  $2Ag.C_2H_3SO_3 + C_2H_4SO_3 + H_2O$  (FRANCHIMONT).

Monäthylester  $C_4H_8SO_5 = (SO_3H).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von  $HCl$  durch das, in absolutem Alkohol suspendierte, Silbersalz der Sulfoessigsäure (MEISENS). — Syrup. Löslich in Wasser. — Das Silbersalz  $C_2H_5O_2(C_2H_5)SO_3.Ag$  krystallisiert in Blättchen, ist zerfließlich, schmilzt bei 100° und löst sich in absolutem Alkohol.

Diäthylester  $C_6H_{12}SO_5 = C_2H_5SO_3(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus dem wasserfreien Silbersalz und  $C_2H_5J$  (FRANCHIMONT, *R.* 7, 31; MANZELIUS, *B.* 21, 1550). — Flüssig. Destilliert nicht unzersetzt.

Sulfochloressigsäure  $C_2H_3ClSO_3 = SO_3H.CHCl.CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Trichloressigsäure mit Kaliumsulfat erhält man das Kaliumsalz dieser Säure (RATHKE, *A.* 161, 166). Beim Erwärmen von Chloressigsäure mit etwas über 1 Mol.  $SO_3HCl$  auf 140–150° (ANDREASCH, *M.* 7, 159). Bei der Oxydation von Thiohykoläon mit  $KClO_3$  und  $HCl$  (ANDREASCH). — Nadeln. Wird von  $NH_3$  bei 100° nicht angegriffen; bei 140–150° entstehen  $NH_4Cl$  und sulfoessigsaures Ammoniak. Wird von Natriumamalgam in Sulfoessigsäure umgewandelt. Beim Erhitzen des Baryumsalzes mit (1 Mol.) Brom und etwas Wasser auf 120° entsteht Chlorbrommethansulfonsäure.

Salze: ANDREASCH. —  $(NH_4)_2.C_2HClSO_3$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $K_2.C_2HClSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (RATHKE). Quadratoktaeder, in Wasser außerordentlich löslich; zersetzt sich nicht beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge. —  $Ba.\bar{A} + H_2O$ . Krystallpulver. 1 Thl. Salz löst sich bei 17,5° in 40,97 Thln. und bei 100° in 19,704 Thln.  $H_2O$ . Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich nicht bei 240°. —  $Ag_2.\bar{A} + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Kleine Prismen.

Chlorid der Sulfochloressigsäure  $C_2HCl_3SO_3 = (SO_2Cl).CHCl.CO.Cl$ . *B.* Aus  $PCl_5$  und sulfoessigsaurem Natrium (SIEMENS, *B.* 6, 659). — Flüssig, Siedep.: 130–135° bei 150 mm. Wird durch Zinn und Salzsäure zu Thiohykoläon reducirt. Zerfällt mit Wasser in Sulfoessigsäure,  $CO_2$ ,  $HCl$  und  $CCl_3SO_2Cl$ . Diese auffallende Reaktion kann zwar durch die Gleichung  $3C_2HCl_3SO_3 + 5H_2O = 2C_2H_4SO_3 + CCl_3SO_2 + CO_2 + 5HCl$  veranschaulicht werden, es ist aber wahrscheinlicher, dass das sogenannte Chlorid der Sulfochloressigsäure ein Gemenge verschiedener Körper ist.

Disulfoessigsäure  $C_2H_4S_2O_8 = (SO_3H)_2.CH.CO_2H$ . Gießt man in eine 80° warme, konzentrierte Lösung von Kaliumsulfat allmählich eine konzentrierte Lösung von Chloralhydrat, so krystallisiert beim Erkalten ein Doppelsalz von Disulfoessigsäurealdehyd, und aus dem Filtrat erhält man, beim weiteren Abdampfen, ein Doppelsalz der Mono- und Disulfochloressigsäurealdehyde (RATHKE, *A.* 161, 154).

a. Doppelsalz des Disulfoessigsäurealdehyds  $(SO_3K)_2.CH.CO.H + HKSO_3 + H_2O$ . Krystallisiert in schwerlöslichen, sehr kleinen Krystallwarzen oder mit  $2H_2O$  in



rhombschen Tafeln. Seine Bildung ergibt sich aus der Gleichung:  $C_2HCl_3O + 4K_2SO_3 + H_2O = [(SO_3K)_2CH.CHO + KHSO_3] + 3KCl + K_2SO_4$ . Zerfällt, beim Kochen mit  $K_2CO_3$ , in methandisulfonsaures Salz, Formiat und Sulfat:  $(SO_3K)_2CH.CHO.KHSO_3 + K_2CO_3 = CH_2(SO_3K)_2 + K.CHO_2 + K_2SO_3 + CO_2$ . Beim Behandeln mit Brom oder durch Kochen mit Salzsäure wird das Kaliumsulfat zerstört, und man erhält das freie Salz:  $(SO_3K)_2CH.CHO + H_2O$ , kleine Prismen, in Wasser schwer löslich. —  $(S_2O_6Ba).CH.CHO + 2H_2O$ . Aus dem sulfittfreien Kaliumsalz und  $BaCl_2$ . — Feine Nadeln.

b. Doppelsalz des Mono- und Disulfochloressigaldehyds  $C_2H_{22}Cl_3K_2S_2O_{31} = [(SO_3K)_2.CCl.CO.H + KHSO_3] + 2[(SO_3K).CHCl.CHO + KHSO_3] + 7H_2O$ . — Große trikline Krystalle.

Kaliumsalz des Disulfobromessigaldehyds  $(SO_3K)_2.CBr.CO.H$ . B. Aus dem Salze a. (s. oben) und Brom, in der Wärme (RATHEKE). — Nadeln. Geht, beim Aufkochen mit Kaliumsulfat, wieder in das Salz a. über. Zerfällt, beim Kochen mit  $K_2CO_3$ , in Formiat und  $CHBr(SO_3K)_2$ .

**Acetunterschweflige Säure**  $C_2H_2S_2O_5 = CO_2H.CH_2.S.SO_3H$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Kochen einer wässrigen Lösung von  $Na_2S_2O_3$  mit der (durch  $Na_2CO_3$  neutralisirten) Lösung von 1 Mol. Chloressigsäure (PURGOTTI, G. 22 [1] 422). Man engt ein und fällt durch  $BaCl_2$  das Baryumsalz. —  $K_2.C_2H_2S_2O_5$ . Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba.A$ . Krusten. Wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit Wasser nur langsam zersetzt. Wird von  $HCl$  leicht in  $H_2SO_4$  und Thioglykolsäure zerlegt. —  $Ag_2.A$ . Niederschlag.

**Aethylester**. Das Salz  $C_2H_5O.CO.CH_2.S.SO_3Na$  entsteht durch Kochen von Chloressigester (gelöst in Alkohol) und  $Na_2S_2O_3$  (gelöst in Wasser) (PURGOTTI). — Monokline (BOERIS, G. 22 [1] 426) Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt, bei der trockenen Destillation, in  $SO_2$ ,  $Na_2SO_4$  und  $(S.CH_2.CO_2C_2H_5)_2$ .

**2. Sulfopropionsäuren**  $C_3H_6SO_5$ . 1.  **$\alpha$ -Säure**  $CH_3.CH(SO_3H).CO_2H$ . B. Aus Propionsäure und  $SO_2HCl$  oder aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäure und  $(NH_4)_2SO_3$  (KURBATOW, A. 173, 5). Beim Erwärmen von 2 Thln. Propionsäureanhydrid mit 1 Thl. Vitriolöl (FRANCHIMONT, R. 7, 27). — Syrup. —  $(NH_4)_2.C_3H_5SO_5 + H_2O$ . Spielsige Prismen (aus verd. Alkohol) (ROSENTHAL, A. 233, 27). —  $K_2.C_3H_5SO_5 + H_2O$ . Kleine Körner. —  $Ca.C_3H_5SO_5 + 2H_2O$  wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt. —  $Ba.C_3H_5SO_5 + 2H_2O$ . Glänzende Schuppen. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $18^\circ$  7,45 Thle. wasserfreies Salz. In Alkohol schwer löslich. —  $Cd.C_3H_5SO_5 + 2H_2O$ . Körner (ROSENTHAL). —  $Ag_2.C_3H_5SO_5$ . Kleine Nadeln (R.).

2.  **$\beta$ -Säure**  $SO_3H.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Beim Eintragen von (1 Mol.)  $KClO_3$  in eine  $50-60^\circ$  warme Lösung von Imidocarbamin- $\beta$ -Thiomilchsäure in starker Salzsäure (ANDREASCH, M. 6, 837).  $NH.C(NH_2).S.CH_2.CH_2.CO_2H + Cl_5 + 4H_2O = C_3H_5SO_5 + CO(NH_2)_2 + 6HCl$ . Man neutralisirt 30 g  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Ammoniumcarbonat, fügt 25 g  $(NH_4)_2SO_3$  hinzu und erwärmt (ROSENTHAL, A. 233, 16). Aus akrylsaurem Ammoniak und  $(NH_4)HSO_3$  (ROSENTHAL, A. 233, 34). Bei der Oxydation von Akroleinnatriumdisulfid  $C_3H_3O_2.NaHSO_3$  durch ammoniakalische Silberlösung (ROSENTHAL). — Syrup, der allmählich, über  $H_2SO_4$ , krystallinisch erstarrt. Schmelzp.:  $68-69^\circ$  (R.). Zerfließlich. Außerst löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, kaum löslich in Aether, unlöslich in  $CS_2$  und  $CHCl_3$ . Beim Behandeln des Natriumsalzes mit  $PCl_5$  entsteht das Chlorid  $ClSO_2.CH_2.CHCl.COCl$ .

Salze: ROSENTHAL. —  $NH_4.C_3H_5SO_5$ . Kleine Prismen. Sehr leicht löslich. —  $(NH_4)_2.C_3H_5SO_5 + 4H_2O$ . Strahlighkrystallinisch. —  $Na_2.C_3H_5SO_5 + H_2O$ . Undeutlich krystallinisch. —  $K.C_3H_5SO_5 + H_2O$ . Seideglänzende Nadeln. Außerst löslich in Wasser. —  $K_2.C_3H_5SO_5 + H_2O$ . Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Mg.C_3H_5SO_5 + 4H_2O$ . Kleine Prismen. —  $Ca.A + H_2O$ . Kleine Krystalle. Krystallisirt auch mit  $2\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Sr.A + 5H_2O$ . Prismen. —  $Ba(C_3H_5SO_5)_2 + 3H_2O$ . Prismen (A., M. 7, 169). —  $Ba.A + 5H_2O$ . Blättchen; trimetrische Tafeln (LÜDECKE, A. 233, 18). 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich bei  $17^\circ$  in 154,3 Thln. Wasser und in 12 Thln. siedenden Wassers (R.); 1 Thl. desselben löst sich bei  $16^\circ$  in 140,88 Thln. und bei  $100^\circ$  in 11,979 Thln. Wasser (ANDREASCH). Unlöslich in Alkohol. —  $Zn.A + 4H_2O$ . Krystallinisch. Außerst löslich in Wasser. —  $Cd.A + H_2O$ . Kleine Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Pb.A$ . Körner. Kaum löslich in kaltem Wasser. —  $Mn.A + 4H_2O$ . —  $Cu.A$ . Kleine, grüne Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, unlöslich in Wasser. —  $Ag.C_3H_5SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . Leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2.C_3H_5SO_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

**Diäthylester**  $C_7H_{14}SO_5 = C_3H_4SO_5(C_2H_5)_2$ . D. Aus dem Silbersalz und  $C_2H_5J$  (ROSENTHAL, A. 233, 31). — Flüssig. Nicht destillirbar.

**Sulfochlorpropionsäure**  $C_3H_5ClSO_3 = SO_3H.CH_2.CHCl.CO_2H$  (?). *B.* Das Chlorid dieser Säure  $ClSO_2.Cl.C_3H_5.Cl.COCl$  entsteht aus  $\beta$ -Sulfopropionsäure und  $PCl_5$  (ROSENTHAL, A. 233, 28). — Beim Behandeln des Chlorids mit Sn und HCl entsteht  $\beta$ -Thiomilchsäure  $C_3H_5SO_3$ .

**Diäthylester**  $C_7H_{13}ClSO_3 = C_3H_5ClSO_3(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus dem Chlorid und Alkohol (ROSENTHAL). — Flüssig. Destillirt nicht unzersetzt.

### 3. Sulfobuttersäuren $C_4H_8SO_3$ .

1.  **$\alpha$ -Sulfobuttersäure**  $CH_3.CH_2.CH(SO_3H).CO_2H$ . *B.* Aus Buttersäure und  $SO_3HCl$  oder aus  $\alpha$ -Brombuttersäure und  $(NH_4)_2SO_3$  (HEMILIAN, A. 176, 1). Beim Erwärmen von Buttersäureanhydrid mit Vitriolöl (FRANCHIMONT, R. 7, 27). — Die freie Säure ist ein Syrup. Beim Behandeln des Ba-Salzes mit  $PCl_5$  entsteht das Chlorid der  $\alpha$ -Chlorbuttersäure. —  $Ca.C_4H_7SO_3 + 2H_2O$  wird aus der gesättigten Lösung in 50procentigem Alkohol, durch Aether, in langen, feinen Nadeln gefällt (charakteristisch). Unlöslich in absolutem Alkohol. —  $Ba.\bar{A} + 2H_2O$ . Rhombische Blättchen. Unlöslich in absolutem Alkohol. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  7,11 Thle. wasserfreies Salz. —  $Zn.\bar{A} + 5H_2O$ . Vierseitige Prismen. —  $Pb.\bar{A} + 2H_2O$ . Amorph. —  $Cu.\bar{A} + 4H_2O$ . Amorpher blaugrüner Firniss. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt. —  $Ag_2.\bar{A}$ . Große quadratische Prismen. Unlöslich in Alkohol. Die wässrigen Lösungen zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur.

Dieselbe Sulfobuttersäure (?) entsteht beim Erhitzen von Crotonsäure mit  $KHSO_3$  oder  $NH_4.HSO_3$  auf  $130^\circ$  (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 18, 483). —  $Ba.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Krystallinisch. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, gefällt. —  $Pb.\bar{A}_2$ . Unlöslich in Alkohol.

2.  **$\beta$ -Sulfobuttersäure**  $CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Chlorbuttersäureester und  $(NH_4)_2SO_3$  (HEMILIAN). Bei mehrtägigem Einleiten von Chlor in eine  $40$ – $50^\circ$  warme wässrige Lösung von butanoldisulfonsaurem Baryum  $CH_3.CH(SO_3Ba).CH_2.CH(OH).SO_3Ba_2$  (HAUBNER, M. 12, 546). — Durchsichtige, zerfließliche Gallerte. Das Baryumsalz liefert, beim Schmelzen mit KOH, Essigsäure und  $H_2SO_4$ . —  $Ba.C_4H_7SO_3 + H_2O$ . Firniss. Wird, durch Alkohol, aus der wässrigen Lösung pulverig gefällt. — Auch die Ca-, Pb- und Zn-Salze sind leicht lösliche Firnisse.

3.  **$\alpha$ -Sulfoisobuttersäure**  $(CH_3)_2C(SO_3H).CO_2H$ . *B.* Aus Isobuttersäure und  $SO_3HCl$  bei  $100^\circ$  (ANDREASCH, M. 8, 413). Beim Behandeln von Imidocarbamin-Thioisobuttersäureanhydrid  $NH:C \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \\ C(CH_3)_2 \\ \diagdown \\ NH.CO \end{smallmatrix}$  mit  $KClO_3 + HCl$  (ANDREASCH). —  $Na_2.C_4H_7SO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ .

Kleine, seidengänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba.\bar{A} + 4H_2O$ . Haarfeine Nadeln. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei  $16^\circ$  in 22,3 Thln. Wasser. Unlöslich in Alkohol.

Durch Behandeln von  $\alpha$ -Bromisobuttersäure mit  $(NH_4)_2SO_3$  entsteht eine *isomere Sulfoisobuttersäure* (ANDREASCH, M. 8, 414). —  $Ba.C_4H_7SO_3 + 2H_2O$ . Breite, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

### 4. Säuren $C_5H_{10}SO_3$ .

1. **Sulfoisovaleriansäure**. *B.* Aus Isovaleriansäure und  $SO_3HCl$  bei  $100$ – $150^\circ$  (VARDA, G. 18, 91). — Zerfließliche, krystallinische Masse. —  $Ba.C_5H_9SO_3 + H_2O$ . Kleine Tafeln. Zersetzt sich nicht bei  $350^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. —  $Pb.\bar{A} + 2H_2O$ . Kleine Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen 0,54 Thle. wasserfreien Salzes. Unlöslich in Alkohol.

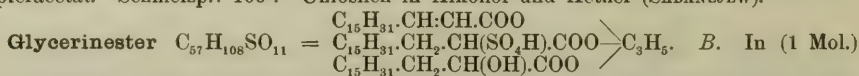
2. **2-Sulfo-2-Methylbutansäure**  $C_2H_5.C(CH_3)(SO_3H).CO_2H$ . *B.* Man leitet in ein Gemisch von (5 g) Tiglinaledehyd und (50 ccm) Wasser bei  $0^\circ$   $SO_2$  bis zur Sättigung ein, neutralisirt, nachdem völlige Lösung eingetreten ist, mit Baryumcarbonat und fügt Brom im Ueberschuss zu (HAYMAN, M. 9, 1064). —  $Ba.C_5H_9SO_3 + 5H_2O$ . Rhombische Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2.\bar{A}$ . Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

5. **Sulfomethylpropylessigsäure (2-Sulfo-2-Methylpentansäure)**  $C_6H_{12}SO_3 = C_2H_5.C(CH_3)(SO_3H).CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von Hexanoldisulfonsäure  $C_6H_{12}.C(CH_3)(SO_3H).CH(OH).SO_3H$  oder von Methylpropylacetaldehydsulfonsäure  $C_3H_7.C(CH_3)(SO_3H).CHO$  durch Brom (LUDWIG, M. 9, 667). — Sehr unbeständig. —  $Ca.C_6H_{10}SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Schuppen. —  $Ba.\bar{A}$  (bei  $100^\circ$ ). Hexagonale Tafeln. Mäßig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ag_2.\bar{A}$ . Blättchen.



## 2. Derivat der Säuren $C_nH_{2n}O_4$ .

**$\alpha$ -Stearinschwefelsäure (Sulfooxystearinsäure)**  $C_{18}H_{36}SO_6 = OH.C_{15}H_{30}.CH_2.CH(SO_3H).CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln von (1 Mol.) reiner Oelsäure mit (1 Mol.) Vitriolöl (SABANEJEW, *Z.* 18, 90; vgl. BENEDIKT, *M.* 8, 212; GEITEL, *J. pr.* [2] 37, 74). — Man schüttelt das Produkt mit eiskalter gesättigter Glaubersalzlösung, um  $H_2SO_4$  zu entfernen, löst dann in Aether und schüttelt mit Wasser aus. Die wässrige Lösung wird mit so viel Natron versetzt, dass alle Stearinschwefelsäure, aber nur ein kleiner Theil der Oelsäure (deren Gesamtmenge man durch Bestimmen der Jodzahl ermittelt) neutralisirt wird. Man schüttelt mit Aether aus, fällt dann die wässrige Lösung durch genügend  $NaCl$ , übersättigt das Filtrat mit  $H_2SO_4$  und schüttelt mit Aether aus (GEITEL). — Flüssig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Unlöslich in verd. Säuren und Salzlösungen. Beim Schmelzen mit  $KHO$  entsteht  $K_2SO_4$ , aber nicht  $K_2SO_3$ . — Nimmt direkt kein Jod auf. Zersetzt sich sehr langsam beim Erwärmen mit Wasser, schneller beim Erhitzen mit Salzsäure, in  $H_2SO_4$ ,  $\alpha$ -Oxystearinsäure und deren Anhydrid. —  $Na_2.A.$  Seife, die langsam feine Nadelchen abscheidet (GEITEL). —  $K_2.A.$  Schmierige Seife, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Ba(C_{18}H_{35}SO_6)_2$ . Zähne Masse, erhalten durch Kochen des neutralen Salzes mit verd. Essigsäure (G.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol. —  $Ba.C_{18}H_{34}SO_6$ . Pulveriger Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (G.). —  $Cu.A.$  Grüner, wasserhaltiger Syrup, erhalten durch Füllen des neutralen Kaliumsalzes mit  $CuSO_4$  (G.). —  $2Cu.C_{18}H_{34}SO_6 + Cu(OH)_2 + 3H_2O$ . Hellblauer Niederschlag, erhalten durch Füllen des Baryumsalzes mit Kupferacetat. Schmelzp.:  $100^\circ$ . Unlöslich in Alkohol und Aether (SABANEJEW).



auf  $5^\circ$  gekühltes Olivenöl werden (3 Mol.)  $H_2SO_4$  (spec. Gew. = 1,836), unter Kühlen, langsam eingetragen und das Gemisch, nach einigen Tagen, mit Wasser versetzt (GEITEL, *J. pr.* [2] 37, 86). Die Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt und dann mit  $Na_2SO_4$  gefällt. — Gelbliches Oel. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt stark sauer. Zerfällt, durch Kochen mit Kalilauge, in Glycerin, Oelsäure,  $\alpha$ -Oxystearinsäure und  $\alpha$ -Stearinschwefelsäure. —  $Ba(C_{57}H_{107}SO_{11})_2$ . Sehr zähes Oel, erhalten durch Fällung. Unlöslich in Alkohol. —  $OH.Cu.C_{57}H_{107}SO_{11}$ . Grünes Oel.

## 3. Sulfoderivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ .

**I. Sulfobernsteinsäure**  $C_4H_6SO_7 = \begin{array}{l} CH_2.CO_2H \\ (HSO_3).CH.CO_2H \end{array}$ . *B.* Aus Bernsteinsäure und  $SO_3$  (FEHLING, *A.* 38, 285). Aus schwefelsaurem Silber und Succinylchlorid (CARIUS, KÄMMERER, *A.* 131, 167). Bei der Oxydation von Thioäpfelsäure  $C_4H_6SO_4$  mit Salpetersäure (CARIUS, *A.* 129, 9). Beim Kochen von Fumarsäure (CREDNER, *Z.* 1870, 77) oder Maleinsäure (MESSEL, *A.* 157, 15) mit einer Lösung von Kaliumsulfit. — *D.* Man leitet  $SO_3$  über abgekühlte Bernsteinsäure lässt einige Stunden bei  $40-50^\circ$  stehen, verdünnt mit Wasser und setzt so lange  $BaCO_3$  zu, bis keine Schwefelsäure mehr in Lösung ist. Dann fällt man mit Bleizucker. Bernsteinsaures Blei bleibt gelöst, das Bleisalz der Sulfonsäure fällt aus (FEHLING). — Man kocht einige Stunden lang 23,2 g Maleinsäure mit 110 ccm einer Kaliumsulfitlösung (mit 100 g  $K_2CO_3$  und 400 ccm  $H_2O$  bereitet). Beim Verdunsten krystallisirt  $K_2.C_4H_4SO_7$  (MESSEL). — Die freie Sulfobernsteinsäure ist ein Syrup, der im Exsiccator allmählich zu undeutlichen, zerfließlichen Krystallen erstarrt. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt, beim Schmelzen mit Kali, in  $SO_2$  und Fumarsäure. Bei langem Kochen mit sehr concentrirtem Aetzkali entstehen  $SO_2$ , Oxalsäure, Essigsäure und Sulfoessigsäure.

*Salze:* FEHLING; MESSEL. —  $(NH_4)_2.C_4H_4SO_7 + H_2O$  (F.). —  $K.C_4H_5SO_7$  (F.). —  $K_2.C_4H_4SO_7 + 2H_2O$ . —  $K_3.C_4H_3SO_7 + H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M.). Hält  $2\frac{1}{2} H_2O$  (F.). —  $Ba_3(C_4H_3SO_7)_2$ . Wenig löslich in kaltem Wasser. —  $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + 2H_2O$ . Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in Essigsäure. —  $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + PbO$ . Wird durch Füllen des sauren Ammoniaksalzes mit Bleizucker erhalten (F.). —  $Pb_3(C_4H_3SO_7)_2 + 2PbO$ . Entsteht durch Füllen des neutralen  $NH_3$ -Salzes mit Bleizucker (CR.). — Unlöslich. —  $Ag_3.C_4H_3SO_7$ . Weißer Niederschlag, wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Salpetersäure und daraus durch Ammoniak nicht fällbar (M.).

**2. Sulfobrenzweinsäure**  $C_5H_5SO_7 = SO_3H.C_3H_5(CO_2H)_2$ . *B.* Ita-, Citra- und Mesakonsäure verbinden sich, bei mehrstündigem Kochen, direkt mit neutralem Kaliumsulfid und liefern, wie es scheint, eine und dieselbe Sulfobrenzweinsäure (WIELAND, *A.* 157, 34). — Die freie Säure krystallisirt schwer und löst sich sehr leicht in Wasser. Giebt, beim Schmelzen mit überschüssigem Aetzkali, eine Säure  $C_5H_5O_6$  (Itamalsäure?). —  $Ca_3(C_5H_5SO_7)_2 + 7H_2O$ . Krystallinisch, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, unlöslich in Alkohol. Hält bei  $160^\circ$  1 Mol.  $H_2O$  zurück, das bei  $180^\circ$  entweicht.

**3. Sulfopimelinsäure** (?)  $C_7H_{12}SO_7$ . *B.* Aus Sulfocampfersäure  $C_9H_{16}SO_6$  und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) (KACHLER, *A.* 169, 181). — Krystalle, sehr löslich in kaltem Wasser. —  $Ba_3(C_7H_9SO_7)_2$  (bei  $130^\circ$ ). Amorph, gummiartig.

#### 4. Sulfoderivate der Säure $C_nH_{2n-4}O_4$ .

**1. Sulfofumarsäure**  $C_4H_4SO_7$ . *B.* Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung des Baryumsalzes der  $\delta$ -Brenzschleim- $\beta$ -Sulfonsäure oder Dibromfuransulfonsäure mit überschüssigem Brom (HILL, PALMER, *Am.* 10, 414). — Amorph. Aeußerst löslich in Wasser. —  $Ba_3(C_4HSO_7)_2 + 7H_2O$ . Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. Hält bei  $130^\circ$   $3H_2O$  und bei  $200^\circ$   $1H_2O$  zurück. —  $Ag_3.A + 2H_2O$ . Niederschlag.

**2. Sulfocampylsäure (Sulfocampfersäure)**  $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$ . *B.* Beim Erhitzen von Campfersäure mit concentrirter Schwefelsäure (WALTER, *A. ch.* [3] 9, 177).  $C_{10}H_{16}O_4 + H_2SO_4 = C_9H_{16}SO_6 + CO + H_2O$ . — *D.* Man löst Campfersäureanhydrid in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, erwärmt auf  $65^\circ$  und verdünnt mit Wasser, sobald die Entwicklung von CO nachgelassen hat. Die saure (filtrirte) Flüssigkeit schüttelt man mit Aether aus, wodurch Campfersäure und Mesocampfersäure entfernt werden. Dann wird durch Blei die Schwefelsäure ausgefällt, die Lösung durch  $H_2S$  entleert und das Filtrat im Vakuum verdunstet (KACHLER, *A.* 169, 179). — Sechsseitige, triklone (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 642) Prismen. Schmelzp.:  $160-165^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) zu  $C_7H_{12}SO_7$  (Sulfopimelinsäure?) oxydirt. Beim Destilliren des Ammoniaksalzes mit  $NH_4Cl$  entstehen ein Kohlenwasserstoff und ein bei  $195^\circ$  siedendes Keton  $C_9H_{14}O$  (?). Beim Schmelzen des Kaliumsalzes mit KOH entsteht eine Verbindung  $C_9H_{12}O_2$  (s. u.). — Verhalten: KACHLER, l. c.

$(NH_4)_2.C_9H_{14}SO_6 + H_2O$ . —  $K_2.C_9H_{14}SO_6$ . —  $Ca.C_9H_{14}SO_6$ . —  $Ba.C_9H_{14}SO_6$ . Gummi, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. —  $Pb(C_9H_{15}SO_6)_2 + 4H_2O$ . Rhombische (ZEPHAROVICH) Prismen (K.), löslich in Wasser. —  $Pb.C_9H_{14}SO_6$ . Amorph, leicht löslich in Wasser. —  $Cu.C_9H_{14}SO_6 + Ba.C_9H_{14}SO_6$ . —  $Ag_2.C_9H_{14}SO_6$ . Krystallkrusten. Löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

**Verbindung**  $C_9H_{12}O_2$ . *B.* Beim Schmelzen von sulfocampfersaurem Kalium mit (2 Thln.) Aetzkali (KACHLER, *A.* 169, 183).  $C_9H_{16}SO_6 = C_9H_{12}O_2 + SO_2 + 2H_2O$ . Man säuert die Schmelze mit  $H_2SO_4$  an, schüttelt mit Aether aus und destillirt den ätherischen Auszug. — Monokline (ZEPHAROVICH, *J.* 1877, 641) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $148^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch Säuren fällbar. Reducirt alkalische Silber- und Kupferlösung. Reagirt nicht mit Acetylchlorid. Verbindet sich direkt mit Brom (?).

#### 5. Sulfoderivat der Säuren $C_nH_{2n-6}O_{18}$ .

**Hamathionsäure**  $C_{12}H_{18}SO_{16}$ . *B.* Entsteht, neben Euxanthon, beim Auflösen von Euxanthinsäure in kaltem Vitriolöl (ERDMANN, *A.* 60, 240). — Syrup. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Die Alkalisalze sind gummiartig. —  $Pb_3.C_{12}H_{12}SO_{16}$ . Wird durch Füllen des Baryumsalzes mit Bleiessig als gelber Niederschlag erhalten.

### XXVI. Selenderivate der Säuren.

**1. Selenkohlenstoff**  $CSe_2$ . Selen verbindet sich nicht direkt mit Kohlenstoff. Auch beim Ueberleiten von  $SeO_2$  über glühende Kohlen wird kein Selenkohlenstoff gebildet. Sehr geringe Mengen dieses Körpers entstehen, wenn ein Gemenge von  $CCl_4$  und  $H_2Se$



durch eine rothglühende Röhre geleitet wird (RATHEKE, A. 152, 199). — Aeußerst stechend und unangenehm riechende Flüssigkeit von hellgrünlich-gelber Farbe.

**Selenxanthogensaures Kalium**  $C_3H_5Se_2O.K = C_3H_5O.CSe_2K$  wird beim Vermischen des rohen Selenkohlenstoffes mit einer Lösung von Äetzkali in absolutem Alkohol erhalten. Es krystallisirt in gelben Nadelchen und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Sehr leicht zersetzbar (RATHEKE).

**2. Selendiglykolsäure**  $C_4H_6SeO_4 = Se(CH_2.CO_2H)_2$ . B. Das Ammoniaksalz entsteht aus chloressigsaurem Ammoniak und  $(NH_4)_2Se$ , in alkoholischer Lösung (SCHULZE, ULRICH, B. 8, 773). — Die freie Säure krystallisirt in großen, monoklinen Tafeln (ARZRUNI, J. 1877, 694). Ihr Ammoniaksalz ist in Alkohol unlöslich; das Kupfersalz ist ein blaugrüner, krystallinischer Niederschlag.

Das Amid wird aus Chloracetamid und alkoholischem  $(NH_4)_2Se$  erhalten. — Glänzende Prismen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich (SCH., U.).

## XXVII. Aldehyde.

Alle primären Alkohole verlieren, bei der Oxydation, zunächst zwei Atome Wasserstoff und gehen in Aldehyde (*alcohol dehydrogenatum*) über.  $CH_3.CH_2.OH + O = CH_3.CHO + H_2O$ . Ein Ueberschuss des Oxydationsmittels erzeugt Säuren.  $CH_3.CHO + O = CH_3.CO_2H$ . Die Aldehyde sind Uebergangsprodukte zwischen Alkoholen und Säuren. Sie entstehen durch Oxydation der Alkohole und werden durch Natriumamalgam (bei Gegenwart von Wasser) wieder zu Alkoholen reducirt (WÜRTZ, A. 123, 140). (Die Reduktion der Aldehyde zu Alkoholen erfolgt ausgiebiger durch Behandeln derselben mit Zinkstaub und Eisessig (siehe S. 214). Die Aldehyde enthalten demnach den Rest CHO. Sie oxydiren sich sehr leicht, schon an der Luft, zu Säuren und reduciren daher die Lösungen der edlen Metalle und auch FEHLING'sche Lösung. Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Aldehyde zu ammoniakalischer Silberlösung: beim Erwärmen wird das Silber unter Spiegelbildung reducirt. Die Reduktion gelingt besonders leicht in Gegenwart von etwas fixem Alkali (TOLLENS, B. 14, 1950). Man verwendet am besten ein Gemisch von 3 g  $AgNO_3$  gelöst in 30 g Ammoniak (spec. Gew. = 0,923) und 3 g NaOH gelöst in 30 ccm Wasser und operirt in der Kälte (TOLLENS, B. 15, 1635).

Die Bildung der Aldehyde aus den primären Alkoholen kann in der Weise erklärt werden, daß zunächst ein Glykol entsteht, der aber, weil er zwei Hydroxylgruppen an ein Kohlenstoffatom gebunden enthält, sehr unbeständig ist.  $CH_3.CH_2.OH + O = CH_3.CH(OH)_2 = CH_3.CHO + H_2O$ . Auch ungesättigte Alkohole, welche das Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom enthalten, wandeln sich, im Moment der Bildung, in isomere Aldehyde um (vgl. übrigens Alkohole  $C_nH_{2n}O$ , S. 249).  $CH_2=CH.OH = CH_3.CHO$ . Daher entstehen auch bei der Einwirkung von Wasser auf manche Haloïdderivate von Kohlenwasserstoffen (z. B. Bromäthylen) Aldehyde.  $CH_2=CHBr + H_2O = CH_2=CH.OH + HBr = CH_3.CHO + HBr$ .

Die Darstellung der Aldehyde erfolgt am besten durch Oxydation primärer Alkohole mit einer wässrigen Lösung von Chromsäureanhydrid (PFEIFFER, B. 5, 699). Das Gemisch von  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$  wirkt zu heftig ein und bildet Säuren, sowie Säureester. Darstellung der Aldehyde aus Säuren (s. u.).

Die Säuren lassen sich zu Aldehyden reduciren, indem man ihre Kalksalze mit Calciumformiat (LIMPRICHT, A. 97, 368; PIRIA, A. 100, 104) oder mit einem Gemenge von Calciumoxalat und Kalkhydrat (BOGUSCH, Z. 7, 47) glüht.  $Ca(C_2H_3O_2)_2 + Ca(CHO_2)_2 = 2C_2H_4O + 2CaCO_3$ . —  $Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2CaC_2O_4 + Ca(HO)_2 = 2C_2H_4O + 4CaCO_3$ . Hierbei wird gleichzeitig der korrespondirende Alkohol gebildet.  $(CH_3.CO_2)_2Ca + 3(HCO_2)_2Ca = 2C_2H_5.OH + 4CaCO_3 + 2CO$  (PAGLIANI, B. 10, 2055). Für die Darstellung von Aldehyden aus Säuren ist es zweckmäßiger, ein inniges Gemisch des Baryumsalzes der Säure und Baryumformiat bei 8–15 mm Druck und behutsam gesteigerter Erhitzung zu destilliren (KRAFFT, B. 16, 1717).

Aldehyde entstehen auch bei der Einwirkung von trockener Oxalsäure und Natriumamalgam auf Säurechloride (BAEYER, B. 2, 98).

$\alpha$ -Oxysäuren  $C_nH_{2n}O_3$  zerfallen, beim Erhitzen mit verdünnter  $H_2SO_4$  auf 130°, in Ameisensäure und Aldehyde.  $CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_2O_2 + CH_3.CHO$ . Ebenso verhalten sich die Alkalisalze der  $\beta$ -halogenirten  $\alpha$ -Oxysäuren, beim Kochen mit Wasser.  $CH_3.CHCl.CH(OH).CO_2Na = CH_3.CH_2.CHO + NaCl + CO_2$ .

Die Aldehyde zeichnen sich durch eine ungemeine Beweglichkeit des Moleküls aus. Keine Reihe organischer Körper ist mehr geeignet, in die verschiedenartigsten Reaktionen einzugehen. Die Mehrzahl dieser Reaktionen erklärt sich aus dem Bestreben des Sauerstoffes, in der Aldehydgruppe  $R\cdot CHO$ , aus der doppelten Bindung in die einfache überzugehen.

Man kann die Aldehyde betrachten als Anhydride zweiatomiger Alkohole  $C_nH_{2n+1}\cdot CH(OH)_2$ , die im freien Zustande nicht existiren. 1. Diese Alkohole wären isomer mit den Glykolen, und ihre Anhydride, d. h. die Aldehyde sind isomer mit den Alkoholyden, z. B. Aethylenoxyd  $\begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{matrix} O$  — Aldehyd  $CH_3\cdot CHO$ . Und wirklich verbinden sich

die Aldehyde mit zwei Molekülen eines Alkohols oder einer Säure zu Verbindungen, die natürlich isomer sind mit den analogen Derivaten der Glykole, sich aber von diesen Derivaten durch einen niedrigeren Siedepunkt unterscheiden und, beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien, wieder Aldehyd abscheiden. (Beim Anfangsgliede — Ameisensäurealdehyd — fallen beide isomere Reihen von Derivaten zusammen.)

Das Chloral (Trichloraldehyd) bildet ein beständiges Hydrat  $C_2HCl_3O\cdot H_2O = CCl_3\cdot CH(OH)_2$ ; ebenso Bromal  $C_2HBr_3O\cdot H_2O$  und Butyrylchloral  $C_4H_5Cl_3O\cdot H_2O$ . Dies wären also die Glykole, deren Anhydride die Aldehyde sind. Es sind aber zunächst nur Substitutionsprodukte der Aldehyde, welche dergleichen Hydrate leicht bilden. Unter Annahme von solchen (höchst unbeständigen) Hydraten auch bei den nicht substituirten Aldehyden erklären sich die Additionsprodukte (mit  $NH_3$ ,  $HCN$  u. s. w.) und ebenfalls die Kondensationsprodukte der Aldehyde sehr leicht. So z. B. die Bildung von Aldol  $C_4H_8O_2$  und Crotonaldehyd  $C_4H_6O$  aus Acetaldehyd  $C_2H_4O$  (Böttinger, A. 208, 123).  $CH_3\cdot CHO + H_2O = CH_3\cdot CH(OH)_2$  und  $CH_3\cdot CH(OH)_2 + HCH_2\cdot CHO = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO + H_2O$ . Ferner:  $CH_3\cdot CH(OH)_2 + H_2\cdot CH\cdot CHO = CH_3\cdot CH\cdot CH\cdot CHO + 2H_2O$ .

Die Aldehyde sind sehr geeignet, Kondensationen einzugehen. Schon unter dem Einflusse geringfügiger Ursachen (Gegenwart von  $K_2CO_3$ , kleiner Mengen von  $ZnCl_2$ ) polymerisiren sie sich. Wasserentziehende Mittel ( $ZnCl_2$  oder sogar eine wässrige Lösung von Natriumacetat) erzeugen aus den Aldehyden  $C_nH_{2n}O$  Aldehyde  $C_nH_{2n-2}O$ .  $2C_2H_4O = C_4H_6O$  (Crotonaldehyd) +  $H_2O$ . Beim Erhitzen von Aldehyden mit Natriumacetat (und Essigsäureanhydrid) entstehen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  (s. d.). Beim Erhitzen der Aldehyde mit Bernstein säurem (oder Brenzweinsäurem) Natrium (und Essigsäureanhydrid) resultiren Säuren  $C_nH_{2n-2}O_5$ .  $C_6H_{13}\cdot CHO + CO_2Na\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2Na = C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2Na)\cdot CH_2\cdot CO_2Na$ .

Chlor und Brom wirken auf Aldehyd substituierend.  $PCl_5$  tauscht den Sauerstoff in den Aldehyden gegen Chlor aus.  $CH_3\cdot CHO + PCl_5 = CH_3\cdot CHCl_2 + POCl_3$ .

Phosphortrichlorid verbindet sich mit Aldehyden direkt. Übergießt man das Produkt mit Wasser, so entweicht heftig Salzsäuregas, und es resultiren Phosphinsäuren  $C_nH_{2n+3}PO_4 = C_nH_{2n}O + H_3PO_4$  (s. Phosphine).

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Haloïdsäuren verbinden sich die Aldehyde mit Phosphorwasserstoff, z. B.  $(C_2H_5O)_4\cdot PH_3\cdot HCl$ . Die Verbindungen sind kaum löslich in Aether und werden von Wasser zersetzt.

Die Aldehyde verbinden sich sehr lebhaft mit Phosphoniumjodid  $PH_4J$ , wobei sie aber zugleich vorher eine Polymerisation erleiden. Meist lagern sich 4 Mol. Aldehyd (auch 3?) an (1 Mol.)  $PH_4J$  an. (Mit Chloral und Butyrylchloral entstehen hierbei nur Verbindungen von  $PH_3$  mit 2 Mol. des Aldehyds). Die Verbindungen krystallisiren, zersetzen sich beim Aufbewahren und gehen, durch (1 Mol.) concentrirte Kalilauge, in die entsprechende Oxyhydrate  $(C_nH_{2m}O)_4\cdot P\cdot OH$  und Phosphine  $(C_nH_{2m}O)_3\cdot P(C_nH_{2m-1}O)$  über, wobei aber auch zuweilen 1 Mol. Aldehyd abgespalten wird. Die Phosphine reduciren ammoniakalische Silberlösung und entwickeln mit Kali Wasserstoff und die freien Aldehyde, unter Bildung von unterphosphoriger Säure (A. GIRARD, A. ch. [6] 2, 1).

Die Aldehyde verbinden sich mit  $1/2$  und mit 1 Mol. unterphosphoriger Säure (s. Phosphorverbindungen).

Alkoholisches Kali wirkt auf Aldehyde reducierend ein und erzeugt Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  und zweiatomige Alkohole. So entsteht aus Isobutyraldehyd  $(CH_3)_2CH\cdot CHO$  Diisopropyläthylenglykol  $(CH_3)_2CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ , neben Isobuttersäure. Wendet man Gemenge von Aldehyden an, so entstehen entsprechende Glykole. Aus einem Gemisch von Acetaldehyd und Isobutyraldehyd erhält man Methylisopropyläthylenglykol  $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(CH_3)_2$ . Das alkoholische Kali kann bei diesen Reaktionen durch Natriumamalgam ersetzt werden.

Die Aldehyde verbinden sich mit Alkalidisulfiten zu Additionsprodukten (BERTAGNINI, A. 85, 179 u. 268), die, beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalicarbonaten, wieder in ihre Bestandtheile zerlegt werden. In gleicher Weise verbinden sich die Aldehyde mit den Disulfiten von primären organischen Basen und von Amidosäuren.



Die Aldehyde verbinden sich direkt mit 2 Mol. Alkoholen, unter Wasseraustritt, zu Acetalen. Diese Körper entstehen als Nebenprodukte bei der Darstellung von Aldehyden (durch Oxydation von Alkoholen), indem diese sich, im Momente des Freiwerdens, mit den Alkoholen vereinigen.  $C_2H_5O + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$ . — Die Verbindung der Aldehyde mit Alkoholen wird sehr beschleunigt, wenn man dem Gemisch Eisessig hinzufügt (GEUTHNER, A. 126, 65). Acetale entstehen auch aus Aldehydäthylchlorid  $CH_3.CHCl.OC_2H_5$  und Natriumalkoholaten.

Gemischte Acetale, d. h. Verbindungen von Aldehyden mit zwei verschiedenen Alkoholen sind nicht mit Sicherheit bekannt (s. Aethylidenmethyläthyläther). Die von BACHMANN beschriebenen, gemischten Acetale, sind nach RÜBENCAMP (A. 225, 271) nur Gemische, der Aethylidenmethylisoamyläther  $C_2H_4(OCH_3)(OC_4H_9)$ , also ein Gemisch von  $C_2H_4(OCH_3)_2$  und  $C_2H_4(OC_2H_5)_2$  u. s. w.

Die Acetale sind flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten von großer Beständigkeit. Sie lösen sich schwer in Wasser und werden daraus durch  $CaCl_2$  abgeschieden. Sie werden von wässrigen Alkalien, selbst bei Siedehitze, nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit Essigsäure im zugeschmolzenen Rohre zerfallen sie in Aldehyde (BEILSTEIN, A. 112, 239) und Essigester (WÜRTZ, A. 100, 116). Acetale: WÜRTZ, A. ch. [3] 48, 370.

Erhitzt man die Acetale mit Alkoholen auf  $120^\circ$ , so erfolgt eine Umsetzung der Alkoholradikale. Dabei verdrängt aber das kohlenstoffärmere Alkyl das kohlenstoffreichere mit Leichtigkeit, während die umgekehrte Einwirkung in ganz geringer Menge erfolgt. Erhitzt man z. B. Diäthylacetal mit Propylalkohol, so entstehen nur ganz geringe Mengen Aethylpropylacetal (?) und Dipropylacetal.  $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + C_3H_7.OH = CH_3.CH(OC_2H_5).OC_3H_7 + C_2H_5O$  und  $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + 2C_3H_7.OH = CH_3.CH(OC_3H_7)_2 + 2C_2H_5O$ . Erhitzt man aber Diäthylacetal mit Holzgeist, so verläuft die Reaktion fast vollständig nach der Gleichung:  $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + 2CH_3.OH = CH_3.CH(OCH_3)_2 + 2C_2H_5O$ .

$PCl_5$  (1 Mol.) zerlegt die Acetale in Alkylchloride und gechlorte Aether ( $C_nH_{2n+1}O$ ).  $C_nH_{2n+1}Cl$  (BACHMANN, A. 218, 39).  $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + PCl_5 = CH_3.CHCl.OC_2H_5 + C_2H_5Cl + PCl_3O$ .

Die Acetale entstehen durch Vereinigung der Aldehyde mit zwei Molekülen Alkohol. Es existiren aber auch Verbindungen aus gleichen Molekülen Aldehyd und Alkohol. Trichloraldehyd (Chloral) verbindet sich überhaupt nur mit einem Molekül Alkohol, Merkaptan u. s. w. Die diesen Verbindungen entsprechenden Anhydride  $C_nH_{2n+2}O_3$  erhält man, neben Acetalen, bei der Einwirkung von Aethylidenoxychlorid auf eine Lösung von Natrium in überschüssigem Alkohol (LAATSCH, A. 218, 25).  $(CH_3.CHCl)_2O + 2CH_3.ONa =$

$\frac{CH_3.CH(OCH_3)_2}{CH_3.CH(OC_2H_5)_2} > O + 2NaCl$ . Die gebildeten Anhydride sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten, wenig löslich in Wasser, die, schon in der Kälte, langsam aber vollständig in Aldehyd und Acetale zerfallen.  $[CH_3.CH(OCH_3)]_2O = CH_3.CHO + CH_3.CH(OCH_3)_2$ . Lässt man die Anhydride einige Wochen lang mit Alkoholen (und Eisessig) kalt stehen, so werden zwei Moleküle Acetale gebildet (LAATSCH).  $[CH_3.CH(OCH_3)]_2O + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH(OCH_3)_2 + CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$ .

Die Aldehyde verbinden sich, unter Wasseraustritt, mit bi-primären Glykolen.  $CH_3.CHO + OH.CH_2.CH_2.OH = CH_3.CH \begin{matrix} < O.CH_2 \\ < O.CH_2 \end{matrix} + H_2O$ . Primär-tertiäre Glykole OH.

$CR_2.CH_2.OH$  und bi-tertiäre Glykole (Pinakone)  $OH.CR_2.CR_2.OH$  verbinden sich nicht mit Aldehyden (LOCHERT, A. ch. [6] 16, 77). Aldehyd verbindet sich mit Glycerin, aber nicht mit Erythrit oder Mannit (LOCHERT).

Schwefelwasserstoff, in die wässrige Lösung eines Aldehyds geleitet, bewirkt einen Austausch von O gegen S, unter gleichzeitiger Addition von Schwefelwasserstoff (BAUMANN, B. 23, 60, 1869).  $CH_3O + 2H_2S = CH_3(SH)_2 + H_2O$ . —  $CH_3.CHO + H_2S = CH_3.CH(OH).SH$ . Die erhaltenen Produkte sind sehr unbeständig, verlieren leicht  $H_2O$  oder  $H_2S$ , namentlich in Gegenwart von  $HCl$ , und liefern Trithioderivate, z. B.  $(CH_3.CHS)_3$ . Diese Trithioderivate existiren in zwei Modifikationen, von denen die  $\alpha$ -Form niedriger schmilzt und löslicher ist als die  $\beta$ -Form. Beide Modifikationen krystallisiren. Durch Jod, Aethyljodid u. s. w. wird die  $\alpha$ -Modifikation in die  $\beta$ -Modifikation umgewandelt. Trithioformaldehyd ( $H.CHS$ ) existirt nur in einer Form (BAUMANN, FROMM, B. 24, 1419). Durch Oxydation (mit  $KMnO_4$ ) nehmen die Thioderivate 2 Atome Sauerstoff für jedes Atom Schwefel auf. Aus  $(C_6H_5S)_3$  entstehen die Sulfone  $C_6H_5S_2O_2$ ,  $C_6H_5S_3O_4$ ,  $C_6H_5S_4O_6$ . Das Trisulfon  $(CH_3.CHSO_2)_3$  verhält sich wie eine Säure; die Lösung in (alkoholischem) Natron giebt mit  $CH_3J$  das Ketonderivat  $(CH_3.C[CH_3]SO_2)_3$ .

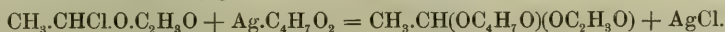
Die Aldehyde verbinden sich mit Merkaptanen, unter Wasseraustritt, zu geschwefelten Acetalen (Merkaptale). Man erhält diese Verbindungen durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemenge aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Merkaptan

(BAUMANN, *B.* 18, 884). Die Merkaptale sind nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und sehr beständig gegen Alkalien und Säuren.

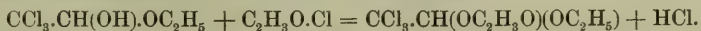
Die Aldehyde verbinden sich sehr leicht mit 2 Mol. Thioglykolsäure, unter Wasseraustritt (s. S. 890).

Die Aldehyde verbinden sich mit Alkylchloriden zu gechlorten Aethern. Man erhält diese Verbindungen durch Einleiten von Salzsäuregas in ein abgekühltes Gemenge von Aldehyd und Alkohol.  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{CHClOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ . Diese gechlorten Aether liefern mit Natriumalkoholat Acetale.  $\text{CH}_3\text{CHClOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{NaCl}$ .

In gleicher Weise verbinden sich die Aldehyde mit Säurechloriden zu  $\alpha$ -gechlorten Estern.  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COCl} = \text{CH}_3\text{CHClO.CO.CH}_3$ . Aus diesen Körpern lassen sich, durch Behandeln mit Salzen, gemischte Ester darstellen.

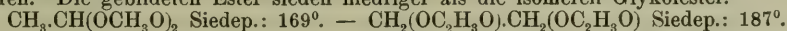


Die Substitutionsprodukte der Aldehyde (Chloral, Bromal) verbinden sich weit leichter mit Alkoholen (1 Mol.), Merkaptanen, Säuren, Säurechloriden u. s. w. als die Stammsubstanzen. Hier lassen sich auch Verbindungen mit Estern darstellen. So liefert z. B. Chloral-Alkoholat mit Acetylchlorid Chloralessigester.



Mit Chlorwasserstoff verbindet sich Acetaldehyd  $\text{CH}_3\text{CHO}$  zu Dichloräther ( $\text{CH}_3\text{CHCl})_2\text{O}$ .

Die Verbindungen der Aldehyde mit organischen (einbasischen) Säuren erhält man durch Erhitzen der Komponenten oder leichter durch Erhitzen mit den Anhydriden der Säuren. Die gebildeten Ester siedend niedriger als die isomeren Glykolester.



Ammoniak lagert sich, bei niedriger Temperatur, direkt an die Aldehyde an und entweicht aus diesen Verbindungen nur beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien.  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2).\text{OH}$ . Man hat es also nicht mit einfachen Additionsprodukten (Ammoniaksalzen) zu thun, sondern mit  $\alpha$ -Amidoalkoholen. Wirkt Ammoniak bei höherer Temperatur auf Aldehyde ein, so tritt Wasser aus, und es entstehen Basen. Die Ammoniakverbindungen der Aldehyde verbinden sich mit  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CNH}$ .

Aldehyde verbinden sich mit 1 und  $\frac{1}{2}$  Mol. Hydrazin. 1.  $\text{R.CHO} + \text{N}_2\text{H}_4 = \text{R.CH:N.NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . — II.  $2\text{R.CHO} + \text{N}_2\text{H}_4 = \text{R.CH:N.N:CH.R} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Hydroxylamin verbindet sich mit Aldehyden zu Aldoximen.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHO} + \text{NH}_2\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH:N.OH} + \text{H}_2\text{O}$ . Essigsäureanhydrid führt die Aldoxime meist in Säurenitrile über.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH:N.OH} = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ .

Primäre und sekundäre Alkoholbasen wirken, selbst in der Kälte, unter Wasserabscheidung auf Aldehyde ein. Aus der Menge des gebildeten Wassers lässt sich ein Schluss auf die Konstitution der Basen ziehen. Man erhält bei dieser Reaktion indifferenten Körper, welche, beim Erwärmen mit Mineralsäure, wieder in Aldehyd und Alkoholbasen zerfallen. Erwärmt man Aldehyde mit primären Basen der aromatischen Reihe und konc.  $\text{HCl}$ , so entstehen Chinaldinbasen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-11}\text{N}$  (s. d.). Aldehyde verbinden sich mit  $p$ -Amidodimethylanilin nach der Gleichung:  $\text{R.CHO} + \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 = \text{R.CH:N.C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (CALM, *B.* 17, 2939).

Die Aldehyde verbinden sich direkt mit Phenylhydrazin zu Kondensationsprodukten (E. FISCHER, *B.* 17, 574).  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_3 + \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H.C}_n\text{H}_{2n} + \text{H}_2\text{O}$ . Dieses Verhalten kann zur quantitativen Bestimmung der Aldehyde dienen, indem man dieselben mit einer gewogenen Menge salzsauren Phenylhydrazins + Natriumacetat erwärmt und dann das überschüssige Phenylhydrazin, durch Erwärmen mit Fehling'scher Lösung, zerstört und den hierbei entweichenden Stickstoff misst (STRACHE, *M.* 12, 528; 13, 301).

Verhalten der Aldehyde gegen Acetessigsäureester (und  $\text{NH}_3$ ) s. S. 593.

Die Säureamide verbinden sich ebenfalls, unter Wasseraustritt, mit Aldehyden zu indifferenten Körpern, welche durch Säuren oder Alkalien wieder gespalten werden können.

Die Aldehyde verbinden sich mit 1 Mol. Blausäure zu Nitrilen von Oxyssäuren.  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCN} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH}).\text{CN}$ . Man erhitzt, zu diesem Zweck, die Aldehyde mit genau 1 Mol. Blausäure, in 20–30procentiger, wässriger Lösung. Die gebildeten Nitrile nehmen sehr leicht Ammoniak auf und wandeln sich in Nitrile von Amidosäuren um.  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH}).\text{CN} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ . Man wendet zweckmäßig alkoholisches Ammoniak an, und zwar wiederum — um Nebenreaktionen zu vermeiden — genau ein Molekül (TIEMANN, *B.* 14, 1965). Die Aldehyde  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  verbinden sich lebhaft mit Cyanammonium (auch mit wasserfreiem). Wendet man etwa dreiprocentige Lösung



von  $\text{NH}_4\text{CN}$  an, lässt  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde stehen und kocht dann mit Salzsäure, so werden guten Ausbeute an Amidosäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}_2$  erhalten (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 506).

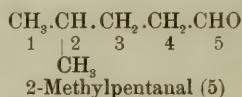
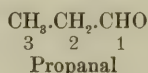
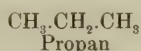
Die Aldehyde verbinden sich mit Cyansäure. Sie verbinden sich mit Zinkalkylen zu Verbindungen, welche auf Zusatz von Wasser sekundäre Alkohole abscheiden (s. S. 214).

Die Aldehyde verbinden sich, unter Wasseraustritt, mit Phenolen und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

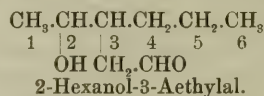
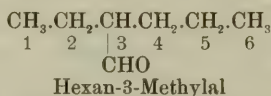
*Reaktionen auf Aldehyde.* 1. Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung (s. oben). — 2. Verhalten gegen Alkalidisulfite. — 3. Eine für Aldehyde charakteristische Reaktion besteht darin, dass eine durch überschüssige  $\text{SO}_2$  entfärbte Fuchsinlösung beim Schütteln mit Aldehyden, in der Kälte, sich rothviolett färbt (SCHIFF, *Z.* 1867, 175; CARO, *B.* 13, 2342). Manche Ketone (Aceton, Acetophenon) rufen ebenfalls Farbenscheinungen, wenn auch etwas träge, hervor. Andererseits wirken manche Aldehyde (besonders aromatische Oxyaldehyde) ebenso langsam ein wie Ketone (TIEMANN, *B.* 14, 791; vgl. G. SCHMIDT, *B.* 14, 1848). — 4. Eine noch empfindlichere Reaktion auf Aldehyde ist die mit p-Diazobenzolsulfonsäure. Man bereitet sich jedesmal eine frische Lösung von 1 Thl. p-Diazobenzolsulfonsäure in 60 Thln. kaltem Wasser und wenig Natronlauge. Zu dieser Lösung fügt man die, mit verdünntem Alkali vermischte, Substanz und einige Körnchen Natriumamalgam hinzu. Nach 10—20 Minuten nimmt die Lösung eine rothviolette Färbung an. Die Reaktion gelingt mit allen Aldehyden, welche in alkalischer Lösung beständig sind, daher z. B. nicht mit Chloral (PENZOLDT, E. FISCHER, *B.* 16, 657). — 5. Man gießt eine kleine Menge Aldehyd in die Lösung von 1 Thl. Resorcin in 2 Thln. absol. Alkohol, fügt einige Tropfen konc. Salzsäure hinzu, lässt einige Stunden stehen und gießt dann in Wasser. Hierdurch entsteht ein amorpher oder krystallinischer Niederschlag (Unterschied der Aldehyde von den Ketonen) (MICHAEL, RYDER, *Am.* 9, 134). — 6. Nachweis von Aldehyden durch alkalische Nitroprussidnatriumlösung: BITTS, *A.* 267, 372.

*Quantitative Bestimmung der Aldehyde* (mit Phenylhydrazin) s. S. 909.

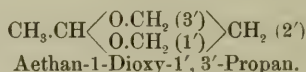
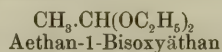
*Nomenklatur der Aldehyde.* Die Aldehyde erhalten den Namen des ihnen entsprechenden Kohlenwasserstoffes, unter Zufügung der Endsilbe „al“. Man fängt von demjenigen Kohlenstoffatome zu zählen an, welches das nächste an einer Seitenkette ist, sonst vom CHO an.



Der Rest — CHO heißt (in der Seitenkette): Methylal, ebenso  $\text{CH}_2\text{CHO}$  — Aethylal u. s. w.



Die Verbindungen der Aldehyde mit Alkoholen (Acetale) werden wie die Aether benannt.



## A. Aldehyde $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ .

**I. Ameisensäurealdehyd (Formaldehyd, Methanal)**  $\text{CH}_2\text{O} = \text{H.CO.H}$ . *B.* Ein mit Holzgeist beladener Luftstrom wird über eine glühende Platinspirale geleitet (HOFMANN, *A.* 145, 357; *B.* 2, 152). Bei der unvollständigen Verbrennung von Aethylnitrat (PRATESI, *G.* 14, 221). Ameisensäurer Kalk giebt, beim Glühen, Holzgeist (LIEBEN, PATERNO, *A.* 167, 293; FRIEDEL, SILVA, *J.* 1873, 526) und Formaldehyd (MULDER, *Z.* 1868, 265; *A.* 159, 366). Beim Erhitzen von überschüssigem Aethylen mit Sauerstoff auf  $400^\circ$  (SCHÜTZENBERGER, *Lb.* 31, 482). Bei  $\frac{1}{2}$  bis 1-stündigem Erhitzen von (110 g) Chlormethylacetat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{CH}_2\text{Cl}$  mit (55 g) Wasser auf  $100^\circ$ , im Rohr (MICHAEL, *Am.* 1, 419). (Darstellung von Ameisensäurealdehyd.) Entsteht, neben viel Ameisensäure, bei der Einwirkung von Ozon auf Leuchtgas oder bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemenge von Sumpfgas und Sauerstoff (MAQUENNE, *Bl.* 37, 298). — *D.* Man leitet Luft durch, auf  $40$  bis  $50^\circ$  erwärmten, Holzgeist und (nach Löw, *J. pr.* [2] 33, 324) über einen 5 cm langen,

aus grobem Kupferdrahtnetz hergestellten und mäßig erhitzten Cylinder. Man fängt das Produkt in einem Kolben auf, der im Wasserbade erhitzt wird und mit einem anderen Kolben verbunden ist, der durch Schnee gekühlt wird (KABLUKOW, *Ж.* 14, 194; vgl. HOFMANN, *B.* 11, 1686; TOLLENS, *B.* 15, 1629; 19, 2135). Von dem erhaltenen Rohprodukt destillirt man etwa  $\frac{1}{5}$  ab und verdunstet den Rückstand bei möglichst niedriger Temperatur (TOLLENS, *B.* 16, 917; 19, 2135). — Man übergießt 1 Vol. Methylal, unter Abkühlen, mit 2 Vol. Vitriolöl und giebt zu dem Gemische allmählich 2 Vol. Wasser (WOHL, *B.* 19, 1841). — *D.*: TISCHTSCHENKO, *Ж.* 19, 486.

*Quantitative Bestimmung des Formaldehyds* (durch Titriren mit  $NH_3$  s. u.): LEGLER, *B.* 16, 1333; LÖSEKANN, *B.* 22, 1565; ESCHWEILER, *B.* 22, 1929; A. 258, 97.

Siedep.:  $-21^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8153 bei  $-20^\circ$ , 0,9172 bei  $-80^\circ$  (KEKULÉ, *B.* 25, 2435). Der flüssige Formaldehyd geht bei  $-20^\circ$  rasch in eine feste Modifikation über. Die wässrige Lösung des Formaldehyds riecht stechend, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung und scheidet, beim Einleiten von  $H_2S$ , Krystalle des Körpers  $(CH_2S)_3$  ab. Von mäßig verdünnter Natronlauge wird Formaldehyd, beim Erwärmen, in Ameisensäure und Holzgeist zerlegt. Mit konc. Natronlauge und etwas  $Cu_2O$  entsteht, unter heftiger Wasserstoffentwicklung, Ameisensäure (LÖW, *B.* 20, 145). Verbindet sich leicht, schon mit verdünntem Ammoniak, zu Hexamethylentetramin. Die Reaktion verläuft glatt nach der Gleichung,  $6CH_2O + 4NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6H_2O$ , und es kann daher Formaldehyd durch Normallösungen von  $NH_3$  und  $H_2SO_4$  titrimetrisch bestimmt werden (LEGLER, *B.* 16, 1333; LÖW, *J. pr.* [2] 33, 326). Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Formaldehyd mit schwefelsaurem Ammoniak entweicht  $CO_2$ , und die Lösung hält Trimethylaminsulfat, neben wenig Formodimethylaminsulfat (PLÖCHL, *B.* 21, 2117). Verhalten von Formaldehyd gegen  $HCl$  (Bildung von Chlormethylalkohol): LÖSEKANN, *B.* 24 [2] 196. Beim Schütteln einer verd. wässrigen Lösung von Formaldehyd und Kalkhydrat entsteht Formose  $(CH_2O)_6$  (s. Zuckerarten); bei anhaltendem Kochen einer solchen Lösung mit Zinn wird Isoformose gebildet. Mit Kalkwasser entsteht  $\alpha$ -Akrose  $C_6H_{12}O_6$ . Kondensationsprodukte des Formaldehyds durch verschiedene Körper: LÖW, *B.* 21, 270.

$CH_2O + NaHSO_3 + H_2O$ . *B.* Beim Versetzen von Trioxymethylen oder einer wässrigen Lösung von Formaldehyd mit  $NaHSO_3$  und Weingeist (KRAUL, A. 258, 105). — Monokline (BUCHRUCKER, A. 258, 108), dünne Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Holzgeist, sehr schwer in Weingeist. Krystallisirt auch mit  $\frac{1}{2}H_2O$  in langen Nadeln. —  $CH_2O + KHSO_3$ . Monokline (B., A. 258, 107), dünne Tafeln.

Die frisch bereitete, konc., wässrige Lösung von Formaldehyd enthält Diformaldehyd  $(CH_2O)_2$ , der in Wasser leicht löslich ist, und der sich, beim Stehen seiner Lösungen, rasch in gewöhnlichen Formaldehyd umwandelt (TOLLENS, MAYER, *B.* 21, 3506).

Beim Stehen seiner Lösung geht der Ameisenaldehyd in polymeres Trioxymethylen  $(CH_2O)_3$  über, das, einmal aus der Lösung abgeschieden, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Trioxymethylen entsteht auch bei der Einwirkung von oxalsaurem Silber oder Silberoxyd auf  $CH_2J_2$ ; beim Erhitzen von Methylacetat mit Wasser auf  $100^\circ$  (BUTLEROW, A. 111, 242); bei der Elektrolyse von, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem, Glykol, Glycerin, Mannit und Glykose (RENARD, A. *ch.* [5] 17, 303). Am zweckmäßigsten gewinnt man es durch Erhitzen von wasserfreiem Calciumglykolat mit 6–8 Thln. Schwefelsäure auf  $170$ – $180^\circ$  (HEINTZ, A. 138, 43).  $3C_6H_5O_3 = (CH_2O)_3 + 3H_2O + 3CO$ . Auch beim Erhitzen der freien Glykolsäure auf  $200$ – $240^\circ$  bildet sich wenig Trioxymethylen (HEINTZ, *J.* 1861, 444). Beim Behandeln von Chlormethyläther  $CH_3OCH_2Cl$  (FRIEDEL, *J.* 1877, 518) oder Dichlormethyläther  $(CHCl_2)_2O$  (BUTLEROW, *Z.* 1865, 619) mit Wasser.

Trioxymethylen ist eine undeutlich krystallinische Masse, die bei  $152^\circ$  schmilzt, aber schon unter  $100^\circ$  sublimirt. Das sublimirte Trioxymethylen schmilzt bei  $171$ – $172^\circ$  (TOLLENS, *B.* 16, 919). Wandelt sich, beim Erhitzen mit einer Spur  $H_2SO_4$ , in das isomere  $\alpha$ -Trioxymethylen um. Es hat (in der Wärme) einen scharfen, reizenden Geruch. Mit Wasser auf  $100^\circ$  erhitzt, löst es sich vollständig. Leicht löslich in kalter Natronlauge oder Barytwasser; unlöslich in Alkohol und Aether. Die Dampfdichte des Trioxymethylens (= 1,06 HOFMANN) zeigt, dass dieser Körper beim Vergasen in die einfache Form  $CH_2O$  übergeht. Liefert, beim Kochen mit Alkohol und etwas  $H_2SO_4$ , Methylendiäthyläther  $CH_3(OC_2H_5)_2$ .  $PJ_2$  wirkt auf Trioxymethylen unter Bildung von  $CH_2J_2$ . Mit Kalkmilch entstehen, in der Kälte, Ameisensäure und Formose  $C_6H_{12}O_6$ . Zerfällt, beim Erhitzen mit  $MgO$  und Wasser auf  $130$ – $220^\circ$ , in Holzgeist und Ameisensäure. Silberoxyd oxydirt es, unter Spiegelbildung, zu Ameisensäure (HEINTZ, A. 138, 322). Trioxymethylen absorbiert langsam trockenen Chlorwasserstoff und bildet s-Dichlormethyläther  $(CH_2Cl)_2O$ ; ebenso, und zwar viel leichter, erfolgt die Verbindung mit  $HBr$  und  $HJ$ . Trockenem Chlor bewirkt, an der Sonne, Zerlegung in  $COCl_2$  und  $HCl$  (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 19, 479). Mit trockenem Brom entstehen bei  $100^\circ$ , im Rohr:  $CO_2$ ,  $HBr$ , neben wenig  $CO$ ,  $CH_3Br$ ,



(CH<sub>2</sub>Br)<sub>2</sub>O und Ameisensäure. Jod erzeugt bei 120—125°: CO, HJ, CH<sub>3</sub>J und Ameisensäure (TISCHTSCHENKO). Trioxymethylen zerfällt beim Erhitzen mit konc. HCl, im Rohr, auf 100° in Methylchlorid und Ameisensäure (TISCHTSCHENKO, *Ж.* 15, 321).  $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + 3\text{HCl} = 3\text{CH}_3\text{Cl} + 3\text{CH}_2\text{O}_2$ . Ebenso entstehen mit HBr, resp. HJ, Methylbromid, resp. Methyljodid. Liefert mit Aethylamin die Verbindung (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, mit Diäthylamin die Verbindung (CH<sub>2</sub>)N<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> und mit Anilin die Verbindung (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Verbindet sich nicht mit Triäthylamin.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über erwärmtes Trioxymethylen, so entsteht die einsäurige Base Hexamethylenetetramin C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>.

**α-Trioxymethylen** C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *B.* Beim Erhitzen von trockenem Trioxymethylen mit einer Spur Schwefelsäure, im Rohr, auf 115° (PRATESI, *G.* 14, 140). — *D.* Man erhitzt nur denjenigen Theil der Röhre, in welchem sich das Trioxymethylen befindet. Hierbei sublimirt das α-Trioxymethylen und wird durch Umsublimiren bei 45° (in Röhren von 15—20 cm Länge) gereinigt. — Nadeln. Schmelzp.: 60—61°. Sublimirt leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Riecht wie Trioxymethylen. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, in Gegenwart von etwas Kali.

**Polymeres Trioxymethylen** (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. *B.* Bei der Elektrolyse von, mit verdünnter Schwefelsäure (10 Thle. H<sub>2</sub>O, 1 Thl. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), angesäuertem Glycerin (3 Vol. Glycerin, 2 Vol. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), neben Trioxymethylen u. s. w. (RÉNARD, *A. ch.* [5] 17, 311). — Gelbbrauner Syrup. Schwärzt sich bei 80—100° und verbreitet Caramelgeruch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reducirt Silbernitrat und FEHLING'sche Lösung. Wird nicht durch Bleiessig, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Identisch mit Methylenitan (?). — 4C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>·3BaO. *B.* Beim Füllen einer alkoholischen Lösung von C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> mit Baryt.

**Methylen dimethyläther** (Methylal) C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (MALAGUTI, *A.* 32, 55). — *D.* 2 The. Braunstein und 2 Thle. Holzgeist werden mit einem Gemisch von 3 Thln. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 3 Thln. H<sub>2</sub>O destillirt (KANE, *A.* 19, 175). Man rektificirt das Destillat und behandelt das unter 60° Siedende mit Aetzkali. — Man leitet den Strom von vier BUNSEN'schen Elementen durch ein Gemisch von 100 Thln. Holzgeist und 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (4 Thle. H<sub>2</sub>O, 1 Thl. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (RÉNARD, *A. ch.* [5] 17, 291. Aus CHCl<sub>3</sub> und (holzgeistfreiem) CH<sub>3</sub>O.Na (ARNHOLD, *A.* 240, 198). — Siedep.: 42°; spec. Gew. = 0,8551 bei 17°; = 0,8604 bei 20°/4° (BRÜHL, *A.* 203, 12). Kritische Temperatur: 223,6° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck und in gasförmigem Zustande = 440,7 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 23, 201). Löslich in 3 Vol. Wasser.

**Methylen diäthyläther** C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Beim Erhitzen von Methylchlorid mit Natriumäthylat (GREENE, *J.* 1879, 491). Bei der Destillation von Trioxymethylen mit überschüssigem Alkohol und etwas Vitriolöl (PRATESI, *G.* 13, 314). Das Destillat wird mit Wasser gefällt, der gebildete Aether durch CaCl<sub>2</sub> abgeschieden und mit Kalilauge, im Rohr, auf 100° erhitzt. — Flüssig. Siedep.: 87—88°; spec. Gew. = 0,8404 bei 0° (P.). Siedep.: 89° (kor.); spec. Gew. = 0,851 bei 0° (G.). 1 Vol. löst sich bei 18° in 11 Vol. und bei 30° in 15 Vol. Wasser (P.).

**Methylen dipropyläther** C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>. *a. Normalpropylderivat.* *B.* Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und (alkoholfreiem) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O.Na (ARNHOLD, *A.* 240, 199). — Flüssig. Siedep.: 137,2° (kor.); spec. Gew. = 0,8345 bei 20°.

*b. Isopropylderivat.* Siedep.: 118,5° (kor.); spec. Gew. = 0,831 bei 20° (ARNHOLD).

**Methylen diisobutyläther** C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>. Flüssig. Siedep.: 164,3° (kor.); spec. Gew. = 0,825 bei 20° (ARNHOLD, *A.* 240, 199). Wird durch Erwärmen mit Schwefelsäure leicht zersetzt (GORBOW, KESSLER, *Ж.* 19, 455).

**Methylen diisoamyläther** C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>. Siedep.: 207,3° (kor.); spec. Gew. = 0,835 bei 20° (ARNHOLD, *A.* 240, 200).

**Methylen dioktyläther** C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>(OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>. Flüssig. Siedet unzersetzt oberhalb 360°; spec. Gew. = 0,846 bei 20° (ARNHOLD).

**Essigsaurer Ameisensäurealdehyd** (Methylenacetat) C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> = CH<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *B.* Aus CH<sub>2</sub>J<sub>2</sub> und Silberacetat (BUTLEROW, *A.* 107, 111). Aus Essigsäurechloromethylester C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl und Kaliumacetat (HENRY, *B.* 6, 739). — Flüssig. Siedep.: 170°. Zerfällt, mit Wasser bei 100°, in Essigsäure und Trioxymethylen (BUTLEROW, *A.* 111, 245).

**Formaldehyd methylenacetat** C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>O·CH<sub>2</sub>·O·C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O. *B.* Aus gechlortem Methyläther CH<sub>3</sub>·OCH<sub>2</sub>Cl und K.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (FRIEDEL, *B.* 10, 492). — Siedep.: 117—118°. Zerfällt mit Alkalien oder Wasser in Holzgeist, Essigsäure und Trioxymethylen.

**Dithiotrioxymethylen** (C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>·H<sub>2</sub>O. *B.* Beim Einleiten von H<sub>2</sub>S in eine Lösung von rohem Trioxymethylen (erhalten durch Elektrolyse von, mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuertem, Glycerin) (RENARD, *A. ch.* [5] 17, 307). — Amorph, hart, wachsartig. Schmelzp.: 80—82°; Siedep.: 180—185°. Löslich in warmem Wasser, wenig in kaltem,

unlöslich in Alkohol und Aether. — Schwefelwasserstoff, in eine Lösung von Formaldehyd oder Trioxymethylen geleitet, giebt einen Niederschlag des Körpers  $C_4H_8S_3O = C_3H_6S_3 + CH_2O$  (?) (BAUMANN, B. 23, 65). Dieser Körper schmilzt bei  $80-103^\circ$ ; verliert, in der Hitze, Formaldehyd und zerfällt, beim Destilliren mit Wasserdampf, in  $H_2S$  und Formaldehyd. Er löst sich in Alkalien und scheidet, beim Kochen mit konc.  $HCl$ , Trimethylensulfid (Trithioformaldehyd)  $(CH_2S)_3$  aus (HOFMANN, A. 145, 360). Derselbe Körper entsteht beim Behandeln von Schwefelkohlenstoff (GIRARD, A. 100, 306; Z. 1870, 314), Rhodankalium oder Allylsenöl (HOFMANN, B. 1, 176) mit Zink und Salzsäure und aus  $CH_3J_2$  und  $K_2S$  (HUSEMANN, A. 126, 294; vgl. MANSFELD, B. 19, 698). Zur Darstellung von Trithioformaldehyd sättigt man ein Gemisch von 1 Vol. wässriger Formaldehydlösung (mit  $40\%$   $CH_2O$ ) und 2–3 Vol. konc. Salzsäure mit  $H_2S$ , unter gelindem Erwärmen und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Benzol um (BAUMANN, B. 23, 67). — Trimethylensulfid krystallisirt aus Benzol ( $CS_2$  oder  $CHCl_3$ ) in geruchlosen quadratischen Prismen. Schmelzp.:  $216^\circ$ . Sublimirt unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, löslicher in  $CHCl_3$  und  $CS_2$ , am löslichsten in Benzol. Die alkoholische Lösung scheidet, auf Zusatz von Salzen, Verbindungen aus. Beim Erhitzen von  $C_3H_6S_3$  mit Silbersulfat auf  $170^\circ$  entsteht Trioxymethylen (GIRARD, J. 1870, 591). Beim Erhitzen mit Quecksilberacetamid entsteht Methylendiacetamid  $CH_2(NH.C_2H_3O)_2$ . Bei der Oxydation durch  $KMnO_4$  entstehen das Sulfon  $C_3H_6S_3O_6$  und Trimethylendisulfonsulfid  $C_3H_6S_3O_4$ . —  $C_3H_6S_3.HgCl_2$ . In Wasser unlösliche Nadeln. —  $3C_3H_6S_3.2PtCl_4$  (GIRARD, Z. 1870, 314; HOFMANN, B. 2, 152; 3, 584). —  $2C_3H_6S_3.PtCl_4$ . Goldgelbe Nadeln. —  $C_3H_6S_3.AgNO_3 + H_2O$ . Krystallisirt aus Wasser in rhomboïdalen Blättern. —  $C_3H_6S_3.2AgNO_3$ . Nadeln.

**Thio-m-Formaldehyd**  $(CH_2S)_x$ . B. Bei 10 stündigem Einleiten von  $H_2S$  in eine siedende, mit  $NH_3$  übersättigte Lösung von Hexamethylenamin (WOHL, B. 19, 2345). Der gebildete Niederschlag wird nacheinander mit Wasser und  $HCl$  gewaschen, mit Eisessig und Alkohol ausgekocht. — Eigenthümlich riechendes Pulver. Schmelzp.:  $175-176^\circ$ . Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nicht unzersetzt flüchtig. Verbindet sich nicht mit  $HgCl_2$  oder  $PbCl_4$ .

**Trimethylendisulfonsulfid**  $C_3H_6S_3O_4 = CH_2-S-CH_2$ . B. Siehe Trimethylentrisulfon (s. u.) (CAMPS, B. 25, 248). — Feine Nadelchen (aus heissem Wasser). Schmilzt nicht bei  $340^\circ$ . Löslich in heissem Wasser, schwer löslich in heissem Eisessig, Alkohol und Benzol. Leicht löslich in Alkalien; beim Kochen mit Alkalien werden  $SO_2$  und  $SO_3$  abgespalten. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entweicht  $SO_2$  und wird Schwefel gefällt.

**Dibromtrimethylendisulfonsulfid**  $C_3H_4Br_2S_3O_4$ . B. Aus Trimethylendisulfonsulfid, gelöst in heisser Essigsäure (von  $90\%$ ), und Brom (CAMPS, B. 25, 256). — Glasglänzende Prismen. Schmilzt nicht bei  $330^\circ$ . Schwer löslich in Aether und Benzol, leichter in heissem Eisessig.

**Hexabromtrimethylendisulfonsulfid**  $C_3Br_6S_3O_4$ . B. Aus einer bei  $30-40^\circ$  gesättigten wässrigen Lösung von Trimethylendisulfonsulfid und überschüssigem Brom (CAMPS, B. 25, 257). — Perlmutterglänzende, gelbliche Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.:  $132^\circ$ . Leicht löslich in Benzol. Bei längerem Kochen mit Eisessig entsteht Dibromtrimethylendisulfonsulfid.

**Trimethylentrisulfon**  $C_3H_6S_3O_6 = CH_2.SO_2.CH_2$ . B. Entsteht, neben Trimethylendisulfonsulfid, beim Schütteln von, mit Schwefelsäure von  $5\%$  angeriebenem, Trithioformaldehyd mit überschüssiger Chamäleonlösung (von  $5\%$ ) (BAUMANN, CAMPS, B. 23, 70; B. 25, 234). Man operirt zuletzt in der Wärme. Das überschüssige Chamäleon zerstört man durch  $SO_2$ , übersättigt die Lösung mit verd. Natronlauge, erwärmt und filtrirt heiss. Das Filtrat säuert man an, löst den gebildeten Niederschlag in heisser Kalilauge (von  $10\%$ ) und filtrirt. Beim Stehen krystallisirt nur das Kaliumsalz des Trimethylentrisulfons aus. — Krystallpulver. Nadeln (aus Vitriolöl). Schmilzt nicht bei  $340^\circ$ . Sublimirt zum Theil unzersetzt. Unlöslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Eisessig und verd. Säuren. Löslich in Alkalien und Soda. Wird, beim Kochen, von konc. Salpetersäure nicht angegriffen. Durch Kochen mit Natron +  $CH_3J$  können 2, 3 und alle 6 Wasserstoffatome durch  $CH_3$  vertreten werden. —  $Li.C_3H_6S_3O_6 + 4H_2O$ . Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $Na.C_3H_6S_3O_6 + H_2O$ . Tafeln. —  $K.C_3H_6S_3O_6$ . Kleine Prismen. Schwer löslich in Wasser. —  $Ba(C_3H_6S_3O_6)_2 + 4H_2O$ . Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $Ag.C_3H_6S_3O_6$ . Nadelchen (aus Wasser); sehr schwer löslich in heissem Wasser.

**Hexachlortrimethylentrisulfon**  $C_3Cl_6S_3O_6 = C_3Cl_6(SO_2)_3$ . B. Beim Durchleiten von Chlor durch, in Wasser vertheiltes, Trimethylentrisulfon im direkten Sonnenlicht



(CAMPS, B. 25, 247). — Glänzende Prismen (aus Eisessig). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 252°.

**Hexabromtrimethylentrisulfon**  $C_3Br_6S_3O_6 = C_3Br_6(SO_2)_3$ . B. Wie bei Hexachlortrimethylentrisulfon (CAMPS, B. 25, 246). — Prismen (aus Essigsäure). Glasglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 146°. Leicht löslich in Aether,  $CHCl_3$ , Eisessig, Aceton und Benzol.

**Trimethylentetrasulfid**  $C_3H_6S_4 = \begin{matrix} S < CH_2 & S \\ & S < CH_2 & \\ & S < CH_2 & S \end{matrix}$ . B. Man sättigt eine neutrale Lö-

sung von Formaldehyd mit  $H_2S$ , fügt zur klaren Lösung das gleiche Vol. Salzsäure (von 5% HCl) hinzu und versetzt den gewaschenen Niederschlag mit einer alkoholischen Jodlösung, solange dieselbe noch entfärbt wird (BAUMANN, B. 23, 1870). Man krystallisiert das Produkt wiederholt aus warmem Alkohol um. — Nadeln. Schmelzp.: 83–84°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in  $CHCl_3$  und Benzol.

**Diäthyltrimethylentrisulfon**  $C_6H_{14}S_3O_6 (?) = SO_2(CH_3SO_2C_2H_5)_3 (?)$ . B. Man behandelt das beim Sättigen von Formaldehyd mit  $H_2S$  erhaltene Produkt mit Natronlauge und  $C_2H_5J$  und oxydirt das Reaktionsprodukt mit  $KMnO_4$ , wie bei der Darstellung des Dimethyltrimethylentrisulfons (BAUMANN, B. 23, 1875). — Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Methylthioformaldin**  $C_2H_5NS_2 = (CH_3)_2S_2.N(CH_3)$ . B. Man sättigt 100 ccm einer 10 procentigen, wässrigen Formaldehydlösung mit  $H_2S$ , giebt 200 ccm  $H_2O$  hinzu, filtrirt und versetzt das Filtrat mit 20 ccm einer wässrigen Methylaminlösung (von 30%) (WOHL, B. 19, 2346). Man lässt 24 Stunden stehen, leitet dann wieder  $H_2S$  ein, wäscht den gebildeten Niederschlag mit Wasser und krystallisiert ihn aus Aether um. — Unangenehm riechende Nadeln. Schmelzp.: 65°. Siedet bei 185°, dabei größtentheils in eine bei 130 bis 140° schmelzende Substanz übergehend. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, löslich in verd. Mineralsäuren, in Alkohol und Eisessig; sehr leicht löslich in Aether. Die alkoholische Lösung wird gefällt durch  $HgCl_2$  und  $AgNO_3$ .

$C_2H_5NS_2.HCl$ . Nadeln, erhalten durch Füllen einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Methylthioformaldin mit konc. HCl. Schmilzt bei 188° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether.

**Jodmethylat**  $C_2H_5NS_2.CH_3J$ . B. Bei 2–3 tägigem Stehen von Methylthioformaldin, gelöst in Aether, mit etwas über 1 Mol.  $CH_3J$  (WOHL, B. 19, 2346). — Feine, glänzende Nadeln. Schmilzt bei 161–163° zu einer rothen Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Kochen mit Kalilauge sehr langsam zersetzt. —  $(C_2H_5NS_2.CH_3Cl)_2.PtCl_4$  (bei 100°). Hellgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

**Hexaoxymethylensuperoxyd**  $C_6H_{12}O_9 + 3H_2O = (CH_2O)_6O_3 + 3H_2O$ . B. Bei der Oxydation von Aetherdampf (mit Luft) durch ein glühendes Platinblech (LEGLER, A. 217, 382; B. 18, 3343). — Rhombische Prismen. Schmelzp.: 51°. Löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Scheidet aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod ab.  $MnO_2$  und  $PbO_2$  entwickeln Sauerstoff und erzeugen Ameisensäure. Aus ammoniakalischer Bleilösung wird durch  $C_6H_{12}O_9$  Bleisuperoxyd gefällt. Mit Natronlauge entstehen Ameisensäure und Wasserstoff.  $C_6H_{12}O_9 + 3H_2O = 6CH_2O_2 + 6H$ . Verpufft im Ammoniakgase; mit wässrigem Ammoniak entstehen Hexamethylenamin  $(CH_2)_6N_4$ , Ameisensäure, Sauerstoff und der Körper  $(CH_2O)_6N_2$ . Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure werden Formaldehyd und Ameisensäure gebildet.

**Hexaoxymethylendiamin**  $C_6H_{12}O_6N_2 = (CH_2O)_6N_2$ . B. Aus Hexaoxymethylensuperoxyd und verd. wässrigem Ammoniak, in der Kälte (LEGLER, B. 18, 3344). Man wäscht das Rohprodukt mit Wasser und Alkohol. — Prismen oder Würfel. Schwer löslich in Wasser, Alkohol Aether und Alkalien. Verpufft beim Erhitzen unter Abspaltung von Blausäure. Auch mit  $HNO_3$  entsteht Blausäure. Verd. Säuren bewirken Spaltung in  $NH_3$  und Hexaoxymethylensuperoxyd.

**2. Acetaldehyd (Essigsäurealdehyd, Aethanal)**  $C_2H_4O = CH_3CHO$ . V. Im Runkelrübenbranntwein (PIERRE, PUCHOT, A. 163, 253). Im „Vorlauf“ des rektifizierten (über Kohle filtrierten) Spiritus (KRÄMER, PINNER, B. 2, 403; 4, 787; KERULÉ, B. 4, 718). Entsteht in kleiner Menge, bei der Alkoholgährung des Zuckers bei Luftabschluss (SCHÜTZENBERGER, DESTREM, J. 1879, 1007; LINOSSIER, ROUX, Bl. [3] 4, 704). Im rohen Holzgeist (KRÄMER, GRODZKI, B. 9, 1921; MABERY, Am. 5, 258). — B. Bei der Oxydation von Weingeist durch Platinmohr, durch Braunstein und verdünnte  $H_2SO_4$  oder durch Chromsäure (DÖBEREINER, Am. 4, 556, 585, 611; LIEBIG, A. 14, 133). Durch Glühen von essigsaurem mit ameisenurem Calcium (RITTER, A. 97, 369). Bei der Einwirkung von  $ZnCl_2$ ,

auf Glykol (WÜRTZ, *A.* 108, 86), und von Weingeist auf stark erhitztes Chlorzink (GREENE, *Bl.* 29, 457). Aus Aethylenbromid und Wasser bei 150–160° (CARIUS, *A.* 131, 172). Aus  $C_2H_5Br$  und Quecksilberacetat (SAYTSEW, *Z.* 1867, 675; LINNEMANN, *A.* 143, 347), wobei, neben freiem Aldehyd, eine Verbindung  $C_2H_4O.Hg_2Br_2$  entsteht. Beim Erhitzen eines Gemenges von Aethylen und  $CO_2$  auf 400° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 31, 482). Bei der Oxydation von Albuminaten (GUCKELBERGER, *A.* 64, 46, 86; KELLER, *A.* 72, 31). Bei der Destillation von Kupferlaktat (ENGELHARDT, *A.* 70, 243) und bei der Elektrolyse von milchsaurem Kali (KOLBE, *A.* 113, 244). Bei der trockenen Destillation des Zuckers (VÖLCKEL, *A.* 87, 303). Bei der Absorption von Acetylen durch Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,35) und Destillation des Produktes mit Wasser (LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 637).  $CH:CH + H_2O = CH_3CHO$ ; beim Erwärmen von Acetylen mit Wasser und  $HgBr_2$  (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1540). Die  $\alpha$ -dialkylirten- $\beta$ -Oxysäuren  $C_nH_{2n}O_3$  spalten, bei der trockenen Destillation, Aldehyd ab.  $CH_3CH(OH).C(C_2H_5)_2.CO_2H = CH_3CHO + CH(C_2H_5)_2.CO_2H$ . — *D.* Durch Destillation des rektificirten Spiritus, daher käuflich. — Man destillirt ein Gemenge von 4 Thln. Weingeist (80%), 6 Thln. Braunstein, 6 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser (LIEBIG, *A.* 14, 133) oder 100 Thln. Alkohol, 150 Thln.  $K_2Cr_2O_7$  und 200 Thln. Schwefelsäure, welche vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt wurde (STÄDELER, *J.* 1859, 329). Vom gut gekühlten Destillat wird ein Theil abdestillirt, dieser mit  $CaCl_2$  vermischt und dann am Rückflusskühler bis zum Kochen erhitzt. Die Dämpfe leitet man in trockenen Aether, der nachher mit Ammoniakgas gesättigt wird. Zwei Theile des hierbei entstehenden Niederschlages (Aldehydammoniak) werden in 3 Thln.  $H_2O$  gelöst und mit einem Gemenge von 3 Thln.  $H_2SO_4$  und 5 Thln.  $H_2O$  destillirt. Die Aldehyddämpfe leitet man durch ein auf 22° erwärmtes Chlorcalciumrohr.

*Volumetrische Bestimmung des Aldehyds* (mit  $CrO_3$ ): BOURCART, *Fr.* 29, 609. Aetherartig, erstickend riechende Flüssigkeit. Siedep.: 20,8°; spec. Gew. = 0,80092 bei 0° (KOPP, *A.* 64, 214). Spec. Gew. = 0,79509 bei 10°; = 0,79138 bei 13°; = 0,78761 bei 16° (PERKIN, *Soc.* 45, 475); = 0,81312 bei  $-5\frac{1}{4}^\circ$ ; 0,80561 bei  $0\frac{1}{4}^\circ$ ; 0,80058 bei  $4^\circ$ ; 0,78826 bei  $13\frac{1}{4}^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 51, 816). Molekularbrechungsvermögen = 18,83 (KANONIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Verbrennungswärme (für 1 Mol.) bei konstantem Druck = 275,5 Cal. (BERTHELOT, OGIER, *A. ch.* [5] 23, 199). Spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 574. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; wird aus der wässrigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Beim Kochen von Aldehyd mit Aetzkali entsteht gelbbraunes Aldehydharz (WEIDENBUSCH, *A.* 66, 153). Versetzt man Aldehyd, mehrere Tage hindurch und unter Abkühlen mit kleinen Mengen alkoholischen Kalis, so entstehen Met-aldehyd, Paraldehyd und wenig Crotonaldehyd (PERKIN, *Soc.* 43, 88). Beim Behandeln mit wässriger Salpetersäure, in der Kälte, geht Aldehyd in Paraldehyd über und liefert dann viel Glyoxal (LUBAWIN, *Z.* 13, 496).

Natriumamalgam führt wässrigen Aldehyd in Weingeist über. Gleichzeitig entsteht wenig Butylenglykol  $C_4H_{10}O_2$ . Chlor wirkt auf trockenen Aldehyd im Sonnenlichte ein und bildet Acetylchlorid und Aldehydacetylchlorid (WÜRTZ, *A.* 102, 93; *Z.* 1871, 362). Leitet man Chlor in wässrigen Aldehyd, so erhält man Chloral, Butyrylchloral (PINNER, *A.* 179, 21) und Dichloraldehyd (WÜRTZ, VOGT, *Bl.* 17, 402). Chlor erzeugt aus Paraldehyd dieselben Produkte. Durch Chloriren von alkoholhaltigem Aldehyd erhielt PINNER (*A.* 179, 35), neben Butyrylchloral und anderen Körpern, ein bei 215–220° siedendes Oel  $C_6H_5Cl_3O$ , das sich nicht in Wasser löste und, beim Behandeln mit Natronlauge, eine bei 146–148° siedende Flüssigkeit  $C_6H_5Cl_2$  lieferte. Diese verbindet sich mit Brom zu öligem  $C_6H_5Cl_2Br_2$ , Siedep.: 230–240°. In Essigäther gelöster Paraldehyd (oder Aldehyd) wird durch Brom in Dibromaldehyd und Bromal übergeführt (PINNER, *A.* 179, 67). Phosphorsuperchlorid erzeugt mit Aldehyd Aethyldichlorid  $CH_3CHCl_2$  (GEUTHER, *A.* 105, 321; BEILSTEIN, *A.* 113, 110). Ebenso liefert  $PCl_3Br_2$  Aethyldibromid (PATERNO, PISATI, *B.* 5, 289).  $PBr_5$  bildet einen unbeständigen bei 135–145° siedenden Körper  $C_2H_5BrO_2$ , der, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in Acetal übergeht und mit Wasser auf 180° erhitzt Aethylenbromid abscheidet (TAWILDAROW, *Z.* 7, 129; *A.* 176, 17). Aldehyd verbindet sich mit Ammoniakgas zu Aldehydammoniak  $C_2H_4O.NH_3$  und mit alkoholischem Ammoniak zu Hydracetamid  $C_6H_{12}N_2$ . Mit Hydroxylamin liefert Aldehyd Aldoxim  $C_2H_5NO$ .

Aldehyd oder Paraldehyd liefert mit  $COCl_2$  Aethyldichlorid (ECKENROTH, *B.* 18, 518).  $C_2H_4O + COCl_2 = C_2H_4Cl_2 + CO_2$ . — Cyansäuredampf in Aldehyd geleitet, bildet  $CO_2$  und Trigensäure (Aethyldienbiuret). — Zinkäthyl und Aldehyd bilden sekundären Butylalkohol.

Aldehyd verbindet sich mit zwei Molekülen Essigsäure u. s. w. Es existiren aber auch Anhydride der Verbindungen von Aldehyd mit einem Molekül Säure. Solche Ester entstehen auch, bei der Einwirkung von  $\alpha$  Dichloräther auf Salze, in der Kälte.  $(CH_3CHCl)_2O + 2C_2H_3O_2.Na = [CH_3.CH(OC_2H_3O)]_2O + 2NaCl$ . Die entstehenden Verbindungen



dungen sind meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten, welche von Wasser langsam zerlegt werden in Aldehyd und Säure. Die Darstellung gemischter, zweisäuriger Ester aus diesen Anhydriden gelingt nicht. Erhitzt man den Essigester mit Buttersäureanhydrid, so wird blos die Essigsäure verdrängt (GEUTHER, A. 226, 223).  $[\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})]_2\text{O} + (\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2\text{O} = [\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_7\text{O})]_2\text{O} + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$ .

Durch eine ganze Reihe von Reagenzien geht der Aldehyd Kondensationen ein, unter Bildung neuer Aldehyde. Lässt man auf den Aldehyd wässrige Salzsäure, in der Kälte, einwirken, so entsteht zunächst  $\beta$ -Oxybutyraldehyd  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . Dieser Körper entsteht auch beim Erhitzen von Aldehyd mit Wasser und etwas  $\text{ZnCl}_2$ , sowie beim Erhitzen von Aldehyd mit wässrigen Lösungen alkalisch reagirender Salze (Kaliumformiat, Kaliumacetat, Seignettesalz  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , Natriumacetat, trockene Potasche, aber nicht mit Natriumformiat, trockener Soda oder neutral reagirenden Salzen wie  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Wendet man hierbei concentrirtere Lösungen an oder erhitzt stärker, so wandelt sich der  $\beta$ -Oxybutyraldehyd gleich weiter in Crotonaldehyd um.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ .

Beim Einleiten von  $\text{HCl}$  in kalt gehaltenen Aldehyd entsteht zunächst salzsaurer Aldehyd  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO} = \text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{OH}$ , eine bei  $25-30^\circ$  bei 10 mm siedende Flüssigkeit, welche, schon beim Stehen, in Wasser und Aethylidenoxychlorid zerfällt (HARRIOT, A. ch. [5] 25, 220). Als Nebenprodukt bei der Darstellung von Aethylidenoxychlorid wird der Aldehyd  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{O}$  erhalten, eine bei  $100-105^\circ$  (bei 40 mm) siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, die von Wasser langsam, aber rasch von Kali zersetzt wird und sich beim Aufbewahren sehr bald schwärzt, unter Abscheidung von Wasser (HARRIOT). Bleibt mit  $\text{HCl}$  gesättigter Aldehyd einige Tage stehen, so bilden sich Crotonaldehyd, Chlorbutyraldehyd und ein Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_3$ . Bei der Destillation im Dampfströme bleibt Chlorbutyraldehyd zurück, während Crotonaldehyd und später der Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_3$  übergehen. Letzterer bildet rhombische Blättchen oder Tafeln, schmilzt bei  $98^\circ$ , löst sich nicht in Wasser (KEKULÉ, A. 162, 102). Bleibt ein Gemisch von Aldehyd und wässriger Salzsäure einige Tage stehen, so bildet sich  $\beta$ -Oxybutyraldehyd  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  und später das Anhydrid desselben  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})_2\text{O}$  (WÜRTZ). — Salzsäuregas in ein Gemisch von Aldehyd und Alkohol geleitet, erzeugt Monochloräther  $\text{CH}_3\cdot\text{CHClO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

Erhitzt man Aldehyd mit Zinkspänen auf  $100^\circ$ , so bildet sich Crotonaldehyd, Aldol und eine bei  $220^\circ$  destillirende Flüssigkeit  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ , die sich mit Alkalidisulfiten verbindet (RIBAN, J. 1872, 433). Aldehyd, auf stark erhitztes Chlorzink getropft, zersetzt sich unter Bildung von Paraldehyd, Crotonaldehyd, Aethylen,  $\text{C}_3\text{H}_6$  u. s. w. (GREENE, Am. 2, 25).

Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches aus 2 Thln. Aldehyd, 25 Thln. Wasser und 1 Thl. krystallisirtem Aetzbaryt entsteht das Baryumsalz des Aldehydgummis  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (TOLLENS, B. 17, 660).  $5\text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Das aus dem Baryumsalz, durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in Freiheit gesetzte Aldehydgummi bildet einen dicken Syrup, der sich in Wasser und Alkohol löst. Das aus diesem Gummi dargestellte Calciumsalz  $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4)_2$  ist ein Syrup, welcher aus der Lösung in absolutem Alkohol, durch Aether, in Flocken gefällt wird. Bei monatelangem Stehen einer wässrigen Lösung von Acetaldehyd und Formalddehyd mit Kalk entsteht Pentaerythrit  $\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_4$ .

*Nachweis von Aldehyd.* 1. Verhalten gegen Kalilauge: Bildung von Aldehydharz. — 2. Man stellt Aldehydammoniak dar und erwärmt dieses mit  $\text{AgNO}_3$  (Spiegelbildung). — Nachweis im Spiritus (mit m-Phenylendiamin): WINDISCH, Fr. 27, 514.

*Polymere Modifikationen.* Spuren fremder Beimengungen ( $\text{COCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ...) bewirken eine Polymerisation des Aldehydes. Bei niedriger Temperatur entsteht meist Metaldehyd, bei mittlerer und höherer Paraldehyd (KEKULÉ, ZINCKE, A. 162, 125). Beide Formen werden durch Aetzkali nicht gebräunt und geben mit  $\text{PCl}_5$  Aethylidenchlorid (GEUTHER, Z. 1865, 32; KEKULÉ, ZINCKE). Auch gegen Salzsäure verhalten sie sich wie normaler Acetaldehyd. Durch Erhitzen für sich geht der Aldehyd nicht in polymere Modifikationen über (GEUTHER, CARTMELL).

**Dialdehyd**  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2$ . B. Bei vier- bis fünfstündigem Erhitzen von Aldol  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  oder besser von Paralldol auf  $170^\circ$  (WÜRTZ, J. 1883, 953). Man destillirt das Produkt und schüttelt das bei  $260-270^\circ$  Uebergehende mit Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Ausschütteln mit Aether gereinigt, dann im Vakuum verdunstet und schliesslich destillirt. — Flüssig. Siedep.:  $170-175^\circ$  bei 10 mm; spec. Gew. = 1,0941–1,0953 bei  $0^\circ$ . Die Dampflichte entspricht der Formel  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ . Wird durch Reduktionsmittel in  $\beta$ -Butylen glykol umgewandelt.

**Paraldehyd (Elaldehyd)**  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3$ . Versetzt man Aldehyd mit wenig  $\text{HCl}$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , so tritt Erhitzung des Aldehyds und eine fast völlige Umwandlung in Paraldehyd ein. Dasselbe erfolgt unter explosionsartigem Aufkochen auf Zusatz eines

Tropfens concentrirter Schwefelsäure. Das Rohprodukt wird unter  $0^\circ$  abgekühlt, abfiltrirt, gepresst und destillirt. Paraldehyd entsteht, wenn mit  $SO_2$  (GEUTHER, CARTMELL, A. 112, 16) oder mit Cyan (LIEBEN, A. *Spl.* 1, 114) gesättigter Aldehyd einige Tage in der Kälte stehen bleibt; ferner beim Erhitzen von Aldehyd mit Aethyljodid auf  $100^\circ$  (LIEBEN). — Paraldehyd erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei  $10^\circ$  (GEUTHER, CARTMELL),  $10,5^\circ$  (KEKULÉ, ZINCKE),  $12^\circ$  (LIEBEN). Siedep.:  $124^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,998 bei  $15^\circ$  (KEKULÉ, ZINCKE). Siedep.:  $123,2-123,5^\circ$  bei 744 mm; spec. Gew. = 0,9943 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, A. 203, 26). Siedep.:  $124,3-124,4^\circ$  bei 751,9 mm; spec. Gew. = 0,8738 bei  $124,3^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, A. 220, 104). Spec. Gew. = 0,99925 bei  $15^\circ$ ; = 0,99003 bei  $25^\circ$  (PERKIN, Soc. 45, 479). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 3,530$  (R. SCHIFF, A. 223, 73). Molek.-Verbrennungswärme (flüssig) = 813,173 Cal. (LUGININ, J. 1885, 192). 100 Vol. Wasser lösen 12 Vol. Paraldehyd bei  $13^\circ$ ; bei  $30^\circ$  trübt sich die Lösung, und bei  $100^\circ$  scheidet sich etwa die Hälfte des gelösten Paraldehyds ab (K., Z.). Bei der Destillation geht Paraldehyd zum Theil in gewöhnlichen Aldehyd über; destillirt man mit wenig Schwefelsäure, so ist diese Umwandlung eine totale (WEIDENBUSCH, A. 66, 152). Reiner Paraldehyd bleibt beim Kochen mit Natrium oder concentrirter Kalilauge unverändert. Beim Erhitzen mit  $HgBr_2$  auf  $90^\circ$  wandelt er sich völlig in Aldehyd um (FRANCHIMONT, R. 1, 240). Dieselbe Umwandlung erfolgt durch Acetylchlorid schon in der Kälte. Auch bei jahrelangem Aufbewahren erfolgt theilweise Umwandlung in Acetaldehyd (TRÖGER, B. 25, 3316). Beim Erhitzen von Paraldehyd mit Essigsäureanhydrid auf  $160^\circ$  entsteht dieselbe Verbindung wie aus gewöhnlichem Aldehyd (GEUTHER, Z. 1865, 32). Nach KOMENOS (A. 218, 148) erfolgt die Bildung von Aethyldiacetat erst bei mehrstädigem Erhitzen auf  $200-210^\circ$ . Wässriges Ammoniak wirkt bei  $100^\circ$  nicht auf Paraldehyd ein. Mit verdünnter Salpetersäure wird viel Glyoxal  $(CHO)_2$  gebildet. Wirkt schlafbringend.

KEKULÉ und ZINCKE (B. 3, 468) ertheilen dem Paraldehyd die Konstitution:  $O \langle \begin{smallmatrix} CH(CH_3)O \\ CH(CH_3)O \end{smallmatrix} \rangle CH_2CH_3$ . Daraus berechnet BRÜHL (A. 203, 44) die theoretische Molekularrefraktion  $MA = 52,77$ , welche mit der gefundenen = 52,48 sehr nahe übereinstimmt.

**Metaldehyd**  $(C_2H_4O)_3$ . D. Man leitet durch Aldehyd einige Blasen  $HCl$  oder  $SO_2$  und kühlt sofort durch ein Kältegemisch, filtrirt nach ein bis zwei Stunden den gefällten Metaldehyd ab und destillirt das Filtrat mit etwas Schwefelsäure. Hierdurch wird der Paraldehyd wieder in Aldehyd übergeführt, und beim Stehen im Kältegemisch entsteht eine neue Menge Metaldehyd u. s. f. (K., Z.). Metaldehyd entsteht auch beim Stehen von reinem Aldehyd mit Stücken Chloralcium. — Nadeln oder tetragonale Prismen (HAUSHOFER, J. 1882, 362), die bei  $112-115^\circ$ , ohne zu schmelzen, sublimiren. Molek.-Verbrennungswärme = 805 Cal. (LUGININ, Ph. Ch. 3, 612). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. 100 cm  $CHCl_3$  lösen bei  $26^\circ$  1,034 g und bei Siedehitze 4,235 g; 100 cm Benzol lösen bei  $23^\circ$  0,12 g und bei Siedehitze 0,181 g Metaldehyd (HARRIOT, ORECONOMIDES, A. ch. [5] 25, 227). Dissociirt sich langsam in der Wärme, besonders langsam unter Druck. Beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf  $120^\circ$  geht Metaldehyd völlig in Aldehyd über. Ebenso beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure. Geht, bei jahrelangem Aufbewahren, theilweise in Paraldehyd über (TRÖGER, B. 25, 3316). Sehr beständig. Wird durch Alkalien nicht gebräunt. FEHLING'sche Lösung,  $KMnO_4$  und Chromsäuregemisch sind ohne Wirkung. Chlor, in eine Lösung von Metaldehyd in  $CHCl_3$  eingeleitet, erzeugt Chloral. Beim Erhitzen von Metaldehyd im Ammoniakstrome entsteht Aldehydammoniak (H., Oe.).

**Aldehyd und Alkalidisulfite**: Verbindung  $C_2H_4O(NH_4.HSO_3)$ . B.  $SO_2$  wird in eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak geleitet (REDTENBACHER, A. 65, 40). — Kleine Nadeln, die sich bei  $100^\circ$  zersetzen und sich auch nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren lassen. Sie lösen sich in weniger als 1,5 Thln. Wasser von  $16^\circ$ . Verdunstet man eine mit Ammoniumdisulfid versetzte Aldehydlösung über Schwefelsäure, so hinterbleiben kleine Nadeln einer wasserärmeren Verbindung  $C_2H_4O + NH_3.SO_2$  (BUNTE, A. 170, 311). PETERSEN (A. 102, 324) erhielt denselben Körper beim Behandeln von zerflossenem Aldehydammoniak mit  $SO_2$ . Derselbe zersetzt sich nicht bei  $100^\circ$ , lässt sich umkrystallisiren und löst sich erst in etwas mehr als 6 Thln. Wasser von  $16^\circ$ . Beim Erwärmen mit Säuren zerfallen beide Verbindungen in Aldehyd,  $NH_3$  und  $SO_2$ . Bei der Destillation von  $C_2H_4O + NH_4.HSO_3$  für sich, oder mit Kalk, entsteht Dimethylamin. —  $C_2H_4O.NaHSO_3 + 1/2 H_2O$ . Nadeln (BUNTE). —  $C_2H_4O.KHSO_3$ . Undeutliche Krystalle (BUNTE). —  $2C_2H_4O.(HSO_3)_2Ba$ . Schuppen, in Wasser leicht löslich.

**Aldehydammoniak**  $C_2H_4O.NH_3 = CH_3.CH(OH).NH_3$ . D. Trockenes Ammoniakgas wird in eine ätherische Lösung von Aldehyd geleitet (LIEBIG, A. 14, 133). — Große Rhomboëder, in Wasser leicht löslich, sehr wenig in Aether. Schmelzp.:  $70-80^\circ$ , destillirt unzersetzt bei  $100^\circ$ . Bräunt sich bei Gegenwart von Aldehyd; daher schon an der Luft,



indem die Kohlensäure die Luft Aldehyd frei macht (LIUBAWIN, *Ж.* 7, 282; *B.* 8, 1684). Entwickelt mit Kalilauge, in der Kälte, kein Ammoniak, wohl aber beim Erhitzen. Wird beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in seine Komponenten zerlegt. Aldehydammoniak zerfällt beim Erhitzen in Oxytetraldin und Oxyptentialdin. Es verbindet sich mit  $H_2S$  zu Thialdin, mit  $CS_2$  zu Carbothialdin und liefert mit  $HCN$  Hydrocyanalidin. Setzt sich mit Chlorameisenester, in der Kälte, um in  $HCl$  und Aethylidenurethan  $CH_3.CH(NH.CO_2.C_2H_5)$ ; erwärmt man das Gemenge, so spaltet der Chlorwasserstoff das Aethylidenurethan in Aldehyd und Urethan (W. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 24, 124; vgl. WILM, WISCHIN, *A.* 147, 154). Beim Eintragen von Aldehydammoniak in eine alkoholische Lösung von Natriumacetessigester scheiden sich Nadeln  $C_6H_7NO_2.Na$  aus (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 457).

**Aethylidenimidsilbernitrat**  $(C_2H_5.NH)_3.AgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Man mischt 1 Vol. Aldehyd mit 3 Vol. Alkohol und  $\frac{1}{2}$  Vol. Ammoniak, unter Abkühlung, und fällt mit Silberlösung und Alkohol (LIEBERMANN, GOLDSCHMIDT, *B.* 10, 2179; 11, 1198). — *D.*: REYCHLER, *B.* 17, 41. — Monokline Krystalle (aus wässrigem Ammoniak). Krystallisirt (wasserfrei) triklin (MIXTER, *J.* 1877, 432). Giebt, beim Kochen mit Wasser, einen Silber Spiegel. Hält sich im trockenen Zustande fast unverändert am Licht. Wenig löslich in Wasser und noch weniger in Alkohol. Unlöslich in Aether.

$C_2H_4O.NH_2.Ag$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (REYCHLER, *B.* 16, 993). — Beim Versetzen einer konzentrirten wässrigen Lösung von (4 Mol.)  $Ag_2SO_4$  krystallisiren die Verbindungen:  $Ag_2SO_4.(C_2H_4.NH)_3 + 3H_2O$  (Tafeln);  $Ag_2SO_4.(C_2H_4.NH)_4 + 6H_2O$  (Prismen) und  $Ag_2SO_4.(C_2H_4.NH)_5.NH_3 + 3H_2O$  (MIXTER, *J.* 1879, 402).

**Hydracetamid**  $C_6H_{11}N_2 = (CH_3.CH)_2N_2$ . *B.* Bleibt Aldehyd, in überschüssigem alkoholischen Ammoniak gelöst, fünf bis sechs Monate bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so hinterbleibt, beim Verdunsten an der Luft, amorphes Hydracetamid (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 1; STRECKER, *A. Spl.* 6, 255).  $3C_6H_{11}O + 2NH_3 = C_6H_{11}N_2 + 3H_2O$ . — Graugelbes Pulver, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Säuren. Hydracetamid, mit Wasser oder Säuren gekocht, zerfällt in Ammoniak und Oxytrialdin. —  $C_6H_{11}N_2.2HCl$ .



**Oxytrialdin**  $C_6H_{11}NO = \begin{matrix} CH_3.C\dot{H} \\ CH_3.C\dot{H} \end{matrix} \rangle N$  oder  $(CH_2:CH)_2N.(CH_3.CH.OH)$  (?). *B.* Beim

Kochen von Hydracetamid mit Wasser oder Säuren (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 5).  $C_6H_{11}N_2 + H_2O = C_6H_{11}NO + NH_3$ . — Oxytrialdin ist ein amorphes, braunes Pulver, leicht löslich in Wasser. —  $C_6H_{11}NO.HCl$ . —  $(C_6H_{11}NO)_2.H_2SO_4$ .

**Oxytetraldin**  $C_8H_{13}NO = (CH_2:CH)_4.N.OH$  (?). *B.* Beim Erhitzen von Aldehydammoniak auf  $90-100^\circ$  (BABO, *J.* 1857, 387; HEINTZ, WISLIGENUS, *J.* 1858, 347).  $4C_2H_4O.NH_3 = C_8H_{13}NO + 3NH_3 + 3H_2O$ . Hierbei entsteht zugleich Collidin  $C_8H_{11}N$ . — *D.* Aldehydammoniak wird mit Weingeist auf  $110-120^\circ$  erhitzt (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 10). — Gelbbraunes Pulver, in Wasser wenig löslich, gar nicht in Aether. Einsäurige Base, amorphe Salze bildend.

**Oxyptentialdin**  $C_{10}H_{15}NO$ . *B.* Beim Erhitzen von Aldehydammoniak über  $100^\circ$ , neben Oxytetraldin (BABO, *J.* 1857, 388; SCHIFF, *A. Spl.* 6, 14).  $5C_2H_4O.NH_3 = C_{10}H_{15}NO + 4H_2O + 4NH_3$ . — Dunkelbraun, amorph, in Wasser kaum löslich. Einsäurige Base.

Die Oxyaldine liefern, beim Glühen mit Natronkalk, Trimethylamin, Pyridin und wahrscheinlich Pikolin (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 19).

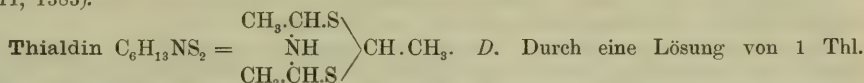
**Paralldimin (Imidoparaldehyd)**  $C_6H_9NO_2 = C_6H_9O_2.CH:NH$ . *B.* Siehe das Nitrosoderivat dieses Körpers (s. u.) (CURTIUS, JAY, *B.* 23, 747). Man zerlegt dieses durch Einleiten von feuchtem Salzsäuregas in seine ätherische Lösung. Das in absol. Aether vertheilte Hydrochlorid zerlegt man durch trockenes Silberoxyd. — Leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedet, fast unzersetzt, gegen  $140^\circ$ ; Siedep.:  $73^\circ$  bei 57 mm;  $88^\circ$  bei 140 mm. Schwer löslich in Wasser. Riecht nach Paraldehyd. Geht beim Aufbewahren in eine glasartige Masse über. Wasser oder verd. Alkohol bewirken rasch Spaltung in Paraldehyd und  $NH_3$ . —  $C_6H_9NO_2.HCl$ . Kleine Nadeln. Unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Wasser und verd. Alkohol spalten sofort in Paraldehyd und  $NH_3$ .

**Nitrosoparalldimin**  $C_6H_9N_2O_3 = C_6H_9O_2.N.NO$ . *B.* Man löst (300 g) Aldehydammoniak in wenig Eiswasser, fügt einen geringen Ueberschuss von Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2SO_4$ , 5 Thle.  $H_2O$ ) und dann eine eiskalte konc. Lösung von (70 g)  $NaNO_2$  hinzu (CURTIUS, JAY, *B.* 23, 744). Die saure Lösung schüttelt man mit Aether aus und behandelt sie dann wieder mit  $NaNO_2$  und  $H_2SO_4$ . Die ätherischen Auszüge werden mit Soda gewaschen, der Aether, nach einigem Stehen, verjagt und der Rückstand im Dampfstrom destillirt. — Citronengelbe Flüssigkeit. Siedet, unter Zersetzung, bei  $170^\circ$ ; siedet unzersetzt bei  $95^\circ$  bei 35 mm. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser.

Mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. Die blutrothe Lösung in Vitriolöl wird, nach dem Verdünnen und Versetzen mit Kali, tiefblau. Zinkstaub (und Eisessig) reducirt zu Amidoparalalimin. Wird von Salzsäuregas in Paralalimin und  $HNO_2$  zerlegt. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren, in Paraldehyd und  $NH_4NO_2$ .

**Amidoparalalimin (Paralalylhydrazin)**  $C_6H_{14}N_2O_2 = C_6H_{11}O_2.CH:N.NH_2$ . B. Durch allmähliches Eintragen von Zinkstaub in eine Lösung von (8 g) Nitrosoparalalimin in (50 g) Aether und (30 g) Eisessig (CURTIUS, JAY, B. 23, 750). — Oel. Riecht intensiv. Destillirt auch im Vakuum nicht unzersetzt. Wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Paraldehyd und Hydrazin gespalten. —  $C_6H_{14}N_2O_2.HCl$ . Aeufserst hygroskopische Nadeln.

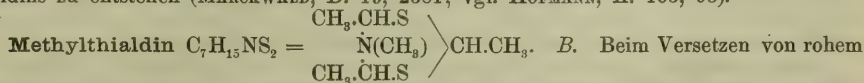
**Carbothialdin (dithiocarbaminsaures Diäthyliden)**  $C_6H_{10}N_2S_2 = NH_4.CS.SN.(CH_3.CH_3)_2$ . B. Eine alkoholische Lösung von Aldehydammoniak scheidet, auf Zusatz von  $CS_2$ , Krystalle von Carbothialdin aus, die in Wasser und Aether so gut wie unlöslich sind, sich aber in Säuren, nach Art einer Base, lösen (LIEBIG, REDTENBACHER, A. 65, 43).  $2C_2H_4O.NH_3 + CS_2 = C_6H_{10}N_2S_2 + 2H_2O$ . Carbothialdin entsteht auch bei der Einwirkung von Aldehyd auf thiocarbaminsaures Ammoniak (MULDER, A. 165, 235). Zerfällt, beim Kochen mit  $HCl$ , in Aldehyd,  $NH_3$  und  $CS_2$ . Kaliumpermanganat oxydirt zu  $H_2SO_4$ ,  $CO_2$ ,  $HCN$  und Essigsäure. Mit Eisenchlorid entsteht Eisenrhodanid; eine mit  $HCl$  versetzte Eisenchloridlösung erzeugt aber  $NH_4Cl$ , Aldehyd und  $NH_4.CS.S_2.CS.NH_2$  (GUARESCHI, B. 11, 1383).



Aldehydammoniak in 12–16 Thln.  $H_2O$ , welche man mit 10–15 Tropfen Ammoniak auf je 30 g Lösung versetzt hat, leitet man vier bis fünf Stunden lang  $H_2S$  hindurch (WÖHLER, LIEBIG, A. 61, 2). Die gefällten Krystalle werden mit Wasser gewaschen, abgepresst, in Aether gelöst und diese Lösung, nach dem Zusatz von  $\frac{1}{3}$  Vol. Alkohol, an der Luft verdunstet.  $3C_2H_4O.NH_3 + 3H_2S = C_6H_{13}NS_2 + (NH_4)_2S + 3H_2O$ .  $\alpha$ -Trithioaldehyd ( $C_2H_4S_3$ ) verbindet sich mit  $NH_3$  sofort zu Thialdin (MARCKWALD, B. 19, 1831). — Monokline Krystalle (RAMMELSBURG, J. 1856, 518), die bei  $43^\circ$  schmelzen und im Dampfstrom unzersetzt destilliren, für sich erhitzt aber zersetzt werden. In Wasser sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Silbernitratlösung, in Aldehyd,  $Ag_2S$  und  $NH_4NO_3$ . Kaliumpermanganatlösung erzeugt  $H_2SO_4$ , Essigsäure und 1,1-äthandisulfonsaures Kalium  $C_2H_4(SO_3K)_2$  (GUARESCHI, B. 11, 1384, 1692). Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter  $H_2SO_4$ , im Rohr, auf  $100^\circ$ , in  $NH_3$ ,  $\alpha$ -Thioaldehyd ( $C_2H_4S_2$ ) und einen leicht flüchtigen Körper  $C_6H_{13}S_2O$  (?), der sich leicht in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  u. s. w. löst (ERIKSSON, Bl. 38, 129). Aus einer salzsauren Thialdinlösung wird, durch Jod, Diäthylidentetrasulfid [ $CH_3.CH.S_2$ ]<sub>2</sub> gefällt. Thialdin reagirt neutral, bildet aber mit Säuren krystallisirte Salze.

Salze: BRUSEWITZ, CATHANDER, J. pr. 98, 315. —  $C_6H_{13}NS_2.HCl$ . Lange Säulen, in Wasser viel leichter löslich als in Alkohol (L., W.). —  $C_6H_{13}NS_2.HBr$ . Gerade, rhombische Prismen. —  $C_6H_{13}NS_2.HJ$ . Prismen oder Blätter. —  $C_6H_{13}NS_2.HNO_3$ . Feine Nadeln (L., W.). —  $C_6H_{13}NS_2.H_2SO_4$ . Rhombische Krystalle (RAMMELSBURG). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether (B., C.). —  $C_6H_{13}NS_2.H_3PO_4 + H_2O$ . Feine, leicht lösliche Nadeln. — Rhodanid  $C_6H_{13}NS_2.CNSH$ . B. Man versetzt eine Lösung von Thialdin in (1 Mol.) Salzsäure (von  $3\frac{1}{2}\%$ ) mit überschüssiger, conc. Rhodankaliumlösung (MARCKWALD, B. 19, 1826). — Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei  $132^\circ$ . Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol und Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Abscheidung von  $\alpha$ -Trithioaldehyd ( $C_2H_4S_3$ ) und Dithioaldehydisorhodanwasserstoff  $C_2H_5NS_3$  (s. u.).

Thialdin mit einer Lösung von Methyljodid in Aether versetzt, liefert Methylthialdin, gleichzeitig scheinen aber Thialdinhydrojodid und das Jodmethylat des Methylthialdins zu entstehen (MARCKWALD, B. 19, 2381; vgl. HOFMANN, A. 103, 93).



Thioacetaldehyd mit einer Lösung von Methylamin (MARCKWALD, B. 19, 2378). Entsteht auch, wenn man eine 10-procentige, wässrige Aldehydlösung, unter Abkühlung, mit einem kleinen Ueberschuss concentrirter Methylaminlösung versetzt und langsam  $H_2S$  einleitet (MARCKWALD). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $79^\circ$ . Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether. — Die Salze sind sehr leicht löslich in Wasser. Beim Kochen des rhodanwasserstoffsäuren Salzes erfolgt Zersetzung unter Abspaltung von  $\gamma$ -Trithioacetaldehyd und Dithioaldehydisorhodanwasserstoff. —  $C_7H_{15}NS_2.HCl$ . Mikroskopische Nadeln. Zerfließt an der Luft;



sehr leicht löslich in Alkohol. —  $C_7H_{15}NS_2.CNSH$ . Lange Säulen (aus Alkohol). Schmelzpunkt:  $120^\circ$ .

Jodmethylat  $C_7H_{15}NS_2.CH_3J$ . B. Bei zweitägigem Stehen von Methylthialdin mit  $CH_3J$  und Aether (MARCKWALD, B. 19, 2381). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen mit Barytlösung wird Methylthialdin abgespalten. Silberoxyd bewirkt totale Zersetzung, unter Abscheidung von  $Ag_2S$ .

Dithioaldehydisorhodanwasserstoff  $C_6H_5NS_2 = 2(C_2H_4S).CNSH =$   
 $\begin{matrix} CH_3CH > S \\ CH_3CH > S \end{matrix} > C:NH (?)$ . B. Entsteht, neben anderen Produkten, bei  $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen einer wässrigen Lösung von rhodanwasserstoffsäurem Thialdin (MARCKWALD, B. 19, 1829). Man vertreibt die flüchtigen Beimengungen durch Destilliren mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.:  $138^\circ$ . Fast geruchlos. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich löslich in Aether. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Unlöslich in Säuren, leicht löslich in heissem  $NH_3$ .  $HgCl_2$  erzeugt einen amorphem Niederschlag. —  $C_6H_5NS_2$ .  $AgNO_3$ . Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser; die Lösung scheidet, beim Kochen,  $Ag_2S$  ab. — Platinchlorid erzeugt, in der alkoholischen Lösung von  $C_6H_5NS_2$ , einen krystallinischen Niederschlag  $2C_6H_5NS_2.PtCl_4$ .

Selenaldin  $C_6H_5NSE_2$ . D. Wie Thialdin (LIEBIG, WÖHLER, A. 61, 11). — Kleine Krystalle, deren Lösungen sich an der Luft bald zersetzen.

Aldehyd und Blausäure. Wasserfreie Blausäure verbindet sich langsam mit Aldehyd zu Milchsäurenitril  $CH_3.CH(OH).CN$  (s. d.). Versetzt man ein Gemisch gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30-procentiger Lösung) mit verdünnter Schwefelsäure (oder Salzsäure) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich, nach einigem Stehen, öliges  $\alpha$ -Amidopropionitril  $CH_3.CH(NH_2).CN$ , aus. Dieses zerfällt bald in  $NH_3$  und nadelförmiges  $\alpha$ -Imidopropionitril  $C_3H_5N_3$ , welches das Hauptprodukt bildet. Nach vier- bis fünfwöchentlichem Stehen ist dem Imidopropionitril Hydrocyanaldin  $C_3H_2N_4$  beigemischt, und Letzteres geht endlich zum Theil in Parahydrocyanaldin über. Wird dem Gemisch von Aldehydammoniak und Blausäure mehr Salzsäure zugesetzt, so entsteht vorzugsweise Hydrocyanaldin (ERLENMEYER, PASSAVANT, A. 200, 120). Wird ein Gemenge von Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure gekocht, so entstehen Salmiak und Alanin  $CH_3.CH(NH_2).CO_2H$ .

Hydrocyanaldin  $C_3H_2N_4 = N(CH < \begin{smallmatrix} CH_3 \\ CN \end{smallmatrix})$ . B. Aus Aldehydammoniak, Blausäure und verdünnter Salzsäure (STRECKER, A. 91, 349).  $3C_3H_4O.NH_3 + 3CNH + 2HCl = C_3H_2N_4 + 2NH_4Cl + 3H_2O$ . Hydrocyanaldin bildet sich unstreitig erst aus  $\alpha$ -Amidopropionitril (ERLENMEYER, PASSAVANT).  $3C_3H_5N_3 = C_3H_2N_4 + 2NH_3$ .

Kurze Krystalle. Scheidet sich, aus einer ätherischen Lösung von Imidopropionitril, in großen, monoklinen Prismen ab. Schmelzp.:  $115^\circ$  (E., P.). Sublimirt, beim langsamen Erhitzen, unzersetzt. 100 Thle. Wasser von  $20^\circ$  lösen 0,18 Thle.; 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei  $18^\circ$  1,27 Thle. Hydrocyanaldin. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Aether, fast gar nicht in  $CS_2$  (E., P.). Silbernitrat erzeugt, erst beim Kochen, einen Niederschlag von  $AgCN$ , zugleich treten  $NH_3$  und Aldehyd auf. Auch Kalilauge scheidet, erst beim Erwärmen, Aldehyd und  $NH_3$  ab.

Parahydrocyanaldin  $C_3H_2N_4$ . B. Bei mehrmonatlichem Stehen eines, mit  $HCl$  bis zur sauren Reaktion versetzten, Gemenges von Aldehydammoniak und Blausäure. Rascher bildet sich der Körper, wenn man ein Gemenge gleicher Moleküle  $\alpha$ -Amidopropionitril, Imidopropionitril und Salzsäure auf dem Wasserbade erhitzt (ERLENMEYER, PASSAVANT, A. 200, 135).  $C_3H_5N_3 + C_6H_5N_3 + HCl = C_3H_2N_4 + NH_4Cl$ . — Rhombische Krystalle (aus Aceton). Schmelzp.:  $230-232^\circ$ . Sublimirt, beim langsamen Erhitzen, ohne Zersetzung. 100 Thle. Wasser von  $20^\circ$  lösen 0,01 Thl.; 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei  $18^\circ$  0,04 Thle. Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Aceton. Verhält sich gegen Kali wie Hydrocyanaldin. Beim Erhitzen mit Silberlösung entsteht — weit schwieriger als bei Hydrocyanaldin — ein Niederschlag von Cyansilber.

Aldehydharz. D. Man vermischt gleiche Volume reinen absoluten Aldehyd und Alkohol, kühlt im Kältegemisch ab und fügt überschüssiges concentrirtes alkoholisches Kali hinzu. Nach 24-stündigem Stehen erhitzt man einige Zeit am Kühler, bis aller Geruch verschwunden ist (CIAMICIAN, M. 1, 199). — Verhält sich ganz wie die natürlichen Terpenharze und giebt bei allen Reaktionen nur Produkte aus der aromatischen Reihe. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen: Aethylbenzol, m- und p-Aethyltoluol und Methyl-naphthalin; mit concentrirter Salpetersäure wird Isophtalsäure erhalten und beim Schmelzen mit Kali:  $\alpha$ -Oxyisophtalsäure  $C_8H_6O_5$  (Schmelzp.:  $283^\circ$ ), m-Homosalicylsäure (Schmelzp.:  $173^\circ$ ) und wenig m-Xylenol ( $CH_3$ ),  $C_6H_3.OH$ .

Bleibt Aldehydharz längere Zeit an trockener Luft liegen, so entspricht es erst der Formel  $C_{48}H_{64}O_{10}$  und dann  $C_{48}H_{64}O_{12}$  (PUCHOT, *A. ch.* [6] 9, 423). Wird Aldehydharz auf  $120^\circ$  erhitzt, so entspricht es der Formel  $C_{48}H_{64}O_{10}$ , bei  $320^\circ$  der Formel  $C_{48}H_{54}O_5$  und bei  $350^\circ$  der Formel  $C_{48}H_{18}O$  (PUCHOT).

**Tetrahydroxyäthylidenphosphoniumchlorid**  $C_8H_{20}PO_4Cl = (C_2H_5O)_4.PH_4Cl$ . *B.* Beim gleichzeitigen Einleiten von  $PH_3$  und Salzsäuregas in eine ätherische Aldehydlösung (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 329). — Prismen. Schmelzp.:  $112^\circ$ . Unlöslich in Aether,  $CS_2$  und in kaltem  $CHCl_3$ . Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zerlegt. Verhält sich gegen Kalilauge wie das Jodid  $C_8H_{20}PO_4J$  (s. u.).

**Bromid**  $C_8H_{20}PO_4Br = (C_2H_5O)_4.PH_4Br$ . *B.* Wie beim Chloride  $C_8H_{20}PO_4Cl$  (MESSINGER, ENGELS). — Quadratische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $88^\circ$ .

**Verbindung**  $9C_2H_5O + 3HBr + PH_3$ . *B.* Entsteht, neben  $C_8H_{20}PO_4Br$ , aus Acetaldehyd,  $PH_3$  und  $HBr$  (MESSINGER, ENGELS). — Flüssig. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol.

**Jodid**  $C_8H_{20}PO_4J = (C_2H_5O)_4.PH_4J = (CH_3.CH.OH)_4.PJ$ . *B.* Durch Zusammenbringen von Aldehyd oder besser von (52 g) Paraldehyd mit (49 g)  $PH_3J$  (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 11). Nach zweistündigem Stehen schüttelt man das Produkt mit Aether aus, lässt das in Aether Unlösliche in der Kälte stehen und presst die, nach einigen Tagen, ausgeschiedenen Krystalle ab. Dieselben werden mit etwas kaltem Chloroform gewaschen und aus heissem Chloroform umkrystallisiert. — Kleine Prismen. Schmilzt bei  $64-65^\circ$ , erstarrt aber wieder nur sehr langsam. Zersetzt sich beim Aufbewahren unter Abgabe von  $HJ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether,  $CS_2$  und in kaltem Chloroform, etwas löslich in kochendem Chloroform. Reduciert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Versetzt man das Jodid mit (1 Mol.) Kali, so resultiert ein öliges Gemenge der beiden Verbindungen  $(C_2H_5O)_4.P.OH$  und  $(C_2H_5O)_3.P[C(OH).CH_3]$ . Durch Erhitzen auf  $150^\circ$  lässt sich die letztere Verbindung verflüchtigen, und es hinterbleibt die erstere Verbindung als eine glasige Masse.

**Tetrahydroxyäthylidenphosphin**  $C_8H_{19}PO_4 = (CH_3.CH.OH)_3.P[C(OH).CH_3]$ . *B.* Scheidet sich bei längerem Stehen des öligen Gemenges von  $C_8H_{21}PO_5$  und  $C_8H_{19}PO_4$ , über  $H_2SO_4$ , krystallinisch aus (GIRARD). — Mikroskopische, rhomboëdrische Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether und  $CHCl_3$ , unlöslich in  $CS_2$ . Die wässrige Lösung reagiert stark sauer und reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Destilliert unter starker Zersetzung und Entwicklung von  $PH_3$ . Konzentrierte Kalilauge bewirkt Zersetzung unter Abscheidung von Aldehyd, Wasserstoff,  $PH_3$  und  $H_3PO_2$ . Mit feuchtem Silberoxyd entstehen Essigsäure und  $H_3PO_4$ .

*Verbindungen von Silber mit Alkoholen.*

**Aethylidenoxymethylalkoholat**  $C_6H_{14}O_3 = [CH_3.CH(OCH_3)]_2O$ . *D.* Man tröpfelt 20 g Aethylidenoxychlorid in eine Lösung von 7 g Natrium in 98 g Holzgeist und destilliert, nach beendeter Reaktion, ab. Das Destillat wird rektifiziert und das über  $90^\circ$  Siedende nach konzentrierter Chlorcalciumlösung gewaschen, über  $CaCl_2$  entwässert und destilliert (LAATSCH, *A.* 218, 28). Dem abgeschiedenen Chlornatrium ist eine kleine Menge eines Salzes beigemengt, wahrscheinlich der Tetrakylsäure  $C_4H_6O_3$ . — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $126-127^\circ$ ; spec. Gew. = 0,953 bei  $12,5^\circ$ .

**Aethylidendimethyläther (Dimethylacetal)**  $C_4H_{10}O_2 = CH_3.CH(OCH_3)_2$ . *V.* Im rohen Holzgeist (5–10 g im Liter) (DANCER, *A.* 132, 240). — *B.* Bei der Oxydation eines Gemisches von Holzgeist und Weingeist mit  $MnO_2$  und  $H_2SO_4$  (WÜRTZ). Beim Einleiten von Salzsäuregas bei  $0^\circ$  in ein Gemisch aus 1 Vol. Aldehyd und 2 Vol. Methylalkohol (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3004). — *D.* 1 Vol. Aldehyd, 2 Vol. Holzgeist und  $\frac{1}{4}$  Vol. Eisessig werden auf  $100^\circ$  erhitzt (ALSBERG, *J.* 1864, 485). — Siedep.:  $64,4^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8787 bei  $0^\circ$  = 0,8590 bei  $14^\circ$  = 0,8476 bei  $25^\circ$  (DANCER); = 0,8655 bei  $22^\circ$  (BACHMANN, *A.* 218, 44). Siedep.:  $62,7-63,3^\circ$  bei 751,6 mm; spec. Gew. = 0,8013 bei  $62,7^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 104). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 4,092$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 74).

**Trichloräthylidendimethyläther**  $C_4H_7Cl_3O_2 = CCl_3.CH(OCH_3)_2$ . *B.* Aus Methyltetrachloräthyläther  $CCl_3.CHCl.OCH_3$  und Holzgeist bei  $110^\circ$  (MAGNANINI, *G.* 16, 332). — Flüssig. Siedep.:  $183,2^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,40 bei  $0^\circ$ ; 1,28 bei  $100^\circ$ .

**Aethylidenmethyläthyläther**  $C_5H_{12}O_2 = CH_3.CH(OCH_3).OC_2H_5$ . Existiert nicht nach RÜBENCAMP (*A.* 225, 267). Der Aethylidenmethyläthyläther (Siedep.:  $85^\circ$ ), welchen WÜRTZ (*J.* 1856, 597) durch Destillation eines Gemenges von Holzgeist und Weingeist mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure erhielt, und BACHMANN (*A.* 218, 52) aus Chloräther  $CH_3.CHCl.OC_2H_5$  und Natriummethylat bereitete, lässt sich durch Fraktionieren völlig in Aethylidendimethyläther (Siedep.:  $64^\circ$ ) und Acetal (Siedep.:  $104^\circ$ ) zerlegen.



**Trichloräthylidenmethyläthyläther**  $C_6H_9Cl_3O_2 = CCl_3.CH(OC_2H_5).OC_2H_5$ . *B.* Aus Tetrachloräther  $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$  und Holzgeist bei  $110^\circ$  (MAGNANIMI, *G.* 16, 331). — Flüssig. Siedep.:  $193,4^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,32 bei  $24^\circ$ .

**Aethylidenoxyäthyläther**  $C_4H_9O_2 = CH_3.CH(OH).OC_2H_5$ . *B.* Bei der Elektrolyse eines Gemenges von Alkohol mit 5% verdünnter  $H_2SO_4$ , neben Aldehyd, Essigäther, Aethylformiat und Acetal (RÉNARD, *B.* 8, 132). — Siedep.:  $80-90^\circ$ . Wird durch Chromsäure zu (2 Mol.) Essigsäure oxydirt.

JACOBSEN (*B.* 4, 215) erhielt einen gleich zusammengesetzten, aber schon unter  $50^\circ$  siedenden, Körper bei der Einwirkung von Wasser auf Monochloräther.

**Aethylidenoxyäthylalkoholat**  $C_6H_{13}O_3 = [CH_3.CH(OC_2H_5)]_2O$ . *D.* Wie die homologe Methylverbindung; man verwendet 20 g  $C_4H_9Cl_2O$ , die man in die auf  $0^\circ$  abgekühlte Lösung von 7 g Na in 84 g Alkohol eintropfen lässt (LAATSCH, *A.* 218, 25). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $153^\circ$ ; spec. Gew. = 0,891 bei  $14^\circ$ . Zerfällt, bei vierwöchentlichem Aufbewahren, fast völlig in Aldehyd und Diäthylacetal.

**Aethylidendiäthyläther (Acetal)**  $C_6H_{11}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5)_2$ . *V.* Im, durch Kohle filtrirten, Rohspiritus (GEUTHER, *A.* 126, 63). — *B.* Bei der Oxydation des Alkohols (DÖBEREINER, *Gm.* 4, 805; LIEBIG, *A.* 5, 25; 14, 156; STAS, *A. ch.* [3] 19, 146). Aus Monochloräther  $C_4H_9ClO$  und Natriumäthylat (WÜRTZ, FRAPOLLI, *A. ch.* [3] 56, 139). — *D.* Man destillirt 2 Thle. Weingeist mit 3 Thln. Braunstein, 3 Thln.  $H_2SO_4$  und 2 Thln.  $H_2O$ , bis 3 Thle. Flüssigkeit übergegangen sind. Das Destillat wird rektifizirt, mit  $CaCl_2$  behandelt und wieder destillirt, bis der größere Theil übergegangen ist. Man scheidet aus dem Destillat das Acetal durch  $CaCl_2$  ab und erhitzt es mit concentrirter Natronlauge im zugeschmolzenen Rohre auf  $100^\circ$ , um Aldehyd und Essigäther zu zerstören (WÜRTZ). — 1 Vol. Aldehyd, 3 Vol. Alkohol und  $\frac{1}{2}$  Vol. Eisessig werden auf  $100^\circ$  erhitzt (GEUTHER). Eine größere Ausbeute wird erzielt, wenn man einige Tage lang nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff durch ein, auf  $-21^\circ$  abgekühltes, Gemisch gleicher Volume Aldehyd und absoluten Alkohols leitet (ENGEL, GIRARD, *J.* 1880, 694). — Flüssig. Siedep.:  $104^\circ$ ; spec. Gew. = 0,821 bei  $22,4^\circ$  (STAS, *A.* 64, 322). Siedep.:  $103,7-104,3^\circ$  bei 744,4 mm; spec. Gew. = 0,8314 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, *A.* 203, 26). Siedep.:  $103,2^\circ$  bei 751,9 mm; spec. Gew. = 0,7364 bei  $103,2^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 104). Siedep.:  $21^\circ$  bei 21,79 mm;  $28,8^\circ$  bei 38,66 mm;  $29,6^\circ$  bei 41,02 mm;  $37,1^\circ$  bei 62 mm;  $42,6^\circ$  bei 82,28 mm;  $46,2^\circ$  bei 98 mm;  $50,5^\circ$  bei 120,82 mm;  $102,2^\circ$  bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, 90). Kritische Temperatur:  $254,4^\circ$  (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633). Kapillaritätskonstante beim Siedepunkt:  $a^2 = 3,656$  (R. SCHIFF, *A.* 223, 74). Mol.-Verbrennungswärme = 918,584 Cal. (LUGININ, *J.* 1885, 191). Löslich in 18 Vol. Wasser bei  $25^\circ$ . In allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Chlorcalcium scheidet es aus der alkoholischen Lösung, erst auf Zusatz von Wasser, ab. Reducirt nicht Silberlösung.  $CrO_3$  oxydirt zu Essigsäure. Liefert mit  $PCl_5$  Aethylchlorid und Monochloräther. Chlor bildet sofort Dichloracetal. — Acetal giebt mit Kalilauge und Jodlösung kein Jodoform; schüttelt man aber das Acetal mit einigen Tropfen Salzsäure, so tritt Spaltung in Aldehyd und Alkohol ein, und die Flüssigkeit liefert nun mit Normalnatronlauge und Normaljodlösung Jodoform (Reaktion auf Acetal) (GRODZKI, *B.* 16, 512).

**Monochloracetale**  $C_6H_{13}ClO_2$ . *a.* **Chloracetal**  $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in kaltgehaltenen 80-procentigen Alkohol (LIEBEN, *A.* 104, 114). Aus Dichloräther  $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$  und Natriumäthylat (LIEBEN, *A.* 146, 193) oder durch anhaltendes Kochen von Dichloräther mit dem doppelten Volumen absoluten Alkohols (PATERNO, MAZZARA, *B.* 6, 1202). Aus (symmetrischem?) Dichloräthyliden  $C_2H_4Cl_2$  und alkoholischem Natriumäthylat bei  $40-50^\circ$  (KLIEN, *J.* 1876, 336). Beim Erwärmen von Chloracetaldehyd mit Alkohol (NATTERER, *M.* 5, 497). — *D.* Aus Dichloräther und Natriumäthylat (NATTERER, *M.* 3, 444). — Flüssig. Siedep.:  $156,8^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0418 bei  $0^\circ$ , = 1,026 bei  $15^\circ$  (KLIEN). Zersetzt sich beim Kochen mit Zinkpulver in  $C_2H_5Cl$  und Alkohol. Geht, beim Erhitzen mit Natriumäthylat auf  $140-150^\circ$ , in Aethylglykolacetal  $C_2H_3(OC_2H_5)_3$  über. Natrium erzeugt Vinyläthyläther, wahrscheinlich neben Aethylglykolacetal (WISLICENUS, *A.* 192, 106). Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$ , 4—5 Vol.  $H_2O$ ), in  $HCl$ , Chloraldehyd und das Kondensationsprodukt  $C_8H_{16}Cl_2O_3$  (S. 295) des Dichloräthers (FRANK, *A.* 206, 342). Mit Chlorkalk entstehen Di- und Trichloracetal,  $CHCl_3$  und gechlorter Acetaldehyd (GOLDBERG, *J. pr.* [2] 24, 107). Beim Erhitzen mit Essigsäure oder Oxalsäure entstehen Chloraldehyd und Essigsäure-, resp. Oxalsäureester. Liefert, beim Erwärmen mit  $HCl$ , Dichloräther  $C_2H_3Cl_2.OC_2H_5$ . Mit konc.  $NH_3$  entstehen bei  $130^\circ$  Amidoacetal  $NH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$  und Imidoacetal  $NH(CH_2.CH(OC_2H_5)_2)_2$ . Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf  $130^\circ$  entsteht Glyoxaldihydrazon  $C_2H_2(N_2H.C_6H_5)_2$ .

*b.* **Isochloracetal**  $C_6H_{13}O.CH(CH_3).O.CHCl.CH_3$ . *B.* Aus Aethylidenoxychlorid  $(CH_3.CHCl)_2O$  und trockenem Natriumäthylat (HANRIOT, *A. ch.* [5] 25, 223). — Flüssig. Siedep.:  $146^\circ$ . Unlöslich in Wasser. Wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt.

**Dichloroacetal**  $C_6H_5Cl_2O_2 = CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf 80-procentigen Alkohol (LIEBEN, A. 104, 114) oder auf Acetal (PINNER, B. 5, 148). Aus Trichloräther  $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$  und Natriumäthylat (JACOBSEN, B. 4, 217). — *D.* Man mischt 2 Thle. absoluten Alkohol mit 2 Thln.  $H_2O$ , 3 Thln.  $H_2SO_4$  und 3 Thln. Braunstein, destillirt  $\frac{2}{3}$  ab und leitet unter guter Kühlung, zuletzt im Sonnenlichte, Chlor in das Destillat ein, bis zur beginnenden Trübung. Man fällt mit 3–4 Vol.  $H_2O$  und fraktionirt. Daneben entstehen Mono- und Trichloroacetal (KREY, J. 1876, 74).

Siedep.: 183–184° (PINNER, A. 179, 33); spec. Gew. = 1,1383 bei 14°.  $PCl_5$  erzeugt Trichloräther  $CHCl_2.CHCl.OC_2H_5$ . Zinkäthyl wirkt auf Dichloroacetal nach der Gleichung:  $2CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 4C_3H_6 + 2(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5Cl + ZnCl_2 + 2ZnO$  (PATERNO, A. 150, 134). Natriumäthylat erzeugt Glyoxalacetal  $CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$  (PINNER, B. 5, 151). Gibt, beim Destilliren mit 4–6 Vol. konc.  $H_2SO_4$ , Dichloraldehyd (PATERNO, A. 149, 372; JACOBSEN), ebenso beim Erhitzen mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. HCl (spec. Gew. = 1,19) auf 150° (KREY). Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entsteht ein schön krystallisirter Körper  $C_6H_5Cl_2O_3$ , der bei 129° schmilzt (GRABOWSKY, B. 6, 1071). Nach PINNER (A. 179, 34) wird Dichloroacetal durch konc.  $H_2SO_4$  total zerstört und giebt mit konc. Salpetersäure nur Essigsäure, nicht Dichloressigsäure. Dies würde auf eine ganz andere Konstitution hinweisen. Wahrscheinlich liegt hier ein Isomeriefall vor.

**Trichloroacetale**  $C_6H_5Cl_3O_2$ . a. **Verbindung**  $CHCl_2.CCl(OC_2H_5)_2$  (?). *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf 80-procentigen Alkohol (LIEBEN, A. 104, 114). — Krystallisirt aus Alkohol oder Aether in kaffeinähnlichen, monoklinen Nadeln. Schmilzt bei 83° (KREY, J. 1876, 475) und siedet nicht unzersetzt bei 230°. Lässt sich nur mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren (PATERNO, A. 150, 255). Gibt, mit Schwefelsäure erhitzt, Chloral (?).

b. **Verbindung**  $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in Alkohol (von 75%); beim Behandeln von Chloralalkoholat  $C_2H_5Cl_3O.C_2H_5O$  mit Chlor bei 80° (BYASSON, Bl. 32, 304). — Flüssig. Siedep.: 197°; spec. Gew. = 1,288. 1 l Wasser löst kaum 5 g. In jedem Verhältnisse löslich in Alkohol, Aether, Glycerin . . . Beim Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure wird wasserfreies Chloral gebildet. Alkalien wirken kaum ein.

Offenbar ist mit diesem Körper identisch das Trichloroacetal, welches WÜRTZ und FRAPOLLI (J. 1872, 438) bei anhaltendem Kochen von Tetrachloräther  $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$  mit Alkohol erhielten. Für den auf diese Weise dargestellten flüssigen Körper beobachteten PATERNO, PISATI (J. 1872, 303) den Siedep.: 204,8° bei 758 mm und das spec. Gew. = 1,2813 bei 0°, = 1,2655 bei 15,2°, = 1,1617 bei 99,9°. Wird selbst bei 150° nicht von gasförmiger Salzsäure angegriffen (JACOBSEN, NEUMEISTER, B. 15, 602).

**Pentachloroacetal**  $C_6H_5Cl_5O_2 = CCl_3.CH(OC_2H_5)_2.OC_2H_5Cl_2$  hat FRIEDEL (B. 8, 642) in den Rückständen der Chloralbereitung aufgefunden. Es ist eine bei 186–189° siedende Flüssigkeit, welche, mit festem Kali erhitzt, in HCl und ein Oel  $C_6H_5Cl_4O_2 = CCl_2:C(OC_2H_5)_2.OC_2H_5Cl_2$  (Siedep.: 153–159°) zerfällt. Schwefelsäure scheidet aus Pentachloroacetal Chloral ab.

**Monobromacetal**  $C_6H_5BrO_2 = CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$ . *B.* Aus Acetal und Brom (PINNER, B. 5, 149). Aus Dibromäther  $CH_2Br.CHBr.OC_2H_5$  und Natriumäthylat (WISLIZENUS, A. 192, 112). — *D.* Man tröpfelt 136 g Brom zu einem gekühlten Gemenge aus 100 g Acetal und 42 g  $CaCO_3$  (E. FISCHER, LANDSTEINER, B. 25, 2551). — Nicht unzersetzt bei 170° siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 160–180° entsteht Glykoloacetal  $CH_2(OH).CH(OC_2H_5)_2$ , und mit concentrirter Natriumäthylatlösung bei 160° Äthylglykoloacetal  $CH_3(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ .

**Amidoacetal** s. Amidoacetaldehyd.

**Dithioacetal** (Aethylmercaptan, Aethylidendithioäthyl)  $C_6H_5S_2 = CH_3.CH(S.C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein Gemenge aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Merkaptan (BAUMANN, B. 18, 885). Entsteht leichter aus Aldehyd, Merkaptan und  $ZnCl_2$  (FROMM, A. 253, 139). — Unangenehm riechendes Oel. Siedet unter geringer Zersetzung bei 185–187° (FR.). Unlöslich in Wasser. Wird von  $KMnO_4$  in das Sulfon  $CH_3.CH(SO_2.C_2H_5)_2$  übergeführt. Sehr beständig gegen Säuren und Alkalien.

**Aethylidenoxypropylalkoholat**  $C_{10}H_{22}O_3 = [CH_3.CH(OC_2H_5)]_2O$ . *D.* Aus Aethylidenoxychlorid, Natrium und Propylalkohol (LAATSCH, A. 218, 29). — Flüssig. Siedep.: 184°; spec. Gew. = 0,895 bei 14°. Zerfällt schon nach drei Tagen völlig in Aldehyd und Dipropylacetal.

**Aethylidenmethylpropyläther**  $C_6H_{14}O_2 = CH_3.CH(OCH_3).OC_2H_5$ . *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aethylidenmethyläthyläther oder von Aethylidendimethyläther mit Propylalkohol auf 120° (BACHMANN, A. 218, 46). — Flüssig. Siedep.: 103–105°.



**Aethylidenäthylpropyläther**  $C_8H_{16}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).OC_3H_7$ . *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aethylidenmethylläthyläther oder von Acetal mit Propylalkohol (BACHMANN). — Siedep.: 124—126°.

**Aethylidendipropyläther**  $C_8H_{18}O_2 = CH_3.CH(OC_3H_7)_2$ . *D.* Man leitet anhaltend  $PH_3$  durch ein abgekühltes Gemisch aus 1 Vol. Aldehyd und 2 Vol. Propylalkohol (GIRARD, *J.* 1880, 695). — Flüssig. Siedep.: 146—148°; spec. Gew. = 0,825 bei 22°. Unlöslich in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird von siedenden, kautischen Alkalien nicht verändert. Löslich in konzentrierter Salzsäure.

**Aethylidenoxyisobutylalkoholat**  $C_{12}H_{26}O_8 = [CH_3.CH(OC_4H_9)]_2O$ . *D.* Aus Aethylidenoxychlorid, Isobutylalkohol und Natrium (LAATSCH, *A.* 218, 30). — Flüssig. Siedep.: 174—176°; spec. Gew. = 0,879 bei 11°.

**Aethylidenmethyisobutyläther**  $C_7H_{16}O_2 = CH_3.CH(OCH_3).OC_4H_9$ . *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aethylidendimethyläther mit Isobutylalkohol auf 120° (BACHMANN, *A.* 218, 47). Entsteht leichter, wenn man in ein Gemisch aus 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Holzgeist Salzsäuregas einleitet und die gebildete (obere) ätherische Schicht mit Natriumisobutylat behandelt (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3005). — Siedep.: 125—127°.

**Aethylidenäthylisobutyläther**  $C_8H_{18}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).OC_4H_9$ . Siedep.: 155° (CLAUS, TRAINER, *B.* 19, 3007).

**Aethylidendiisobutyläther**  $C_{10}H_{20}O_2 = CH_3.CH(OC_4H_9)_2$ . *D.* Aus Aldehyd, Isobutylalkohol und  $PH_3$  (GIRARD). Aus Aldehyd, Isobutylalkohol und Salzsäuregas (CLAUS, TRAINER). — Siedep.: 168—170°; spec. Gew. = 0,816 bei 22°.

**Aethylidenoxyisoamylalkoholat**  $C_{14}H_{30}O_8 = [CH_3.CH(OC_5H_{11})]_2O$ . *D.* Aus Aethylidenoxychlorid, Isoamylalkohol und Natrium (LAATSCH, *A.* 218, 30). — Flüssig. Siedep.: 226—227°; spec. Gew. = 0,874 bei 11°.

**Aethylidenmethyloamyläther**  $C_8H_{18}O_2 = CH_3.CH(OCH_3).OC_5H_{11}$ . *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von Aethylidendimethyläther mit Isoamylalkohol auf 120° (BACHMANN, *A.* 218, 47). — Siedep.: 141—144°.

**Aethylidenäthylisoamyläther**  $C_9H_{20}O_2 = CH_3.CH(OC_2H_5).OC_5H_{11}$ . *B.* Entsteht in sehr geringer Menge beim Erhitzen von Acetal mit Isoamylalkohol (BACHMANN). Man sättigt ein Gemisch aus (1 Mol.) Aldehyd, (1 Mol.) Isoamylalkohol mit Salzsäuregas und behandelt das Produkt mit  $C_2H_5ONa$  (CLAUS, TRAINER). — Siedep.: 165—167°.

**Aethylidendiisomylester**  $C_{12}H_{26}O_2 = CH_3.CH(OC_5H_{11})_2$ . *B.* 1 Vol. Aldehyd und 5 Vol. Isoamylalkohol werden mit  $SO_2$  gesättigt und dann mit 1 Vol. Eisessig auf 80° erwärmt (ALSBERG, *J.* 1864, 485). Aus Aldehyd, 2 Mol. Isoamylalkohol und Salzsäuregas (CLAUS, TRAINER). — Siedep.: 210,8° (kor.); spec. Gew. = 0,8347 bei 15°.

**Aethylenäthylidenoxyd**  $C_4H_8O_2 = CH_3.CH \begin{smallmatrix} \swarrow O.CH_2 \\ \searrow O.CH_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus Aldehyd und überschüssigem Glykol bei 100° (WÜRTZ, *A.* 120, 328). — Flüssig. Siedep.: 82,5° bei 765,8 mm; spec. Gew. = 1,002 bei 0°. Löslich in 1½ Vol. Wasser, daraus durch  $CaCl_2$  abscheidbar. Wird durch Erhitzen mit Wasser auf 140° oder mit wässriger Kalilauge auf 100° in Glykol und Aldehyd zerlegt (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 37). Ebenso wirkt Salzsäure (spec. Gew. = 1,2).  $PCl_5$  erzeugt Aldehyd und Aethylenchlorid. Gibt mit Essigsäure Glykoldiacetat. Absorbirt, in der Kälte, lebhaft 1 Mol. Brom; Wasser zerlegt das Additionsprodukt in  $HBr$  und einen Körper  $C_4H_7BrO_2$  (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 67). Der Körper  $C_4H_7BrO_2$  siedet unter Zersetzung bei 145—150°. Er riecht stechend und reizt heftig die Augen. Beim Schütteln mit Schwefelsäure (von 50%) wird daraus Bromaldehyd abgespalten.

**Aether**  $C_5H_{10}O_2$ . a. **Aethylidenpropylenäther**  $CH_3.CH \begin{smallmatrix} \swarrow O.CH.CH_3 \\ \searrow O.CH_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus Aldehyd und Propylenglykol bei 160° (GRAMONT, *Bl.* 41, 361). — Flüssig. Siedep.: 93°.

b. **Aethylidentrimethylenäther**  $CH_3.CH \begin{smallmatrix} \swarrow OCH_2 \\ \searrow OCH_2 \end{smallmatrix} CH_2$ . *B.* Bei 6tägigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Acetaldehyd mit (2 Mol.) Trimethylen glykol (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 48). — Flüssig. Siedep.: 110—112°. Spec. Gew. = 0,9911 bei 0°. Löslich in 1½ Vol. Wasser.  $PCl_5$  spaltet in Aldehyd und Trimethylenchlorid  $C_3H_6Cl_2$ .

**Acetoglyceral**  $C_6H_{10}O_3 = C_3H_5(OH)O_2.C_2H_5$ . *B.* Aldehyd und Glycerin werden 30 Stunden lang auf 170—180° erhitzt (HARNITZKY, MENSCHUTKIN, *A.* 136, 126). — Siedep.: 184—188°; spec. Gew. = 1,081 bei 0°. Wenig löslich in Wasser.

**Triäthylidenmannit**  $C_{12}H_{20}O_6 = (OH)_3.C_6H_5O_3(CH_2CH_3)_3$ . *B.* Man gießt 132 g Paraldehyd in eine Lösung von 182 g Mannit in 364 g Salzsäure (von 22° B.) und wäscht die bald ausfallenden Krystalle mit Wasser (MEUNIER, *A. ch.* [6] 22, 415). — Feine Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 174°. Sublimirt schon von 90° an. Siedet nicht unzersetzt bei

285°. Destillirt unzersetzt im Vakuum. Unlöslich in kaltem Wasser; 100 Thle. Wasser lösen bei 95° 1 Thl. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

*Verbindungen von Aldehyd mit Säuren.*

**Aethylidenoxychlorid (s-Dichloräther)**  $C_4H_6Cl_2O = (CH_3 \cdot CHCl)_2O$ . B. Beim Einleiten von Salzsäuregas in Aldehyd (LIEBEN, A. 106, 336; 178, 43).  $2\bar{C}_2H_4O + 2HCl = C_4H_6Cl_2O + H_2O$ . — D. Man leitet in gut gekühlten, reinen Aldehyd trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung, hebt die gebildete leichtere Oelschicht sofort ab, erwärmt sie einige Zeit, um den gelösten Chlorwasserstoff zu entfernen, trocknet sie dann über  $CaCl_2$  und destillirt (LAATSCH, A. 218, 16). — Flüssig. Siedep.: 116–117°; spec. Gew. = 1,1376 bei 12° (LIEBEN). Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in HCl und Aldehyd. Hält sich, bei völliger Abwesenheit von  $H_2O$  und HCl, einige Monate lang unzersetzt. Liefert mit Alkohol sofort Monochloräther  $C_2H_5O \cdot C_2H_4Cl$ . Mit trockenem Natriumäthylat werden Acetal und Isochloracetal  $C_4H_6Cl_2O \cdot C_2H_4 \cdot OC_2H_5$  (s. S. 922) gebildet. Wendet man ein Natriumalkoholat mit überschüssigem Alkohol an, so erhält man, neben dem Acetal, eine Anhydridverbindung des Acetals (S. 922). I.  $2(CH_3 \cdot CHCl)_2O + 4CH_3ONa = 2CH_3 \cdot CH(OCH_3)_2 + 4NaCl + 2CH_3 \cdot CHO$ . — II.  $(CH_3 \cdot CHCl)_2O + 2CH_3ONa = [CH_3 \cdot CH(OCH_3)]_2O + 2NaCl$ . Liefert bei der Einwirkung von Salzen sehr leicht Ester, z. B. mit Natriumacetat den Ester  $(CH_3 \cdot CH \cdot OC_2H_5)_2O$  u. s. w. Zinkäthyl und Aethylidenoxychlorid bilden sekundären Butyläther  $(C_4H_9)_2O$ . Mit Brom entstehen bei 100–200° Tetrabrom- $C_4H_6Br_4O$  und Oktobromäther  $C_4H_2Br_8O$ , neben krystallisiertem  $C_2H_2Br_4$  und Perbromäther  $C_4Br_{10}O$  (?). Ähnlich wirkt Jod.

**Aldehydsalpeteräther (Acetoäthylnitrat)**  $C_2H_4O \cdot 2(C_2H_5 \cdot NO_3)$ . B. Durch trockene Destillation von Salpeter mit äthylschwefelsaurem Kalium (NADLER, A. 116, 173). — Gewürzhaft riechende, süß schmeckende Flüssigkeit. Siedep.: 84–86°; spec. Gew. = 1,0451 bei 19°. Ueber den Siedepunkt erhitzt, explodirt es heftig. Mit Wasser nicht mischbar. Zerfällt, beim Erwärmen mit Aetzkali, in Aldehyd und Salpeter.

**Aethylidenoxyformiat**  $C_4H_{10}O_5 = [CH_3 \cdot CH(O \cdot CHO)]_2O$ . B. Aus Aethylidenoxychlorid und Bleiformiat (GEUTHER, A. 226, 226). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 175–185°; spec. Gew. = 1,134 bei 21°. Zerfällt beim Erhitzen auf 158° allmählich in  $CO$ , Ameisensäure und Aldehyd.

**Aethylidenoxyacetat**  $C_8H_{14}O_5 = [CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5O)]_2O$ . B. Aus Aethylidenoxychlorid und wasserfreiem Natriumacetat (GEUTHER, A. 226, 223). Man lässt acht Tage in der Kälte stehen und zieht dann mit absolutem Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 191 bis 193°; spec. Gew. = 1,071 bei 16°; 1,067 bei 20°. Wird von kaltem Wasser langsam, von heissem rasch zerlegt in Aldehyd und Essigsäure. Setzt sich, beim Erhitzen mit Buttersäureanhydrid auf 180°, um in Aethylidenoxybutyrat und Essigsäureanhydrid. Liefert mit Ammoniak: Acetamid, Ammoniumacetat, Aldehyd und die Base  $C_8H_{13}NO$  (GEUTHER, A. 245, 102).

**Aethylidendiacetat**  $C_6H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5O)_2$ . B. Man erhitzt Aldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 180° (GEUTHER, A. 106, 249). Entsteht auch aus Aldehydacetylchlorid und Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (SCHIFF, B. 9, 304; vgl. RÜBENCAMP, A. 225, 275). Beim Erhitzen von Aldehyd mit Acetylchlorid auf 100° (FRANCHIMONT, R. 1, 248). — Flüssig, siedet bei 168,8° (kor.); spec. Gew. = 1,061 bei 12°. Zerfällt mit Aetzkali in Aldehyd und Essigsäure. Wasser wirkt nur langsam ein.

**$\beta$ -Dichloräthylidendiacetat**  $C_6H_8Cl_2O_4 = CHCl_2 \cdot CH(C_2H_5O)_2$ . Wurde einmal erhalten bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Dichloraldehydhydrat (DELACRE, Bl. 48, 715). — Krystalle. Schmelzp.: 52°; Siedep.: 220–222°.

**Aldehydacetylchlorid ( $\alpha$ -Chloräthylacetat)**  $C_2H_4O \cdot C_2H_5OCl = C_2H_5O \cdot CHCl \cdot CH_3$ . Aldehyd verbindet sich bei 100° mit Acetylchlorid (SIMPSON, A. 109, 156); daneben entsteht etwas Aethylidendiacetat. Dieselbe Verbindung erhielt WÜRTZ (A. 102, 94) bei der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd. — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 121,5° bei 746 mm; spec. Gew. = 1,114 bei 15° (FRANCHIMONT, R. 1, 246). Zersetzt sich beim Waschen mit Wasser. Wird durch Kali in Aldehyd, HCl und Essigsäure zersetzt. Chlor wirkt, bei Gegenwart von Jod, bei 120° ein und erzeugt Essigsäuretrichloräthylester  $C_2H_5O \cdot CHCl \cdot CHCl_2$ , eine nicht unzersetzte bei 250–280° siedende Flüssigkeit, die, beim Kochen mit Wasser, Essigsäure abscheidet (KESSEL, B. 10, 1999). Brom in, auf 100–103° erhitztes, Aldehydacetylchlorid getropfelt, bildet Bromessigsäure-Bromäthylester.

**Aldehydacetyl bromid ( $\alpha$ -Bromäthylacetat)**  $C_4H_7BrO_2 = CH_3 \cdot CHBr \cdot O \cdot C_2H_5O$ . Sehr unbeständige Flüssigkeit, die bei 135–145° nicht ohne Zersetzung siedet (TAWILDAROW, A. 176, 21).

**Bromäthylbromacetat**  $C_4H_6Br_2O_2 = CH_2Br \cdot CO_2 \cdot CHBr \cdot CH_3$ . B. Beim Eintröpfeln von Brom in, auf 100–103° erhitztes, Aldehydacetylchlorid (KESSEL, B. 10, 1999). —



Siedep.: 130—135° bei 350—370 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. = 1,962 bei 17°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem absoluten Alkohol, in Bromessigester, Aethylbromid, Acetal und Crotonaldehyd (KESSEL, B. 11, 1916).

**Dibromäthylbromacetat**  $C_4H_5Br_3O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CH_2Br$  (?). *B.* Aus Bromäthylbromacetat und 1 Mol. Brom bei 120° (KESSEL, B. 11, 1920). — Stark rauchendes Oel. Nicht unzersetzt destillierbar. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, unter Abscheidung eines Aldehyds.

**Tribromäthylbromacetat**  $C_4H_4Br_4O_2 = CH_2Br.CO_2.CHBr.CHBr_2$  (?). *B.* Aus Bromäthylbromacetat und 2 Mol. Brom bei 160° (KESSEL). — Eigenschaften und Verhalten wie beim Dibromäthylbromacetat.

**Tetrabromäthylbromacetat**  $C_4H_3Br_5O_2 = CH_2Br.CO_2.CBr_2.CHBr_2$  (?). *B.* Aus Tribromäthylbromacetat und Brom, im Rohr, bei 170° (KESSEL). — Siedet fast unzersetzt bei 175—177°. Wird von Wasser rasch zersetzt. Ebenso durch absoluten Alkohol, wobei  $C_2H_5Br$ , Bromessigsäureester und Dibromessigsäureester, aber kein aldehydartiger Körper auftreten.

**Pentabromäthylbromacetat**  $C_4H_2Br_6O_2 = CH_2Br.CO_2.CBr_2.CBr_3$ . *B.* Aus Tetrabromäthylbromacetat und 1 Mol. Brom (KESSEL). — Siedet fast unzersetzt bei 195—198°.

**Aethylidenoxypropionat**  $C_{10}H_{18}O_5 = [CH_3.CH(O.C_2H_5O)]_2O$ . *B.* Aus Aethylidenoxychlorid und Natriumpropionat (GEUTHER, A. 226, 225). — Flüssig. Siedep.: 210—215°; spec. Gew. = 1,027 bei 26°.

**$\alpha$ -Chloräthylpropionat (Aethylidenpropiochlorhydrin)**  $C_5H_9ClO_2 = C_3H_5O.OCHCl.CH_3$ . *B.* Aus Aldehyd und Propionylchlorid bei 120° (RÜBENCAMP, A. 225, 276). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedep.: 135°; spec. Gew. = 1,071 bei 15°.

**Aethylidendipropionat**  $C_8H_{14}O_4 = CH_3.CH(O.C_2H_5O)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chloräthylpropionat und Silberpropionat (RÜBENCAMP, A. 225, 277). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 192,2° (kor.); spec. Gew. = 1,020 bei 15°. Brechungsexponent = 1,407.

**Aethylidenacetopropionat**  $C_8H_{12}O_4 = CH_3.CH(OC_2H_5O).OC_2H_5O$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chloräthylacetat und Silberpropionat oder aus  $\alpha$ -Chloräthylpropionat und Silberacetat (RÜBENCAMP, A. 225, 281). — Flüssig. Siedep.: 178,7°; spec. Gew. = 1,046 bei 15°. Brechungsexponent = 1,402.

**$\alpha$ -Chloräthylbutyrat**  $C_8H_{11}ClO_2 = C_4H_9O_2.CHCl.CH_3$ . *B.* Aus Aldehyd und Butyrylchlorid (RÜBENCAMP, A. 225, 278). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedep.: 149°; spec. Gew. = 1,038 bei 15°.

**Aethylidenoxybutyrat**  $C_{12}H_{22}O_5 = [CH_3.CH(O.C_2H_5O)]_2O$ . *B.* Aus Aethylidenoxychlorid und Natriumbutyrat (GEUTHER, A. 226, 225). — Flüssig. Siedep.: 235—240°; spec. Gew. = 0,994 bei 20°. Wird durch kaltes Wasser nicht zersetzt. Wird durch Essigsäureanhydrid bei 180° nicht verändert.

**Aethylidendibutyrat**  $C_{10}H_{18}O_4 = CH_3.CH(OC_2H_5O)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chloräthylbutyrat und Silberbutyrat (RÜBENCAMP, A. 225, 279). — Flüssig. Siedep.: 215,5° (kor.); spec. Gew. = 0,9855 bei 15°. Brechungsexponent = 1,411.

**Aethylidenacetobutyrat**  $C_8H_{14}O_4 = CH_3.CH(OC_2H_5O).OC_2H_5O$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chloräthylacetat und Silberbutyrat oder aus  $\alpha$ -Chloräthylbutyrat und Silberacetat (RÜBENCAMP, A. 225, 284). — Flüssig. Siedep.: 192,6° (kor.); spec. Gew. = 1,0145 bei 15°. Brechungsexponent = 1,4065.

**$\alpha$ -Chloräthylisovalerianat**  $C_7H_{13}ClO_2 = C_5H_9O_2.CHCl.CH_3$ . *B.* Aus Aldehyd und Isovalerylchlorid (RÜBENCAMP, A. 225, 279). — Flüssig. Siedep.: 162°; spec. Gew. = 0,997 bei 15°.

**Aethylidendiisovalerianat**  $C_{12}H_{22}O_4 = CH_3.CH(OC_3H_7O)_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chloräthylisovalerianat und Silberisovalerianat (RÜBENCAMP, A. 225, 280). — Flüssig. Siedep.: 225° (kor.); spec. Gew. = 0,947 bei 15°. Brechungsexponent = 1,414.

**Aethylidenacetoisovalerianat**  $C_8H_{16}O_4 = CH_3.CH(OC_3H_7O).OC_3H_7O$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chloräthylacetat und isovaleriansaurem Silber oder aus  $\alpha$ -Chloräthylisovalerianat und Silberacetat (RÜBENCAMP, A. 225, 285). — Flüssig. Siedep.: 194—199°; Spec. Gew. = 0,991 bei 15°. Brechungsexponent = 1,408. Zerfällt bei anhaltendem Kochen und vollständig beim Erhitzen, im Rohr, auf 220° in Aethylidendiacetat und Aethylidendiisovalerianat.

**Milchsäureäthylidenester**  $C_5H_8O_3 = CH_3.CH \overset{O}{\parallel} CO_2.CH.CH_3$ . *B.* Bei 10 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Acetaldehyd mit 1,5 Thln., vorher auf 150° erhitzter, Milchsäure auf 160° (LEIPEN, M. 9, 45). Das Produkt wird fraktionnirt und der zwischen 50 und 200° übergelende Antheil durch  $K_2CO_3$  abgeschieden, mit geglühtem  $K_2CO_3$  entwässert und wiederholt destillirt. — Flüssig. Siedep.: 151—151,5°. Schwerer als Wasser. Schwer

löslich in Wasser. Wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes schnell in Milchsäure und Aldehyd zerlegt.

**Aethylidenoxysuccinat**  $C_8H_{12}O_5 = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH > O \cdot CO_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH < O \cdot CO_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$ . B. Aus Aethylidenoxychlorid und Natriumsuccinat (GEUTHER, A. 226, 228). — Zähflüssig. Wenig löslich in Wasser, reichlich in Soda.

*Substitutionsprodukte des Aldehyds.*

**Chloracetaldehyd**  $C_2H_3ClO + \frac{1}{2}H_2O = CH_2Cl \cdot CHO + \frac{1}{2}H_2O$ . B. Aus Dichloräther  $CH_3Cl \cdot CHCl \cdot OC_2H_5$  und konzentrierter Schwefelsäure (JACOBSEN, B. 4, 216). Chloräthylen  $C_2H_4Cl$  wird unter heftigem Schütteln in ein abgekühltes Gemisch von  $HClO$  und  $HgO$  geleitet (GLINSKY, Z. 1867, 678). Beim Stehen in der Kälte scheiden sich Krystallkrusten der Verbindung  $C_2H_3ClO + Hg_2Cl_2$  aus, die bei  $96^\circ$  schmelzen (GLINSKY, Z. 1868, 617). Durch  $H_2S$  oder Destillation mit  $HCl$  gewinnt man daraus den freien Aldehyd (GLINSKY, Z. 1870, 647). Beim Erhitzen von Chloracetal mit Essigsäure, Oxalsäure oder verdünnter  $H_2SO_4$  (NATTERER, M. 3, 446). Beim Kochen von dichormilchsäurem Natrium mit Wasser (REISSE, A. 257, 335).  $CHCl_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2Na = C_2H_3ClO + CO_2 + NaCl$ . — D. Man erhitzt im Paraffinbade, in einem mit  $CO_2$  gefüllten Kolben, ein Gemenge von 1000 g Chloracetal und 590 g entwässelter (roher) Oxalsäure. Die entweichenden Gase lässt man durch einen aufrechtstehenden, stets mit kochendem Wasser gefüllten Kühler streichen und dann durch einen abwärts gekehrten, kalt gehaltenen Kühler. Das Gemisch wird zwei Stunden lang auf  $100^\circ$  und zuletzt bis auf  $150^\circ$  erhitzt. Das Destillat rektifiziert man zweimal, kühlt das bei  $87-91^\circ$  Ueberdestillirte durch Kochsalz und Schnee ab und setzt amäblich das halbe Volum  $H_2SO_4$  zu. Die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Krystalle des Polychloraldehydes werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und für sich destillirt. Es destillirt wasserfreier Chloraldehyd über, der sich rasch polymerisirt, was man auf einige Tage hinaus verhindern kann, wenn man die Dämpfe des Chloraldehydes über entwässerten und auf  $90^\circ$  erwärmten Kupfervitriol leitet. Oder: man schüttelt das Destillat (Siedep.:  $87-91^\circ$ ) mit einer Natriumdisulfidlösung (spec. Gew. = 1,37), saugt die nach einiger Zeit gefällte Doppelverbindung ab und erhitzt 40 g des durch 24stündiges Stehen im Vakuum entwässerten Doppelsalzes mit 42 g  $K_2S_2O_7$  (NATTERER).

Das Hydrat des Chloraldehyds krystallisirt (aus Wasser) in monoklinen (LANG, M. 3, 450) Tafeln. Verflüssigt sich zwischen  $43^\circ$  und  $50^\circ$ . Siedet konstant bei  $85,5^\circ$  (kor.), doch besteht der Dampf (Dichte = 1,98) aus Chloraldehyd und Wasser. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Riecht schwach obstartig; die Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an. Die wässrige Lösung erzeugt auf der Haut gelbe Flecke; sie reducirt ammoniakalische Silberlösung. in der Hitze, unter Spiegelbildung. Oxydirt sich nicht an der Luft, wird aber von konc.  $HNO_3$  leicht in Chloressigsäure übergeführt. Liefert mit Acetylchlorid die Verbindung  $CH_2Cl \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5O$ . Liefert mit  $K(CN)$  ein Oel  $C_2H_3ClO \cdot C_2H_5(CN)O$ , das durch  $HCl$  in Essigsäure und Chlormilchsäure zerfällt (GLINSKY, Z. 1870, 513; B. 6, 1256). Geht, beim Erhitzen für sich oder mit etwas  $H_2SO_4$ , in  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd  $C_4H_5Cl_2O$  über. Den wasserfreien Chloraldehyd erhält man durch Ueberleiten der Dämpfe des Hydrates über, auf  $100^\circ$  erhitztes,  $CaCl_2$ . Er ist eine äußerst scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $85-85,5^\circ$  (kor.). Verbindet sich mit Wasser, unter starker Erwärmung, zum Hydrat. Verbindet sich leicht mit Alkohol; leitet man  $HCl$  in ein Gemisch aus Chloraldehyd und Alkohol, so entsteht Dichloräther  $C_4H_5Cl_2O$ . Wandelt sich schneller oder langsamer (je nachdem Spuren von  $HCl$  vorhanden sind?) in eine polymere, amorphe Modifikation um, die schwach nach Chloraldehyd riecht und sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether oder  $CHCl_3$  löst. Beim Erhitzen verflüchtigt sich dieselbe, ohne zu schmelzen, und beim Erhitzen auf  $200^\circ$  geht sie wieder in gewöhnlichen Chloraldehyd über.

$C_2H_3ClO \cdot NaHSO_3 + 2H_2O$ . Sechsseitige Tafeln (bei langsamem Verdunsten der wässrigen Lösung). Wird im Vakuum wasserfrei. Krystallisirt aus Alkohol mit  $\frac{1}{2}H_2O$  als ein Pulver (NATTERER; vgl. GLINSKY, Z. 1870, 649). Liefert, beim Kochen mit Soda, keinen Chloraldehyd, sondern ein nicht flüchtiges, in Wasser unlösliches Gummi. —  $C_2H_3ClO \cdot Hg_2Cl_2$  s. oben.

**Polymerer, krystallisirter Chloraldehyd**  $(C_2H_3ClO)_3 = CH_2Cl \cdot CH \begin{matrix} > O \cdot CH(CH_2Cl) \\ < O \cdot CH(CH_2Cl) \end{matrix} O$  (?) (vgl. oben). B. Bei allmählichem Eintragen von  $\frac{1}{2}$  Vol. Vitriolöl in, durch Eis und Kochsalz gekühlten, rohen Chloraldehyd (NATTERER, M. 3, 461). Die nach mehrstündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden mit Eiswasser und hierauf mit kleinen Mengen kalten Alkohols gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisirt. — Trimetrische (LANG, M. 3, 462) Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $87$  bis



87,5° (kor.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether und in heissem Alkohol. Siedep.: 140° bei 10 mm. Geht bei der Destillation in gewöhnlichen Chloraldehyd über. Dampfdichte = 8,25 (NATTERER, M. 6, 521). Sehr beständig. Wird von Eisen und Essigsäure nicht angegriffen; auch nicht von Silberacetat bei 100° oder von alkoholischem Ammoniak bei 100°. Natriumalkoholat wirkt bei 100° langsam ein.

**Chloraldehydalkoholat**  $C_2H_5ClO_2 = CH_2Cl.CH(OH).OC_2H_5$ . B. Durch Erhitzen von 1,2-Dichloräther mit dem siebenfachen Vol. Wasser auf 115–120° (ABELJANZ, A. 164, 217). — Siedet bei 93–95° (95–96°, JACOBSON, B. 4, 216), geht aber durch wiederholte Destillation in das Kondensationsprodukt  $C_5H_{16}Cl_2O_3$  (Siedep.: 163–165°) über, welches durch Schwefelsäure in Chloraldehyd und Aethylschwefelsäure gespalten wird (s. S. 295). Durch anhaltendes Erhitzen mit Wasser entstehen aus Chloraldehydalkoholat Chloraldehyd, resp. Glykolaldehyd und Alkohol.

**Gechlortes Methyläthylacetal**  $C_5H_{11}ClO_2 = CH_2Cl.CH(OCH_3).OC_2H_5$ . B. Aus *o*-Dichloräther und Natriummethylat (LIEBEN, A. 146, 202). — Flüssig. Siedep.: 137°; spec. Gew. = 1,056 bei 13,5°.

**Chloracetal**  $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$  s. S. 922.

**Chloraldehydessigester**  $C_6H_{11}ClO_3 = CH_2Cl.CH(OC_2H_5)O.C_2H_5O$ . B. Aus Dichloräther und Silberacetat (BAUER, A. 134, 176). — Siedep.: 170°.

**Dichloräthylacetal**  $C_4H_8Cl_2O_2 = C_2H_5O_2.CHCl.CH_2Cl$ . D. Durch Uebergießen von Chloraldehydhydrat mit Acetylchlorid (NATTERER, M. 3, 453). — Fruchtartig riechendes Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 160–165°. Unlöslich in Wasser.

**Chloraldehydacetylchlorid (Dichloräthylacetal)**  $C_4H_6Cl_2O_2 = C_2H_5O_2.CHCl.CH_2Cl$  (?). B. Durch Reduktion von Chloralacetylchlorid mit Zink und Essigsäure (CURIE, MILLIET, B. 9, 1611). — Flüssig. Siedep.: 146–148°. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° entstehen HCl, Essigsäure und braune Flocken.

**Dichloracetaldehyd**  $C_2H_2Cl_2O = CHCl_2.CHO$ . B. Bei der Destillation von Dichloracetal mit Schwefelsäure (PATERNO, Z. 1868, 667; GRIMAU, ADAM, Bl. 34, 29). Bei vierstündigem Kochen von 1 Thl. Methylchlorvinyläther  $CH_3O.CH:CCl_2$  mit 5 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2SO_4$ , 4 Thle.  $H_2O$ ) (DENARO, G. 14, 119). Beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von trichlormilchsaurem Natrium (REISSE, A. 257, 331).  $CCl_3.CH(OH).CO_2Na = C_2H_2Cl_2O + NaCl + CO_2$ . (Darstellung.) — Flüssig. Siedep.: 88–90°. Bei Gegenwart von etwas Salzsäure verwandelt er sich mit der Zeit in eine feste, amorphe, in Alkohol unlösliche Masse, die, auf 120° erhitzt, wieder in den flüssigen Dichloraldehyd übergeht. Im Gegensatz zu Monochloraldehyd oxydirt sich der Dichloraldehyd nicht an der Luft, rauchende Salpetersäure führt ihn aber leicht in Dichloressigsäure über.  $PCl_5$  erzeugt Acetylentetrachlorid  $CHCl_2.CHCl_2$ . Ist der Aldehyd stark salzsäurehaltig, so erhält man mit  $PCl_5$  den Körper  $C_4H_4Cl_6O = 2C_2H_2Cl_2O + PCl_5 - POCl_3$ . Derselbe bildet ein bei 250° siedendes Oel, das durch alkoholisches Kali in die Verbindung  $C_2H_2Cl_4O$  (Siedep.: 196°) übergeht. Letztere verbindet sich mit Brom zu krystallisirtem Bromid  $C_4H_2Cl_4Br_2O$  (Schmelzp.: 60°) (PATERNO, Z. 1869, 393). Dichloraldehyd wird, in ätherischer Lösung, von Zinkäthyl zu  $\alpha$ -Dichloräthylalkohol reducirt. Liefert mit Hydroxylamin Glyoxim  $C_2H_4N_2O_2$ .

**Hydrat**  $C_2H_2Cl_2O + H_2O$ . Wurde als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Butyrylchloral, durch Einleiten von Chlor in Paraldehyd (FRIEDRICH, A. 206, 251). — Monokline (?) Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 43° (FR.); 56–57° (DENARO, G. 14, 120). Siedep.: 118–121° (D.). Leicht löslich in Wasser und Aether, löslich in  $CS_2$ . Wird von  $HNO_3$  zu Dichloressigsäure oxydirt. Mit Vitriolöl entsteht Dichloraldehyd, der aber sehr bald in eine amorphe, paraffinähnliche Masse übergeht, die nicht bei 200° schmilzt, unlöslich in Wasser ist, sich etwas in Aether und wenig in heissem Alkohol löst.

Paradichloraldehyd  $(C_2H_2Cl_2O)_n$  bildet sich, wenn der gewöhnliche Dichloraldehyd mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung bleibt. Er entsteht daher sofort aus Dichloracetal, wenn das Gemenge desselben mit Schwefelsäure, in der Kälte, stehen bleibt. Man wäscht mit Wasser und krystallisirt aus Alkohol um (JACOBSEN, B. 8, 87; vgl. KREY, J. 1876, 475). — Hexagonale Pyramiden. Schmelzp.: 129–130°; spec. Gew. = 1,69. Sublimirt bei 210–220° unter Bildung von wenig gewöhnlichem Dichloraldehyd. Die totale Umwandlung in diesen erfolgt beim Erhitzen im Rohr auf 240–245°, oder mit concentrirter  $H_2SO_4$  auf 120–130°. Leicht löslich in heissem Alkohol; spurenweise löslich in siedendem Wasser.

**Dichloräthylidendiacetal**  $C_6H_8Cl_2O_4 = CHCl_2.CH(C_2H_5O_2)_2$ . B. Aus (2 Mol.)  $CH_3.COCl$  und (1 Mol.) Dichloracetaldehydhydrat (DELAERE, Bl. 48, 715). — Krystalle. Schmelzp.: 52°. Siedep.: 220–222°.

**Trichloracetaldehyd (Chloral)**  $C_2HCl_3O = CCl_3.CHO$ . *B.* Beim anhaltenden Chloriren von absolutem Alkohol (LIEBIG, *A.* 1, 189). Bei der Destillation von Stärke (oder Zucker) mit Braunstein und Salzsäure (STÄDELER, *A.* 61, 101). Beim Chloriren von wässrigem Aldehyd, erst in der Kälte und dann beim Erwärmen (PINNER, *B.* 4, 256; WÜRTZ, *Vogt*, *Z.* 1871, 679). Durch Erhitzen von Trichloracetal mit Schwefelsäure auf  $150^\circ$  (PATERNO, *A.* 150, 256). Aus Tetrachloräther  $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$  durch Destilliren mit concentrirter  $H_2SO_4$  oder Erhitzen mit Wasser auf  $100^\circ$  im Rohr (WÜRTZ, *Vogt*). — *D.* Man leitet Chlorgas durch absoluten Alkohol, anfangs in der Kälte, dann unter Erwärmen, zuletzt bis zum Kochen. Das erhaltene Chloralalkoholat  $C_2HCl_3O.C_2H_5O$  (PERSONNE, *Z.* 1870, 172 u. 351) wird mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure geschüttelt, das freie Chloral abgehoben und über  $CaCO_3$  rektificirt. Durch Zusetzen von Wasser führt man es in Chloralhydrat über, das aus  $CS_2$  (Ligroin,  $CHCl_3$ , Terpinöl, FLÜCKIGER, *b.* 1870, 432) umkrystallisirt wird. — Als Nebenprodukte erhält man bei der Chloral-Zerleitung, Chloräthyliden, Aethylenchlorid und gechlortes Aethylenchlorid (Siedep.:  $115^\circ$ ) (KRÄMER, *B.* 3, 257), welche sich in den Vorlagen condensiren. In Gegenwart von Eisenchlorid erfolgt die Chlorirung des Alkohols schneller, und ist die Ausbeute an Chloral größer als beim Operiren mit Chlor allein (PAGE, *A.* 225, 209).

Die Bildung des Chlorals aus Alkohol erklärt sich durch eine zunächst oxydierende Wirkung des Chlors auf Alkohol. Der entstehende Aldehyd vereinigt sich, im Momente des Freiwerdens, mit Alkohol zu Acetal, und Letzteres wird dann zu Trichloracetal chlorirt. Die freie Salzsäure spaltet endlich das Trichloracetal in  $C_2H_5Cl$  und Chloralalkoholat (LIEBEN, *B.* 3, 910). — I.  $CH_3.CH_2.OH + Cl_2 = CH_3.CHO + 2HCl$ . — II.  $CH_3.CHO + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$ . — III.  $CH_3.CH(OC_2H_5)_2 + 6Cl = CCl_3.CH(OC_2H_5)_2 + 3HCl$ . — IV.  $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2 + HCl = C_2H_5Cl + CCl_3.CH(OH).OC_2H_5$ . — Nach WÜRTZ und *Vogt* bildet der Aldehyd mit Alkohol und  $HCl$  zunächst Monochloräther.  $CH_3.CHO + HCl + C_2H_5.OH = CH_3.CHCl(OC_2H_5) + H_2O$ . Dieser geht durch Chloriren in Tetrachloräther  $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$  über, welcher durch Alkohol in Trichloracetal übergeführt wird, mit Wasser aber in Chloral und  $C_2H_5Cl$  zerfällt. Vgl. JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 601.

*Nachweis von Chloral.* Man zerlegt dasselbe durch Alkali in Ameisensäure und Chloroform und prüft dann auf  $CHCl_3$ .

*Quantitative Bestimmung des Chlorals.* Etwa 5 g Chloralhydrat werden in Wasser gelöst, überschüssiges (etwa 35 ccm) Normalnatron (40 g  $NaOH$  im Liter) zugegeben und der Ueberschuss des freien Natrons mit Normalsäure titrirt (165,5 g Chloralhydrat neutralisiren 1000 ccm Normalnatron:  $C_2Cl_3HO + NaHO = CHNaO_2 + CHCl_3$ . Ist das Chloral salzsäurehaltig, so wird seine Lösung zuvor mit  $CaCO_3$  geschüttelt (V. MEYER, HAFTER, *B.* 6, 600).

Das freie Chloral ist eine bei  $97,7^\circ$  (kor.) siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,54175 bei  $0^\circ$  (PASSAVANT, *Soc.* 39, 55; vgl. THORPE, *Soc.* 37, 191); = 1,52813 bei  $9,4^\circ$ . Ausdehnungskoeffizient: PASSAVANT; THORPE. Spec. Gew. = 1,5121 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, *A.* 203, 11). Siedep.:  $97,8-98,1^\circ$ ; spec. Gew. = 1,5292 bei  $9^\circ$ ; 1,5197 bei  $15^\circ$ ; 1,5060 bei  $25^\circ$ ; magnetische Molekularrotation = 6,591 bei  $16,3^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 51, 808). Leicht löslich in Wasser.

Koncentrirte wässrige Alkalien spalten das Chloral, schon in der Kälte, in Chloroform und ameisen-saures Alkali (Darstellung von reinem Chloroform). Geschwindigkeit der Zersetzung von Chloral durch Alkalien: REICHER, *R.* 4, 347. Alkoholisches Kali bildet  $CHCl_3$  und Ameisensäureester (KEKULÉ, *A.* 119, 188). Durch Zink und Salzsäure wird Chloral in Aldehyd übergeführt (PERSONNE, *A.* 157, 113). Beim Erwärmen einer wässrigen Chlorallösung mit fein zertheiltem Zink oder Eisenpulver entsteht Sumpfgas, neben  $CH_3Cl$  und  $CH_2Cl_2$  (COTTON, *Bl.* 42, 622). Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Trichloressigsäure. Chloral fällt nicht die Silberlösung; beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberlösung wird aber Silber mit Spigelbildung reducirt (STÄDELER, *A.* 106, 253). Wasserfreies Chloral wird von Chlor, an der Sonne, leicht zerlegt nach der Gleichung:  $C_2HCl_3O + Cl_2 = CCl_4 + COCl_2 + HCl$  (H. GAUTIER, *Bl.* 45, 87). Beim Erhitzen mit Brom auf  $150^\circ$  entstehen  $CCl_3.COBr$ ,  $CCl_3.Br$ ,  $CO$  und  $HBr$  (OGLIALORO, *B.* 7, 1461).  $PCl_5$  erzeugt  $C_2HCl_3$ ;  $PCl_3.Br_2$  bildet  $C_2HCl_3.Br_2$ .  $P_2S_5$  erzeugt  $C_2HCl_3$ . Rauchende Schwefelsäure verbindet sich in der Kälte mit Chloral; beim Erwärmen entsteht Chloralid. Jodkalium wirkt auf Chloral, bei Gegenwart von Wasser, unter Bildung von Jod und Chloroform ein. Beim Erhitzen von Chloral mit Jodsäure und Wasser auf  $100^\circ$  entstehen  $CO_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $JCl_3$  und Jod (AMATO, *J.* 1875, 473). Chloral verbindet sich direkt mit (1 Mol.) Zinkmethyl; behandelt man das Produkt mit Wasser, so entsteht Trichlorisopropylalkohol. Bei Anwendung überschüssigen Zinkmethyls erhält man Dimethylisopropylcarbinol. Erwärmt man Chloral mit  $AlCl_3$ , und zerlegt man das Produkt mit Wasser, so resultiren Polychloral und  $C_2Cl_4$ . Aus Chloral, Benzol und  $AlCl_3$  entstehen  $C_6H_5.CCl_2.CHO$ ,  $CHCl_2$ .



$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{CHCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  und  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ,  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . Aus Chloral, Zinkäthyl (und Wasser) entsteht Trichloräthylalkohol. Chloral verbindet sich, wie Aldehyd, mit  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ , Schwefelsäure, Säureamiden u. s. w.; mit Hydroxylamin entsteht Chloglyoxim  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClN}_2\text{O}_2$ ; doch verbindet sich Chloral auch direkt mit Hydroxylamin. Chloral liefert mit Blausäure die Verbindungen  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O.CNH}$  und  $3\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O.CNH}$  (s. Milchsäurenitril). Chloralacetylcyanid s. Nitril der Trichlormilchsäure. Verhalten (Verbrennung) des Chlorals durch  $\text{HgO}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ : COTTON, *B.* 43, 421.

Polychloral. B. Man erhitzt Chloral mit  $\text{AlCl}_3$  auf 60–70°, fällt dann mit Wasser und destillirt das gefällte Oel (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 267). — Flüssig. Siedep.: 239,5 bis 240°. Riecht nach Chloral. Wird, durch Erhitzen mit Kalilauge, in Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Geht durch Reduktion in Äthylalkohol und durch Oxydation in Trichloressigsäure über.

Metachloral. Bei spurenweiser Gegenwart von Beimengungen geht das Chloral allmählich in amorphes, in Wasser unlösliches Metachloral über. Diese Umwandlung wird besonders durch Schwefelsäure bewirkt. Entfernt man diese durch Schütteln des Chlorals mit 1% Barythdrat und destillirt, so bleibt das Chloral jahrelang flüssig (BYASSON, *J.* 1880, 696). Spuren von Salzsäure bewirken, selbst nach zehn Monaten, nur eine geringe Trübung. Schneller erfolgt die Umwandlung durch Stehenlassen mit 6 Thln. Vitriolöl. Dasselbe verhält sich gegen Alkalien und konzentrierte Salpetersäure wie Chloral. Durch Destillation bei 180° geht es völlig in gewöhnliches Chloral über (KOLBE, *A.* 54, 183). — Wasserfreies Trimethylamin wirkt lebhaft polymerisierend auf Chloral ein. Es entstehen offenbar mehrere polymere, feste Chlorale. Durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Ätheralkohol liefert das Produkt gewöhnliches Chloralalkoholat (MEYER, DULK, *A.* 171, 76).

Verbindung mit Natriumacetat  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} \cdot \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Mikrokrystallinisch (REBUFFAT, *G.* 17, 406). Unlöslich in Chloral. Löst sich in Wasser unter Zersetzung. Alkohol bewirkt Spaltung unter Bildung von Chloralalkoholat. — Aus Chloral, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht bei 110–130° Chloralacetat.

Chloralhydrat  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ . Chloral verbindet sich, unter Wärmeentwicklung, mit Wasser. Das Hydrat bildet monokline (GROTH, *B.* 5, 676) Tafeln. Schmelzp.: 57° (MEYER, DULK, *A.* 171, 75); Siedep.: 97,5° (i. D.); spec. Gew. = 1,5745 bei 66°/4° (JUNGFLEISCH u. a.; *Z.* 1870, 352); = 1,901 bei gewöhnlicher Temperatur (RÜDORFF, *B.* 12, 252); 1,818 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Spec. Gew. = 1,6415 bei 49,9°; 1,6274 bei 58,4°; 1,6136 bei 66,9°; magnetische Molekularrotation = 7,151 bei 54,6° (PERKIN, *Soc.* 51, 809). Die Differenz zwischen der magnetischen Molekularrotation von Chloralhydrat und Chloral beträgt 7,151–6,591 = 0,56 und beweist, dass das Wasser im Chloralhydrat chemisch gebunden ist. Dampfdichte = 2,76, entsprechend 4 Vol., d. h. es tritt völlige Spaltung in Chloral und Wasser ein. Schmelz- und Lösungswärme u. s. w.: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 12, 536; 20, 521. Molekularbrechungsvermögen = 49,02 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in 45 Thln.  $\text{CS}_2$ , bei 15–18° und in 4–5 Thln. siedendem  $\text{CS}_2$  (FLÜCKIGER). Durch Schütteln mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geht es sofort in wasserfreies Chloral über.

Bei raschem Verdunsten einer Lösung von wasserfreiem Chloral in Eisessig über Schwefelsäure entsteht ein isomeres Chloralhydrat, das bei 80° schmilzt, sich dem gewöhnlichen sehr ähnlich verhält und offenbar in Letzteres übergehen vermag. Beim langsamen Verdunsten der essigsauren Lösung krystallisirt gewöhnliches Chloralhydrat aus (MEYER, DULK, *A.* 171, 74).

Chloralhydrat verhält sich den Reagenzien gegenüber wie wasserfreies Chloral. Beim Erhitzen mit 5 Thln. konzentriertem Glycerin destilliren  $\text{CHCl}_3$ , Ameisensäure und Allylformiat (BYASSON, *J.* 1872, 441). Mit Silberoxyd auf 34° erwärmt, entsteht Dichloressigsäure (MAUMENÉ, *Z.* 1866, 96).  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Ebenso wirkt Cyankaliumlösung. Trockenes Kaliumchlorat wirkt, beim Erwärmen, lebhaft auf Chloral ein und erzeugt saures trichloressigsaures Kalium,  $\text{CO}_2$ , Chlor,  $\text{COCl}_2$  und  $\text{CHCl}_3$  (SEUBERT, *B.* 18, 3337). Während wasserfreies Chloral mit Fuchsin und  $\text{SO}_2$  die Aldehydreaktion zeigt, bleibt diese beim Chloralhydrat aus; im Chloralhydrat ist daher das Wasser nicht als Krystallwasser enthalten (CARO, V. MEYER, *B.* 13, 2343). Beim Schmelzen von Chloralhydrat mit Rhodan ammonium entsteht der Körper  $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{NS}$  (s. Thioharnstoff). Verhalten (Nachweis) des Chloralhydrates gegen gelbes Schwefelammonium: OOSTON, *Fr.* 21, 124.

Chloralhydrat, in Dosen von 1,5–5 g innerlich eingenommen, bewirkt Schlaf und Anästhesie (LIEBREICH, *B.* 2, 269); es tritt hierbei im Harn Urochloralsäure  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{O}_7$  auf. Ein Theil des Chlorals zersetzt sich im Blute in Chloroform und ameisen-saures Alkali, und die anästhesirende Wirkung des Chlorals kommt diesem Chloroform zu (ARLOING, *J.* 1879, 996). — Chloralhydrat besitzt antiseptische Eigenschaften (JACOBSEN, *J.*

1872, 441), indem Chloralhydrat mit den Albuminaten nicht faulende Verbindungen eingeht (PERSONNE, *J.* 1874, 507).

**Chloralsulfhydrat**  $2C_2HCl_3O + H_2S$ . *B.* Beim Einleiten von  $H_2S$  in eine ätherische Lösung von wasserfreiem Chloral (HAGEMANN, *B.* 5, 154), oder in eine wässrige Lösung von Chloralhydrat (WYSS, *B.* 7, 211). — Merkaptanartig riechende Krystallschuppen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether oder Alkohol, schwerer in Chloroform, daraus in Rhomboëdern krystallisierend. Schmilzt bei  $127-128^\circ$  unter Zersetzung (PATERNO, OGLIALORO, *B.* 7, 80).  $PCl_5$  erzeugt  $C_2HCl_5$ . Acetylchlorid wirkt substituierend: man erhält das Acetylderivat  $C_2H_2Cl_6(C_2H_3O)_2SO_2$ , welches (aus Alkohol) in Prismen krystallisiert und bei  $78^\circ$  schmilzt (WYSS). — Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. Chloralhydrat in 3—4 Thln. Wasser mit einer ungenügenden Menge Kaliumsulfhydratlösung wird Schwefel gefällt, und aus dem Filtrat krystallisiert, nach einigem Stehen, der Körper  $C_4H_4Cl_4O_2S = CCl_3.CH(OH).S.CH(OH).CH_3$ . Derselbe krystallisiert aus Alkohol, worin er leicht löslich ist, in Rhomboëdern; Schmelzp.:  $96-97^\circ$ . Löst sich in Wasser unter Zersetzung (MICHAEL, *B.* 9, 1267; vgl. dagegen NICOL, *J.* 1881, 588).

Chloral verbindet sich leicht mit Alkalidisulfiten (STÄDELER, *A.* 106, 253). Die in Blättchen krystallisierende Verbindung  $C_2HCl_3O.KHSO_3$  entsteht sogar bei Anwendung von neutralem Kaliumsulfite (RATKE, *A.* 161, 154). Erwärmt man aber Chloralhydrat mit Kaliumsulfidlösung auf  $80^\circ$ , so krystallisiert zunächst das Salz  $CH(SO_3K)_2.CHO + KHSO_3 + H_2O$ , und aus der Mutterlauge erhält man  $C_6H_{22}Cl_3S_3O_{31}K_7 = [CCl(SO_3K)_2.CHO + KHSO_3] + 2[CHCl(SO_3K).COH + KHSO_3] + 7H_2O$ .

**Schwefelsäurechloral.** Chloral verbindet sich, in der Kälte, mit rauchender Schwefelsäure (GRABOWSKI, *B.* 6, 225). Mischt man 1 Thl. Chloral mit 4—6 Thln. rauchender Schwefelsäure, so bildet sich (GR., *B.* 6, 1070) der Körper  $C_8H_{14}Cl_2S_2O_{15} = C_8H_6Cl_2S_2O_{11} \cdot 4H_2O = 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + 4H_2O$ . Wäscht man das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisiert den Rückstand aus Äther um, so erhält man die beständige Verbindung  $C_{10}H_2Cl_5S_2O_{16} = 5C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + H_2SO_4$ . Dieselbe krystallisiert unverändert aus warmem Alkohol, schmilzt bei  $70^\circ$  unter Zersetzung und entsteht auch aus Chloral und Schwefelsäureanhydrid. Sie löst sich nicht in Wasser, zieht aber an der Luft Wasser an und geht in eine weiche Masse über, welche, möglichst kalt mit Acetylchlorid behandelt, den Körper  $C_8H_{12}Cl_2S_3O_{17} (= 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7 + H_2SO_4 + 2H_2O)$  in bei  $92^\circ$  schmelzenden Nadeln hinterlässt.

Eine Mischung von Chloral mit dem gleichen Volumen stark rauchender Schwefelsäure erstarrt sogleich zu großen Krystallen der Verbindung  $C_8H_6Cl_2S_2O_{11} = 4C_2HCl_3O + H_2S_2O_7$ . Dieselbe wird von kaltem Wasser nicht verändert; durch Alkohol wird sie in Schwefelsäure und Chloralalkoholat gespalten. — Wird das Gemenge von Chloral und rauchender Schwefelsäure erwärmt, so entsteht Chloralid.

**Chloralammoniak**  $C_2H_2Cl_3NO = CCl_3.CH(OH).NH_2$ . *B.* Aus Chloral und  $NH_3$  (STÄDELER, *A.* 106, 253; PERSONNE, *A.* 157, 114). — *D.* Ammoniakgas wird in eine Lösung von wasserfreiem Chloral in Chloroform geleitet (R. SCHIFF, *B.* 10, 167). — Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $62-64^\circ$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser; heißes Wasser zersetzt es in Chloroform und Ameisensaures Ammoniak. Bei 8 Monate langem Stehen von Chloral-Ammoniak entstehen  $NH_3$ ,  $NH_4Cl$  und Chloraldiformamid (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 27, 320). Zerfällt, beim Erhitzen für sich auf  $100^\circ$ , in  $CHCl_3$  und Formamid, und daneben in Chloralimid  $C_2H_2Cl_3N$ , Isochloralimid, Diformamid und den Körper  $C_4H_5Cl_3N_2O_2$ . Beim Kochen von Chloralhydrat mit Ammoniumacetat entsteht Chloralimid.

**Chloralimid**  $C_2H_2Cl_3N$ . a. *cis-Derivat*  $(CCl_3.CH:NH)_2$ . *B.* Beim Kochen von Chloralhydrat mit Ammoniumacetat (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1068). Beim Erhitzen von festem Chloralammoniak auf  $100^\circ$  (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 26, 7). Entsteht in größerer Menge durch Erwärmen von 5 Thln. Chloralammoniak mit 2 Thln. wasserfreiem Chloral auf  $100^\circ$ . Man wäscht das Produkt mit Alkohol von 95% und krystallisiert es dann aus einem Gemisch aus 1 Thl. Benzol und 1 Thl. absol. Alkohol um. — Orthorhombische Krystalle oder Nadeln. Schmelzp.:  $150-155^\circ$ . Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in  $CHCl_3$  und Benzol. 100 Thle. Alkohol (von 95%) lösen 2 Thle. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf  $180^\circ$ , in  $CO_2$ ,  $HCl$ ,  $CHCl_3$ , Chloral,  $NH_4Cl$ , Formamid und Ameisensäure. Konc.  $HCl$  spaltet rasch in  $NH_4Cl$  und Chloral. Brom erzeugt  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dihydrochloralimid  $C_6H_4Cl_3N_3$ . Beim Erwärmen mit Benzoylchlorid entsteht Chloral-dibenzamid.

b. **Isochloralimid (cis-trans-Derivat)**  $(C_2H_2Cl_3N)_2 = (CCl_3.CH:NH)_2$ . *B.* Entsteht, neben Chloralimid, beim Vermischen von 200 g wasserfreiem Chloral mit 500 g Chloralammoniak (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 26, 34). Man kocht mit 1400 g Alkohol auf; beim Erkalten krystallisiert Chloralimid. Man fällt das Filtrat davon mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um. — Monokline (*A. ch.* [6] 26, 60)



Prismen. Schmelzp.: 105—106°. Wird von Mineralsäuren sofort in  $\text{NH}_3$  und Chloral zerlegt. Brom erzeugt  $\alpha$ - und  $\beta$ -Didehydrochloralimid. Wandelt sich, beim Erwärmen mit  $\text{CH}_3\text{J}$ , allmählich in Chloralimid um.

**Didehydrochloralimid**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2 = \text{CCl}_3\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH.CH}(\text{CCl}_3) \\ \text{NH.CH}(\text{CCl}_3) \end{smallmatrix} \text{N}$ . a.  $\alpha$ -(*cis*)-Derivat.

B. Entsteht, neben dem  $\beta$ -Derivat, beim Eintragen von 60 g Brom in eine Lösung von 12 g Chloralimid (oder Isochloralimid) in 25 g  $\text{CHCl}_3$  (BÉHAL, CHOAY, A. ch. [6] 26, 40). Man verdunstet kalt, im Luftstrome, übergießt den Rückstand mit Wasser, neutralisirt mit  $\text{NaHCO}_3$  und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol (von 95%) um. — Monokline (A. ch. [6] 26, 61) Prismen. Schmelzp.: 106—107°. Zerfällt, beim Erhitzen mit wässriger Salzsäure, in  $\text{NH}_3$ , Chloral und Trichloressigsäure.  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{NH}_3 + 2\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ . Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung erfolgt Spaltung in Chloral und Oxyditrichloräthylidendiamin  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$  (s. u.).

b.  $\beta$ -(*cis-trans*)-Derivat. B. Entsteht, neben dem  $\alpha$ -Derivat, beim Eintragen von 120 g Brom in eine abgekühlte Lösung von 100 g Chloralimid in 250 g  $\text{CHCl}_3$  (BÉHAL, CHOAY, A. ch. [6] 26, 16). Man kocht schliesslich  $\frac{3}{4}$  Stunde lang, verjagt dann das  $\text{CHCl}_3$ , im Luftstrome, in einer Schale, wäscht den zerriebenen Rückstand erst mit  $\text{NaHCO}_3$  und dann mit Wasser und krystallisirt ihn, nach dem Trocknen, erst aus Alkohol (von 95%) , dann aus Essigsäure und nochmals aus Alkohol um. — Monokline (A. ch. [6] 26, 62) Prismen. Schmelzp.: 157°. Sehr leicht löslich in Alkohol,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Verhält sich gegen Säuren wie das  $\alpha$ -Derivat.

**Oxyditrichloräthylidendiamin**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O} = \text{CCl}_3\text{C}(\text{OH}) \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH.CCl}_3$ . B.

Beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl.  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Didehydrochloralimid in 10 Thln. Alkohol (von 90%) mit Salzsäuregas (BÉHAL, CHOAY, A. ch. [6] 26, 21).  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CCl}_3\text{CHO}$ . Man verdunstet die filtrirte Lösung im Vakuum und krystallisirt den, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschenen, Rückstand aus Alkohol um. — Orthorhombische (A. ch. [6] 26, 62) Prismen. Schmelzp.: 151°. Schwache Base. Zerfällt, beim Erhitzen mit Mineralsäuren, in  $\text{NH}_3$ , Chloral und Trichloressigsäure.  $\text{POCl}_3$  bewirkt Spaltung in  $\text{NH}_3$  und einen Körper  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Dieser Körper entsteht auch, neben  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , beim Erhitzen mit  $\text{CH}_3\text{J}$  auf 120°. Liefert mit Benzoylchlorid ein bei 209—210° schmelzendes Benzoylderivat  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O.C}_6\text{H}_5\text{O}$ .

**Ditrichloracetyl-Ditrichloräthylidendiamin**  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}[\text{CH}(\text{CCl}_3)]_2\text{NH.CO.CCl}_3$ . B. Beim Erwärmen von Oxyditrichloräthylidendiamin mit  $\text{POCl}_3$  (BÉHAL, CHOAY, A. ch. [6] 26, 25).  $2\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$ . Man zerstört das überschüssige  $\text{POCl}_3$  durch Eiswasser und fällt dann durch  $\text{NH}_3$ . Der Niederschlag wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Schmelzp.: 215—216°. Wenig löslich in kaltem Benzol; löslich in Alkalien. Zersetzt sich, in der Hitze, unter Abspaltung von Trichloracetamid. Beim Erhitzen mit feuchtem Silberoxyd (und Alkohol) entstehen Essigsäure,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCN}$  u. s. w.

Nach R. SCHIFF (G. 19, 491) entstehen, beim Erhitzen von 3 Thln. Chloralhydrat mit 2 Thln. Ammoniumacetat auf 100°, Di- und Trichloralimid, nebst einem Körper  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_5\text{N}_3\text{O}$ , der bei 225° unter Zersetzung schmilzt. Wird das Rohprodukt wiederholt aus verd. Alkohol umkrystallisirt, so scheidet sich zunächst Trichloralimid ( $\text{CCl}_3\text{CH:NH}_3$ ) aus. Dasselbe schmilzt bei 146°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert es Diacetylchloralammonium  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NH.C}_2\text{H}_3\text{O}$  und ein sehr schwer lösliches Acetylderivat ( $\text{CCl}_3\text{CH:N.C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ), das (aus Alkohol) in Nadeln krystallisirt und bei 235°, unter Zersetzung, schmilzt.

In den Mutterlaugen von Trichloralimid findet sich das löslichere Dichloralimid ( $\text{CCl}_2\text{CH:NH}_2$ ), das bei 97° schmilzt. Je länger anfangs erhitzt wurde, um so weniger wird Dichloralimid gebildet, weil dieses, durch Erhitzen für sich oder mit Essigsäureanhydrid, in Trichloralimid übergeht.

Eine wässrige Chloralhydratlösung mit Schwefelammonium versetzt, lässt, auf Zusatz von Säure, ein hellbraunes Pulver fallen  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{S}_{13}\text{N}_4\text{O}_6 = 9\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O.H}_2\text{O} + 16(\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{S} - 27\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3 - 5\text{S} - 12\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkalien. Spec. Gew. = 1,62 (DAVY, J. 1875, 473).

Chloral vereinigt sich mit wasserfreiem Aethylamin. Die Verbindung zerfällt bei der Destillation in Chloroform und Aethylformamid.  $\text{CCl}_3\text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2 = \text{CCl}_3\text{H} + \text{CHO.NH.C}_2\text{H}_5$ . Chloral verbindet sich mit Säureamiden (JACOBSEN, A. 157, 245). Die Verbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, aber durch Alkalien leicht zerlegt.

**Dihydroxychloralphosphin**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_6\text{PO}_2 = (\text{CCl}_3\text{CHO})_2\text{PH}_2 = (\text{CCl}_3\text{CH.OH})_2\text{PH}$ . B. Durch Eintragen von 8 g  $\text{PH}_4\text{J}$  in die Lösung von 16 g Chloralhydrat in 14 g Aether erhält man bei 117—119° schmelzende Krystalle, die Wasser verlieren und die Verbindungen

dung  $(CCl_3.CH.OH)_2.PH + \frac{1}{2}H_2O$  liefern. Diese ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol u. s. w. Mit Acetylchlorid entsteht daraus das Diacetylderivat  $(CCl_3.CH.O.C_2H_5O)_2.PH + \frac{1}{2}H_2O$  (GIRARD, *Bl.* 46, 338).

*Verbindungen von Chloral mit Alkoholen.* Chloral verbindet sich nicht nur mit Weingeist (PERSONNE), sondern auch mit homologen Alkoholen (JACOBSEN, *A.* 157, 243), mit Glykol und Glycerin (HENRY, *B.* 7, 762), aber nicht mit aromatischen Alkoholen (J.).

**Chloralmethyllalkoholat**  $C_2H_5Cl_3O_2 = CCl_3.CH(OH).OCH_3$ . Schmelzp.: 50°; Siedep.: 106° (J., *A.* 157, 244); Siedep.: 98° (MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 445).

**Chloraläthylalkoholat**  $C_4H_9Cl_3O_2 = CCl_3.CH(OH).OC_2H_5$ . *B.* Aus Chloral und Aethylalkohol (PERSONNE, *J.* 1869, 504; MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 444). Beim Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol (LIEBEN, *B.* 3, 907; PERSONNE). — Schmelzp.: 56° (J.), 46° (LIEBEN, *B.* 3, 909). Siedep.: 115°; spec. Gew. = 1,143 bei 40° im flüssigen Zustande (M., M.); = 1,3286 bei 66°/4° (JUNGFLEISCH, *Z.* 1870, 352). Dampfdichte = 3,49 (statt 6,68) bei 198°, es tritt demnach völliges Zerfallen ein (LIEBEN). Spezifische Wärme, Schmelz- und Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 27, 389. Löst sich leicht aber langsam in Wasser (Unterschied von Chloralhydrat). Wird aus der wässrigen Lösung durch  $CaCl_2$  abgeschieden. Koncentrirte Schwefelsäure spaltet in Chloral und Alkohol. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 150° entstehen Essigäther, Chloraläthylacetat und Chloralacetat (REBUFFAT, *G.* 17, 408). Beim Erhitzen mit Natriumacetat und absolutem Alkohol erfolgt aber Spaltung in  $CHCl_3$  und Ameisensäure (R.).

**Chloralchloräthylalkoholat (Chloralglykolechlorhydrin)**  $C_4H_9Cl_3O_2 = CH_2Cl.CH_2O.CH(OH).CCl_3$ . *B.* Aus wasserfreiem Chloral und 2-Chloräthylalkohol (HENRY, *B.* 7, 763). Giebt mit  $PCl_5$  Pentachloräther.

**Chloraläthylechlorid**  $CCl_3.CHCl.OC_2H_5$ . Entsteht durch Behandeln von Chloralalkoholat mit  $PCl_5$  (HENRY) und ist identisch mit Tetrachloräther.

**Chloralmerkaptan**  $C_2H_5Cl_2O.C_2H_5S$ . Krystalle (MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 445).

**Chloralisomethylalkoholat**  $C_2HCl_3O.C_5H_{12}O$ . Schmelzp.: 56°; Siedep.: 145—147° (JACOBSEN, *A.* 157, 244). Spec. Gew. = 1,2340 bei 25° (im flüssigen Zustande, MARTIUS, MENDELSSOHN, *B.* 3, 445).

**Chloralacetylalkoholat**  $C_2HCl_3O.C_{16}H_{34}O$ . Mikroskopische Nadeln (JACOBSEN, *A.* 157, 244).

**Chloralallylalkoholat**  $C_2HCl_3O.C_3H_6O$ . Nadeln. Schmelzp.: 20,5°; Siedep.: 116° (OGIALORO, *B.* 7, 1462). Liefert mit Acetylchlorid das Acetat  $C_2H_3O_2.C_5H_6Cl_3O$ ; mit Benzoylchlorid erfolgt aber Bildung von Allylbenzoat und Chloral (OLIVERI, *G.* 14, 14).

**Chloralglykolat**  $C_6H_8Cl_6O_4 = CH_2O.CH(OH).CCl_3$ . *B.* Aus Glykol und wasserfreiem Chloral (HENRY, *B.* 7, 762). — Krystalle; Schmelzp.: 42°; Bildungswärme = 15,4 Cal. (FORCRAND, *Bl.* [3] 2, 256). Scheidet mit concentrirter Schwefelsäure Chloral ab. Bei der Einwirkung von  $PCl_5$  entsteht  $CH_2O.CHCl.CCl_3$  — eine nicht flüchtige, zähe Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,73 bei 17°.

*Verbindungen von Chloral mit organischen Säuren.*

**Chloraldiacetat**  $C_6H_7Cl_5O_4 = CCl_3.CH(OC_2H_5O)_2$ . *B.* Wasserfreies Chloral und Essigsäureanhydrid werden auf 150° erhitzt (V. MEYER, DULK, *A.* 171, 73). — Flüssig, unlöslich in Wasser. Siedep.: 221—222°; spec. Gew. = 1,422 bei 11°. Kalilauge wirkt erst beim Kochen zersetzend ein. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol, in Chloralalkoholat und Essigäther (REBUFFAT, *G.* 17, 408).

**Chloraläthylacetat**  $C_6H_7Cl_5O_3 = CCl_3.CH(OC_2H_5O).OC_2H_5$ . *B.* Aus Chloralalkoholat und Acetylchlorid (MEYER, DULK, *A.* 171, 69). — Flüssig; Siedep.: 198°; spec. Gew. = 1,327 bei 11°. Verhält sich gegen alkoholisches Kali und Cyankalium wie Chloral (BUSCH, *B.* 11, 447).

**Chloralallylacetat**  $C_7H_7Cl_3O_3 = CCl_3.CH(O.C_2H_5O).OC_3H_5$ . *B.* Aus Chloralallylalkoholat und Acetylchlorid (OLIVERI, *G.* 14, 13). — Flüssig. Siedep.: 105—107°.

**Chloralacetylchlorid (Tetrachloräthylacetat)**  $C_4H_4Cl_4O_2 = CCl_3.CHCl.OC_2H_3O$ . *B.* Aus wasserfreiem Chloral oder Chloralhydrat und Acetylchlorid (MEYER, DULK, *A.* 171, 67). — Flüssig; Siedep.: 185°; 188—189° (HÜBNER, *Z.* 1870, 345); 193° (DELACRE, *Bl.* 48, 716). Spec. Gew. = 1,4761 bei 17°. Geht, durch Zink und Essigsäure, in ein Derivat des Monochloraldehyds  $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_3O$  über (S. 928).

**Glykolsäuretrichloräthylidenester**  $C_4H_3Cl_3O_3 = \begin{matrix} CH_2O \\ CO.O \end{matrix} \backslash CH.CCl_3$ . *B.* Aus Glykolsäure und Chloral bei 120—130° (WALLACH, *A.* 193, 35). — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 41—42°. Nicht ganz unzersetzt flüchtig.



**Milchsäuretrichloräthylidenester**  $C_5H_5Cl_3O_3 = \overset{CO.O}{CH_3.CH.O.CH.CCl_3}$ . *B.* Aus Milchsäure und wasserfreiem Chloral bei 150–160° (WALLACH, *A.* 193, 36). — *D.* Aequivalente Mengen Milchsäure und Chloralhydrat werden durch Erwärmen gemischt und ein dem Chloral gleiches Gewicht an concentrirter  $H_2SO_4$  zugesetzt. Man fällt, nach beendeter Reaktion, mit Wasser (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 239). — Krystalle. Schmelzp.: 45°; Siedep.: 222–224°. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$ .

**Chloralid** (**Trichlormilchsäuretrichloräthylidenester**)  $C_5H_2Cl_6O_3 = CCl_3.CH.CO_2.CH.CCl_3$ . *B.* Bei der Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Chloral (STRÄDELER, *A.* 61, 104).  $3C_2H_5Cl_3O + C_5H_2Cl_6O_3 + CHCl_3 + CHCl_3 + H_2S_2O_7 = CO + HCl + 2SO_2.HCl$  (GRABOWSKY, *B.* 8, 1433). Beim Erhitzen von Trichlormilchsäure mit wasserfreiem Chloral auf 150–160° (WALLACH, *A.* 193, 1). (Trichlormilchsäure verbindet sich nicht mit Acet-, Valer- oder Benzaldehyd).  $CCl_3.CH(OH).CO_2H + CCl_3.CHO = C_5H_2Cl_6O_3 + H_2O$ . — *D.* Chloralhydrat wird mit dem dreifachen Volumen eines auf das spec. Gew. = 1,84–1,85 gebrachten Gemenges von englischer und fester rauchender Schwefelsäure übergossen und schwach erwärmt, bis das Chloral eben zu destilliren beginnt. Dann entfernt man die Flamme, schüttelt das Gemenge, und sobald die Temperatur desselben auf 80° gesunken ist, erhitzt man wieder bis gegen 100°. Dies wird so oft wiederholt, bis sich ölige Tropfen (im Kolbenhalse) bemerklich machen. Dann lässt man erkalten, gießt in kaltes Wasser und krystallisirt aus Aether um (WALLACH; vgl. KEKULÉ, *A.* 105, 293; GRABOWSKY, *B.* 8, 1433). ORTO (*A.* 239, 262) erwärmt, in einem Kolben mit Kühler, 500 g Chloralhydrat mit 2500 g Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84–1,85) 2–2½ Stunden lang auf 85–95°, bis sich Krystallbildungen an den kälteren Theilen des Kolbens zeigen. — Krystallisirt aus absolutem Aether in monoklinen Prismen. Schmelzp.: 114–115°; Siedep.: 272–273° (WALLACH). Siedep.: 147–148° bei 12 mm (Temp. des Bades: 175°) (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 239, 300). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, wenig in kaltem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in Chloroform und Ameisensäure. Beim Erhitzen mit Alkohol auf 140–150° entstehen Chloralalkoholat und Trichlormilchsäureester. Von Zink und Salzsäure wird es, in alkoholischer Lösung, zu Dichlorakrylsäure und dann zu Chlorakrylsäure und Aldehyd reducirt. Beim Erhitzen auf 270–290° von Chloralid mit  $PCl_5$  entsteht Trichlormilchsäuretetracloräthylidenester  $C_3H_3Cl_3.C_2Cl_4$ .

**Trichlormilchsäuretetracloräthylidenester**  $C_5HCl_4O_3 = CCl_3.CH.CO_2.CCl_3.CCl_3$ . *B.* Bei mehrthätigem Erhitzen auf 270–290° von Chloralid mit (etwas über 1 Mol.)  $PCl_5$  (ANSCHÜTZ, HASLAM, *A.* 239, 299; 253, 122). — Flüssig. Siedep.: 276°; 134–136° bei 12 mm; spec. Gew. = 1,74266 bei 20°/4°. Wird von Alkohol lebhaft zersetzt in Trichloressigsäureester und Trichlormilchsäureester;  $PCl_5$  wirkt bei 180° nach der Gleichung ein:  $C_5HCl_4O_3 + PCl_5 = 2CCl_3.COCl + CO + HCl + PCl_3$ .

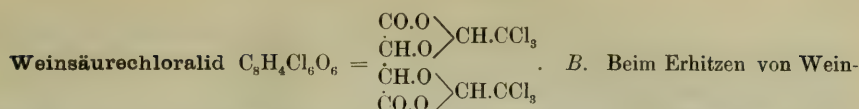
**Tribrommilchsäuretrichloräthylidenester**  $C_5H_2Cl_3Br_3O_3 = CBr_3.CH\langle\overset{O}{CO_2}\rangle.CH.CCl_3$ . *B.* Aus Tribrommilchsäure und Chloral (WALLACH, *A.* 193, 54). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 132–135°. Wird von Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung, zu  $\beta$ -Monobromakrylsäure und Aldehyd reducirt.

**Trichlorvalerolaktinsäurechloralid**  $C_7H_6Cl_6O_3 = C_3H_4Cl_3.CH\langle\overset{O}{CO_2}\rangle.C_2HCl_3$ . *B.* Aus Trichlorvalerolaktinsäure und Chloral bei 175° (WALLACH, *A.* 193, 37). — Krystalle; Schmelzp.: 87–88°; Siedep.: 295–299°.

**Aepfelsäurechloralid**  $C_6H_5Cl_3O_5 = \overset{CO_2H.CH_2.CH.O}{CO_2.O}CH.CCl_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Chloral mit Aepfelsäure auf 120–130° (WALLACH, *A.* 193, 42). — Große Nadeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 139–140°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Wird von heißem Wasser in seine Komponenten zerlegt. Ebenso — und schon in der Kälte — durch  $CaCO_3$ ,  $BaCO_3$ .

**Chlorid des Aepfelsäurechloralids**  $C_6H_4Cl_4O_4.Cl$ . *B.* Aus Aepfelsäurechloralid und  $PCl_5$  (WALLACH, *A.* 193, 44). — Oel, siedet über 200° unter theilweiser Zersetzung. Regenerirt mit Wasser heftig Aepfelsäurechloralid. Mit Alkoholen entstehen Ester des Chloralids.

**Methylester des Aepfelsäurechloralids**  $C_7H_7Cl_3O_5 = (CH_3.CO_2).CH_2.CH.O\langle\overset{O}{CO_2}\rangle.CH.CCl_3$ . *B.* Aus dem Chlorid und Holzgeist (WALLACH, *A.* 193, 45). — Nadeln. Schmelzp.: 85°. **Aethylester**  $C_8H_9Cl_3O_5$ . Schuppen. Schmelzp.: 45–46° (WALLACH).



säure mit wasserfreiem Chloral auf 150° (WALLACH, A. 193, 46). — Nadeln (aus  $CHCl_3$ ). Unlöslich in Wasser, löslich in warmem Alkohol und Aether. Nicht destillirbar.

**Urochloralsäure (Trichloräthylglykuronsäure)**  $C_8H_{11}Cl_3O_7$  (oder  $C_8H_{13}Cl_3O_7$  ?). B. Im Harn, bei täglichem Einnehmen von 4–5 g Chloral (MUSCULUS, MERING, B. 23, 486; MERING, H. 6, 483). Der Harn wird auf dem Wasserbade zum Syrup verdunstet und dieser wiederholt mit einem Gemisch aus 600 ccm Aether, 300 ccm Alkohol (von 90%) und 30 ccm Schwefelsäure (gleiche Theile Vitriolöl und Wasser) ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, neutralisirt den Rückstand mit chlorfremem Baryt und fällt erst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig (E. KÜLZ, *Archiv f. Physiol.* 28, 509). Der Bleiessigniederschlag wird durch  $H_2S$  zerlegt, die freie Säure mit Baryt neutralisirt und verdunstet. Das auskrystallisirte Baryumsalz zerlegt man durch verdünnte Schwefelsäure, verdunstet die Lösung in gelinder Wärme zum Syrup und stellt diesen über Schwefelsäure, bis er erstarrt. Dann kocht man wiederholt mit viel Aether aus (E. KÜLZ, *Archiv f. Physiol.* 33, 223). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 142° (E. KÜLZ). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. 1 g Säure löst sich in 234 ccm wasserfreiem Aether (E. K.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt stark sauer. Wird aus den Salzen nicht durch Essigsäure abgeschieden. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen  $CO_2$ , Ameisensäure und Oxalsäure. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Trichloräthylalkohol und Glykuronsäure  $C_6H_{10}O_8$ . Liefert, bei der Destillation mit  $HCl$ , Furfural (TOLLENS u. A. B. 25, 2569). Reducirt in der Wärme Silberlösung und alkalische Kupfer- und Wismuthlösungen. — Die Salze sind fast alle löslich in Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol; nur mit Bleiessig wird ein Niederschlag erhalten. Die Säure und ihre Salze sind linksdrehend. — Na.Ä. Seideglänzende Nadeln (MERING). — K.Ä. Seideglänzende Nadeln (KÜLZ). — Ba.Ä. Atlasglänzende Blättchen (aus Aetheralkohol) (E. KÜLZ).

**Bromacetaldehyd**  $C_2H_3BrO = CH_2Br.CHO$ . B. Bei der Destillation von Bromacetal mit entwässerter Oxalsäure (E. FISCHER, LANDSTEINER, B. 25, 2551). — Heftig riechendes Oel. Siedep.: 80–105°.

**Dibromacetaldehyd**  $C_2H_2Br_2O = CHBr_2.CHO$ . B. Brom wirkt lebhaft auf Aldehyd (HAGEMANN, B. 3, 758). — D. Man mengt Paraldehyd mit etwas mehr als dem doppelten Gewicht Essigäther und lässt (2 Mol.) Brom zutropfeln. Das zwischen 120 bis 150° siedende Rohprodukt wird mit 3–4 Vol. Schwefelsäure geschüttelt und dann fraktionirt (PINNER, A. 179, 67). — Schweres Oel. Siedep.: 142°. In Wasser und Alkohol äußerst löslich. Erzeugt auf der Haut eine Wunde. Geht mit der Zeit in eine feste, krystallisirte, in Wasser unlösliche Modifikation — Paradibromaldehyd — über. Alkalien zerlegen den Dibromaldehyd leicht. Mit 1 Mol. Wasser erstarrt er zu einem in Nadeln krystallisirenden Hydrat.

**Tribromacetaldehyd (Bromal)**  $C_2HBr_3O = CBr_3.CHO$ . B. Aus Alkohol und Brom (LÖWIG, A. 3, 288). Beim Bromiren einer Lösung von Paraldehyd in Essigäther (PINNER, A. 179, 68). — D. Bromdampf wird durch absoluten Alkohol geleitet und der bei 165–180° siedende Antheil des Produktes durch Wasser in Bromalhydrat übergeführt (SCHÄFFER, B. 4, 366). — Flüssig. Siedep.: 61,6° bei 9,36 mm; 72,6° bei 19,22 mm; 78,0° bei 25,84 mm; 84,8° bei 34,44 mm; 98° bei 57 mm; 113,6° bei 113,96 mm; 174,0° bei 760 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck*, S. 96). Spec. Gew. = 3,34 (LÖWIG). Wird durch Alkalien in Ameisensäure und Bromoform zerlegt.

$C_2HBr_3O.NaHSO_3$ . Krystallisirt aus Wasser in kleinen Blättern (SCHÄFFER).

**Bromalhydrat**  $C_2HBr_3O + H_2O$ . Breite rhombische Blätter. Schmelzp.: 53,5° (SCHÄFFER). Zerfällt bei der Destillation in  $H_2O$  und Bromal.

**Bromalammoniak** (SCHIFF, TASSINARI, B. 10, 1786). Krystallinisch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol,  $CHCl_3$ . Wird schon bei Blutwärme zersetzt.

**Bromalalkoholat**  $C_2HBr_3O.C_2H_5O$ . Dicke Nadeln. Schmelzp.: 44° (SCHÄFFER, B. 4, 367). In Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in seine Bestandtheile.

**Aldehydbromal**  $C_4H_5Br_3O_2 = C_2HBr_3O.C_2H_4O$  (?). B. Entsteht bei der Zerlegung der Bromverbindung des Aethers  $(C_2H_5)_2O.Br_3$  (?) mit Wasser (s. S. 294).

**Milchsäuretribromäthylidenester**  $C_6H_5Br_3O_3 = CH_3.CH \begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO_2 \end{array} CH.CBr_3$ . B. Bei der Einwirkung von Brom auf eine ätherische Lösung von Milchsäure (KLIMENKO, J. pr.



[2] 13, 98). Aus Bromal und Milchsäure bei 100° (KLIMENKO, *B.* 9, 968). — Krystallisiert aus Alkohol in kleinen Nadeln, aus Aether in rhombischen Säulen. Schmelzp.: 95–97°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Beim Behandeln mit Kalilauge tritt Bromoform auf.

**Trichlormilchsäuretribromäthylidenester**  $C_6H_2Br_3Cl_3O_3 = CCl_3 \cdot CH \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO_2 \end{smallmatrix} CH$ .  $CBBr_3$ . *B.* Aus Trichlormilchsäure und Bromal (WALLACH, *A.* 193, 53). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 149–150°.

**Tribrommilchsäuretribromäthylidenester (Bromalid)**  $C_6H_2Br_6O_3 = CBr_3 \cdot CH \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO_2 \end{smallmatrix} CH$ .  $CBBr_3$ . *B.* Aus Bromal und rauchender Schwefelsäure; aus Tribrommilchsäure und Bromal (WALLACH, *A.* 193, 52). — Monokline Krystalle. Schmelzp.: 158°. Unlöslich in Wasser, wird durch Alkohol rasch zersetzt. Löslich in Aether.

**Chlordibromacetaldehyd**  $C_2HClBr_2O = CClBr_2 \cdot CHO$ . *B.* Beim Behandeln von Chloracetal mit Brom, erst in der Kälte und dann bei 100° (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 600).  $CH_2Cl \cdot CH(OC_2H_5)_2 + Br_2 = CClBr_2 \cdot CH(OH)(OC_2H_5) + C_2H_5Br + HBr$ . Bei der Destillation des Produktes zerfällt das gebildete Alkoholat in Alkohol und freien Chlordibromaldehyd. — Flüssig. Siedep.: 148–149°; spec. Gew. = 2,2793 bei 15°. Wird durch  $H_2SO_4$  nicht polymerisiert. Giebt mit Kalilauge Chlordibrommethan.

**Hydrat**  $C_2HClBr_2O + H_2O$ . Kleine Prismen. Schmelzp.: 51–52° (J., N.).

**Alkoholat**  $C_2H_7ClBr_2O_2 = CClBr_2 \cdot CH(OH)(OC_2H_5)$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: 46° (JACOBSEN, NEUMEISTER).

**Dichlorbromacetaldehyd**  $C_2HCl_2BrO = CCl_2Br \cdot CHO$ . *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in, auf 50–100° erhitztes, Dichloracetal (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 600).  $CHCl_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2 + Br_2 = CCl_2Br \cdot CH(OC_2H_5)_2 + HBr$ . Das gebildete Alkoholat zerlegt man durch kaltes Vitriolöl. — Flüssigkeit, von chloralähnlichem, zu Thränen reizendem Geruch. Siedep.: 126°; spec. Gew. = 1,9176 bei 15°. Liefert, mit rauchender Schwefelsäure, Dibromchloralid  $C_2H_2Cl_4Br_2O_3$ . Wandelt sich, in Gegenwart von etwas  $H_2SO_4$ , in amorphen, porcellanartigen, geruchlosen Metadichlorbromaldehyd um, der unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist, bei 270° aber wieder in Dichlorbromaldehyd übergeht. Dichlorbromaldehyd scheidet mit Kalilauge Dichlorbrommethan aus.

**Hydrat**  $C_2HCl_2BrO + H_2O$ . Rhombische Blätter (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 51° (J., N.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in  $CHCl_3$ .

**Alkoholat**  $C_2HCl_2BrO + C_2H_5O$ . Feine, seidenglänzende Nadeln. Schmelzp.: 43° (J., N.).

**Tetrachlorbromalid**  $C_2H_2Cl_4Br_2O_3 = CCl_2Br \cdot CH \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CCl_2Br$ . *B.* Beim Behandeln von Dichlorbromaldehyd mit rauchender Schwefelsäure (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 600). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 122°.

**Jodacetaldehyd**  $C_2H_3JO = CH_2J \cdot CHO$ . *B.* Beim Kochen von Chloraldehyd mit Jodkaliumlösung (GLINSKY, *Z.* 1868, 618). Bei mehrtägigem Stehen von 30 ccm Aldehyd, gelöst in 60 ccm Wasser, mit 50 g Jod und 20 g Jodsäure (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 147). — Bleibt bei –20° flüssig; spec. Gew. = 2,14 bei 20°. Zersetzt sich bei 80°. Die Dämpfe reizen heftig die Augen. Schwer löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ . Kalilauge scheidet bald Jodoform ab. Silberacetat erzeugt Essigäther. Cyansilber erzeugt Cyanaldehyd.

**Trijodacetaldehyd (Jodal)**  $C_2HJ_3O = CJ_3 \cdot CHO$ . *B.* Beim Einleiten von HJ in Chloral oder Bromal (BERTRAND, *J.* 1881, 588). Nach MULDER (*R.* 7, 322) entsteht hierbei kein Jodal sondern ein Additionsprodukt  $C_2HCl_3O \cdot HJ$ . — Siedet oberhalb 200°.

**Amidoacetaldehyd (Aminoäthanal)**  $C_2H_5NO = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht wenn 3 Thle. Amidoacetal, vertheilt in 1 Thl. Wasser, tropfenweise mit 18 Thln. stark gekühlter Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) versetzt und, nach 4–5stündigem Stehen, im Vakuum verdunstet wird (E. FISCHER, *B.* 26, 93). — Das freie Aminoäthanal ist sehr unbeständig und verliert, beim Erwärmen mit Wasser,  $NH_3$ . — Das Hydrochlorid ist gummiartig, zerfließlich, sehr leicht löslich in absol. Alkohol. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Von Bromwasser wird es zu Glycin oxydirt. Mit Phenylhydrazin (+ Natriumacetat) liefert es Glyoxaldihydrizon  $C_6H_2(N_2H \cdot C_6H_5)_2$ . —  $(C_2H_5NO \cdot HCl) \cdot PtCl_4$ . Krystallisiert (aus Weingeist) mit 2 Mol.  $C_2H_5O$  in gelben mikroskopischen Nadeln, die sich sehr leicht in kaltem Wasser lösen. Löst sich ziemlich leicht in heißem Holzgeist und krystallisiert daraus mit 2 Mol.  $CH_4O$ .

**Amidoacetal (Acetalamin)**  $C_6H_{15}NO = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ . *B.* Entsteht, neben Diacetalamin, bei 10stündigem Erhitzen auf 130° von (1 Thl.) Chloracetal mit (20 Thln.) alkoholischem (MARCKWALD, *B.* 25, 2355) Ammoniak (WOLFF, *B.* 21, 1481; WOHL, *B.* 21,

617). Man verdunstet die vom  $NH_4Cl$  abfiltrirte Lösung, nimmt den Rückstand in Wasser auf und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung liefert, beim Fraktionniren, Diacetalamin. Aus der wässrigen Lösung fällt  $K_2CO_3$  Amidoacetal. — Flüssig. Siedep.:  $163^\circ$  (WOLFF). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Riecht sehr unangenehm. Zieht  $CO_2$  an. Kalte conc.  $HCl$  spaltet Amidoaldehyd ab. Zersetzt sich leicht, beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$ , in  $NH_3$ , Alkohol und eine Base  $C_4H_4N_2$  (?). —  $(C_6H_5NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Hexagonale Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Pikrat bildet gelbe, schwer lösliche Nadeln, die bei  $142-143^\circ$  schmelzen (WOHL, MARCKWALD, B. 22, 568).

**Diacetalamin**  $C_8H_{27}NO_4 = NH[CH_2.CH(O.C_2H_5)]_2$ . B. Siehe Acetalamin (WOLFF, B. 21, 1482). — Flüssig. Siedet unter partieller Zersetzung bei  $258-260^\circ$ , unzersetzt bei  $173-174^\circ$  bei 50 mm. Mischbar mit Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Die Lösung in 6–8 Vol. kalten Wassers scheidet, beim Erwärmen, die Base aus. Reagirt stark alkalisch. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure. —  $[C_{12}H_{27}NO_4.HCl]_2.PtCl_4$ . Orange-farbene Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $121^\circ$ . Zersetzt sich, beim Eindampfen der wässrigen Lösung, unter Abscheidung eines sehr schwer löslichen Salzes, das in zinnoberrothen Nadeln krystallisirt.

**Cyanacetaldehyd**  $C_3H_3(CN)O$ . B. Bei 10stündigem Kochen von 170 g Jodaldehyd mit 134 g Cyansilber und 340 g Alkohol (CHAUTARD, A. ch. [6] 16, 178). — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig. Siedep.:  $71,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,881 bei  $15^\circ$ . In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Wird von  $HNO_3$  zu Cyanessigsäure oxydirt.

**Rhodanacetaldehyd**  $C_3H_3NSO = CH_2(SCN).CHO$ . B. Entsteht (nicht immer) beim Uebergießen von Rhodansilber mit einer Lösung von Jodaldehyd in absol. Aether (CHAUTARD, A. ch. [6] 16, 194). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,47 bei  $18^\circ$ . Nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ .

**Thioacetaldehyd (Sulfaldehyd)**. Leitet man  $H_2S$  in wässrigen Aldehyd (WEIDENBUSCH, A. 66, 158), so scheidet sich ein Oel („roher Thioaldehyd“) aus, das bei  $-8^\circ$  fest wird und dann bei  $-2^\circ$  schmilzt (PINNER, B. 4, 258). Es ist ein Gemenge von  $C_2H_4S$  und  $(C_2H_4O)_x.C_2H_4S$  (KLINGER, B. 9, 1893; 11, 1024) und geht beim Destilliren oder besser beim Durchleiten von  $HCl$  in **Trithioaldehyd**  $C_6H_{12}S_3 = S \begin{smallmatrix} CH(CH_3).S \\ CH(CH_3).S \end{smallmatrix} CH.CH_3$  über.

Dieser bildet knoblauchartig riechende, rhombische Nadeln (FRIEDEL, CRAFTS, A. 124, 114), fängt bei  $205^\circ$  zu destilliren an und zersetzt sich bei  $260^\circ$ , ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmelzp.:  $45-46^\circ$  (GUARESCHI, Acad. Turin [1883] 18). Dampfdichte = 6,25 (HOFMANN, B. 3, 589). „Fester Sulfaldehyd“ entsteht leicht beim Einleiten von  $H_2S$  in eine wässrige Aldehydlösung, die mit Jod versetzt ist (BÖTTINGER, B. 11, 2205). Trithioaldehyd entsteht auch beim Behandeln von Paraldehyd mit  $H_2S$ . Versetzt man seine alkoholische Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung  $C_6H_{12}S_3.2AgNO_3$  in glänzenden Flittern. Trithioaldehyd liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ : das Sulfon  $C_6H_{12}S_3O_3$ , 1,1-Aethandisulfonsäure,  $H_2SO_4$  und Essigsäure. Mit Zinkpermanganat entstehen die Oxyde  $C_6H_{12}S_3O_2$ ,  $C_6H_{12}S_3O_4$ ,  $C_6H_{12}S_3O_6$ , sowie  $H_2SO_4$  und Essigsäure. Aus Trithioaldehyd und Methyljodid entsteht bei  $100^\circ$  Trimethylsulfinjodid (KLINGER, B. 10, 1879). Beim Erhitzen mit Kupfer zerfällt Trithioaldehyd in  $CuS$  und 2-Butylen.

**$\alpha$ -Trithioacetaldehyd**  $(C_2H_4S)_3$ . Leitet man in eine concentrirte, sehr saure wässrige Lösung von Aldehyd Schwefelwasserstoff ein, so scheiden sich Krystallnadeln von  $C_2H_4O.C_2H_4S$  aus. Das Filtrat von diesen Krystallen giebt, bei weiterem Behandeln mit  $H_2S$ , ein bei  $70-80^\circ$  schmelzendes Gemenge, aus welchem, durch Alkohol, der darin schwerer lösliche  $\alpha$ -Thioaldehyd abgeschieden werden kann. Leichter erhält man  $\alpha$ -Thioaldehyd, wenn man rohen, flüssigen Thioaldehyd in Wasser suspendirt, recht lange mit  $H_2S$  behandelt und das erhaltene Oel  $8C_2H_4S.H_2S$  (das durch conc. Salzsäure nicht verändert wird) mit einigen Tropfen Aldehyd versetzt. Trägt man das Oel vorsichtig in conc. Schwefelsäure ein, so fällt auf Zusatz von Wasser  $\beta$ -Trithioaldehyd aus (KLINGER, B. 11, 1023). Entsteht, neben wenig  $\beta$ -Trithioacetaldehyd, beim Einleiten von  $H_2S$  in ein Gemisch gleicher Theile Acetaldehyd, Wasser und starker Salzsäure (BAUMANN, FROMM, B. 22, 2602). Zur Reinigung krystallisirt man das Produkt wiederholt aus Aceton um (B., Fr., B. 24, 1464). Entsteht auch bei  $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen von rhodanwasserstoffsäurem Thialdin mit Wasser (MARCKWALD, B. 19, 1827; BAUMANN, FROMM, B. 24, 1459). —  $\alpha$ -Trithioaldehyd krystallisirt aus verdünnten Lösungen (in Eisessig oder Alkohol) in langen Säulen. Schmelzp.:  $101^\circ$ ; Siedep.:  $246-247^\circ$ . Dampfdichte = 6,0. Geht, durch Acetylchlorid, in  $\beta$ -Trithioaldehyd über. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure,  $CO_2$ , Oxalsäure, Schwefelsäure, unter Abscheidung von Aldehyd und Schwefel. Liefert mit  $KMnO_4$  ein Trisulfon  $C_6H_{12}S_3O_6$ . „Fester Sulfaldehyd“ geht, beim Erhitzen mit Jod-



wasserstoffsäure (Siedep.: 127°) auf 160°, in Aethyldisulfid über (BÖTTINGER). —  $(C_2H_5S)_3AgNO_3$ . Nadeln. —  $(C_2H_5S)_3 \cdot 3AgNO_3$ . Mikroskopische Prismen. Beide Salze scheiden, beim Erwärmen mit NaCl, wieder  $\alpha$ -Trithioaldehyd ab.

**$\beta$ -Trithioacetaldehyd**  $(C_2H_5S)_3$ . *B.* Aus rohem Thioaldehyd und Acetylchlorid oder konc. Schwefelsäure (vgl.  $\alpha$ -Trithioaldehyd). Bei mehrwöchentlichem Stehen von  $\alpha$ -Trithioaldehyd mit Aethyljodid (MARCKWALD, *B.* 20, 2817). Entsteht, neben wenig  $\alpha$ -Trithioaldehyd, beim Einleiten von  $H_2S$  in eine Lösung von 1 Vol. Acetaldehyd in 3 Vol. alkoholischer Salzsäure (BAUMANN, FROMM, *B.* 22, 2600). — Krystallisiert (aus Eisessig) in langen Nadeln. Schmelzp.: 125–126°. Siedet bei 245–248° fast unzersetzt. Dampfdichte = 6,0 (KLINGER, *B.* 11, 1023). Liefert mit  $KMnO_4$  dasselbe Trisulfon  $C_6H_{12}S_3O_6$  wie die  $\alpha$ -Verbindung. —  $C_6H_{12}S_3 \cdot AgNO_3$ . Nadeln. —  $C_6H_{12}S_3 \cdot 3AgNO_3$ . Blättchen (KLINGER).

**Trithioaldehyddioxyd**  $C_6H_{12}S_3O_2 = SO_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CH(CH_3)S \\ CH(CH_3)S \end{smallmatrix} \right\rangle CH \cdot CH_3$ . *B.* Entsteht, neben den Oxyden  $C_6H_{12}S_3O_4$  und  $C_6H_{12}S_3O_5$ , beim Behandeln von 150 g Trithioaldehyd (Schmelzp.: 45–46°), in Portionen von 25–50 g, mit einer Lösung von 450 g Zinkpermanganat in 6 l Wasser (GUARESCHI, *A.* 222, 305). — *D.* Die heiß filtrirte Lösung scheidet, beim Erkalten, das Oxyd  $C_6H_{12}S_3O_5$  ab. Die Mutterlauge hiervon liefert, beim Eindampfen, das Di- und Tetroxyd, die man durch Alkohol trennt, in welchem das Tetroxyd schwerer löslich ist. — Fläche Nadeln oder kurze Prismen (aus kochendem Wasser). Schmelzp.: 112–116°. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Aether.

**Triäthylidensulfon**  $C_6H_{12}S_3O_3 = SO \left\langle \begin{smallmatrix} CH(CH_3)SO \\ CH(CH_3)SO \end{smallmatrix} \right\rangle CH \cdot CH_3$  (?). *B.* Entsteht, neben Aethandisulfonsäure, beim Behandeln von je 5 g Trithioaldehyd (Schmelzp.: 45–46°) mit einer Lösung von 25–26 g  $KMnO_4$  in 400 ccm Wasser (GUARESCHI, *A.* 222, 302). Beim Eindampfen der filtrirten Lösung scheidet sich das Sulfon zunächst ab. — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 216–217°. Löslich in Wasser und Alkohol.

**Trithioaldehydtetroxyd** (?)  $C_6H_{12}S_3O_4 = SO_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CH(CH_3)SO_2 \\ CH(CH_3)S \end{smallmatrix} \right\rangle CH \cdot CH_3$ . *B.* Siehe das Dioxyd (GUARESCHI, *A.* 222, 308). — Kurze Nadeln. Schmelzp.: 228–231°. 1 Thl. löst sich bei 19° in 550–580 Thln. Wasser; viel leichter löslich in heißem Wasser.

**Trithioaldehydpentoxyd**  $C_6H_{12}S_3O_5$ . *B.* Siehe das Dioxyd (GUARESCHI, *A.* 222, 306). — Krystalle. Bräunt sich bei 235°; zersetzt sich bei 245°, ohne zu schmelzen. 100 Thle. Alkohol (von 93,5%) lösen bei 15,2° 0,54 Thle. Wenig löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Aether; löslich in  $CHCl_3$ . Wird von Chamäleonlösung nur in Gegenwart von Alkali oxydirt, wobei 1,1-Aethandisulfonsäure (?) entsteht.

**Trithioaldehydtrisulfon**  $C_6H_{12}S_3O_6 = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH - SO_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot SO_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Durch Oxydation einer Lösung von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Trithioaldehyd (in 20 Thln. Benzol) mit angesäuerter Chamäleonlösung (BAUMANN, FROMM, *B.* 22, 2606). — Feine Nadeln. Sublimirt leicht oberhalb 340°. In Wasser und in verdünnten Säuren fast unlöslich, sehr schwer löslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, leichter in heißem Alkohol und Eisessig. Unverändert löslich in Vitriolöl und in konc. Salpetersäure. Leicht löslich in Alkalien, daraus durch  $CO_2$  fällbar. Mit  $CH_3J$  (und alkoholischem Natron) entsteht Triacetontrisulfon  $C_9H_{18}S_3O_6$ .

**Dimethyltrimethylendisulfon**  $C_4H_{10}S_3O_6 = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot SO_2 \cdot CH_3 \\ SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . *B.* Man sättigt eine neutrale Lösung von Formaldehyd mit Schwefelwasserstoff, schüttelt die Lösung mit Aether und behandelt das in den Aether übergegangene Oel mit  $CH_3J$  und Natronlauge. Das ölige Reaktionsprodukt oxydirt man, in saurer Lösung, mit  $KMnO_4$  in der Kälte, erwärmt zuletzt und filtrirt heiß. Beim Erkalten scheidet sich Dimethyldimethyltrisulfon aus, gelöst bleibt Methylendimethylsulfon (BAUMANN, *B.* 23, 1872). — Lange, dünne Prismen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 184–185°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Löslich in Natron.

**Tetrabrommethyltrimethyltrisulfon**  $C_4H_6Br_4S_3O_6$ . *B.* Aus Methyltrimethyltrisulfon, gelöst in Wasser, und Bromwasser (BAUMANN, *B.* 23, 1873). — Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 190°. Unlöslich in Wasser.

**Dimethyltrimethylendisulfonsulfid**  $C_5H_{10}S_3O_4 = \begin{smallmatrix} CH_2 \quad S \quad CH_2 \\ SO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot SO_2 \end{smallmatrix}$  oder  $CH_3 \cdot CH \cdot S \quad CH_2$ . *B.* Durch Erwärmen von Trimethylendisulfonsulfid mit über-

schüssigem  $CH_3J$  und alkoholischem Natron (CAMPS, B. 25, 249). — Feine glasglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.:  $319^\circ$ . Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol.

**Dimethyltrimethylentrisulfon**  $C_5H_{10}S_3O_6 = CH_3 \cdot CH \cdot SO_2 \cdot CH \cdot CH_3$ . B. Entsteht, neben Trimethyltrimethylentrisulfon, beim Kochen von Natriumtrimethylentrisulfon mit (1 Mol.)  $CH_3J$  und verd. Alkohol (CAMPS, B. 25, 238). Man trennt beide Körper durch Natronlauge (von  $10\%$ ), wobei das Natriumsalz des Trimethyltrimethylentrisulfons auskrystallisiert. Entsteht auch durch Oxydation von Dimethyltrimethylenisulfonsulfid  $C_5H_{10}S_3O_4$  mit  $KMnO_4$  (CAMPS, B. 25, 251). — Nadeln. Sublimiert, bei schnellem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol.

**Dimethyltetrabromtrimethylentrisulfon**  $C_5H_6Br_4S_3O_6 = (CH_3)_2 \cdot C_3Br_4(SO_2)_3$ . B. Aus Dimethyltrimethylentrisulfon, gelöst in siedender verd. Essigsäure, und überschüssigem Bromwasser (CAMPS, B. 25, 252). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei  $231^\circ$ , unter Verlust von Brom.

**Trimethyltrimethylentrisulfon**  $C_6H_{12}S_3O_6 = CH_3 \cdot CH \cdot SO_2 \cdot CH \cdot CH_3$ . B. Siche

Dimethyltrimethylentrisulfon (CAMPS, B. 25, 238). — Seideglänzende Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Sublimiert, bei schnellem Erhitzen, ohne zu schmelzen.

**Aethylidendimethylsulfon**  $C_4H_{10}S_2O_4 = (CH_3 \cdot SO_2)_2 \cdot CH \cdot CH_3$ . B. Bei der Oxydation von  $CH_3 \cdot CH(S \cdot CH_3)_2$  (dargestellt aus Aldehyd und  $CH_3 \cdot SH$ ) durch  $KMnO_4$  (BAUMANN, KAST, H. 14, 56). — Krystalle. Schmelzp.:  $122^\circ$ . Löslich in 140 Thln. kalten Wassers.

**Aethylidendithioäthyläther (Dithioacetal)**  $CH_3 \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2$  s. S. 923.

**Thioäthylacetal**  $C_4H_{10}S_2O_2 = C_2H_5 \cdot S \cdot CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ . B. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylmerkaptan und Monochloracetal (AUTENRIETH, B. 24, 162). — Flüssig. Siedep.:  $168-170^\circ$ .

**Aethylidendiäthylsulfon**  $C_6H_{14}S_2O_4 = CH_3 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Behandeln von Dithioacetal oder Dithiodiäthylpropionsäure  $CH_3 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CO_2H$  (dargestellt aus Brenztraubensäure, Merkaptan und  $HCl$ ) mit angesauerter Chamäleonlösung (BAUMANN, B. 19, 2814; FROMM, A. 253, 140). — Lange Tafeln und Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $75^\circ$ . Sublimiert unzersetzt. Siedet gegen  $320^\circ$  unter Verlust von  $SO_2$ . Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, Aether und Alkohol, schwerer in  $CS_2$ , schwer in Ligroin. Beständig gegen Alkalien und Säuren. Liefert ein Natriumsalz.

**Chloräthylidendiäthylsulfon**  $C_6H_{13}ClS_2O_4 = CH_3 \cdot CCl(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei vierzehntägigem Stehen einer mit Chlor gesättigten, wässrigen Lösung von Aethylidendiäthylsulfon an der Sonne (FROMM, A. 252, 146). — Nadeln. Schmelzp.:  $102-103^\circ$ .

**Bromäthylidendiäthylsulfon**  $C_6H_{13}BrS_2O_4 = CH_3 \cdot CBr(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei längerem Stehen von Aethylidendiäthylsulfon mit Bromwasser (BAUMANN, B. 19, 2814; FROMM, A. 253, 141). — Büschel (aus Wasser). Schmelzp.:  $115^\circ$ . Etwas schwer löslich in Alkohol und Aether, kaum löslich in Ligroin. Unzersetzt löslich in warmem Vitriolöl. Beim Erhitzen mit Natronlauge entstehen Aethylidendiäthylsulfon und  $H_2SO_4$ .

**Jodäthylidendiäthylsulfon**  $C_6H_{13}JS_2O_4 = CH_3 \cdot CJ(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von Aethylidendiäthylsulfon mit Jod (FROMM, A. 253, 147). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $128-129^\circ$ .

**Aethylidenäthylendisulfid**  $C_4H_8S_2 = CH_3 \cdot CH \langle S \rangle C_2H_5$ . B. Aus Aldehyd und Dithioglykol  $C_2H_4(SH)_2$  (FASBENDER, B. 21, 1475). — Flüssig. Siedep.:  $172-173^\circ$ . Liefert, bei der Oxydation, ein Sulfon, das (aus Wasser) in langen Nadeln krystallisiert und bei  $198^\circ$  schmilzt.

**Chloraldithioglykol**  $C_2HCl_3O + C_2H_4(SH)_2$ . Seideglänzende Blättchen (aus Aether). Schmelzp.:  $116^\circ$  (FASBENDER, B. 21, 1476).

**Aethylidendiglykolsäure**  $C_6H_{10}S_2O_4 = CH_3 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Vermischen von Acetaldehyd mit wasserfreier Thioglykolsäure (BONGARTZ, B. 21, 479). — Krystalle (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $107-108^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Kochen mit konc.  $HCl$  in Aldehyd und Thioglykolsäure zerlegt. — Starke zweibasische Säure.

**Verbindung**  $C_2H_2O \cdot C_2H_4S$ . B. Beim Einleiten von  $H_2S$  in eine stark salzsaure Lösung von Aldehyd (KLINGER, B. 11, 1023; MARCKWALD, B. 19, 1831). — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $60-61^\circ$  (M.). Siedep.:  $166-168^\circ$ . Ungemein flüchtig, schon bei gewöhnlicher Temperatur. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt mit  $HgCl_2$  einen amorphen Niederschlag. Scheidet aus  $AgNO_3$  und  $PtCl_4$  sofort Schwefelmetalle ab. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Aldehydharz und  $K_2S$ .



Diäthylidentetrasulfid  $C_4H_8S_4 = CH_3 \cdot CH \begin{smallmatrix} S.S \\ S.S \end{smallmatrix} CH \cdot CH_3$ . B. Beim Versetzen

einer salzsauren Lösung von Thialdin mit einer schwachen Lösung von Jod in KJ (FASRENDER, B. 20, 464). Der erhaltene Niederschlag wird mit  $CHCl_3$  gelöst, diese Lösung durch  $SO_2$  vom Jod befreit und dann durch Aether gefällt. — Harzige Masse.

Aldehyddisulfonsäure  $(SO_3H)_2 \cdot CH \cdot CHO$  s. S. 901.

Chloraldehydsulfonsäuren s. S. 902.

Bromaldehyddisulfonsäure  $(SO_3H)_2 \cdot CBr \cdot CHO$  s. S. 902.

**3. Propionaldehyd, Propanal**  $C_3H_6O = C_3H_5 \cdot CHO$ . B. Bei der Oxydation von Propylalkohol (CHANCELL, A. 151, 301). Beim Erhitzen von 1 Vol. Propylenchlorid mit 20 Vol.  $H_2O$  auf  $220^\circ$ , neben Aceton (LINNEMANN, A. 161, 64). Beim Erwärmen von Citradibrombrenzweinsäure (FRIEDRICH, A. 203, 355; KRUSEMARK, A. 206, 4) oder Mesadibrombrenzweinsäure (KRUSEMARK) mit Alkalien.  $C_5H_8Br_2O_4 + H_2O = C_3H_6O + 2CO_2 + 2HBr$ . Bei der Destillation von Rohrzucker mit Kalk (E. FISCHER, LAYCOCK, B. 22, 105). — D. 1 Thl. Propylalkohol wird mit 6,7 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2SO_4$ , 5 Thle.  $H_2O$ ) versetzt und dazu die theoretische Menge  $CrO_3$ , in 2 Thln.  $H_2O$  gelöst, allmählich zugefügt (PRZYBYTEK, J. 8, 335). Man gießt allmählich in 100 g nahe zum Sieden erhitzten Propylalkohols ein Gemisch aus 82 g  $K_2Cr_2O_7$  und 109 g  $H_2SO_4$ , gelöst in so viel Wasser, dass  $\frac{1}{2}$  l Lösung entsteht. Der gebildete Aldehyd destillirt zumeist gleich über und wird durch Rectificiren gereinigt. Der Rückstand wird dann destillirt. Das Destillat zunächst durch  $BaCO_3$  von Propionsäure befreit und wieder destillirt. Durch Zusatz von  $K_2CO_3$  kann man den unangegriffenen Propylalkohol aus dem Destillat isoliren (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 14). — Erstickend riechende Flüssigkeit; Siedep.:  $48,8^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,8074 (LINNEMANN, A. 161, 22). ROSSI (A. 159, 79) giebt den Siedep.:  $49,5^\circ$  bei 740,5 mm und das spec. Gew. = 0,804 bei  $17^\circ$ . Spec. Gew. = 0,832 bei  $0^\circ$ ; = 0,7898 bei  $32,6^\circ$  (PIERRE, PUCHOT, A. 155, 362; 163, 273). Spec. Gew. = 0,80648 bei  $15^\circ$ ; = 0,79664 bei  $25^\circ$  (PERKIN, Soc. 45, 476); = 0,8066 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, A. 203, 13). Spec. Gew. = 0,8432 bei  $0^\circ$ ; spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL. M. 2, 674. Löslich in 5 Vol.  $H_2O$  bei  $20^\circ$ . Kali und selbst Potaschelösung zersetzen den Aldehyd beim Erwärmen. Aus seiner Lösung in Natriumdisulfit kann er nur durch Soda unverändert abgeschieden werden. Giebt mit  $NH_3$  unter  $0^\circ$  ein festes Additionsprodukt, das sich aber schon bei  $0^\circ$  in ein Oel umwandelt. Bleibt das Oel an der Luft stehen, so entsteht daraus, unter Mitwirkung von  $CO_2$ , eine bei  $74^\circ$  schmelzende Base  $C_{15}H_{29}N_3$ . Erhitzt man das Oel, im Rohr, auf  $200^\circ$ , so erhält man u. a. eine bei  $193$ — $195^\circ$  siedende, flüssige Base  $C_9H_{13}N$ . Leitet man  $H_2S$  in eine wässrige, mit etwas  $HCl$  versetzte Propionaldehydlösung, so scheidet sich eine auf dem Wasser schwimmende Oelschicht  $C_6H_8S_3 \cdot C_3H_6O$  ab, die durch weitere Einwirkung von  $H_2S$  in eine schwere Flüssigkeit übergeht (W. ALEXEJEV, B. 10, 1739). Wird durch Erhitzen mit Natriumacetatlösung in Methyläthylakrolein  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : (CH_3) \cdot CHO$  umgewandelt. Beim Behandeln mit Monochloressigsäure und Zink und darauf mit Wasser entsteht Parapropionaldehyd.

*Nachweis von Propionaldehyd.* Man erwärmt gelinde Propionaldehyd (einige Tropfen) mit der doppelten Menge Phenylhydrazin, wäscht das Produkt mit stark verdünnter Essigsäure, filtrirt und erhitzt das zurückbleibende Oel mit der gleichen Menge  $ZnCl_2$  auf  $180^\circ$ . Es entwickelt sich der Geruch nach Skatol (E. FISCHER, B. 22, 104).

*Para-Propionaldehyd.* B. Man leitet einige Blasen Salzsäuregas durch, im Kältegemisch befindlichen, Propionaldehyd, lässt einige Stunden im Kältegemisch stehen, filtrirt den gebildeten Metapropionaldehyd ab und fraktionirt das Filtrat (ORNDORFF, Am. 12, 353). — Flüssig. Erstarrt bei  $-20^\circ$  krystallinisch. Siedet bei  $169$ — $171^\circ$ , dabei in gewöhnlichen Propionaldehyd übergehend. Siedep.:  $85$ — $86^\circ$  bei 50 mm. Nicht sehr leicht löslich in Wasser. Wird von  $HCl$  oder  $H_2SO_4$  in Propionaldehyd umgewandelt.

*Para-Propionaldehyd*  $(C_3H_6O)_3 = C_2H_5 \cdot CH \begin{smallmatrix} O \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ \text{Ö} \\ O \cdot \dot{C}H \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Man lässt ein Ge-

misch von (100 g) Propionaldehyd, (200 g) Monochloressigsäureäthylester und Zink drei Monate lang stehen, fügt dann Wasser und wenig  $H_2SO_4$  hinzu und schüttelt mit Aether aus. Das in den Aether Uebergegangene verseift man mit überschüssigem alkoholischen Kali, verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit Wasser und fraktionirt das abgeschiedene Oel (S. REFORMATSKY, J. 22, 197). — Flüssig. Siedep.:  $169$ — $170^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9568 bei  $0^\circ/4^\circ$ , 0,9435 bei  $16^\circ/4^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Destillation mit einem Tropfen Vitriolöl entsteht Propionaldehyd. Vereinigt sich nicht mit Hydroxylamin.

**Meta-Propionaldehyd.** *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in, auf  $-20^\circ$  abgekühlten, Propionaldehyd (ORNDORFF). — Krystalle. Schmelzp.:  $180^\circ$ . Sublimirt, von  $160^\circ$  an, in Nadeln. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol.

**Propionaldehydammoniak**  $C_3H_6O.NH_3$ . *D.* Man leitet trockenes Ammoniakgas in eine, im Kältegemisch befindliche, Lösung von Propionaldehyd in Ligroin (A. WAAGE, *M.* 4, 709). — Flockiger Niederschlag. In Ligroin schwerer löslich als in Alkohol oder Aether. Zersetzt sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abspaltung von Wasser. Es entsteht zugleich ein Oel, aus welchem bei  $230^\circ$  Parvolin  $C_9H_{13}N$  und wenig Pikolin  $C_8H_7N$  gebildet werden. Bei der Einwirkung von  $CO_2$  auf jenes Oel entsteht die Verbindung  $C_{15}H_{29}N_3$ .

**Verbindung**  $C_{15}H_{29}N_3 = C_3H_6:N.C_3H_6.NH.C_3H_6:N.C_3H_6$  (?). *B.* Bei der Einwirkung von  $CO_2$  auf das ölige Zersetzungsprodukt des Propionaldehydammoniaks (WAAGE, *M.* 4, 712). — *D.* Man leitet durch das ölige Zersetzungsprodukt einige Stunden Luft hindurch (um  $NH_3$  zu entfernen), hebt das gebildete Wasser ab und stellt das Oel auf zwei bis drei Tage über  $H_2SO_4$ . Ist alles  $NH_3$  aus dem Oele entfernt, so löst man es in Alkohol, leitet  $CO_2$  hindurch und lässt die Lösung an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und aus Aether umkrystallisirt. — Triklone Krystalle. Schmelzp.:  $74^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Benzol, sehr leicht löslich in Aether. Sehr leicht zersetzlich. Mineralsäuren wirken heftig ein und spalten Propionaldehyd ab. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen: Propionaldehyd, Methyläthylakrolein  $C_6H_{10}O$ ,  $NH_3$  und Parvolin  $C_9H_{13}N$ . Letzteres entsteht auch beim Erhitzen der Verbindung auf  $230^\circ$ .

**Tetrahydroxypropyldenphosphoniumchlorid**  $C_{12}H_{28}PO_4Cl = (C_3H_6O)_4.PH_4Cl = [C_3H_6.CH(OH)]_4.PCl$ . *B.* Beim Einleiten von  $PH_3$  und  $HCl$  in die Lösung von 1 Vol. Propionaldehyd in 4 Vol. Aether (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 331). — Kleine Krystalle. Schmelzp.:  $128^\circ$ . Unlöslich in Aether, wenig löslich in  $CS_2$  und  $CHCl_3$ , leicht in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. Riech sehr unangenehm.

**Bromid**  $C_{12}H_{28}PO_4Br = (C_3H_6O)_4.PH_4Br$ . *B.* Wie das Chlorid  $C_{12}H_{28}PO_4Cl$  (MESSINGER, ENGELS). — Feine Nadelchen. Schmelzp.:  $105-106^\circ$ .

**Jodid**  $C_{12}H_{28}PO_4J = (C_3H_6O)_4.PH_4J$ . *B.* Durch Zusammenbringen, im Kältegemisch, von (12 g) Propionaldehyd mit (8 g)  $PH_4J$  (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 24). Man wäscht das Produkt mit etwas Aether und krystallisirt das Ungelöste aus Chloroform um. Im Chloroform bleibt die zugleich entstandene, ölige Verbindung  $(C_3H_6O)_5.PH_4J$  gelöst. — Mikroskopische, rhomboëdrische Tafeln. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Schmelzp.:  $95-96^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser; durch heißes Wasser wird  $PH_3$  entwickelt. Etwas löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Koncentrirte Kalilauge (1 Mol.) zerlegt das Jodid unter Abspaltung von Propionaldehyd und Bildung von Trihydroxypropyldenphosphoniumhydrat  $C_9H_{22}PO_4 = (C_2H_5.CH.OH)_3.PH.OH$ . Dieser Körper ist syrupförmig, löslich in Alkohol und Aether. Er löst sich etwas in kaltem Wasser, aber weniger in heißem. Die wässrige Lösung reagirt sauer und reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Nicht flüchtig. Koncentrirte Kalilauge bewirkt Spaltung in Propionaldehyd, Wasserstoff und  $H_3PO_2$ .

**Propyldimethyläther**  $C_6H_{12}O_2 = C_2H_5.CH(OCH_3)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $86-88^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8657 bei  $0^\circ$  (NEWBURY, BARNUM, *Am.* 12, 520).

**Propyldiäthyläther**  $C_7H_{16}O_2 = C_2H_5.CH(OC_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $122,8^\circ$  bei 744 mm; spec. Gew. = 0,8825 bei  $0^\circ$  (NEWBURY, BARNUM).

**Propyldipropyläther**  $C_9H_{20}O_2 = C_2H_5.CH(OC_3H_7)_2$ . *D.* Man erhitzt ein Gemisch aus 150 g Propionaldehyd, 300 g Propylalkohol und 75 g Essigsäure, im Rohr, 20 Stunden lang auf  $100^\circ$ , destillirt vom Rohprodukte alles unter  $110^\circ$  Siedende ab, kocht den Rückstand mit Kalilauge und fraktionirt (SCHEDEL, *M.* 5, 247). — Flüssig. Siedep.:  $165,6^\circ$  (kor.) bei 747 mm; spec. Gew. = 0,8495 bei  $0^\circ$ .

**Propyldenäthylenäther**  $C_6H_{10}O_2 = C_2H_5.CH \begin{matrix} \diagup O.CH_2 \\ \diagdown O.CH_2 \end{matrix}$ . *B.* Aus Propionaldehyd und Aethenylglykol bei  $100^\circ$  (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 30). — Flüssig. Siedep.:  $106^\circ$  bei 753,2 mm; spec. Gew. = 0,9797 bei  $0^\circ$ . Löslich in 5 Vol. Wasser.

**3-( $\beta$ )-Chlorpropionaldehyd (salzsaures Akrolein)**  $C_3H_5ClO = CH_2Cl.CH_2.CHO$ . *B.* Trocknes Salzsäuregas wird in wasserfreies Akrolein geleitet (GEUTHER, CARTMELL, *A.* 112, 3). — *D.* Man leitet Salzsäuregas durch stark abgekühltes Akrolein, filtrirt vom festen Parachlorpropionaldehyd ab und destillirt das Filtrat im Vakuum. Erst geht bei  $40-50^\circ$  und 10 mm Chlorpropionaldehyd über und dann bei  $170^\circ$  der Parachlorpropionaldehyd (GRIMAUD, ADAM, *Bl.* 36, 23). — Nadeln. Schmelzp.:  $34,5-35,5^\circ$  (KRESTOWNIKOW, *Z.* 11, 249). Siedet bei  $125-130^\circ$ ; bei  $40-50^\circ$  bei 10 mm (GR., A.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Wandelt sich, in Gegenwart von etwas Salzsäure, in



die polymere Modifikation um. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird durch verdünnte Alkalien nicht angegriffen; beim Erhitzen mit festem Aetzkali entsteht Metakrolein. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) zu  $\beta$ -Chlorpropionsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit  $\text{PCl}_5$  entsteht das Chlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CHCl}_2$ .

Bei vier- bis fünfstündigem Kochen mit Natriumäthylat (1 Thl. Na auf 9 Thle. absoluten Alkohol) wird NaCl abgeschieden. Destillirt man den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser, so wird ein Oel gefällt, das aus drei Körpern besteht, während in der wässerigen Lösung zwei Säuren gelöst bleiben. Bei der Destillation des Oeles mit Wasser geht erst Metakrolein und dann Akroleinalkoholat  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$  über; zurück bleibt Metakroleinalkoholat  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$  ( $= 3\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} - 3\text{NaCl} - 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Letzteres ist ein dickflüssiges Oel, unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Destilliren zerfällt es in Metakrolein und Akroleinalkoholat  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2 + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ . — Akroleinalkoholat  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}(\text{OH}).\text{OC}_2\text{H}_5$  (oder  $= \text{CH}_3.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{CHO}$  — ?) siedet nicht ohne Zersetzung bei  $130^\circ$ ; spec. Gew. = 0,436 bei  $4^\circ$ . In Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Aus der wässerigen Lösung des Einwirkungsproduktes von Natriumäthylat auf  $\beta$ -Chlorpropionaldehyd fällt Salzsäure Hexakrolsäure  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_6$  (siehe Akrolein). Das Filtrat, mit Soda neutralisirt und zur Trockne verdampft, giebt an Alkohol ein amorphes, braunes Salz  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NaO}_4$  ab, aus welchem verdünnte Schwefelsäure eine ölige, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure abscheidet (TAUBERT, *J.* 1876, 479).

**Parachlorpropionaldehyd**  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO})_x$ . *B.* Siehe  $\beta$ -Chlorpropionaldehyd (GRIMAU, ADAM, *Bl.* 36, 23). — Siedet unzerstört bei  $170$ – $175^\circ$  bei  $12$ – $15$  mm. Wandelt sich, bei zweimaligem Destilliren an der Luft, in  $\beta$ -Chlorpropionaldehyd um. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Wasser und Baryt bei  $100^\circ$ , von Silberacetat oder Bleiacetat bei  $120^\circ$  nicht angegriffen. Zerfällt mit Wasser bei  $120^\circ$  in HCl und Metakrolein.

**Dichlorpropionaldehyd**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$ . *a.* 2, 2-**Derivat**  $\text{CH}_2.\text{CCl}_2.\text{CHO}$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in Propylalkohol (SPRING, TART, *Bl.* [3] 3, 402). — Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $111$ – $112^\circ$ . Sehr leicht löslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Ligroin. Beim Erhitzen mit Silberoxyd auf  $160^\circ$  entsteht Essigsäure.

*b.* 2, 3-**Derivat**  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CHCl}.\text{CHO}$ . *B.* Aus Akrolein und Chlor (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 190). — Dickes, nicht flüchtiges Oel; geht mit Wasser in Berührung in einen zähen Körper über. Verbindet sich direkt mit absolutem Alkohol zu  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  (Siedep.:  $150$ – $155^\circ$ ).

3-( $\beta$ )-**Brompropionaldehyd**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO} = \text{CH}_2.\text{Br}.\text{CH}_2.\text{CHO}$ . *B.* Aus Akrolein und Bromwasserstoffgas, unter Abkühlen (LEDERER, *J. pr.* [2] 42, 384). — Dickflüssiges, unbeständiges Oel.

**Dibrompropionaldehyd**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}$ . *a.* 2, 3-**Derivat**  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CHBr}.\text{CHO}$ . *B.* Aus Akrolein und Brom (ARONSTEIN, *A. Spl.* 3, 185; HENRY, *B.* 7, 1112; LINNEMANN, PENL, *B.* 8, 1097). — Dickes Oel. Siedep.:  $79$ – $84^\circ$  bei  $5$ – $6$  mm (GRIMAU, ADAM, *Bl.* 36, 136). Riecht stechend. Reducirt lebhaft FEHLING'sche Lösung. Wandelt sich durch HCl in eine krystallisirte Modifikation um, während durch HBr eine polymere, gummöse Verbindung entsteht (Gr., A.). Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) oxydirt es zu  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäure. Durch mehr Salpetersäure entsteht Tribrompropionsäure. Verdünnte Salpetersäure erzeugt, in der Kälte, Dibrompropionsäure und Dibrommilchsäure (?). Beim Behandeln mit Baryt entsteht ein Körper  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , der sich gegen Phenylhydrazin ganz wie Glykose verhält.

**Polymerer 2, 3-Dibrompropionaldehyd**  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O})_x$ . *B.* Bei vier- bis fünftägigem Stehen des mit Salzsäuregas gesättigten Aldehyds  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}$ ; aus Metakrolein und Brom (GRIMAU, ADAM). — Nadeln (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmilzt bei sehr langsamem Erhitzen bei  $70^\circ$ , bei raschem Erhitzen bei  $82$ – $84^\circ$ , dabei in eine amorphe Modifikation übergehend. Verändert sich rasch, sobald der Körper nicht völlig rein ist, dabei in eine amorphe, isomere (?) Verbindung übergehend. Wird diese mit Natriumäthylat behandelt, so entsteht polymeres Bromakrolein  $(\text{C}_3\text{H}_4\text{BrO})_3$ .

*b.* 2, 2-**Derivat**  $\text{CH}_3\text{CBr}_2.\text{CHO}$  (?). *B.* Entsteht, neben Propylbromid, beim Behandeln von Propylalkohol mit Brom (ETARD, *B.* 25 [2] 501). — Stechend riechendes Oel. Siedep.:  $137^\circ$ ; spec. Gew. = 1,899 bei  $15^\circ$ . —  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}.\text{NaHSO}_4$ . Schuppen.

Hydrat  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Leicht lösliche Krystalle (ETARD).

2, 2, 3-Tribrompropionaldehyd (Glycerinbromal)  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{Br}.\text{CBr}_2.\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Entsteht, neben Tribrompropionsäure und  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}_2$  (?), wenn man Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) in eine auf  $125^\circ$  erwärmte Lösung von (1 Thl.) Glycerin in (50 Thln.) Vitriolöl einfließen lässt (NIEMLOWICZ, *M.* 11, 87). — Tafeln oder Nadeln. Schmelzp.:  $61,5^\circ$ . Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether. Mit

Wasserdämpfen flüchtig. Bei der Destillation entsteht  $CH_2:CB_r$ . Kalilauge erzeugt 1,1-Dibromäthylen, Ameisensäure und HBr.

**Propylbromal**  $C_3H_5BrO$ . *B.* Beim Behandeln von Propylalkohol mit Brom entsteht **Propylbromalpropylalkoholat**  $C_3H_5BrO.C_3H_5O$ , eine schwach gelbliche Flüssigkeit (HARDY, *J.* 1874, 305).

**3-( $\beta$ )-Jodpropionaldehyd**  $C_3H_5JO = CH_2J.CH_2.CHO$ . *B.* Bei achttägigem Stehen von 18 ccm Propionaldehyd mit 50 ccm Alkohol (von 90%) , 25 g Jod und 10 g  $HJO_3$  (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 156). — Heftig riechendes Oel. Spec. Gew. = 2,21 bei 15°. Zersetzt sich völlig bei 100°. Schwer löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Aether u. s. w. Wird von  $HNO_3$  zu  $\beta$ -Jodpropionsäure oxydirt. Silberacetat erzeugt Propylacetat; Cyansilber erzeugt Cyanpropionaldehyd.

**3-( $\beta$ )-Cyanpropionaldehyd**  $C_3H_5NO = CH_2(CN).CH_2.CHO$ . *B.* Bei zehnstündigem Kochen von 92 g  $\beta$ -Jodpropionaldehyd mit 184 g Alkohol und 67 g Cyansilber (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 182). — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig. Siedep.:  $77^\circ$ ; spec. Gew. = 0,89 bei 15°. Sehr schwer löslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w.

**Propyldimethylsulfon**  $C_6H_{12}S_2O_4 = (CH_3SO_2)_2CH.C_2H_5$ . *B.* Bei der Oxydation von  $C_6H_5.CH(SO_2CH_3)_2$  (dargestellt aus Propionaldehyd und  $CH_3SH$ ) durch  $KMnO_4$  (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 57). — Grofse Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $97^\circ$ . Löslich in 90 Thln. Wasser von 15°.

**Propyldiäthylsulfon**  $C_7H_{16}S_2O_4 = (C_2H_5SO_2)_2CH.C_2H_5$ . *B.* Analog dem Propyldimethylsulfon (BAUMANN, KAST; FROMM, *A.* 253, 151). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $77^\circ$ . 1 Thl. löst sich bei 15° in 126 Thln. Wasser.

**Propyldenäthylendisulfid**  $C_5H_{10}S_2 = CH_3.CH_2.CH \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C_2H_5$ . *B.* Aus Propionaldehyd und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1476). — Flüssig. Siedep.:  $191-192^\circ$ . Lieft, bei der Oxydation, ein bei  $124^\circ$  schmelzendes Sulfon.

**Aethyltrimethylendisulfonsulfid**  $C_5H_{10}S_3O_4 = C_2H_5.CH.SO_2.CH_2 \begin{smallmatrix} SO_2 \\ \diagup \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  von Trimethylendisulfonsulfid mit viel  $C_2H_5J$  (und etwas Alkohol) (CAMPS, *B.* 25, 252). — Glänzende Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.:  $280^\circ$ . Schwer löslich in heifsem Wasser, leichter in siedendem Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol.

**Aethylbromtrimethylendisulfonsulfid**  $C_5H_9BrS_3O_4 = C_2H_5.C_3H_4Br.S_3O_4$ . *B.* Beim Erwärmen von Aethyltrimethylendisulfonsulfid mit überschüssigem Bromwasser an der Sonne (CAMPS, *B.* 25, 253). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei  $240^\circ$ , unter Abspaltung von Brom.

**Aethyltrimethylentrisulfon**  $C_5H_{10}S_3O_6 = C_2H_5.CH.SO_2.CH_2 \begin{smallmatrix} SO_2 \\ \diagup \diagdown \\ SO_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus Aethyltrimethylendisulfonsulfid und  $KMnO_4$ -Lösung (von 5%) und verd.  $H_2SO_4$  (CAMPS, *B.* 25, 254). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb  $340^\circ$ . Schwer löslich in heifsem Wasser und Alkohol.

**Aethylpentabromtrimethylentrisulfon**  $C_5H_5Br_5S_3O_6 = C_2H_5.C_3Br_5(SO_2)_3$ . *B.* Aus Aethyltrimethylentrisulfon mit Bromwasser (und etwas Essigsäure) (CAMPS, *B.* 25, 255). — Feine Nadelchen (aus Eisessig). Schmilzt bei  $221^\circ$ , unter Zersetzung.

$\alpha$ -Propionaldehydsulfonsäure  $CH_3.CH(SO_3H).CHO$ . Siehe Akrolein.

#### 4. Butyraldehyd $C_4H_8O$ .

1. **Normaler Butyraldehyd, Butanal**  $CH_3(CH_2)_2.CHO$ . *B.* Bei der Oxydation von Albuminaten mit  $CrO_3$ , neben Propionaldehyd (GUCKELBERGER, *A.* 64, 52). — *D.* Man mengt (2 Mol.) Calciumformiat mit (1 Mol.) Calciumbutyrat und destillirt je 50 g des Gemisches mit 100 g Eisenfeile. Das Destillat wird destillirt, der bei  $70-110^\circ$  siedende Antheil mit Natriumdisulfidlösung versetzt, die Lösung mit Aether ausgeschüttelt und dann die wässerige Lösung mit überschüssiger Soda destillirt (LIPP, *A.* 211, 355; vgl. LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 146; LINNEMANN, *A.* 161, 186; KAHN, *B.* 18, 3364). Die Verbindung des Butyraldehyds mit Natriumdisulfid eignet sich nicht zur Abscheidung desselben (LIEBEN, ROSSI). — Flüssig. Siedep.:  $73-77^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8170 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, *A.* 203, 18). Siedep.:  $73-74^\circ$  (LIPP). Spec. Gew. = 0,9107 bei  $0^\circ$ ; spezifische Zähigkeit: PŘIBRAM, HANDL, *M.* 2, 676. Löslich in 27 Thln. Wasser.

$C_4H_8O + NaHSO_3$ . Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (JUSLIN, *B.* 17, 2505; KAHN, *B.* 18, 3365).

**Butyraldehydammoniak**  $C_4H_{11}NO + 3\frac{1}{2}H_2O = CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2).OH + 3\frac{1}{2}H_2O$ . *D.* Man kühlt ein Gemisch von Butyraldehyd und wässrigem Ammoniak



(spec. Gew. = 0,96) längere Zeit auf  $0^{\circ}$  ab (LIPP, A. 211, 357). — Spitze, rhombische Oktaeder (GUCKELBERGER). Die Krystalle halten sich nur unter  $4^{\circ}$ ; oberhalb  $4^{\circ}$  zerfließen sie, sogar im Kalkexsiccator, unter Abgabe des Krystallwassers. Schmilzt bei  $30-31^{\circ}$ , dabei in zwei Schichten (Wasser und Butyraldehydammoniak) zerfallend. Beim Abkühlen verbinden sich die beiden Schichten wieder zu den ursprünglichen Krystallen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether. Wird von Salzsäure sofort in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Butyraldehyd gespalten. Wird Butyraldehyd, nach monatelangem Stehen, mit alkoholischem Ammoniak auf  $100^{\circ}$  erhitzt, dann Alkohol, überschüssiges  $\text{NH}_3$  und freier Butyraldehyd abdestillirt und der Rückstand, nach dem Neutralisiren mit  $\text{HCl}$ , durch  $\text{PtCl}_4$  fraktionnirt gefällt, so erhält man zunächst das Doppelsalz des Tetrabutyraldins  $(\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO.HCl}).\text{PtCl}_4.(4\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{NH}_3 - 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO})$ . Weder die Base, noch ihr Hydrochlorid krystallisiren. Das bei  $60-70^{\circ}$  concentrirte Filtrat des Platin-niederschlags liefert das Chloroplatinat des Dibutyraldins  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO.HCl})_2.\text{PtCl}_4$ . Dasselbe scheidet sich, aus Alkohol, als gelbes Krystallpulver ab.  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO} = 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O})$ . Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Wasser und Parakoniin  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}$  (s. Konijn) (SCHIFF, A. 157, 352). —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O.NaHSO}_4$ . Lange, atlasglänzende Krystalle (JUSLIN, B. 17, 2505). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

3-( $\beta$ )-Chlorbutyraldehyd  $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO} = \text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CH}_2.\text{COH}$ . B. Entsteht beim Sättigen von Crotonaldehyd  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  mit Salzsäuregas (KEULÉ, A. 162, 100). — Krystallisirt aus schwachem Alkohol in dicken Nadeln. Schmelzp.:  $96-97^{\circ}$ . In Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig löslich. Bildet, beim Kochen mit Schwefelsäure, Crotonaldehyd. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) in  $\beta$ -Chlorbuttersäure übergeführt. Giebt mit Chromsäure: Essigsäure und mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ : Oxybuttersäure.

Trichlorbutyraldehyd  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}$ . a. 2,2,3-Trichlorbutanal, Butyrrchloral  $(\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CCl}_2.\text{CHO})$ . B. Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd (KRÄMER, PINNER, B. 3, 383). Aus  $\alpha$ -Chlorcrotonaldehyd  $\text{CH}_3.\text{CH}.\text{CCl}.\text{CHO}$  und Chlor (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 533). Daher ist die Bildung von Butyrrchloral aus Acetaldehyd wohl so zu erklären, dass zunächst Chloracetaldehyd entsteht, welcher sich, unter dem Einflusse von  $\text{HCl}$ , mit Acetaldehyd zu Chlorcrotonaldehyd verbindet u. s. w. — D. (PINNER, A. 179, 26). Man leitet Chlor durch gekühlten Paraldehyd (bei Anwendung von gewöhnlichem Aldehyd ist eine Kältemischung erforderlich). Wirkt das Chlor auch bei  $100^{\circ}$  nicht ein, so verdünnt man mit Wasser, neutralisirt mit  $\text{CaCO}_3$  und destillirt aus dem Oelbade bei  $110^{\circ}$ , im Dampfstrom, das Hydrat  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O.H}_2\text{O}$  über. Dasselbe wird aus Wasser umkrystallisirt. Das freie Butyrrchloral gewinnt man durch Destillation des Hydrates im Salzsäurestrom. — Flüssig. Siedep.:  $164-165^{\circ}$  bei 750 mm; spec. Gew. = 1,3956 bei  $20^{\circ}/4^{\circ}$  (BRÜHL, A. 203, 20). Zieht mit großer Begierde Wasser an. Wird von kalter rauchender Salpetersäure zu 2,2,3-Trichlorbuttersäure oxydirt.  $\text{PCl}_5$  erzeugt ein bei  $200^{\circ}$  siedendes Chlorid  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4$ . Verbindet sich mit Zinkäthyl; das Produkt liefert, bei der Zersetzung durch Wasser, Trichlorbutylalkohol.

Butyrrchloral liefert mit Säureamiden je zwei isomere Derivate, ist daher ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen (?) (R. SCHIFF, B. 25, 1690).

Hydrat  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallisirt aus Wasser in trimetrischen Blättchen. Schmelzp.:  $78^{\circ}$  (K., P.);  $74-75^{\circ}$  (L., Z.). Da beim Schmelzen theilweise Dissociation eintritt, so schwankt der Schmelzpunkt je nach der Dauer des Erhitzens. Spec. Gew. = 1,694 (SCHRÖDER, B. 12, 562). In kaltem Wasser schwer, in heißem ziemlich leicht löslich, sehr leicht in Alkohol. Zerfällt bei der Destillation in Butyrrchloral und Wasser. Auch bei der Destillation mit Chloroform verliert das Hydrat sein Wasser (ENGEL, MOITESSIER, J. 1880, 700). Kalilauge wirkt, schon in der Kälte, zerlegend ein unter Abscheidung desselben 1,2-Dichlorpropylens (s. S. 160).  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{HCl} + \text{CH}_2\text{O}_2$  (Ameisensäure). Mit Alkohol und Cyankalium erhält man  $\alpha$ -Chlorcrotonsäureester. Liefert, mit Zink und Salzsäure oder mit Zinkstaub und Wasser, Monochlorcrotonaldehyd und dann Crotonaldehyd (SARNOW, A. 164, 108). Mit Essigsäure und Eisenfeile entstehen Butyraldehyd, Normalbutylalkohol und Crotylalkohol  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (LIEBEN, ZEISEL, M. 1, 840). Geht, innerlich eingenommen, in den Harn als Urobutyrrchloralsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{O}_7$  über.

Butyrrchloralammoniak. D. Man leitet Ammoniak durch eine, mit Eis und Kochsalz gekühlte, Lösung von 1 Thl. Butyrrchloral in  $1\frac{1}{2}$  Thl.  $\text{CHCl}_3$  (SCHIFF, TASSINARI, B. 10, 1783). — Feste Masse. Schmelzp.:  $62^{\circ}$ . Unlöslich in kaltem Wasser, wird durch warmes zersetzt. Löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ .

Trichlorbutyridenimid  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3.\text{NH}$ . B. Beim Digeriren von Butyrrchloralhydrat mit überschüssigem, trockenem Ammoniumacetat (PINNER, KLEIN, B. 11, 1491). — Krystalle. Schmelzp.:  $164-165^{\circ}$  (P., K.);  $169-170^{\circ}$  (R. SCHIFF, B. 11, 2167). Zersetzt sich im

Sonnenlichte. Leicht löslich in Alkohol, Aether, heißem Wasser und heißem Benzol; schwer löslich in kaltem Wasser oder Benzol.

**Dihydroxybutyrylchloralalphosphin**  $C_4H_7Cl_2PO_2 = (C_4H_5Cl_2O)_2.PH_3 = (C_3H_4Cl_2.CH.OH)_2.PH$ . *B.* Aus Butyrylchloral und  $PH_3J$ , wie bei der homologen Verbindung des Chlorals (S. 932) (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 52). — Prismen. Schmelzp.:  $96^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Wird von konzentrierter Natronlauge zerlegt in  $HCl$ ,  $C_3H_4Cl_2$ ,  $H_3PO_3$ , Ameisensäure und Wasserstoff.

**Butyrylchloral-Alkoholat**  $C_4H_5Cl_3O.C_3H_7O$  bildet sich sehr leicht, sogar aus dem Hydrat. Es ist ein Oel, das, beim Destilliren, in seine Bestandtheile zerfällt (PINNER, *A.* 179, 42).

**Butyrylchloral-Acetylchlorid**  $C_6H_8Cl_4O_2 = C_2H_3O_2.CHCl.CCl_2.CHCl.CH_3$ . Flüssig, siedet unzersetzt bei  $220^\circ$  (PINNER, *A.* 179, 41).

**Milchsäurebutyrylchloralid**  $C_7H_9Cl_3O_3 = CH_3.CH\left<\begin{smallmatrix} O \\ CO_2 \end{smallmatrix}\right>CH.C_3H_4Cl_3$ . *B.* Aus Milchsäure und Butyrylchloral (WALLACH, *A.* 193, 47). — Mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung bei  $260-262^\circ$ .

**Trichlormilchsäurebutyrylchloralid**  $C_7H_6Cl_6O_3 = CCl_3.CH\left<\begin{smallmatrix} O \\ CO_2 \end{smallmatrix}\right>CH.C_3H_4Cl_3$ . *B.* Aus Trichlormilchsäure und Butyrylchloral bei  $125-130^\circ$  (WALLACH, *A.* 193, 47). — Prismen. Schmelzp.:  $106-107^\circ$ .

**Trichlorvalerolaktinsäurebutyrylchloralid**  $C_9H_{10}Cl_6O_3 = C_3H_4Cl_3.CH\left<\begin{smallmatrix} O \\ CO_2 \end{smallmatrix}\right>CH.C_3H_4Cl_3$ . *B.* Aus Butyrylchloral und Trichlorvalerolaktinsäure  $C_5H_7Cl_3O_3$  bei  $175-180^\circ$  (WALLACH, *A.* 193, 48). — Schmelzp.:  $84-86^\circ$ ; Siedep.:  $300-310^\circ$ .

**Urobutyrylchloralsäure (Trichlorbutylglykuronsäure)**  $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$ . *B.* Tritt im Harn auf, nach dem Genuße von Butyrylchloral (MERING, *H.* 6, 491; KÜLZ, *J. Th.* 1882, 95). — *D.* Wie bei Urochloralsäure (S. 935). — Seideglänzende, sternförmige Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Linksdrehend. Reducirt kochende FEHLING'sche Lösung erst nach dem Erhitzen mit verdünnten Säuren. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Trichlorbutylalkohol  $C_4H_7Cl_3O$  und Glykuronsäure  $C_6H_{10}O_7$ . — K.A. Seideglänzende Nadeln (aus Aetheralkohol (K.). — Ag.Ä. Krystallinisch (M.).

*b.* **2, 2, 4-Trichlorbutanal**  $CH_2Cl.CH_2.CCl_2.CHO$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von, mit Salzsäuregas gesättigtem,  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd  $CH_2Cl.CH:CCl.CHO$  (NATTERER, *M.* 4, 551). — Flüssig. Erstarrt bei  $-78^\circ$  glasartig. Schwer löslich in Wasser; liefert kein Hydrat. Oxydirt sich äußerst langsam an der Luft. Liefert, beim Kochen mit Wasser und  $BaCO_3$ , einen amorphen, in Wasser sehr leicht löslichen Körper  $OH.CH_2.CH_2.CO.CHO$  (?), der sich vielfach wie ein Kohlehydrat verhält (N., *M.* 5, 253).

**Brombutyraldehyd**  $C_4H_7BrO$ . *B.* Aus Butylalkohol und Brom (ETARD, *B.* 25 [2] 501). — Siedep.:  $235^\circ$ .

**2, 3-Dibrombutyraldehyd**  $C_4H_6Br_2O = CH_3.CHBr.CHBr.CHO$  siehe Crotonaldehyd  $C_4H_6O$ .

**2, 2, 3-Chlordibrombutyraldehyd**  $C_4H_5ClBr_2O = CH_3.CHBr.CClBr.CHO$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlorcrotonaldehyd und Brom, in der Kälte (PINNER, *B.* 8, 1322). — Oel, verbindet sich langsam mit Wasser zu festem Hydrat  $C_4H_5ClBr_2O + H_2O$ .

**Chlortribrombutyraldehyd**  $C_4H_4ClBr_3O$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlorcrotonaldehyd und Brom in der Wärme (PINNER, *B.* 8, 1323). — Oel. Beim Behandeln mit Natron wird ein Oel ( $C_3H_3ClBr_2$ ?) gebildet. Verbindet sich mit Wasser zu  $C_4H_4ClBr_3O + H_2O$  — feine Nadeln; Schmelzp.:  $78^\circ$ .

**2, 4-Dichlor-2, 3-Dibrombutyraldehyd**  $C_4H_4Cl_2Br_2O = CH_2Cl.CHBr.CClBr.CO.H$ . *B.* Beim Uebergießen von abgekühltem  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd  $CH_2Cl.CH:CCl.CHO$  mit Brom (NATTERER, *M.* 4, 549). — Bleibt bei  $-30^\circ$  flüssig; erstarrt bei  $-78^\circ$  glasartig. Wird von Soda oder Natron sofort zersetzt unter Bildung von Halogennatrium und Ameisensäure. — Die Natriumdisulfitverbindung ist schwer löslich in Wasser.

**Hydrat**  $C_4H_4Cl_2Br_2O + H_2O$ . Krystalle. Schmilzt unter Wasserverlust bei  $72^\circ$  (NATTERER). Schwer löslich in Wasser.

**Dipropyltrimethylensulfon**  $C_9H_{18}S_3O_6 = C_3H_7.CH.SO_2.CH.C_3H_7$ . *B.* Bei eintägigem Erhitzen von Natriumtrimethylentrisulfon mit (1 Mol.) Propyljodid und verd. Alkohol (CAMPS, *B.* 25, 244). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $297^\circ$ . Sublimirbar. Schwer löslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, etwas leichter in heißem Alkohol.



**Butyraldehydsulfonsäure**  $C_4H_8SO_4 = CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CHO$ . *B.* Beim Einleiten von Wasserdampf in eine wässrige Lösung von Butanoldisulfonsäure (HAUBNER, *M.* 12, 546).  $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot SO_3H = C_4H_8SO_4 + SO_2 + H_2O$ . — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (und  $H_2SO_4$ ) entsteht Butanol-3-Sulfonsäure  $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**2. Isobutyraldehyd, Methylpropanal**  $(CH_3)_2CH \cdot CHO$ . *B.* Beim Erhitzen von Isobutylenbromid  $(CH_3)_2CBr \cdot CH_2Br$  mit 20 Vol.  $H_2O$  auf  $160^\circ$  (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 36). Bei der Destillation von isobuttersaurem Calcium (POPOW, *B.* 6, 1255; BARBAGLIA, GUCCI, *B.* 13, 1572). Bei der Destillation von Colophonium; findet sich daher in der „Harzessenz“ (TILDEN, *B.* 13, 1604). Aus Aethylisocrotylätber  $(CH_3)_2C \cdot CH \cdot OC_2H_5$  und einprocentiger Schwefelsäure bei  $140^\circ$  (ELTEKOW, *B.* 10, 1902). Beim Erhitzen von Isocrotylchlorid  $(CH_3)_2C \cdot CHCl$  mit viel Wasser, im Rohr, auf  $80-90^\circ$  (SCHESCHUKOW, *Z.* 16, 494). Beim Erwärmen von Isopropenylcarbinol  $CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$  mit schwefelsäurehaltigem Wasser (SCHESCHUKOW, *Z.* 16, 502). — *D.* 100 g Isobutylalkohol werden mit 750 ccm Wasser gemengt und eine Lösung von 135 g  $K_2Cr_2O_7$  in 675 ccm  $H_2O$  und 50 g  $H_2SO_4$  allmählich zugesetzt. Man destillirt und rektifizirt beide Theile des aus zwei Schichten bestehenden Destillates für sich. Was unter  $98^\circ$  übergeht, wird vereinigt und mit  $NaHSO_3$  geschüttelt. Die ausgeschiedenen Krystalle presst man ab, wäscht sie mit Aether und destillirt je 50 g derselben mit einer Lösung von 45 g krystallisirter Soda in 50 g Wasser (LIPP, *A.* 205, 2; vgl. PFEIFFER, *B.* 5, 699). — In 200 g auf  $90^\circ$  erwärmten Isobutylalkohol gießt man tropfenweise ein Gemenge von 135 g  $K_2Cr_2O_7$ , 450 g  $H_2O$  und 180 g  $H_2SO_4$ , indem gleichzeitig  $CO_2$  durch das Gefäß geleitet wird. Der gebildete Aldehyd destillirt sofort ab (FOSSEK, *M.* 2, 614). Apparat hierzu: *M.* 4, 660. Der rohe Isobutyraldehyd wird mit 1% Vitriolöl versetzt und abgekühlt. Hierdurch scheidet sich Triisobutyraldehyd ab, den man mit Wasser wäscht, abpresst und eine Stunde lang mit einigen Tropfen Vitriolöl auf dem Wasserbade erwärmt (FOSSEK, *M.* 4, 661). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $61^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8618 bei  $0^\circ$ ; = 0,7911 bei  $27,8^\circ$  (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 286; 0,7950 bei  $20^\circ$  (URECH, *B.* 12, 1744); 0,803 bei  $20^\circ$  (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 10). Siedep.:  $63-64^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7938 bei  $20^\circ/40^\circ$  (BRÜHL, *A.* 203, 18). Spec. Gew. = 0,8349 bei  $0^\circ$ ; spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, *M.* 2, 677. Siedep.:  $63^\circ$  bei 741 mm; spec. Gew. = 0,8057 bei  $0^\circ$ ; 0,7898 bei  $20^\circ$  (FOSSEK, *M.* 4, 662). Spec. Gew. = 0,79722 bei  $15^\circ$ ; = 0,78787 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 45, 476). Löslich in 9 Vol.  $H_2O$  bei  $20^\circ$ . Wird aus der Verbindung mit  $NaHSO_3$ , selbst durch Aetzkali, unverändert abgeschieden. Gibt mit  $PCl_5$  Isobutyridenchlorid  $C_4H_7Cl$ , neben etwas  $C_4H_7Cl$ . Beim Erhitzen von Isobutyraldehyd mit einer concentrirten Natriumacetatlösung auf  $150^\circ$  entstehen Diisobutyraldehyd und der Aldehyd  $C_8H_{14}O$  (FOSSEK, *M.* 2, 614). Trockenes Salzsäuregas, in Isobutyraldehyd geleitet, bewirkt zunächst Bildung von Para-isobutyraldehyd, der allmählich verschwindet, und dann des Aldehydes  $C_8H_{14}O$ . Mit Kalilauge entstehen aus Isobutyraldehyd: 1. eine Säure  $C_8H_{16}O_3$ , Schmelzp.:  $75-80^\circ$ ; 2. Diisopropylglykol  $C_8H_{18}(OH)_2$ ; 3. Krystalle  $C_8H_{16}O_3$ , Schmelzp.:  $90^\circ$  (FOSSEK, *M.* 3, 622). Verhalten gegen alkoholisches Kali siehe unten. Liefert mit  $PH_3J$  bei  $0^\circ$  ein öliges Gemenge der Verbindungen  $(C_4H_7O)_4 \cdot PH_3J$  und  $(C_4H_7O)_5 \cdot PH_3J$  (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 32).

$C_4H_8O \cdot NaHSO_3$ . Blättchen, ziemlich schwer löslich in Wasser (LIPP).

#### Kondensationsprodukte des Isobutyraldehyds.

**Diisobutyraldehyd**  $(C_4H_8O)_2$ . *B.* Beim Erhitzen gleicher Volume Isobutyraldehyd und concentrirter wässriger Natriumacetatlösung auf  $150^\circ$  (FOSSEK, *M.* 2, 622). — Oel. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Siedep.:  $136-138^\circ$  bei 18 mm. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Dampfdichte = 5,2 (ber. = 5,0). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Verändert sich nicht an der Luft. Nimmt kein Brom auf. Reducirt eine ammoniakalische, mit Alkohol versetzte Silberlösung mit Spiegelbildung. Verbindet sich mit  $NaHSO_3$ . Liefert, bei der Oxydation mit Chlorsäuregemisch, in der Kälte,  $CO_2$  und Isobuttersäure.

Beim Einleiten von Chlor oder Bromdampf (BARBAGLIA, *B.* 5, 1052; 6, 1064) und ebenso bei der Einwirkung von Jod (BARBAGLIA, *G.* 16, 431),  $PCl_5$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  (DEMITSCHENKO, *B.* 6, 1176) oder  $ZnCl_2$  (FOSSEK, *M.* 2, 616) auf Isobutyraldehyd entsteht Triisobutyraldehyd (Paraisobutyraldehyd)  $(C_4H_8O)_3$ . Diese polymere Form krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in Nadeln, schmilzt bei  $59-60^\circ$ , siedet bei  $195,2^\circ$  (kor.) bei 752,3 mm und bleibt bei  $200^\circ$  unverändert. Dampfdichte = 104,8 (gef.;  $H = 1$ ). Sublimirt schon bei  $70^\circ$ . Verbindet sich weder mit  $NH_3$ , noch mit  $NaHSO_3$ . Geht durch Erhitzen für sich, im Rohr, auf  $150^\circ$  theilweise in gewöhnlichen Isobutyraldehyd über. Wandelt sich, beim Erwärmen mit einigen Tropfen Vitriolöl auf  $100^\circ$ , vollständig in gewöhnlichen Isobutyraldehyd um. Fester Schwefel wirkt bei  $180^\circ$  langsam ein und erzeugt

Thioisobutyraldehyd und Isobuttersäure (BABBAGLIA, *G.* 18, 87). Wird von Oxydationsmitteln schwer angegriffen: mit Kaliumpermanganatlösung entsteht, im Rohr bei  $130^\circ$ , etwas Oxyisobuttersäure (URECH, *B.* 12, 1749).

Bleibt Isobutyraldehyd, in der Kälte, mit Kaliumcarbonat stehen, so bildet sich zähflüssiger Polyisobutyraldehyd, spec. Gew. = 0,969 bei  $24^\circ$  (URECH, *B.* 12, 1745). Wenig löslich in Wasser; zerfällt bei der Destillation, unter Abscheidung von Wasser, in Kondensationsprodukte und Isobutyraldehyd. — Wird Isobutyraldehyd mit  $K_2CO_3$  im Wasserbade erhitzt, so entsteht wesentlich der Körper  $C_{12}H_{22}O_2$ .

Alkoholisches Kali spaltet den Isobutyraldehyd fast glatt in Diisopropylglykol und Isobuttersäure; daneben entsteht nur sehr wenig der Säure  $C_8H_{16}O_3$  (FOSSEK, *M.* 4, 676).  $3C_4H_8O + KHO = C_8H_{18}O_2 + C_4H_7O_2K$ .

Lässt man eine kleine Menge alkoholischen Kalis auf eine alkoholische Lösung von Isobutyraldehyd bei höchstens  $30^\circ$  einwirken, so entstehen die Verbindung  $C_{12}H_{22}O_2$  und die Kalisalze der Isobuttersäure und einer Säure  $C_{12}H_{22}O_3$  (?), die bei  $245-255^\circ$  siedet, bei  $-10^\circ$  flüssig bleibt und ammoniakalische Silberlösung reducirt. Wendet man mehr Kali an und lässt die Temperatur auf  $45^\circ$  steigen, so bilden sich: die Verbindungen  $C_{12}H_{22}O_2$ ,  $C_{16}H_{30}O_3$  (?),  $C_{20}H_{38}O_4$ ,  $C_{24}H_{44}O_4$  und  $C_{28}H_{48}O_5$  (PERKIN, *Soc.* 43, 91).

**Verbindung  $C_{12}H_{22}O_2$ .** *B.* Beim Erhitzen von Isobutyraldehyd mit Potasche, im Wasserbade (URECH, *B.* 12, 191) oder mit Kalilauge (PFEIFFER, *B.* 5, 700). Bei allmählichem Zusetzen einer Lösung von 4 g KOH in 40 g Alkohol zu einer Lösung von 50 g Isobutyraldehyd in 100 g Alkohol, so dass die Temperatur nicht über  $30^\circ$  steigt (PERKIN, *Soc.* 43, 91). — Stark ätherisch riechende Flüssigkeit. Bleibt bei  $-10^\circ$  flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $154-157^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether. Verbindet sich langsam mit  $NaHSO_3$ . Nimmt in der Kälte Brom auf. Reducirt leicht ammoniakalische Silberlösung. Liefert, beim Behandeln der Lösung in wässrigem Aether, mit Natrium einen zweisäurigen Alkohol  $C_{12}H_{26}O_2$ , der bei  $-10^\circ$  flüssig bleibt, bei  $270-275^\circ$  nicht ganz unzersetzt siedet und, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $180^\circ$ , in ein bei  $180-190^\circ$  siedendes Diacetat  $C_{12}H_{24}(C_2H_3O_2)_2$  übergeht.

Ist offenbar identisch mit dem Aldehyd  $C_8H_{14}O$  (S. 961).

**Verbindung  $C_{16}H_{30}O_3$  (?).** *B.* Entsteht in kleiner Quantität, neben den Verbindungen  $C_{20}H_{38}O_4$  u. s. w., beim Behandeln einer Lösung von 50 g Isobutyraldehyd in 100 g Alkohol, mit der Lösung von 8 g KHO in 40 g Alkohol bei  $45^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 43, 95). — Flüssig. Siedep.:  $190-200^\circ$ .

**Verbindung  $C_{20}H_{38}O_4$ .** *B.* Aus Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali (s. Verbindung  $C_{16}H_{30}O_3$ ) (PERKIN). — Stark campherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $223$  bis  $225^\circ$ . Erstarrt nicht im Kältegemisch. Verbindet sich langsam mit  $NaHSO_3$ . Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $180^\circ$ , ein bei  $240-242^\circ$  siedendes, flüssiges Acetat  $C_{20}H_{37}(C_2H_3O_2)_4$ , welches, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $200-220^\circ$ , in das bei  $248-252^\circ$  siedende, flüssige Diacetat  $C_{20}H_{36}(C_2H_3O_2)_4$  übergeht. Dieses Diacetat wird von alkoholischem Kali verseift unter Bildung von Essigsäure und einem bei  $217-223^\circ$  siedenden Oel  $C_{20}H_{42}O_4$ .

**Verbindung  $C_{24}H_{44}O_4$ .** *B.* Aus Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali (s. die Verbindung  $C_{16}H_{30}O_3$ ) (PERKIN). — Flüssig. Siedep.:  $250-255^\circ$ . Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ .

**Verbindung  $C_{28}H_{48}O_5$ .** *B.* Aus Isobutyraldehyd und alkoholischem Kali (s. die Verbindung  $C_{16}H_{30}O_3$ ) (PERKIN). — Sehr dickes, gelbliches Oel. Siedet unzersetzt bei  $227-229^\circ$  bei  $100$  mm.

#### Ammoniakderivate.

**Oxyheptaisobutylidenamin  $C_{28}H_{62}N_6O = N_6[(CH_2)_2.CH.CH]_7H_2O$ .** *B.* Bei allmählichem Zusetzen von Isobutyraldehyd zu überschüssigem konzentriertem, wässrigem Ammoniak und Verdunsten der gebildeten Oelschicht bei  $7-10^\circ$  (LIPP, *A.* 205, 4). — Ziemlich große, hexagonale Krystalle (aus Aether). Schmelzp.:  $31^\circ$ . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Ligroin. Die wässrige Lösung reagirt alkalisch. Wird von verdünnten Säuren sofort in Isobutyraldehyd und  $NH_3$  gespalten. Zerfällt bei rascher Destillation in  $NH_3$ , Isobutyraldehyd und Triisobutylidendiamin  $C_{12}H_{24}N_2$ ; bei langsamer Destillation bilden sich  $NH_3$ , Isobutyraldehyd und Isobutenylbutylidenamin.

**Triisobutylidendiamin  $C_{12}H_{24}N_2 = C_4H_9:N.C_4H_9:N.C_4H_9$ .** *B.* Findet sich als nicht flüchtiger Rückstand bei raschem Destilliren von Oxyheptaisobutylidenamin (LIPP, *A.* 211, 345).  $C_{28}H_{62}N_6O = 2C_{12}H_{24}N_2 + 2NH_3 + C_4H_8O$ . — Farbloses Oel. Destillirt bei raschem Erhitzen fast unzersetzt bei  $153-155^\circ$ . Zerfällt, bei längerem Erhitzen auf  $140-150^\circ$ , in  $NH_3$  und Isobutenylbutylidenamin  $C_8H_{15}N$ . Fast unlöslich in Wasser, theilt demselben aber eine schwach alkalische Reaktion. Leicht löslich in Alkohol und



Aether. Wird von kochenden Alkalien nicht verändert. Mineralsäuren bewirken sofort quantitative Spaltung in  $\text{NH}_3$  und Isobutyraldehyd. Verbindet sich mit 2 Mol. Blausäure.

**Dihydrocyanid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCN} = \text{CN} \cdot (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{CN}$ . Ist im freien Zustande sehr unbeständig. Das salzsaure Salz  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4 \cdot 2\text{HCl}$  erhält man durch Einleiten bei 0° von Salzsäuregas in eine mit (2 Mol.) absoluter Blausäure versetzte Lösung von Triisobutylidendiamin in absoluten Aether (LIPP, A. 211, 347). — Das Salz ist krystallinisch, unlöslich in Aether, leicht löslich in absol. Alkohol. Von kaltem Wasser wird es sofort zerlegt in Isobutyraldehyd und Amidoisovaleronitril  $\text{CN} \cdot \text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{NH}_2$ .

**Isobutenylbutylidenamin**  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . B. Bei zweibis dreistündigem Erhitzen von Triisobutylidendiamin auf 140° (LIPP, A. 211, 349).  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2 = \text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} + \text{C}_4\text{H}_9\text{N}$  (?). — Stark lichtbrechendes Oel. Siedep.: 145–147° bei 715 mm. Fast unlöslich in Wasser, ertheilt demselben aber eine schwache alkalische Reaktion; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Wird von kochender Kalilauge nicht verändert. Löst sich sehr leicht in Säuren, zerfällt hierbei aber sofort in  $\text{NH}_3$  und Isobutyraldehyd.  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_4\text{H}_9\text{O} + \text{NH}_3$ .

**Bromid**  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NBr}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{CH} \cdot \text{Br} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ . D. Durch Eintragen von Brom bei 0° in eine Lösung von Isobutenylbutylidenamin in  $\text{CS}_2$  (LIPP, A. 211, 352). — Aeußerst hygroskopische Prismen. Wird durch Wasser in  $\text{NH}_4\text{Br}$  und flüssigen Bromisobutyraldehyd (?) zerlegt. Bleibt das Bromid etwa drei Monate lang im Paraffinexsicator stehen, so wird es, durch Wasser, in  $\text{NH}_4\text{Br}$ , Isobutyraldehyd und festen Bromisobutyraldehyd zerlegt.

*Blausäurederivate* (LIPP, A. 205, 8).

1.  **$\alpha$ -Amidoisovaleronitril**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CN}$ . D. Man versetzt 25 g der Ammoniakverbindung des Isobutyraldehyds mit 36 g (30 procentiger) Blausäure unter Abkühlen und schüttelt das Produkt mit 200 g fünfprocentiger Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher Imidoisovaleronitril und Hydroxyisovaleronitril aufnimmt; dann übersättigt man den salzsauren Auszug mit  $\text{NH}_3$  und zieht mit Aether aus. — Gelbliches, stark alkalisch reagirendes Oel. Sehr unbeständig. Verliert fortwährend  $\text{NH}_3$  und geht in Imidoisovaleronitril über. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Geht, beim Behandeln mit  $\text{HCl}$ , zunächst in Amidoisovaleriansäureamid und dann in Amidoisovaleriansäure über. —  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ . Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, nicht in Aether. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. —  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol.

2. **Imidoisovaleronitril**  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3 = [(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CN})]_2 \cdot \text{NH}$ . B. Aus der Ammoniakverbindung  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}$  und Blausäure; bei der freiwilligen Zersetzung von Amidoisovaleronitril (LIPP).  $2\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3 + \text{NH}_3$ . — D. Die ätherische Lösung des Gemenges von Imido- und Hydroxyisovaleronitril (s. Amidoisovaleronitril) wird durch  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und dann mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, wodurch nur salzsaures Imidoisovaleronitril ausfällt. — Das salzsaure Salz  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$  krystallisirt, aus salzsäurehaltigem Alkohol, in glänzenden Krystallen. Es ist in Wasser unlöslich, wird aber davon in  $\text{HCl}$  und freies Imidoisovaleronitril zersetzt. Unzersetzt löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Giebt mit  $\text{PtCl}_4$  ein unbeständiges Doppelsalz. — Uebersättigt man das salzsaure Salz mit  $\text{NH}_3$  und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt, beim Verdunsten des Aethers, ein Oel, aus dem sich, nach längerem Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , monokline (HAUSHOFER, J. 1880, 809) Prismen absetzen. Diese Prismen schmelzen bei 52° und krystallisiren (aus Aether) in langen Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ . Dem Oele, sowohl wie den Prismen, kommt die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3$  zu. Das Oel liefert mit  $\text{HCl}$  dasselbe salzsaure Imidoisovaleronitril, wie die Prismen.

3. **Hydoxyisovaleronitril**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{CNH}$  ist das Nitril der  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$  (s. d. Nitril).

**Isobutyraldin**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{NS}_2$  erhält man beim Sättigen einer wässrigen Lösung der Ammoniakverbindung des Isobutyraldehyds mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Ist schwer in Krystallen zu erhalten (PFEIFFER, B. 5, 700).

**Carboisobutyraldin**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_8)_2$ . B. Durch Schütteln von Isobutyraldehyd mit  $\text{CS}_2$ , unter Zusatz von konc.  $\text{NH}_3$  (PFEIFFER, B. 5, 701). — Prismen, unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.: 91°.

**Isobutylidendiäthyläther**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . D. Durch Sättigen eines Gemenges von Isobutyraldehyd und Alkohol mit  $\text{HCl}$  und Behandeln des Produktes mit Natriumäthylat (OECONOMIDES, Bl. 35, 500). — Siedep.: 134–136°; spec. Gew. = 0,9957 bei 12,4°.

**Verbindung**  $C_{10}H_{20}O = (CH_3)_2C:CH.O.CH[CH(CH_3)_2].OC_2H_5$  (?). *B.* Wurde gelegentlich der Darstellung von Isobutylidendiäthyläther erhalten, als ein wasserhaltiges Natriumäthylat angewendet wurde (OECONOMIDES, *Bl.* 36, 210). — Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $223^\circ$  bei 756,8 mm; spec. Gew. = 0,9415 bei  $0^\circ$ . Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $100^\circ$ , Aethylchlorid und ein Harz. Nimmt direkt Brom auf.

**Isobutylidenäthylenäther**  $C_6H_{12}O_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH \begin{smallmatrix} \diagup O \cdot CH_2 \\ \diagdown O \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Bei 6tägigem Erwärmen von 50 g Aethylenglykol mit 29 g Isobutylaldehyd im Wasserbade (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 33). — Flüssig. Siedep.:  $125^\circ$  bei 747,3 mm; spec. Gew. = 0,9641 bei  $0^\circ$ . Löst sich in 6 Vol. Wasser. Mischt sich mit Alkohol und Aether. Wird durch mehrtägiges Kochen mit Wasser, rascher durch NaOH, in Isobutylaldehyd und Aethylenglykol zerlegt. Ebenso und schon in der Kälte wirkt verd.  $H_2SO_4$ .

**Bromderivat**  $C_6H_{11}BrO_2$ . Beim Eintropfen von Brom in gekühlten Isobutylidenäthylenäther (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 68). — Oel. Siedet unter partieller Zersetzung bei  $185-190^\circ$ .

**2-( $\alpha$ )-Chlorisobutylaldehyd, 2-Chlormethylpropanal**  $C_4H_7ClO = (CH_3)_2 \cdot CCl \cdot CHO$ . *B.* Beim Einleiten von (3 At.) Chlor in Isobutylalkohol (BROCHET, *Bl.* [3] 7, 641). — Flüssig. Siedep.:  $90^\circ$ ; spec. Gew. = 1,053 bei  $15^\circ/4^\circ$ .

**Poly- $\alpha$ -Chlorisobutylaldehyd**  $(C_4H_7ClO)_3$ . *B.* Beim Schütteln von 1 Vol.  $\alpha$ -Chlorisobutylaldehyd mit 1 Vol. konc.  $H_2SO_4$  (BROCHET). — Monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $107^\circ$ . Sublimirt schon unterhalb  $100^\circ$ .

**2-( $\alpha$ )-Bromisobutylaldehyd**  $C_4H_7BrO = (CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CHO$ . *B.* Beim Uebergießen von frisch bereitetem Isobutenylbutylidenaminbromid (S. 948) mit Wasser, scheidet sich ein bromhaltiges Oel ab, das in Wasser fast unlöslich ist, stechend riecht und, schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung reducirt. Es ist wahrscheinlich Bromisobutylaldehyd (LIPP, *A.* 211, 352).  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH : N \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3)_2 + 2H_2O = NH_4Br + (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CHO + (CH_3)_2 \cdot CBr \cdot CHO$ . Wird obiges Bromid, nach dreimonatlichem Aufbewahren im Paraffinexsiccator, mit Wasser zusammen gebracht, so zerfällt es in  $NH_4Br$ , Isobutylaldehyd und

**Parabromisobutylaldehyd**  $(C_4H_7BrO)_x$ . Stark glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $128-129^\circ$  (LIPP, *A.* 211, 353). Sublimirt, vorsichtig erhitzt, fast unzersetzt in langen Nadeln. Zersetzt sich, bei raschem Erhitzen, unter Bildung von HBr und flüchtigem Bromisobutylaldehyd. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, selbst bei Siedehitze. Sehr leicht löslich in Aether. etwas schwerer in absolutem Alkohol. Die alkoholische Lösung reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung.

**Bromisobutylaldehyd**  $C_4H_7BrO$  entsteht, neben anderen Körpern, aus Isobutylalkohol und Brom (ETARD, *B.* 25 [2] 501). — Siedet bei  $197^\circ$  unter Zersetzung.

**Isobutylbromal-Isobutylalkoholat**  $C_4H_7BrO \cdot C_4H_{10}O$  entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Isobutylalkohol (HARDY, *J.* 1874, 305).

**Jodisobutylaldehyd**  $C_4H_7JO$ . *B.* Bei dreitägigem Stehen von 22 ccm Isobutylaldehyd mit 25 ccm Alkohol, 25 g Jod und 10 g  $HJO_3$  (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 160). — Heftig riechendes Oel. Spec. Gew. = 2,29 bei  $10^\circ$ . Zersetzt sich bei  $100^\circ$ . Mit Silberacetat entsteht Isobutylacetat.

**Cyanisobutylaldehyd**  $C_5H_7NO = C_3H_6(CN) \cdot CHO$ . *B.* Beim Kochen von Jodisobutylaldehyd mit AgCN und Fuselöl (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 186). — Flüssig. Siedep.:  $92^\circ$ . Wird von  $HNO_3$  zu Buttersäure oxydirt.

**Rhoda-isobutylaldehyd**  $C_6H_7NSO = C_3H_6(SCN) \cdot CHO$ . *B.* Aus Jodisobutylaldehyd und Rhodansilber, wie Rhodanacetaldehyd (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 197). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,63 bei  $13^\circ$ .

**Isobutylidendiäthyläther**  $C_8H_{18}S_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(S \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Isobutylaldehyd, Merkaptan und  $ZnCl_2$  (FROMM, *A.* 253, 152). — Uebelriechendes Oel. Siedep.:  $200-210^\circ$ .

**Isobutylidendiäthylsulfon**  $C_8H_{18}S_2O_4 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Analog dem Sulfonal (FROMM, *A.* 253, 152). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $94^\circ$ .

## 5. Valeraldehyd $C_5H_{10}O$ .

1. **Normalvaleraldehyd, Pentanal**  $CH_3(CH_2)_3 \cdot CHO$ . *B.* Durch Destillation von normalvaleriansaurem mit ameisensaurem Calcium (LIEBEN, ROSSI, *A.* 159, 70). — Siedep.:  $102^\circ$  (L., R.). Siedep.:  $103,4^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8185 bei  $11,2^\circ$  (ZANDER, *A.* 224, 81).

5. **Aminopentanal**  $C_5H_{11}NO = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ . *B.* Man lässt Piperidin mit  $H_2O_2$ -Lösung (entsprechend 1 Atom O) einen Tag lang stehen und destillirt dann



im Dampfstrom (WOLFFENSTEIN, *B.* 25, 2781). Das Destillat dampft man mit  $\text{HCl}$  ein und fällt beigemengtes Piperidin durch  $\text{PtCl}_4$ . Man entfernt das überschüssige Platin durch  $\text{H}_2\text{S}$ , dampft ein und behandelt den Rückstand mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Aether. — Blättchen. Schmelzp.:  $39^\circ$ . Sehr leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser u. s. w. Beim Erhitzen für sich oder mit Kali entsteht Tetrahydropyridin  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$ . Reducirt Kupferacetatlösung, unter Bildung von  $\alpha$ -Oxypiperidin  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ . —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}\cdot\text{HCl}$ . Monokline Krystalle (aus Aceton).

2. **Isovaleraldehyd, 2-Methylbutanal(4)**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ . *B.* Bei der Oxydation von Isoamylalkohol (DUMAS, STAS, *A. ch.* [2] 73, 145). Bei der trockenen Destillation von isovaleriansaurem Calcium (CHANCEL, *A.* 60, 318; EBERSBACH, *A.* 106, 262; WÜRTZ, *A.* 134, 302; SCHMIDT, *B.* 5, 600). — *D.* In das  $90^\circ$  warme Gemisch von 500 Thln.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 5 l Wasser und 650 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden allmählich 400 g Isoamylalkohol gegossen. Man destillirt allen Aldehyd ab, schüttelt das Destillat erst mit verdünnter Natronlauge und dann mit concentrirtem Natriumsulfid. Die abfiltrirte und abgepresste Disulfidverbindung wird mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  destillirt (KOLBE, GUTHRIE, *A.* 109, 296). — Siedep.:  $92,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8209 bei  $0^\circ$  (PIERRE, PUCHOT, *A.* 163, 288), = 0,768 bei  $12,5^\circ$  (SCHRÖDER, *B.* 4, 400). Siedep.:  $91,5$ – $92,5^\circ$  bei 739,5 mm; spec. Gew. = 0,8222 bei  $0^\circ$ ; spec. Zähigkeit: PRIERAM, HANDL, *M.* 2, 678. Spec. Gew. = 0,80405 bei  $15^\circ$ ; = 0,79607 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 45, 477). Verbrennungswärme (für 1 Mol. in Gramm) = 742,1 Cal. (LUGININ, *A. ch.* [5] 23, 388). — Festes Aetzkali wandelt bei  $0^\circ$  den Isovaleraldehyd in ein (polymeres) zähes Oel um (BORODIN, *B.* 6, 982), das sich nicht mit Natriumsulfid verbindet und bei der Destillation, unter Wasserabgabe, zerfällt. Man erhält dabei einen Aldehyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  und ein öliges Kondensationsprodukt  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_8$ , welches bei  $260$  bis  $290^\circ$  unzersetzt siedet, sich nicht mit  $\text{NaHSO}_3$  verbindet und, beim Erhitzen mit Alkalien, in Isovaleriansäure, Isoamylalkohol und Isovaleraldehyd zerfällt: spec. Gew. = 0,895 bis 0,900 (BORODIN, *B.* 5, 481). Dieselben Produkte entstehen beim Erhitzen von Isovaleraldehyd für sich auf  $240^\circ$  (BORODIN, *B.* 2, 552) oder mit Zinkspänen auf  $180^\circ$  (RIBAN, *B.* 18, 64). Bleibt der ölige, polymere Isovaleraldehyd längere Zeit mit Sodälösung stehen, so scheiden sich oft Krystallnadeln  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}_5 = (\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eines Hydrates ab. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen Prismen, löst sich nicht in Wasser, schmilzt bei  $70^\circ$  und verliert bereits bei  $100^\circ$  Wasser, dabei in den öligen polymeren Aldehyd übergehend; bei der Destillation liefert es Isovaleraldehyd und die beiden Kondensationsprodukte  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  und  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_8$  (BORODIN, *B.* 6, 983). Den Körper  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_8$  beobachtete GREINER (*Z.* 1866, 465) auch bei der Einwirkung von Natrium auf isovaleriansauren Aethylester. Natrium wirkt wie Aetzkali auf Isovaleraldehyd (BORODIN, *J.* 1864, 338; *B.* 5, 481). Es tritt zunächst Polymerisation des Aldehyds ein, dann Abscheidung von Wasser und Bildung von Aetznatron. Letzteres, sowie der nascirende Wasserstoff, bewirken sekundäre Reaktionen. Man erhält öligen Polyisovaleraldehyd, den Aldehyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_8$ , den Alkohol  $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$  (S. 239), ein bei  $250$ – $290^\circ$  siedendes Oel  $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_n$  (spec. Gew. = 0,9027 bei  $14^\circ$ ; vgl. GREINER, *Z.* 1866, 465), und daneben Isovaleriansäure und Isoamylalkohol (BORODIN). Das polymere Oel  $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_n$  (Siedep.:  $220$  bis  $250^\circ$ ) entsteht in größerer Menge bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Isovaleraldehyd (BEILSTEIN, RIETH, *A.* 126, 242). Trockene Potasche wirkt bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei  $40$ – $50^\circ$ , wie Aetzkali (GÄSS, HELL, *B.* 8, 369). Es entsteht der ölige polymere Aldehyd, der bei  $180^\circ$  wieder in gewöhnlichen Isovaleraldehyd übergeht. Kocht man Isovaleraldehyd anhaltend mit trockener Potasche, so erhält man den Aldehyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ , einen Körper  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$  (Siedep.:  $235$ – $240^\circ$ ) und das Kondensationsprodukt  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_8$  (Siedep.:  $265$ – $270^\circ$ ), welches bei den Destillationen unter Bildung des Aldehyds  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  u. a. Körper zersetzt wird. BRUYLANTS (*B.* 8, 414) brachte feuchten Isovaleraldehyd mit trockener Potasche zusammen und beobachtete, nach einigen Tagen, die Bildung von Krystallen  $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})_n$ . Dieselben waren unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schieden sich daraus nadelförmig ab. Schmelzp.:  $83$ – $84^\circ$ . Bei  $108^\circ$  trat Zersetzung unter Bildung einer Flüssigkeit ein. Die Dampfdichte (gef. = 3,30, ber. für  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  = 3,0) zeigt, dass, in der Hitze, dieser polymere Aldehyd wieder in gewöhnlichen Isovaleraldehyd übergeht.

Isovaleraldehyd zerfällt, beim Erhitzen mit Aetzkalk ( $\text{CaO}$ ) auf  $100^\circ$  in Isoamylalkohol, Isovaleriansäure, ein Oel  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$  (Siedep.:  $161$ – $164^\circ$ ; spec. Gew. = 0,835 bei  $14^\circ$ ); giebt mit  $\text{PCl}_5$  den Körper  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ , das Kondensationsprodukt  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  [FIRTH (*A.* 117, 68) giebt für Letzteres die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ ] und wenig des Polymeren  $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_n$ , vielleicht auch Amylidendiisoamyläther (S. 952).  $\text{PCl}_5$  erzeugt mit Isovaleraldehyd Isoamylidenchlorid  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ .  $\text{PCl}_5\text{Br}_2$  giebt  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$  (Siedep.:  $170$ – $180^\circ$ ). —  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (LIMPRICHT, *A.* 97, 370).

**Salzsaurer Isovaleraldehyd**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O} = [(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHCl}]_2\text{O}$ . *B.* Trockenes

Salzsäuregas wird in gut gekühlten Isovaleraldehyd geleitet (BRUYLANTS, *B.* 8, 414). — Bei  $180^\circ$  siedende Flüssigkeit.

**Isovaleraldehydammoniak**  $C_5H_{10}O.NH_3 + 7H_2O = (CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).NH_2 + 7H_2O$  (H. STRECKER, *A.* 130, 218). Reiner Isovaleraldehyd, mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak geschüttelt, erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Rober Aldehyd scheidet, nach einiger Zeit, rhomboëdrische Krystalle derselben Verbindung aus. Diese ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp.:  $56-58^\circ$  (LIUBAWIN, *Z.* 6, 34). Concentrirtes Aetzkali ist, in der Kälte, ohne Wirkung; Mineralsäuren wirken, schon in der Kälte, zerlegend ein. Erhitzt man die wasserhaltigen Krystalle im Wasserbade, so schmelzen sie und bilden zwei Schichten, von denen die obere wasserfreie Isovaleraldehydammoniak ist. Liefert mit Blausäure die Base  $C_{15}H_{33}N_6$ .

Beim Erhitzen der wasserhaltigen Verbindung, im Rohr auf  $130^\circ$ , entsteht eine ölige, nicht unzersetzbar flüchtige Base  $C_{15}H_{33}NO_3 = 3C_5H_{10}O + NH_3$  (ERDMANN, *A.* 130, 211; LIUBAWIN, *Z.* 6, 39; *B.* 6, 1460). Sie reagirt stark alkalisch und löst sich sehr wenig in Wasser. Spec. Gew. = 0,879 bei  $22^\circ$ . —  $C_{15}H_{33}NO_3.HCl$ . Krystallkrusten; schmelzen bei  $112-115^\circ$  unter völliger Zersetzung. Dieselbe Base entsteht beim Stehen der alkoholischen Lösung von Isovaleraldehydammoniak oder beim Kochen des Letzteren mit 30 procentiger Kalilauge. Gleichzeitig wird eine Base  $C_{15}H_{31}NO_2$  gebildet.

Bei 40stündigem Erhitzen von 1 Vol. Isovaleraldehyd mit 2 Vol. alkoholischem Ammoniak auf  $150^\circ$  erhielt LIUBAWIN (*Z.* 5, 99 und 339; *B.* 5, 1101; 6, 565) hauptsächlich Valeritrin und daneben Isoamylalkohol, Isoamyl- und Isodiamylamin, Isovaleriansäure, Hydrovaleritrin und indifferente Oele. Alkohol und  $NH_3$  werden im Wasserbade abdestillirt, aus dem Rückstande, durch verdünnte Salzsäure, die Basen ausgezogen und die salzsaure Lösung verdunstet. Scheiden sich hierbei Krystalle aus, so werden diese abfiltrirt, und das eingedunstete Filtrat liefert dann syrupförmiges salzsaures Valeritrin, das man durch Kali zerlegt und mit Wasserdämpfen destillirt. Das ölige Destillat, in Alkohol gelöst, scheidet auf Zusatz von Pikrinsäure, pikrinsaures Valeritrin  $C_{15}H_{27}N.C_6H_5(NO_2)_3O$  aus. Dieses krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln. Es schmilzt bei  $129-130^\circ$ ; 100 Thle. einer Lösung in 95 procentigem Alkohol halten bei  $17^\circ$  0,880 Thle. Pikrat. Das freie Valeritrin  $C_{15}H_{27}N (= 3C_5H_{10}O + NH_3 - 3H_2O)$  ist eine bei  $250-260^\circ$  unzersetzbar siedende, sehr beständige Flüssigkeit, die sich nur spurenweise in Wasser löst. Natrium wirkt nicht auf die Base ein, ebenso verdünntes Chromsäuregemisch. Valeritrin ist eine schwache Base, deren Salze meist syrupförmig sind. —  $C_5H_9.N.HCl + HgCl_2$ . Rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.:  $86-88^\circ$ . —  $(C_{15}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangefarbene Körner.

**Hydrovaleritrin**  $C_{15}H_{29}N$  (oder  $C_{15}H_{31}N$ ?) bildet sich in größerer Menge, wenn Isovaleraldehyd mit alkoholischem Ammoniak 30–50 Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt wird (LIUBAWIN, *Z.* 5, 340). Bei kürzerer Zeitdauer erhält man hauptsächlich die Base  $C_{15}H_{33}NO_3$ . Alkohol und  $NH_3$  werden im Wasserbade entfernt, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die salzsaure Lösung bei  $100^\circ$  concentrirt. Das in Nadeln ausgeschiedene salzsaure Hydrovaleritrin  $C_{15}H_{29}N.HCl$  löst sich leicht in Alkohol und Aether (Unterschied von salzsaurem Isoamyl- und Diisoamylamin). 100 Thle. Wasser lösen bei  $22^\circ$  2,87 Thle. Salz. Es schmilzt nicht bei  $180^\circ$ . Das freie Hydrovaleritrin ist flüssig, siedet um einige Grade niedriger als Valeritrin und giebt, in alkoholischer Lösung, keinen Niederschlag mit Pikrinsäure.

**Isoamylidenimidsilbernitrat**  $C_{10}H_{22}N_3O_3.Ag = (C_5H_{10}.NH)_2.AgNO_3$ . *B.* Man gießt concentrirte Silberlösung in eine ätherische Lösung von Isovaleraldehydammoniak (GOLDSCHMIDT, *B.* 11, 1200). — Flockiger Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Ammoniak. Sehr leicht zersetzbar.

**Isoamylidenaminsilbernitrat**  $(C_5H_{10}.NH)_3.AgNO_3$ . *B.* Durch Verdunsten alkoholischer Lösungen von Isovaleraldehydammoniak und  $AgNO_3$  (MIXER, *J.* 1878, 438). — Unlöslich in Wasser, wässrigem  $NH_3$ , Alkohol, Aether; löslich in alkoholischem Ammoniak.

**Valeraldin**  $C_{15}H_{31}NS_2$ . *B.* Trocken Ammoniak wird über Thioisovaleraldehyd geleitet (SCHRÖDER, *B.* 4, 468). — Scheidet sich, aus einer Lösung, in Aether ölförmig ab (BEISENHIRTZ, *A.* 90, 109), erstarrt aber an der Luft. Krystallisirt, aus Aether, in farnkrautartigen Blättern. Schmelzp.:  $41^\circ$ . Unlöslich in Wasser. —  $C_{15}H_{31}NS_2.HCl$ . Nadeln (BEISENHIRTZ).

**Carbovaleraldin**  $C_{11}H_{22}N_2S_2 = NH_2.CS.SN(C_5H_{10})_2$ . *B.* Man schüttelt ein Gemenge von (3 g)  $CS_2$ , (5 g) Isovaleraldehyd und überschüssigem, wässrigem Ammoniak (SCHRÖDER, *B.* 4, 469). MULDER (*A.* 168, 237) stellte diesen Körper aus Isovaleraldehyd und thio-carbaminsäurem Ammoniak dar. — Krystallisirt (aus Aether) in Warzen. Schmelzp.:  $115,5-117^\circ$  (SCH.);  $109-109,5^\circ$  (GUARESCHI, *A.* 222, 311). Unlöslich in Wasser. Dampfdichte bei  $100-160^\circ$  gef. = 60,0 ( $H = 1$ ), statt 120,3. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid erst eine braune Färbung und dann die blutrothe der Rhodanverbin-



dungen. Beim Behandeln mit  $\text{KMnO}_4$  entstehen:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCN}$  und Isovaleriansäure (GUARESCHI). Beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid und Salzsäure wird eine kleine Menge Thiuramdisulfid  $(\text{CS}_2\text{NH}_2)_2$  gefällt (G.).

**Isoamylisoamylidenamin**  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{N}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus Isovaleraldehyd und Isoamylamin; aus Diisoamylchloramin  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NCl}$  und 1 Mol. alkoholischem Natron (BERG, *Bl.* [3] 7, 347). — Flüssig. Siedep.:  $180-181^\circ$ .

*Blausäurederivate.*

**Isovaleraldehydhydrocyanid**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}.\text{HCN}$  s. Nitril der  $\alpha$ -Oxyisobutyllessigsäure  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$ .

**Base**  $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}_5$ . B. Beim Erwärmen von Isovaleraldehydammoniak mit wässriger Blausäure (H. STRECKER, A. 130, 220). Beim Versetzen von Isovaleraldehyd mit einer wässrigen Lösung von Cyanammonium (LIUBAWIN, *Z.* 13, 507).  $3\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} + 3\text{CNH} + 2\text{NH}_3 = \text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ . — Nadeln. Schmelzp.:  $61-62^\circ$  (L.). Leicht löslich in Aether. Zerfällt, bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure, in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Leucin. —  $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{N}_5.\text{HCl}$ . Wird beim Einleiten von  $\text{HCl}$  in eine ätherische Lösung der Base in seideglänzenden Nadeln gefällt (Sr.). Schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Salzsäure.

**Imidoisocapronitril**  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3 = \text{NH}[\text{CH}(\text{CN}).\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ . B. Entsteht, neben Amidoisocapronitril, aus Isovaleraldehydammoniak und  $\text{HCN}$  (ERLENMEYER, B. 14, 1868). —  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3.\text{HCl}$ . Lange, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei  $100^\circ$  und schmilzt bei  $158-159^\circ$  (PINNER, LIFSCHÜTZ, B. 20, 2357). Zersetzt sich allmählich schon bei  $50-60^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch viel Wasser zersetzt.

**Tetrahydroxyisoamylidenphosphoniumjodid**  $\text{C}_{20}\text{H}_{44}\text{PO}_4\text{J} = (\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})_4.\text{PH}_4\text{J} = (\text{C}_4\text{H}_9.\text{CH}(\text{OH}))_4.\text{P}.\text{J}$ . B. Man übergießt, bei  $0^\circ$ , 11 g  $\text{PH}_4\text{J}$  mit 30 g Isovaleraldehyd, giebt nach einiger Zeit das dreifache Volumen Aether hinzu und lässt die Lösung über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten. Die nach 24 Stunden abgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und mit Aether gewaschen (GIRARD, A. ch. [6] 2, 33). — Mikroskopische, rhomboëdrische Tafeln. Schmelzp.:  $119^\circ$ . Unlöslich in Wasser und  $\text{CHCl}_3$ , löslich in Alkohol und Aether.

Uebergießt man das Jodid mit (1 Mol.) Kali und schüttelt mit Aether aus, so erhält man ein Gemenge der Verbindungen  $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{PO}_3$  und  $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{PO}_4$ . Durch Krystallisation aus Aether lässt sich daraus das **Trihydroxyisoamylidenphosphoniumhydrat**  $\text{C}_{15}\text{H}_{35}\text{PO}_4 = (\text{C}_4\text{H}_9.\text{CH}(\text{OH}))_3.\text{PH}.\text{OH}$  isoliren. Dasselbe bildet mikroskopische Prismen, schmilzt bei  $125-126^\circ$  und löst sich nicht in Wasser.

**Amylidendimethyläther**  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$  bildet sich, neben viel des Diisoamyläthers, aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 2,5 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essigsäure (ALSBERG, J. 1864, 486). — Siedep.:  $124^\circ$ ; spec. Gew. = 0,852 bei  $10^\circ$ .

**Amylendiäthyläther**  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 4 Vol. Alkohol und 1 Vol. Essigsäure (ALSBERG, J. 1864, 486). — Siedep.:  $168,2^\circ$ ; spec. Gew. = 0,835 bei  $12^\circ$ .

**Amylidenäthylisoamyläther**  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5).\text{OC}_5\text{H}_{11}$ . B. Bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Isovaleriansäureäthylester (GREINER, Z. 1866, 465). — Siedep.:  $200-210^\circ$ ; spec. Gew. = 0,875 bei  $13^\circ$ .

**Amylidentiisoamyläther**  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9.\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$ . B. Aus 1 Vol. Isovaleraldehyd, 3 Vol. Isoamylalkohol und 1 Vol. Essigsäure (ALSBERG, J. 1864, 486). — Siedep.:  $240-255^\circ$ ; spec. Gew. = 0,849 bei  $7^\circ$ .

Entsteht auch bei der Einwirkung von Aetzkalk auf Isovaleraldehyd (?).

**Amylidenäthylenäther**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9.\text{CH}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}\right\rangle\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Isovaleraldehyd und Aethylenglykol bei  $130^\circ$  (LOCHERT, A. ch. [6] 16, 34). — Flüssig. Siedep.:  $145^\circ$  bei 758,4 mm; spec. Gew. = 0,9437 bei  $0^\circ$ . Löslich in 18 Vol. Wasser.

**Verbindung**  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BrO}_2$ . B. Beim Eintröpfeln von Brom in abgekühlten Amylidenäthylenäther (LOCHERT, A. ch. [6] 16, 69). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $94^\circ$  bei 10–15 mm. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Beim Schütteln mit Schwefelsäure (von 50%) wird Bromisovaleraldehyd abgespalten. Alkoholisches Kali erzeugt die Körper  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2.\text{OC}_2\text{H}_5$  und  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ .

**Amylidentrimethylenäther**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_9.\text{CH}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{O}.\text{CH}_2 \\ \text{O}.\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\rangle\text{CH}_2$ . B. Aus (1 Mol.) Isovaleraldehyd und (2 Mol.) Trimethylenglykol bei  $125^\circ$  (LOCHERT, A. ch. [6] 16, 50). — Flüssig. Siedep.:  $164-166^\circ$  bei 754,3 mm; spec. Gew. = 0,9445 bei  $0^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser.

**Isovaleroglyceral**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})\text{O}_2.\text{C}_5\text{H}_{10}$ . B. Aus Isovaleraldehyd und Glycerin bei  $170-180^\circ$  (HARNITZKY, MENSCHUTKIN, A. 136, 127). — Siedep.:  $224-228^\circ$ ; spec. Gew. = 1,027 bei  $0^\circ$ . Zersetzt sich an feuchter Luft.

**Divalerylidensorbit**  $C_{16}H_{30}O_6 = (OH)_2C_6H_8O_4(CH_2C_4H_9)_2$ . *B.* Beim Schütteln einer Lösung von Sorbit in HCl (von 22° B.) mit Isovaleraldehyd (MEUNIER, *A. ch.* [6] 22, 423). Man lässt einige Tage stehen. — Dünne, längliche Prismen (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 70°.

**Essigsaurer Isovaleraldehyd (Isoamylidendiäacetat)**  $C_9H_{16}O_4 = C_4H_9 \cdot CH(O \cdot C_2H_3O)_2$ . *D.* Beim Erhitzen von gleichen Molekülen Isovaleraldehyd und Essigsäureanhydrid auf 200° (KOLBE, GUTHRIE, *A.* 109, 296). — Bei 195° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,963.

**Isovaleraldehyd-Acetylchlorid (Chlorisoamylacetat)**  $C_7H_{13}ClO_2 = C_2H_3O_2 \cdot CHCl \cdot C_4H_9$ . *B.* Bei dreistündigem Erhitzen beider Körper auf 100° (SIMPSON, *Bl.* 31, 410). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 118–128°; spec. Gew. = 0,987 bei 17°. Wird von Wasser langsam zersetzt.

Leitet man Chlor durch, in einem Kältegemisch befindlichen, Isovaleraldehyd, so entsteht **Monochlorvaleraldehyd**  $C_5H_9ClO$ . Derselbe ist flüssig. Siedep.: 134–135°; spec. Gew. = 1,108 bei 14°; verbindet sich mit Alkalidisulfiten (SCHRÖDER, *B.* 4, 402). Wirkt das Chlor ohne äußere Abkühlung ein, so resultirt **Dichlorvaleraldehyd**  $C_5H_8Cl_2O$  — flüssig; Siedep.: 147°; verbindet sich mit Alkalidisulfiten (KÜNDIG, *A.* 114, 1). Wird endlich die Wirkung des Chlors durch Erwärmen auf 145° unterstützt, so bildet sich der Körper  $C_{10}H_{12}Cl_2O$ . Derselbe ist eine bei 203–204° siedende Flüssigkeit; unlöslich in Wasser; spec. Gew. = 1,397 bei 14°. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Kochende alkoholische Natronlösung erzeugt daraus NaCl und ein Öl  $C_{10}H_{10}Cl_2O$ , das bei 208–210° siedet; spec. Gew. = 1,272 bei 14° (SCHRÖDER).

**γ-Bromisovaleraldehyd**  $C_5H_9BrO$  (Siedep.: 125° bei 80 mm) und **Dibromisovaleraldehyd**  $C_5H_8Br_2O$  (Siedep.: 155–160° bei 80 mm) entstehen, neben anderen Körpern, aus Isoamylalkohol und Brom (ETARD, *B.* 25 [2] 501).

**Jodisovaleraldehyd**  $C_5H_9JO$ . *B.* Bei 14tägigem Stehen von 25 ccm Isovaleraldehyd mit 50 ccm Alkohol (von 90%), 20 g Jod und 8 g  $HJO_3$  (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 163). — Bleibt bei –20° flüssig. Riecht heftig. Spec. Gew. = 2,17 bei 17°. Verhalten wie bei Jodacetaldehyd. Mit  $NH_3$  entstehen  $NH_4J$  und die Ammoniakderivate des Isovaleraldehyds:  $C_5H_{10}O \cdot NH_3$ ,  $C_{10}H_{19}N$ ,  $C_{15}H_{27}N$ .

**Cyanisovaleraldehyd**  $C_6H_9NO = C_4H_9(CN) \cdot CHO$ . *B.* Aus Jodisovaleraldehyd und KCN (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 188). — Bleibt bei –20° flüssig. Siedep.: 137°; spec. Gew. = 0,911 bei 15°. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w.

Schwefelwasserstoff wirkt nur auf eine verdünnte, wässrige Lösung von Isovaleraldehyd ein. Man erhält den widerlich riechenden **Thioisovaleraldehyd**  $C_5H_{10}S$ , der sich nicht in Wasser löst, wohl aber in Aether und daraus in asbestartigen Krystallen anschießt. Schmelzp.: 69°. Ein isomerer **Thioisovaleraldehyd**  $C_5H_{10}S$  entsteht bei zehnstündigem Erhitzen von 25 Thln. Isovaleraldehyd mit 10 Thln. Schwefel auf 250° (BARBAGLIA, *B.* 13, 1574).  $2C_5H_{10}O + S = C_5H_{10}S + C_5H_{10}O_2$  (Isovaleriansäure). — Widerlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 114–115°. Unlöslich in Wasser; mischbar mit Alkohol und Aether. Bei 8stündigem Erhitzen von 10 Thln. Isovaleraldehyd mit 25 Thln. Schwefel auf 250° entsteht außerdem eine bei 250–300° siedende Flüssigkeit, aus der sich, in der Kälte, rötlichgelbe, seidglänzende Prismen von Trithioisovaleraldehyd  $C_5H_8S_3$  absetzen, die bei 94,5° schmelzen, unlöslich in Wasser sind, sich aber sehr leicht in Alkohol und Aether lösen (BARBAGLIA, *B.* 17, 2654; *G.* 16, 426). Die Krystalle riechen unangenehm. Sie sublimiren, unter theilweiser Zersetzung und Entwicklung von  $H_2S$ , in seidglänzenden, sehr feinen Nadeln. Sie entstehen nicht beim Erhitzen von Thioisovaleraldehyd mit Schwefel auf 200°.

**Isovaleraldehydsulfonsäure**  $C_5H_{10}SO_4 = C_2H_5 \cdot C(CH_3, SO_3H) \cdot CHO$ . *B.* Das Baryumsalz entsteht bei anhaltendem Kochen des Einwirkungsproduktes von  $SO_2$  auf Tiglinlaldehyd mit  $BaCO_3$  (HAYMAN, *M.* 9, 1057). —  $Ba(C_5H_9SO_4)_2 + H_2O$ . Geht, in wässriger Lösung, leicht in sulfovaleriansauren Baryt  $Ba \cdot C_5H_9SO_5$  über.

**Selenisovaleraldehyd**  $C_5H_{10}Se$  ist krystallinisch, schmilzt bei 56,5° und zersetzt sich bereits beim Umkrystallisiren aus Alkohol (SCHRÖDER, *B.* 4, 402).

3. **Methyläthylacetaldehyd, 2-Methylbutanal**  $C_5H_{10}CH(CH_3) \cdot CHO$ . *B.* Beim Erhitzen von Aethylvaleryläther  $C_5H_9O \cdot C_2H_5$  mit einprocentiger Schwefelsäure auf 150° (ERTEKOW, *B.* 10, 706). Beim Behandeln von Tiglinsäurealdehyd  $C_5H_8O$  mit Essigsäure und Eisen (HERZIG, *M.* 3, 123; LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 56). Beim Erwärmen von α-Aethylallylalkohol mit einprocentiger Schwefelsäure (KONDAKOW, *Ж.* 20, 154). — Siedep.: 90 bis 92° (H.).

**2,3-Dibrom-2-Methylbutanal**  $C_5H_8Br_2O = CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr(CH_3) \cdot CHO$ . *B.* Aus Tiglinlaldehyd und Brom (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 55).



4. **Trimethylacetaldehyd, Dimethylpropanal**  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHO}$ . Schmelzp.:  $3^\circ$ ; Siedep.:  $74\text{--}75^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7927 bei  $18^\circ$  (TISSIER, B. 24 [2] 558).

## 6. Aldehyde $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ .

1. **Normalcapronaldehyd, Hexanal**  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CHO}$ . B. Durch Destillation von 10 Thln. Calciumcapronat mit  $7\frac{1}{4}$  Thln. Calciumformiat (LIEBEN, JANECEK, A. 187, 130). — Siedep.:  $127,9^\circ$  (kor.); bei 737,6 mm; spec. Gew. = 0,8498 bei  $0^\circ$ ; = 0,8335 bei  $20^\circ$ ; = 0,8208 bei  $40^\circ$ . Oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

**Trichlorcapronaldehyd (Hexylehloral)**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}$ . B. Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd; ist daher ein Nebenprodukt der Darstellung von Butyrylchloral (PINNER, B. 10, 1052). — Flüssig. Siedep.:  $212\text{--}214^\circ$ . Unlöslich in Wasser. Zerfällt durch starke Basen nach der Gleichung:  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O} + 2\text{NaOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2 + \text{NaCl} + \text{Na}\cdot\text{CHO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Verbindet sich nicht mit Wasser oder Blausäure.

2. **Methylpropylacetaldehyd, 2-Methylpentanal**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COH}$ . B. Bei vierwöchentlichem Stehen eines Gemenges von 25 g Methyläthylakrolein  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ , 65 g feiner Eisenfeile und 320 g 60procentiger Essigsäure, in der Kälte (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 23). Man verdünnt das Produkt mit Wasser, destillirt und rektificirt das Destillat, nach dem Neutralisiren mit  $\text{CaCO}_3$ . Das Uebergangene wird destillirt, das unter  $160^\circ$  Uebergangene mit  $\text{NaHSO}_3$  geschüttelt und die abgehobene Disulfidlösung mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zerlegt. — Flüssig. Siedep.:  $116^\circ$  (kor.) bei 737 mm. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Methylpropylessigsäure.

2,3-Dibrommethylpropylacetaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)\cdot\text{CHO}$ . B. Durch Eintropfen von Brom in stark gekühltes Methyläthylakrolein  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  (LIEBEN, ZEISEL, M. 4, 19). — Schweres Oel von zu Thränen reizendem Geruch. Fast unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Aufbewahren im trocknen Zustande. Reducirt, schon in der Kälte, Chromsäurelösung, dabei HBr abspaltend.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}\cdot\text{NaHSO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren.  
Sulfonsäure  $\text{C}_6\text{H}_7\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CHO}$  s. S. 961.

3. **Isobutylacetaldehyd, 4-Methylpentanal**  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot(\text{CH}_2)_3\cdot\text{CHO}$ . B. Aus isobutylelessigsaurem und ameisensaurem Calcium (ROSSI, A. 133, 178). — Aromatisch-riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $121^\circ$  bei 743 mm.

## 7. Aldehyd $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ .

**Oenanthaldehyd (Oenanthol, Heptanal)**  $\text{CH}_3\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{CHO}$ . B. Bei der Destillation von Ricinusöl (BUSSY, A. 60, 246). — D. Ricinusöl (500 g) wird aus einer  $2\frac{1}{2}$  l fassenden Retorte so lange destillirt, bis es anfängt zu schäumen (SCHIFF, Z. 1870, 77). Den noch warmen Retortenrückstand gießt man weg. Das Destillat wird rektificirt und das bei  $90\text{--}180^\circ$  Siedende mit einer Lösung von  $\text{NaHSO}_3$  (durch Sättigen von 500 g krystallisirter Soda, in 300 g  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, mit  $\text{SO}_2$  bereitet) geschüttelt, auf dem Wasserbade filtrirt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Disulfid wird abfiltrirt, scharf gepresst und wärmt und, nach dem Hinzufügen von  $100\text{--}150$  g  $\text{H}_2\text{O}$ , durch einen Wasserbadtrichter mit Sodalösung destillirt. Die übergangene Oelschicht trocknet man über entwässertem Glaubersalz und destillirt (ERLENMEYER, SIGEL, A. 176, 342). — Oder: Man destillirt Ricinusöl im luftverdünnten Raume und rektificirt ebenfalls unter sehr schwachem Druck (KRAFFT, B. 10, 2035). Ausbeute: 12% vom Ricinusöl (JOURDAN, A. 200, 102). — Flüssig. Siedep.:  $44,4^\circ$  bei 8,96 mm;  $58^\circ$  bei 24,3 mm;  $66,9^\circ$  bei 41 mm;  $73,2^\circ$  bei 58,36 mm;  $79,3^\circ$  bei 86 mm;  $155^\circ$  bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, 92). Siedep.:  $149\text{--}150^\circ$  bei 720 mm (E., S.),  $155\text{--}156^\circ$ ; spec. Gew. = 0,827 bei  $17^\circ$  (BOUIS, J. 1855, 524). Siedep.:  $154,2\text{--}154,5^\circ$  bei 747,5 mm; spec. Gew. = 0,8495 bei  $20^\circ$  (BRÜHL, A. 203, 28). Spec. Gew. = 0,8231 bei  $15^\circ$ ; = 0,8128 bei  $30^\circ$ ; = 0,8099 bei  $35^\circ$  (PERKIN, jun., B. 15, 2802). Siedep.:  $152,2\text{--}153,2^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,82264 bei  $15^\circ$ ; = 0,81587 bei  $25^\circ$  (PERKIN, Soc. 45, 477). Koncentrirte Kalilauge oder alkoholisches Kali wirken lebhaft ein unter Bildung von Kaliumönanthylat und Kondensationsprodukten. Festes Aetzkali polymerisirt bei  $0^\circ$  das Oenanthol; es entsteht eine feste krystallinische und eine ölige Form. Beide geben bei der Destillation Oenanthol und Kondensationsprodukte  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$  und  $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{O}_3$  (BORODIN, B. 5, 481; 6, 982). TILLEY (A. 67, 109) erwärmte Oenanthol mit Aetzkali auf  $120^\circ$  und erhielt dabei ein Oel  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$ , das bei  $260^\circ$  unter Zersetzung siedete. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung (mit  $1\frac{1}{2}\%$  KHO) entstehen Oenanthylsäure, die Säure  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$  und die Aldehyde  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$  und  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}$ , nebst höheren Kondensationsprodukten (PERKIN, B. 15, 2806). Auch mit Chlorzink, das heftig einwirkt, entstehen die Aldehyde  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$  und  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}$  (P.). — Oenanthol, mit trockener Potasche in Berührung,

liefert festes, polymeres Oenanthol. Auch konzentrierte Salpetersäure wandelt bei 0° das Oenanthol in eine polymere, kristallisierte Form (Metönanthol) um (Bussy). Diese siedet über 230°, löst sich nicht in Wasser und nur wenig in kaltem Alkohol und wird von Aetzkali, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht angegriffen. Bleibt Oenanthol einige Wochen mit ungelöschtem Kalk stehen, so entstehen, außer Oenanthsäure und Heptylalkohol, die Kohlenwasserstoffe  $C_7H_{14}$  (Siedep.: 95–100°),  $C_8H_{16}$  (Siedep.: 122–125°),  $C_9H_{18}$  (Siedep.: 144–146°; spec. Gew. = 0,757 bei 20,5°) und Oenanthaceton  $C_{13}H_{26}O$  (Fittig, A. 117, 76). Bei längerem Erhitzen von Oenanthol mit gelbem Schwefelammonium auf 300° entsteht Oenanthsäureamid (Willgerodt, B. 21, 535). Chlor erzeugt mit Oenanthol ein dickflüssiges, nicht unzersetztes flüchtiges Öl  $C_7H_{11}Cl_3O$  (Williamson, A. 61, 44).  $PCl_5$  bildet Oenanthylidenchlorid  $C_7H_9Cl_2$ ;  $PCl_3Br_2$  bildet  $C_7H_9Br_2$ . Kochende Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) erzeugt wenig Oenanthsäurenitril. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine eisessigsäure Lösung von Oenanthol entstehen: Heptylalkohol, der Alkohol  $C_{14}H_{28}O$  und der Aldehyd  $C_{14}H_{26}O$ . Bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Oenanthollösung werden gebildet: Oenanthsäure, Heptylalkohol, der Aldehyd  $C_{14}H_{26}O$  und ein Körper  $C_{21}H_{40}O$  (W. Perkin, Soc. 43, 67).

**Oenantholhydrat**  $C_7H_{14}O + \frac{1}{2}H_2O$  (Bussy). Feuchtes Oenanthol scheidet bei 5–6° campherartige Krystalle aus.

$C_7H_{14}O \cdot NaHSO_4 + H_2O$  (Bertagnini, A. 85, 278). Krystallisiert aus Weingeist in Blättchen. Die Lösung des Doppelsalzes giebt mit  $BaCl_2$  einen Niederschlag ( $C_7H_{13}SO_3)_2Ba$  (Mendelejew, A. 110, 241) und dieser mit  $H_2SO_4$  die freie, sehr unbeständige Oenantholschwefligsäure  $C_7H_{14}O \cdot SO_2$  (?). Diese entsteht auch beim Einleiten von  $SO_2$  in wässriges Oenanthol.

**Polyönanthaldehyd**  $(C_7H_{14}O)_4$  (?). B. Beim Behandeln von Oenanthol mit  $K_2CO_3$  (Bruylants, B. 8, 415). — D. Man erwärmt 100 g Oenanthol mit 20 g trockener Potasche fünf bis sechs Stunden lang auf 40–45°, wäscht das Produkt mit Wasser von 70° und bringt das erhaltene Öl über  $H_2SO_4$ . Die erstarrte Masse wird abgesogen, abgepresst und durch Anfeuchten mit Äther und Pressen gereinigt (Perkin, Soc. 43, 80). — Krystalle. Schmelzp.: 52–53°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Lignoïn u. s. w., kristallisiert aber aus diesen Lösungen nicht aus. Zersetzt sich oberhalb 115°. Zerfällt, bei der Destillation, in Oenanthol, Wasser, den Aldehyd  $C_{14}H_{26}O$  und das Kondensationsprodukt  $C_{28}H_{54}O_3$ . Die Zersetzung erfolgt hauptsächlich nach der Gleichung:  $(C_7H_{14}O)_4 = 2C_7H_{14}O + C_{14}H_{26}O + H_2O$ . Reducirt sehr leicht ammoniakalische Silberlösung. Nimmt direkt kein Brom auf. Liefert bei der Reduktion mit Essigsäure und Natrium: Heptylalkohol und ein bei 297–300° siedendes Öl  $C_{21}H_{44}O_2$ , das bei –20° nicht erstarrt und sich nicht direkt mit Brom verbindet.

**Kondensationsprodukt**  $C_{28}H_{54}O_3$ . B. Entsteht in kleiner Menge beim langsamen Destillieren von Polyönanthaldehyd (Perkin, Soc. 43, 82; Borodin, B. 5, 481; 6, 982). — Gelbliches, unangenehm riechendes Öl, das bei –10° nicht erstarrt. Siedep.: 330 bis 340° bei 250 mm (P.). Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

**Oenantholammoniak**  $C_7H_{14}O \cdot NH_3$ . D. 150 g wässriges Ammoniak (spec. Gew. = 0,89) werden allmählich und unter Abkühlen mit 80 g Oenanthol versetzt. Die abgeschiedene Oelschicht wird über  $H_2SO_4$  getrocknet (Erlenmeyer, Sigel, A. 176, 343). — Trockenes  $NH_3$  in wasserfreies Oenanthol geleitet, scheidet öliges Hydrönanthamid (Triönanthylidendiämin)  $(C_7H_{14})_3N_2$  ab, das über 400° unzersetzt siedet und sich nicht mit Säuren verbindet (Schiff, A. Spl. 3, 367). Wird es anhaltend mit Wasser gekocht, so entsteht Triönanthoxaldin  $C_{21}H_{41}NO$  und beim Erhitzen mit Wasser auf 120–130°: Tetraönanthoxaldin  $C_{28}H_{58}NO$ . Beides sind gelbe, in Wasser unlösliche Öle, die sich nicht mit Säuren verbinden (Schiff, A. Spl. 6, 24).

**Oenanthothialdin**  $C_{21}H_{43}NS_2$ . D. Reines Oenanthol wird mit konzentriertem wässrigem, farblosem Schwefelammonium geschüttelt (Schiff, A. Spl. 6, 33). — Farbloses Öl, spec. Gew. = 0,896 bei 24°. Unlöslich in Wasser. —  $C_{21}H_{43}NS_2 \cdot HCl$ . Krystallisiert aus Weingeist in Nadeln; löst sich nicht in Wasser.

Schüttelt man Oenanthol, das mit Ammoniakgas gesättigt ist, mit wässriger Blausäure, so scheidet sich eine ölige Schicht ab, gebildet aus Amidocaprylonitril  $C_8H_{16}O_2$  und Imidocaprylonitril  $C_{16}H_{29}N_3$ . Nur das erstere löst sich in verdünnter Salzsäure (Erlenmeyer, Sigel, A. 177, 111).

**Diisocamylidönanthylidenamin**  $C_{24}H_{50}N_2 = (C_7H_{14})_2(C_6H_{11})_2N_2$ . B. Aus Isoamylamin und Oenanthol (Schiff, A. 140, 93). — Nicht unzersetzt siedendes, gelbes Öl ohne basische Eigenschaften.

**Tetrahydroxyönanthylidenphosphoniumjodid**  $C_{28}H_{50}PO_4J = (C_7H_{14}O)_4 \cdot PH_4J = (C_6H_{13} \cdot CH \cdot OH)_4 \cdot PJ$ . B. Durch Zusammenbringen der Komponenten bei 0° (Girard, A.



*ch.* [6] 2, 40). Man reinigt das Produkt durch Waschen mit Aether. — Dünne, mikroskopische Tafeln. Schmelzp.: 120–122°. Unlöslich in Wasser und in kaltem Chloroform, wenig löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol.

**Oenanthylidenäthylenäther**  $C_9H_{18}O_2 = C_6H_{13}.CH\langle\begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix}\rangle C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen auf 180° von 45 g Oenanthol mit 50 g Glykol und einigen Tropfen Essigsäure (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 35). — Flüssig. Siedep.: 200°; spec. Gew. = 0,9327 bei 0°. Unlöslich in Wasser; mischt sich mit Alkohol und Aether. Salzsäuregas bewirkt bei 150° Spaltung in Oenanthol und Chloräthylalkohol.  $PCl_5$  erzeugt Oenanthol und Äthylenchlorid.

**Oenanthylidentrimethylenäther**  $C_{10}H_{20}O_2 = C_6H_{13}.CH\langle\begin{smallmatrix} O.CH_2 \\ \diagup \diagdown \\ O.CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CH_2$ . *B.* Aus Oenanthol und Normalpropylenglykol bei 160° (LOCHERT, *A. ch.* [6] 16, 51). — Flüssig. Siedep.: 215–217° bei 745,4 mm; spec. Gew. = 0,9331 bei 0°.

**Jodönanthol**  $C_9H_{13}JO$ . *B.* Bei 14 tägigem Stehen von 75 ccm Oenanthol mit 100 ccm Alkohol (von 95%) , 50 g Jod und 20 g  $HJO_3$  (CHAUTARD, *A. ch.* [6] 16, 170). — Flüssig. Spec. Gew. = 2,31 bei 20°. Riecht heftig. Verhalten wie bei Jodacetaldehyd.

**Cyanönanthol**  $C_8H_{13}NO = C_6H_{13}(CN).CHO$ . *B.* Aus Jodönanthol, Cyansilber und Fuselöl (CHAUTARD). — Flüssig. Siedep.: 177°; spec. Gew. = 0,913 bei 15°.

Eine Lösung von Oenanthol in Weingeist scheidet, beim Sättigen mit HCl, ein Öl  $C_7H_{14}O.C_2H_5Cl$  ab. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, wird durch warmes Wasser zersetzt und liefert bei der Destillation:  $C_6H_5$ , HCl,  $C_2H_5Cl$ ,  $H_2O$ , einen Aldehyd  $C_{14}H_{26}O$  (Siedep.: 240°),  $C_7H_{14}$  (Siedep.: 90–100°),  $C_{14}H_{26}$  (Siedep.: 240–260°),  $C_{14}H_{22}$  (Siedep.: 320–330°) und  $(C_7H_{10})_n$  (Rückstand bei 320° (SCHIFF, *Z.* 1870, 74).

**Diheptylenoxysulfid**  $C_{14}H_{26}OS = O(C_7H_{14})_2S$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in Oenanthol, in welchem vorher 1%  $PCl_5$  aufgelöst wurde (SCHIFF, *A. Spl.* 6, 35). — Flüssig. Siedep.: 200–250°; spec. Gew. = 0,875 bei 23°.

## 8. Aldehyde $C_8H_{16}O$ .

1. **Äthylbutylacetaldehyd, 3-Heptanmethylal**  $C_8H_9.CH(C_2H_5).CHO$ . *B.* Beim Behandeln von  $\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -Propylakrolein  $C_8H_{14}O$  mit Eisenfeile und Essigsäure (von 60%) (RAUPENSTRAUCH, *M.* 8, 115). — Flüssig. Siedep.: 160–162°. — Bildet mit  $NaHSO_3$  eine krystallinische Verbindung.

2. **Aldehyd**  $C_8H_{16}O$  siehe Methylhexylketon.

## 9. Aldehyde $C_{10}H_{20}O$ .

1. **Caprinaldehyd, Dekanal**  $CH_3.(CH_2)_8.CHO$ . *D.* Man destilliert ein inniges Gemisch von Baryumcaprinat und Baryumformiat, unter möglichst vermindertem Druck, bei allmählich gesteigerter Hitze (KRAFFT, *B.* 16, 1717). — Siedep.: 106° bei 15 mm.

2. **Isocaprinaldehyd**. *B.* Bei der Oxydation von Isocaprinalkohol (S. 239) (BORODIN, *J.* 1870, 680). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 169° (kor.) bei 747,5 mm; spec. Gew. = 0,82783 bei 0°. Sehr beständig. Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Verwandelt sich durch  $CrO_3$  oder beim Schmelzen mit Kali in sogen. Isocaprinsäure  $C_{10}H_{18}O_2$  (*B.* 5, 481).

**10. Laurinaldehyd**  $C_{12}H_{24}O$ . *D.* Durch Destillation eines Gemenges der Calcium- oder Baryumsalze von Laurinsäure und Ameisensäure im Vakuum (KRAFFT, *B.* 13, 1414). — Krystallinische Masse oder glänzende Blättchen. Schmelzp.: 44,5°; Siedep.: 142–143° bei 22 mm und 184–185° bei 100 mm.

## II. Aldehyde $C_{14}H_{28}O$ .

1. **Myristinaldehyd**. *B.* Durch Destillation von myristinsaurem Baryum und Baryumformiat im Vakuum (KRAFFT, *B.* 13, 1415). — Schmelzp.: 52,5°; Siedep.: 168–169° bei 22 mm; 214–215° bei 100 mm. —  $C_{14}H_{28}O.NaHSO_3$ . Glänzende Blättchen (KRAFFT, *B.* 23, 2361). —  $C_{14}H_{28}O.KHSO_3$  (KR.).

2. **Diönanthaldehyd (Amyltheptylacetaldehyd)**  $(C_5H_{11})CH(C_7H_{15}).CHO$ . *B.* Entsteht, neben Oenanthsäure, Heptylalkohol und der Verbindung  $C_{21}H_{40}O$ , beim Behandeln einer ätherischen Oenanthollösung mit Natrium (W. PERKIN, *Soc.* 43, 71).  $2C_7H_{14}O + H_2 = C_{14}H_{28}O + H_2O$ . — *D.* Man trägt, innerhalb vier bis fünf Tagen, in eine Lösung von 450 g Oenanthol in  $1\frac{1}{2}$ –2 l Aether 200–210 g Natrium ein, destilliert die ätherische Lösung erst aus dem Wasserbade und dann im Kohlensäurestrom. Der bei 250–300°

übergehende Antheil wird im Kohlensäurestrome rektificirt und die bei 255—280° siedende Portion auf —20° abgekühlt. Man saugt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus Aether um. — Grofse, durchsichtige Tafeln. Schmelzp.: 29,5°; Siedep.: 266—268°. Spec. Gew. = 0,8274 bei 30°. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$ ,  $CHCl_3$  und Ligroin. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, oxydirt sich aber, in festem Zustande, sehr langsam an der Luft. Liefert, bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  oder mit  $CrO_3$  und Essigsäure,  $CO_2$ , Capronsäure und Oenanthsäure. Mit  $Ag_2O$  entstehen Capronsäure, Oenanthsäure und Diönanthsäure  $C_{14}H_{28}O_2$ . Wird von Zink und Eisessig in den Alkohol  $C_{14}H_{30}O$  übergeführt. Verbindet sich sehr langsam mit  $NaHSO_3$ .

**12. Palmitinaldehyd**  $C_{16}H_{32}O$ . B. Durch Destillation von Baryumpalmitat mit Baryumformiat im Vakuum (KRAFFT, B. 13, 1416). — Perlmutterglänzende Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 58,5°; Siedep.: 192—193° bei 22 mm; 239—240° bei 100 mm. Wenig löslich in kaltem Aether.

**Cetylchloral**  $C_{16}H_{32}Cl_2O$ . B. Man leitet in eine Lösung von Cetylalkohol in  $CHCl_3$  einen lebhaften Strom von Chlor, erst in der Kälte, dann bei Siedehitze bis zur Sättigung ein (CLAUS, DRESEN, J. pr. [2] 43, 150). — Dickes Oel. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt. Riecht stechend.

**Hydrat**  $C_{16}H_{32}Cl_2O + H_2O$ . Krystallmasse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$  (CL., DR.).

**Alkoholat**  $C_{16}H_{32}Cl_2O + C_2H_6O$ . Krystallmasse (CL., DR.).

**13. Stearinaldehyd**  $C_{18}H_{36}O$ . B. Durch Destillation von Baryumstearat mit Baryumformiat im Vakuum (KRAFFT, B. 13, 1417). — Bläulich schillernde Blätter (aus Aether). Schmelzp.: 63,5°. Siedep.: 212—213° bei 22 mm; 259—261° bei 100 mm.

## B. Aldehyde $C_nH_{2n-2}O$ .

Die Aldehyde der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  entstehen durch Wasserentziehung aus den gesättigten Aldehyden  $C_nH_{2n}O$ , und zwar am einfachsten durch Erhitzen der Aldehyde  $C_nH_{2n}O$  mit einer wässrigen Lösung von Natriumacetat. Hierbei tritt das Sauerstoffatom des einen Aldehydes mit dem Wasserstoff des am Aldehydreste  $-CHO$  befindlichen Kohlenstoffatoms in Verbindung.  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO + CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHO = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO + H_2O$ . — Verhalten der Aldehyde  $C_nH_{2n-2}O$  gegen Anilin s. Chinaldinbasen  $C_nH_{2n-11}N$ .

**I. Akrylaldehyd (Akrolein, Propenal)**  $C_3H_4O = CH_2 : CH \cdot CHO$  (REDTENBACHER, A. 47, 113). B. Aus Glycerin durch Wasserentziehung.  $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH) = CH_2 : C : CH(OH) + 2H_2O = CH_2 : CH \cdot CHO + 2H_2O$ . Daher auch bei der trocknen Destillation der Fette (REDTENBACHER). Bei der Oxydation von Allylalkohol durch Chromsäuregemisch oder Platinmohr (CAHOUS, HOFMANN, A. 102, 291). Beim Behandeln eines Gemisches von Epichlorhydrin und Methyljodid mit Natrium (CARSTANJEN, B. 5, 810).  $C_6H_5ClO + CH_3J + Na_2 = C_3H_4O + NaCl + NaJ + CH_4$ . Bei der Destillation von Acetonbromid  $C_3H_6O \cdot Br_2$  (LINNEMANN, A. 125, 310); aus Dijodaceton und  $AgCN$  (SIMPSON, Z. 1867, 376). Beim Verpuffen von 10 Vol. Aethylen mit 62—65 Vol. Sauerstoff im Eudiometer (E. v. MEYER, J. pr. [2] 10, 113). — D. Man erhitzt in einem Kolben von 2½ l Inhalt 220 g gut entwässertes Glycerin mit 500 g fein pulverisirtem  $KHSO_4$ , lässt über Nacht stehen, giebt dann 150 g  $K_2SO_4$  hinzu und destillirt. Das Destillat wird in einer auf 0° abgekühlten Vorlage aufgefangen und die erhaltenen zwei Schichten sofort getrennt und jede für sich destillirt. Das Akrolein wird mit  $PbO$  geschüttelt, abdestillirt und das Destillat durch  $CaCl_2$  entwässert (ROMBURGH, Bl. 36, 550; GRINER, A. ch. [6] 26, 367; vgl. ARONSTEIN, A. Spl. 3, 180; WAGNER, Z. 16, 317). — Aeusserst heftig riechende, die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.: 52,4°. Löslich in 2—3 Thln. Wasser. Wandelt sich leicht in ein amorphes (isomeres?) Harz (Disakryl) um, das sich nicht in Wasser, Alkohol, Säuren oder Alkalien löst (REDTENBACHER). Oxydirt sich leicht an der Luft zu Akrylsäure; reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) oxydirt zu Glykol- und Oxalsäure; Chromsäuregemisch zu  $CO_2$  und Ameisensäure (CLAUS, A. Spl. 2, 118). Wird von Zink und Salzsäure zu Allylalkohol und Akropinakon  $C_6H_{10}O_2$  reducirt. Mit Zinkkupfer (und verd. Essigsäure) entsteht Divinylglykol  $C_6H_{10}O_2$ .  $PCl_5$  erzeugt Allylidenchlorid  $CHCl_2 \cdot CH : CH_2$ , neben  $CH_2Cl \cdot CH : CHCl$  und 1,1,3- $C_3H_5Cl_3$ . Verbindet sich mit trockenem Salzsäuregas zu  $\beta$ -Chlorpropionsäurealdehyd. Salzsäuregas



in ein Gemisch von Akrolein und absolutem Alkohol geleitet, bildet Diäthylchlorhydrin  $C_5H_5Cl(OC_2H_5)_2$  (ALSBERG, J. 1864, 495).

*Kondensationsprodukte des Akroleins durch KCN,  $H_2SO_4$  u. s. w.:* LOBRY, R. 4, 231.

*Polymere Modifikationen.*

1. **Metakrolein**  $(C_3H_4O)_3$ . B. Beim Erwärmen von  $\beta$ -Chlorpropionsäurealdehyd (salzsaures Akrolein) mit gleich viel festem Kali (nicht Natron) (GEUTHER, CARTMELL, A. 112, 6). — Gewürzhaft riechende Krystalle; Schmelzp.:  $50^\circ$  (G., C.);  $45-46^\circ$  (GRIMAU, ADAM, Bl. 36, 24). Geht beim Destilliren zum Theil in Akrolein über. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Reducirt sehr wenig die ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Ammoniak. Trocknes Salzsäuregas verbindet sich mit Metakrolein zu  $\beta$ -Chlorpropionaldehyd; beim Erwärmen mit wässriger konzentrierter Salzsäure geht es in gewöhnliches Akrolein über.  $PCl_5$  erzeugt  $CHCl_2.CH:CH_2$ . Nimmt direkt Brom auf unter Bildung des Aldehyds  $(C_3H_3Br_2O)_x$  (s. S. 942).

2. **Disakryl** (siehe oben).

3. **Akroleinharz**. Durch achtstündiges Erhitzen von Akrolein mit 2—4 Vol. Wasser auf  $100^\circ$  wird ein braunes Harz gebildet, das bei  $60^\circ$  zu schmelzen beginnt (GEUTHER, CARTMELL, A. 112, 10). Es löst sich nicht unbedeutend in heißem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Reducirt, in der Wärme, ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Entwickelt bei  $100^\circ$  Akrolein.

4. **Hexakrolsäure**  $C_{18}H_{24}O_6$ . B. Aus Akrolein und alkoholischem Kali; auch durch wässriges Kali oder  $Ag_2O$  und Akrolein (CLAUS, A. Spl. 2, 120). — Gelb, amorph, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien, Alkohol oder Aether. Reagirt schwach sauer. —  $Na.C_{18}H_{23}O_6$ . Braun, amorph. —  $Ca(C_{18}H_{23}O_6)_2$ . Gelber, flockiger Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich. — Das Baryumsalz ist amorph, in Wasser und Alkohol leicht löslich, es wird durch  $CO_2$  zersetzt.

**Sulfoakroleinschwefligsaures Natrium**  $C_3H_4O.2Na.HSO_3 + 4H_2O = NaSO_3.CH_3.CH_2.CH(OH).SO_3Na + 4H_2O$ . B. Aus Akrolein und  $NaHSO_3$  (MÜLLER, B. 6, 1445; ROSENTHAL, A. 233, 36). — Prismen. Entwickelt mit Säuren  $SO_2$ , aber kein Akrolein. Durch  $NH_3$  und  $BaCl_2$  wird nur die Hälfte der schwefligen Säure als  $BaSO_3$  gefällt; gelöst bleibt der Aldehyd der  $\alpha$ -Sulfopropionsäure (Akroleinsulfonsäure). Natriumamalgam führt die sulfoakroleinschweflige Säure in Propanolsulfonsäure über. Silberoxyd oxydirt zu Sulfopropionsäure.

**Akroleinammoniak**  $C_3H_3NO + \frac{1}{2}H_2O$ . B. Aus Akrolein und  $NH_3$  (REDTENBACHER, A. 47, 122; HÜBNER, GEUTHER, A. 114, 43). — D. Die Dämpfe des rohen Akroleins werden in konzentriertes wässriges Ammoniak geleitet, das überschüssige Ammoniak durch Verdunsten bei gelinder Wärme entfernt und der Rückstand mit Aetheralkohol gefällt (CLAUS, A. 130, 186). — Roth, amorph. Löst sich nicht in kaltem Alkohol oder Aether, schwer in heißem Alkohol, leicht in Wasser oder Säuren. Zerfällt bei der trockenen Destillation zunächst in eine nicht flüchtige, sauerstoffhaltige Base (CLAUS, A. 158, 222) und dann in Pikolin und Wasser (BAEYER, A. 155, 283). Akroleinammoniak verbindet sich direkt mit Säuren zu amorphen, braunen Salzen. —  $(C_6H_5NO.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelber, amorpher Niederschlag.

**Akrothialdin**  $C_9H_{13}NS_2 + 5H_2O$ . B. Aus Akrolein und wässrigem Ammoniumsulfhydrat, bei  $0^\circ$  (SCHIFF, A. Spl. 6, 29). — Undeutlich krystallinisch. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Aether, sehr wenig löslich in  $CS_2$ . Verliert im Vakuum  $2H_2O$ .

**Thiocarbaminsaures Diallylidenammonium**  $NH_2.CS_2.N(C_2H_4)_2$ . B. Aus thiocarbaminsaurem Ammoniak und wässriger Akroleinlösung (MULDER, A. 168, 237). — Amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol.

**Akroleinalkoholat**  $C_5H_{10}O_2 = CH_2:CH.CH(OH).OC_2H_5$  s.  $\beta$ -Chlorpropionaldehyd S. 942.

**Metakroleinalkoholat**  $C_{11}H_{18}O_4$  s.  $\beta$ -Chlorpropionaldehyd S. 942.

**Akroleinäthylchlorid**  $CH_2:CH.CHCl.OC_2H_5$  (Siedep.:  $115-120^\circ$ ) und **Akroleinacetal**  $CH_2:CH.CH(OC_2H_5)_2$  (Siedep.:  $140-145^\circ$ ) entstehen bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf  $CH_2:CH.CHCl_2$  bei  $120^\circ$  (ARONSTEIN, A. Spl. 3, 181).

**Akroleinacetat**  $C_7H_{10}O_4 = C_3H_4O.C_3H_6O_3$ . B. Aus Akrolein und Essigsäureanhydrid bei  $100^\circ$  (HÜBNER, GEUTHER, A. 114, 47). — Siedep.:  $180^\circ$ ; spec. Gew. = 1,076 bei  $22^\circ$ .

**Akroleinacetylchlorid**  $C_3H_4O.2C_2H_3OCl$ . B. Aus Akrolein und Acetylchlorid bei  $100^\circ$  (ARONSTEIN). — Siedep.:  $140-145^\circ$ .

**Polymeres Bromakrolein**  $(C_3H_3BrO)_x$ . *B.* Beim Behandeln des amorphen Umwandlungsproduktes von Dibrompropionaldehyd  $(C_3H_3Br_2O)_x$  (aus Metakrolein und Brom) mit Natriumäthylat in der Kälte (GRIMAU, ADAM, *Bl.* 36, 137). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77—78°. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Geruchlos. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wandelt sich, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volume  $H_2O$  und  $H_2SO_4$ ), in gewöhnliches Bromakrolein um. Liefert, beim Erhitzen mit Natriumäthylat die

**Verbindung**  $C_9H_7BrO_3$ . Kleine Nadeln. Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmelzp.: 140° (Gr., A.). Etwas löslich in Wasser, die wässrige Lösung giebt, mit ammoniakalischer Silberlösung, einen weißen und mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung einen gelben Niederschlag. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt (GRIMAU, ADAM).

**2.  $\alpha$ -Crotonaldehyd, 2-Butenal**  $C_4H_6O = CH_3 \cdot CH : CH \cdot CHO$ . *B.* Aus Acetaldehyd durch Kondensation, unter Wasseraustritt, vermittelt Salzlösungen („Aldehydäther“, LIEBEN, *A. Spl.* 1, 117),  $ZnCl_2$  („Akraldehyd“, BAUER, *A.* 117, 141) oder wenig Salzsäure,  $COCl_2$  u. s. w. (KEKULÉ, *A.* 162, 92). Daher auch im Vorlaufe des Rohspiritus (KRÄMER, PINNER, *B.* 3, 75). Bei der Destillation einer Lösung von  $C_2H_5Br$  in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser (ZEISEL, *A.* 191, 369). Ebenso aus Acetylen und Schwefelsäure (LAGERMARK, ELTEKOW, *B.* 10, 687; *W.* 11, 74). Aldol zerfällt, bei der Destillation, wesentlich in Crotonaldehyd und Wasser (WÜRTZ, *J.* 1878, 612).  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO = C_4H_6O + H_2O$ . Bei der Destillation von 1 Thl. Erythrit mit  $2\frac{1}{2}$  Thln. konc. Ameisensäure (HENNINGER, *A. ch.* [6] 7, 217).  $C_4H_{10}O_4 + 2CH_3 \cdot \dot{O}_2 = C_4H_8O_2 \cdot (CHO)_2 + 2H_2O = CO_2 + 3H_2O + CHO_2 \cdot C_4H_8 \cdot OH = CO_2 + 4H_2O + C_4H_6O + CO$ . Beim Erhitzen von Cumalinsäure mit (4 Thln.) Wasser auf 175° (PECHMANN, *A.* 264, 300).  $C_6H_4O_4 + H_2O = C_4H_6O + 2CO_2$ . — *D.* Man destillirt frisch dargestelltes, rohes Aldol (s. d.) über freiem Feuer und entwässert das Destillat durch  $CaCl_2$  (ORDORFF, NEWBURY, *M.* 13, 517). — Man erhitzt 50 ccm Acetaldehyd mit 10 ccm wässriger Natriumacetatlösung (von 28%), in horizontal liegenden Röhren, 36 Stunden lang auf 97°. Das Produkt wird erst aus dem Wasserbade destillirt, um Aldehyd zu entfernen, dann im Dampfstrome. Das hierbei übergehende Oel wird im  $CO_2$ -Strome fraktionirt (LIEBEN, *M.* 13, 519; vgl. 1, 820). — Man erhitzt 48 Stunden lang auf 100° 100 g reinen Acetaldehyd mit 0,7 ccm Chlorzinklösung (enthaltend 150 g  $ZnCl_2$  in 100 ccm Lösung) (MÜLLER, *Bl.* [3] 6, 796). — Anfangs obstartig, dann höchst stechend riechende Flüssigkeit; Siedep.: 104—105°; spec. Gew. = 1,033 bei 0° (B.). Verbrennungswärme (flüssig) = 542,316 Cal. (LUGININ, *J.* 1885, 192). In Wasser ziemlich löslich. Zieht aus der Luft Sauerstoff an. Reducirt Silberoxyd, dabei in Crotonsäure übergehend. Von Natriumamalgam, Zn und HCl, wird Crotonaldehyd verharzt; mit Essigsäure und Eisen entstehen Butyraldehyd, Normalbutylalkohol und Crotylalkohol  $C_3H_5O$  (LIEBEN, ZEISEL). Bleibt Crotonaldehyd mit Salzsäuregas in der Kälte stehen, so entsteht  $\beta$ -Chlorbuttersäurealdehyd.  $PCl_5$  erzeugt Dichlorbutylen (Siedep.: 125—127°). Crotonaldehyd absorbirt bei 0° zwei Atome Chlor; beim weiteren Einleiten von Chlor, ohne abzukühlen, entsteht  $\alpha\beta$ -Chlorbutyrylchlorid. Verbindet sich mit Brom zu Dibrombuttersäurealdehyd  $C_4H_6Br_2O$ , einem Oele, das bei —35° nicht erstarrt und nicht unzersetzt flüchtig ist. Crotonaldehyd liefert mit  $NaHSO_3$  eine ziemlich lösliche, krystallinische Verbindung, aus welcher, durch Soda, der Crotonaldehyd nicht wieder abgeschieden wird (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 1, 821). Mit  $H_2SO_3$  entsteht Butanoldisulfonsäure  $CH_3 \cdot CH(SO_3H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot SO_3H$ . Liefert mit  $NH_3$  bei 100° Tri-crotonylenamin. Bei —20° entsteht mit Ammoniakgas eine Base  $C_8H_{16}N_2O$  (COMBES, *J.* 1883, 650).

**Tricrotonylenamin**  $C_{12}H_{24}N_4 + 6H_2O$ . *B.* Aus Crotonaldehyd und  $NH_3$  bei 100° (WÜRTZ, *Bl.* 34, 486).  $3C_4H_6O + 4NH_3 = C_{12}H_{24}N_4 + 3H_2O$ . Aus Aldol und  $NH_3$  bei 140—180° (WÜRTZ).  $3C_4H_6O_2 + 4NH_3 = C_{12}H_{24}N_4 + 6H_2O$ . — *D.* Man gießt Crotonaldehyd in überschüssiges, concentrirtes, abgekühltes Ammoniak und erhitzt dann das Gemenge, im Rohr, auf 100°. Der Röhreninhalt wird concentrirt und die ausgeschiedene Base aus Wasser umkrystallisirt. — Glänzende, orthorhombische Prismen. Verliert bei 100° das Krystallwasser und verflüchtigt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. Zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Abscheidung von  $NH_3$ . Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem, leicht in Alkohol. Verharzt, beim Erhitzen mit Salzsäure, unter Bildung von  $NH_4Cl$ . — Die Salze krystallisiren nur aus sauren Lösungen gut. —  $C_{12}H_{24}N_4 \cdot 3HCl$ . Hexagonale Prismen; ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $C_{12}H_{24}N_4 \cdot 3HCl \cdot 2PtCl_4$ . Orangerothe Krystallmasse. —  $(C_{12}H_{24}N_4 \cdot 4HCl)_2 \cdot 3PtCl_4$ . Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. —  $C_{12}H_{24}N_4 \cdot 3HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$ . Feine Nadeln; —  $C_{12}H_{24}N_4 \cdot 4HCl \cdot AuCl_3$ ; —  $(C_{12}H_{24}N_4 \cdot 4HCl)_2 \cdot 5AuCl_3$ . Orangerothe Krystalle. —  $C_{12}H_{24}N_4 \cdot 3NH_3$ . Hexagonale Prismen.



**Crotonaldehydäthylchlorid**  $C_4H_6O.C_2H_5Cl = CH_3.CH:CH.CHClOC_2H_5$ . *B.* Durch Kochen von  $CH_3.CH:CH.CHCl_2$  mit alkoholischem Kali, neben  $C_4H_5Cl$  (KEKULÉ, *A.* 162, 99). — Siedep.: 133—135°.

**Essigsaurer Crotonaldehyd**  $C_6H_{12}O_4 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$ . *B.* Aus Crotonaldehyd und Essigsäureanhydrid bei 130° (LAGERMARK, ELTEKOW, *Z.* 11, 79). — Flüssig; riecht nach Fuselöl; Siedep.: 205—210°, 150—160° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,05 bei 14°. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, leicht in Crotonaldehyd und Essigsäure. — Identisch mit zweifach-essigsauerm Aldol (?).

**2-( $\alpha$ )-Chlorcrotonaldehyd**  $C_4H_5ClO = CH_3.CH:CCl.CHO$ . *B.* Entsteht, neben Butyrylchloral, bei der Einwirkung von Chlor auf alkoholhaltigen Acetaldehyd (PINNER, *A.* 179, 31). Beim Erhitzen von Chloracetaldehydhydrat  $C_2H_3ClO + \frac{1}{2}H_2O$  mit Acetaldehyd und einem Tropfen rauchender Salzsäure auf 100° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 531). — Flüssig. Siedep.: 147—148°. Verbindet sich mit Chlor zu Butyrylchloral; mit Brom, in der Kälte, zu Chlortribrombutyraldehyd. Beim Erwärmen mit Brom entsteht Chlortribrombutyraldehyd  $C_4H_4ClBr_3O$  (PINNER, *B.* 8, 1323).

**2,4-( $\alpha\gamma$ )-Dichlorcrotonaldehyd**  $C_4H_4Cl_2O = CH_2Cl.CH:CCl.CHO$ . *B.* Bei fünfzehnstündigem Erhitzen von reinem Chloracetaldehydhydrat mit einem Tropfen Schwefelsäure auf 100° (NATTERER, *M.* 4, 540). Die abgeschiedene wässrige Schicht, welche Chloracetaldehyd enthält, wird entfernt und das zurückbleibende Oel, nach dem Waschen mit Wasser, im Vakuum destilliert. In die durch Eis gekühlte Vorlage bringt man etwas Wasser, wäscht das überdestillierte Oel mit Wasser und trocknet es durch Durchleiten von  $CO_2$ , bei gelinder Wärme, im Vakuum. Das getrocknete Oel wird im Vakuum, im Kohlensäurestrom, fraktioniert und der bei 86—87° (bei 18 mm) siedende Antheil besonders aufgefangen. — Bleibt bei —30° flüssig. Siedep.: 86—87° bei 18 mm. Destilliert nicht unzersetzt unter gewöhnlichem Druck. Fast unlöslich in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Verharzt beim Kochen mit Kalilauge. Verbindet sich direkt mit  $HCl$ , Brom,  $NaHSO_3$ . Wird von rauchender Salpetersäure zu Chloressigsäure und Oxalsäure oxydirt. Bei der Reduktion mit Eisenfeile und Essigsäure, in der Kälte, entstehen Normalbutylalkohol und Crotonylalkohol  $C_4H_5O$ . Liefert mit Zinkäthyl Dichloräthylenbutylalkohol  $C_6H_{10}Cl_2O$ .

$C_4H_4Cl_2O.NaHSO_3 + 3$  oder  $4H_2O$ . Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

### 3. Aldehyde $C_5H_8O$ .

1. **Guajol, 2-Methyl-2-Butenal (Tiglinaldehyd)**  $CH_3.CH:C(CH_3).COH$ . *B.* Bei der trockenen Destillation des Guajakharzes (VÖLCKEL, *A.* 89, 346). Bei 24—30stündigem Erhitzen eines Gemenges von gleichen Molek. Acetaldehyd und Propionaldehyd mit dem gleichen Vol. einer 27 procentigen, wässrigen Natriumacetatlösung, im Rohr, auf 100° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 7, 54). Wurde von HERZIG (*M.* 3, 120) als Tiglinaldehyd erkannt. — Flüssig. Siedep.: 115,8° (kor.) bei 738,9 mm (L., Z., vgl. HLASIWETZ, *A.* 106, 380). Spec. Gew. = 0,871 bei 15° (V.). Riecht bittermandelölartig. Löslich in 40—50 Thln. Wasser; mit Alkohol und Aether mischbar. Oxydirt sich an der Luft zu Tiglinsäure, daneben entstehen  $CO_2$ , Ameisensäure und Essigsäure (L., Z.). Wird von  $CrO_3$  zu Essigsäure und von  $HNO_3$  zu Oxalsäure oxydirt. Liefert mit concentrirter Natriumdisulfidlösung eine krystallisirte Verbindung, aus welcher, durch Soda, kein Guajol wiedergewonnen werden kann, wohl aber durch unvollständiges Neutralisiren mit Baryt (HERZIG, *M.* 3, 119). Liefert, mit schwefeliger Säure, in der Kälte, Pentanoldisulfonsäure  $C_5H_5.C(CH_3)(SO_3H).CH(OH).SO_3H$  und Valeraldehydsulfonsäure  $C_5H_5.C(CH_3)(SO_3H).CHO$ , in der Wärme scheint nur Pentanoldisulfonsäure zu entstehen (HAYMAN, *M.* 9, 1056). Liefert, beim Behandeln mit Eisen und Essigsäure, Methyläthylacetaldehyd  $C_5H_{10}O$  und die Alkohole  $C_5H_9OH$ ,  $C_5H_{11}OH$ .

2. **Tetramethylenaldehyd**  $CH_2\langle\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CH.CHO$ . *B.* Beim Destilliren eines Gemisches von tetramethylen-carboxylsaurem Calcium  $(C_4H_6.CH.CO_2)_2Ca$  und Calciumformiat (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 51, 238). Man fraktionirt das Destillat, schüttelt den bei 100 bis 130° siedenden Antheil mit  $NaHSO_3$  und zerlegt die ausgeschiedenen Krystalle (nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol) durch  $NaHCO_3$ . — Flüssig. Siedep.: 115—117°.

4. **2-Methyl-2-Pentalen, Methyläthylakrolein**  $C_6H_{10}O = C_3H_5.CH:C(CH_3).CHO$ . *B.* Bei 48stündigem Erhitzen (in Röhren) von 1 Vol. Propionaldehyd mit 1 Vol. Natriumacetatlösung (46% wasserhaltiges Salz enthaltend) auf 100° (LIEBEN, ZEISEL, *M.* 4, 16). Entsteht, neben anderen Körpern, beim Erhitzen von 1 Vol. Allylalkohol mit 2 Vol. Salzsäure von (10%) auf 100° (SOLONINA, *Z.* 19, 306). — *D.* Man versetzt 150 g Propionaldehyd mit 1 l Wasser und 50 ccm Natronlauge (von 10%), lässt 40 Stunden lang stehen, neutralisirt dann

mit  $H_2SO_4$  und destillirt im Dampfstrom (Hoppe, M. 9, 637). — Durchdringend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $137,3^\circ$  (kor.) bei 758,6 mm. Spec. Gew. = 0,8577 bei  $20^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser. Oxydirt sich an der Luft, dabei  $CO_2$ , Methylpropylketon  $CH_3.CO.C_6H_7$ , Methyläthylakrylsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Dioxyacaprönsäure  $C_6H_{12}O_4$  und eine Säure  $C_6H_{10}O_3$  liefernd. Dieselben Produkte entstehen bei der Oxydation mit  $Ag_2O$  oder mit Chromsäuregemisch. Liefert mit  $HCl$  ein höchst unbeständiges Additionsprodukt  $C_6H_{11}ClO$ . Liefert, beim Behandeln mit Eisenfeile und Essigsäure, Methylpropylacetaldehyd  $C_6H_{12}O$ , Methylpropylcarbinol  $C_6H_{14}O$  und Methyläthylalkohol  $C_6H_{12}O$ . Beim Einleiten von Ammoniakgas in den Aldehyd fällt ein festes Additionsprodukt aus, das aber rasch Wasser verliert und verschwindet. Erhitzt man nun das Rohprodukt auf  $140^\circ$ , so wird Paryolin  $C_9H_{13}N$  gebildet (A. Waage, M. 4, 725). Beim Erhitzen mit alkoholischem  $NH_3$  auf  $100^\circ$  entsteht eine Base  $C_{12}H_{25}N_3$  oder  $C_{18}H_{36}N_4$ , die, bei weiterem Erhitzen auf  $200^\circ$ , in Parvolin, eine Base  $C_{12}H_{25}N$  und wenig eines Pikolins  $C_6H_7N$  zerfällt (Hoppe). Löst sich unter Erwärmen in Natriumsulfatlösung, kann aber aus der Lösung nicht durch Soda abgeschieden werden. Verbindet sich mit wässriger, schwefliger Säure, in der Kälte, zu Methylpropylacetaldehydsulfonsäure  $C_6H_{11}O.SO_3H$  und in der Wärme zu Hexanoldisulfonsäure  $OH.C_6H_{11}(SO_3H)_2$ . Liefert mit Vitriolöl (+ Alkohol) bei  $0^\circ$  Hexenyltrischwefelsäure  $C_6H_{11}(O.SO_3H)_3$ .

*Verbindungen mit  $SO_2$ .*

a. **Methylpropylacetaldehydsulfonsäure**  $C_6H_{12}SO_4 = C_3H_7.C(CH_3, SO_3H).CHO$ . B. Beim Erhitzen von Oxyhexandisulfonsäure  $C_6H_{14}S_2O_7$  (s. u.) mit dem gleichen Vol. Wasser (Ludwig, M. 9, 664). Bei mehrtägigem Stehen einer bei  $0^\circ$  mit  $SO_2$  gesättigten Lösung von 1 Thl. Methyläthylakrolein in 4 Thln. Wasser (Ludwig). — Wird von Natriumamalgam in Hexylalkoholsulfonsäure  $C_6H_{14}SO_4$  umgewandelt. Mit Brom entsteht Sulfomethylpropylessigsäure. — Ba. $A_2$ . Gummyartig.

b. **Oxyhexandisulfonsäure**  $C_6H_{14}S_2O_7 = C_3H_7.C(CH_3, SO_3H).CH(OH).SO_3H$ . B. Bei vierstündigem Erhitzen, im Rohr auf  $80^\circ$ , von 10 g Methyläthylakrolein mit 30 ccn bei  $0^\circ$  gesättigter, wässriger, schwefliger Säure (Ludwig, M. 9, 661). — Zerfällt, bei der Destillation mit Wasser, in  $SO_2$  und Methylpropylacetaldehydsulfonsäure. Wird von Natriumamalgam zu Hexylalkoholsulfonsäuren reducirt. Mit Brom entsteht Sulfomethylpropylessigsäure. — Ba. $C_6H_{12}S_2O_7 + 2H_2O$ . Unbeständig. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in  $BaSO_3$  und Methyläthylakrolein.

## 5. Aldehyde $C_8H_{14}O$ .

1.  **$\alpha$ -Äthyl- $\beta$ -Propylakrolein, 3-Hepten-3-Methylal**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH:C(C_2H_5).CHO$ . B. Beim Schütteln von 35 g Butyraldehyd mit 600 g Wasser und 35 g Natronlauge (von 10%) (Raupenstrauch, M. 8, 112). Man erwärmt zwei Stunden lang, unter Schütteln, auf  $40^\circ$ , lässt dann 24 Stunden lang stehen und destillirt hierauf im Dampfstrom. Das übergegangene Oel wird über  $CaCl_2$  entwässert und im Kohlensäurestrom fraktionirt. — Flüssig. Siedep.:  $172,4$ – $173,4^\circ$  (kor.) bei 741,4 mm. Fast unlöslich in Wasser und in einer Lösung von  $NaHSO_3$ . Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Liefert, bei der Reduktion mit Essigsäure und Eisenfeile, den Aldehyd  $C_8H_{16}O$  und die Alkohole  $C_8H_{16}O$  und  $C_6H_{18}O$ . Nimmt direkt 2 At. Brom auf.

2.  **$\alpha$ -Diisobutylenaldehyd**. B. Beim Erhitzen gleicher Volume Isobutyraldehyd und koncentrirter, wässriger Lösungen von Natriumacetat auf  $150^\circ$  (Fossek, M. 2, 616). Wird durch Destillation mit Wasser von dem gleichzeitig gebildeten, weniger flüchtigen Polyisobutyraldehyd  $(C_4H_8O)_2$  getrennt. — Flüssig. Riecht angenehm esterartig. Siedet im Kohlensäurestrom unzersetzt bei  $149$ – $151^\circ$ . Oxydirt sich an der Luft, dabei die Säure  $C_8H_{14}O_2$ , Essigsäure und eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säure liefernd. Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch entstehen Essigsäure und Isobuttersäure. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Giebt mit  $NaHSO_3$  eine krystallisierte Verbindung. Nimmt, in  $CS_2$  gelöst, zwei Atome Brom auf; das resultierende Additionsprodukt  $C_8H_{14}Br_2O$  bildet mit  $NaHSO_3$  eine krystallinische Verbindung.

3.  **$\beta$ -Diisobutylenaldehyd**. B. Bei anhaltendem Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Isobutyraldehyd (Oekonomides, Bl. 36, 209). — Angenehm riechendes, dickflüssiges Oel. Siedep.:  $230$ – $231^\circ$  (i. D.) bei 771,6 mm; spec. Gew. = 0,9575 bei  $0^\circ$ . Wird von Alkalien, in der Hitze, verharzt. Reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung. Nimmt direkt Brom auf.

## 6. Aldehyde $C_{10}H_{18}O$ .

1. **Diisovaleraldehyd**. B. Beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit Zinkspänen oder für sich auf  $240^\circ$ , auch bei der Einwirkung von Natrium, Aetzkali, Potasche oder Salz-



säure auf Isovaleraldehyd (s. S. 950; BORODIN, *B.* 2, 552; 5, 481; 6, 983; RIBAN, *Bl.* 18, 64; KÉKULÉ, *B.* 3, 135). — *D.* Reiner Isovaleraldehyd wird anhaltend mit trockener Potasche gekocht und dann fraktioniert (GAESS, HELL, *B.* 8, 371). — Stark aromatisch riechendes Oel. Siedep.: 187—191° bei 742 mm; spec. Gew. = 0,861 bei 0°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Ammoniak oder Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.  $P_2O_5$  erzeugt Kohlenwasserstoffe  $(C_5H_8)_x$  bei 100—300° siedend. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Isovaleriansäure und ein zäher, nicht flüchtiger Körper  $C_{30}H_{52}O_2$  (?).

Der Körper  $C_{10}H_{18}Cl_6O$ , welcher sich bei der Einwirkung von Chlor auf Isovaleraldehyd in der Wärme bildet (S. 953), ist wahrscheinlich ein Derivat des obigen Aldehyds.

2. *Citronellaaldehyd* s. Campherarten.

3. *Geraniumaldehyd* s. Campherarten.

**7. Diönanthylenaldehyd**  $C_{14}H_{26}O$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $ZnCl_2$  oder schwachem alkoholischen Kali auf Oenanthol (PERKIN, *B.* 15, 2804).  $2C_7H_{14}O = C_{14}H_{26}O + H_2O$ . — *D.* Man destillirt Polyönanthaldehyd (PERKIN, *Soc.* 43, 81). — Schwach riechendes Oel. Erstarrt nicht bei —20°. Siedep.: 279°. Spec. Gew. = 0,8494 bei 15°; = 0,8416 bei 30°; = 0,8392 bei 35°. Mit  $CHCl_3$ , Alkohol und Aether mischbar. Oxydirt sich sehr leicht an der Luft. Liefert bei der Oxydation durch Chromsäure und Essigsäure, durch  $Ag_2O$  oder durch Stehen an der Luft:  $CO_2$ , Hexansäure und Heptansäure (PERKIN, *B.* 16, 211). Bei längerem Stehen mit alkoholischem Kali werden Heptylalkohol, der Alkohol  $C_{14}H_{28}O$ , der Aldehyd  $C_{28}H_{50}O$ , Heptansäure und die Säure  $C_{14}H_{26}O_2$  gebildet. Liefert, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180°, den Aldehyd  $C_{28}H_{50}O$ . Geht durch Reduktion in den Alkohol  $C_{14}H_{28}O$  über. Der Aldehyd  $C_{14}H_{26}O$  nimmt direkt Brom auf, unter Bildung der sehr unbeständigen Verbindung  $C_{14}H_{26}Br_2O$ , die schon bei 30° massenhaft HBr verliert.

$C_{14}H_{26}O \cdot NaHSO_3$ . Entsteht bei monatelangem Stehen des Aldehyds  $C_{14}H_{26}O$  mit einer konzentrierten Lösung von  $NaHSO_3$  (PERKIN). — Seideglänzende, krystallinische Masse. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**8. Cimicinaldehyd**  $C_{15}H_{28}O$  (?). *V.* Im Spinnengewebe (VALENTE, *G.* 12, 557). — Krystallinisch. Schmelzp.: 71—72°.

**9. Triönanthaldehyd**  $C_{21}H_{40}O = (C_6H_{13}) \cdot CH : C(C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CH(C_5H_{11}) \cdot COH$  (?). *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Oenanthollösung mit Natrium (PERKIN, *Soc.* 43, 71). — *D.* Siehe Oenanthaldehyd  $C_{14}H_{28}O$ . Der oberhalb 310° siedende Antheil des Rohproduktes wird im Vakuum destillirt und das Destillat bei 300 mm Druck fraktionirt. — Sehr dickes, gelbliches Oel. Erstarrt nicht bei —10°. Siedep.: 315—320° bei 300 mm. Spec. Gew. = 0,8744 bei 15°; = 0,8665 bei 30°. Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Nimmt in der Kälte (2 Atome) Brom auf.

## C. Aldehyd $C_nH_{2n-4}O$ .

Ein **Aldehyd**  $C_6H_8O$  entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Crotonaldehyd und 2 Thln. Acetaldehyd mit etwas  $ZnCl_2$  auf 100° (KÉKULÉ, *A.* 162, 105). — Siedep.: 172°. Geht durch Oxydation in eine krystallisirte Säure über, deren Silbersalz ebenfalls krystallisirt.

## D. Aldehyd $C_nH_{2n-6}O$ .

**Tetrönanthaldehyd**  $C_{28}H_{50}O = C_6H_{13} \cdot CH : C(C_5H_{11}) \cdot CH : C(C_5H_{11}) \cdot CH : C(C_5H_{11}) \cdot COH$ . *B.* Beim Behandeln von Oenanthol mit  $ZnCl_2$  oder mit alkoholischem Kali (PERKIN, *B.* 15, 2805).  $4C_7H_{14}O = C_{28}H_{50}O + 3H_2O$ . Beim Erhitzen des Aldehyds  $C_{14}H_{26}O$  mit Essigsäureanhydrid auf 180° (PERKIN) oder bei längerem Stehen desselben mit alkoholischem Kali (P., *B.* 16, 211).  $2C_{14}H_{26}O = C_{28}H_{50}O + H_2O$ . — *D.* Siehe die Säure  $C_{14}H_{26}O_2$  (S. 524). — Hellgelbes, dickes, unangenehm riechendes Oel, das im Kältegemisch nicht erstarrt. Siedep.: 330—340° bei 350 mm. Spec. Gew. = 0,8831 bei 15°; = 0,8751 bei 30°; = 0,8723 bei 35°. Mischt sich mit Alkohol, Aether u. s. w. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Liefert, beim Schmelzen mit Kali, kleine Mengen der Säuren  $C_6H_{12}O_2$  und  $C_7H_{14}O_2$ .

## E. Aldehyde $C_nH_{2n}O_2$ .

**1. Glykolaldehyd (Aethanolal)**  $C_2H_4O_2 = CH_2(OH).COH$ . *B.* Man versetzt ein Gemisch aus 13 g krystallisiertem Barythydrat und 250 g Wasser bei 0° mit einer wässerigen Lösung von 10 g Bromacetaldehyd (E. FISCHER, LANDSTEINER, *B.* 25, 2552). Man fällt nach  $\frac{1}{2}$  Stunde den Baryt mit Schwefelsäure und die überschüssige Schwefelsäure mit  $PbCO_3$  und filtrirt. Entsteht auch beim Kochen von  $OH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$  mit dem gleichen Gewicht Wasser und einigen Tropfen HCl (MARCKWALD, ELLINGER, *B.* 25, 2984). — Nicht rein dargestellt. Verd. Natronlauge erzeugt Tetrose  $C_4H_8O_4$ .

**Glykolacetal**  $C_6H_{14}O_3 = CH_3(OH).CH(OC_2H_5)_2$ . *B.* Aus Bromacetal mit alkoholischer Kalilauge bei 160–180° (PINNER, *B.* 5, 150). — Flüssig. Siedep.: 167°. Wird durch konc.  $H_2SO_4$  oder gasförmige Salzsäure, schon bei gewöhnlicher Temperatur, völlig zersetzt. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und einigen Tropfen HCl, in Alkohol und Aethanolal.

**Aethylglykolacetal**  $C_8H_{18}O_3 = CH_3(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$ . *B.* Aus 1,2-Dichloräther und überschüssigem Natriumäthylat bei 150° (LIEBEN, *A.* 146, 196). Aus Bromacetal und konzentriertem Natriumäthylat bei 160° (PINNER, *B.* 5, 150). — Flüssig. Siedep.: 168° (L.), 164° (P.); spec. Gew. = 0,8924 bei 21°. Wird durch starke Säuren völlig zerstört. Mit HJ (spec. Gew. = 1,7) entstehen bei 100–130° Äthyljodid, Weingeist und Kohle (L.).

## 2. $\alpha$ -Oxypropionaldehyd, 2-Propanolal $C_3H_6O_2 = CH_3.CH(OH).CHO$ .

**Methoxypropionmethylal**  $C_6H_{14}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$  (?). *B.* Beim Erhitzen von 1 Vol. Akrolein mit 3 Vol. Holzgeist und 0,5 Vol. Essigsäure auf 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). — Siedep.: 148°; spec. Gew. = 0,9483 bei 0°. Giebt, beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, etwas Akrolein.

**Aethoxypropionacetal**  $C_8H_{20}O_3 = CH_3.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$  (?). *B.* Aus Akrolein mit Alkohol und Essigsäure bei 100° (ALSBERG, *J.* 1864, 495). Entsteht leichter durch fünftägiges Erwärmen auf 50° von 1 Vol. Akrolein mit 3 Vol. absol. Alkohol (NEWBURY, CHAMOT, *Am.* 12, 522). — Siedep.: 85° bei 11 mm; spec. Gew. = 0,8959 bei 0° (N., CH.). Siedet nicht unzersetzt bei 186°; spec. Gew. = 0,8955 bei 15° (A.).

## 3. Aldehyde $C_4H_8O_2$ .

### 1. 2-Butanolal $C_4H_8O_2 = CH_3.CH(OH).CHO$ .

**Triäthoxybutan**  $C_{16}H_{34}O_3 = C_2H_5.CH(OC_2H_5).CH(OC_2H_5)_2$  (?). *B.* Bei 6 tägigem Erhitzen auf 50° von 60 g Crotonaldehyd mit 120 g absol. Alkohol und 30 g  $ZnCl_2$  (NEWBURY, CALKIN, *Am.* 12, 524). — Flüssig. Siedep.: 190°; 88–90° bei 150 mm; spec. Gew. = 0,8825 bei 0°.

**2.  $\beta$ -Oxybutyraldehyd (Aldol, 3-Butanolal)**  $CH_3.CH(OH).CH_2.CHO$ . *B.* Aus Acetaldehyd und Salzsäure (WÜRTZ, *J.* 1872, 449; *J.* 1881, 599).  $2C_2H_4O = C_4H_8O_2$ . Beim Erhitzen von Aldehyd mit Wasser und etwas  $ZnCl_2$  oder mit wässerigen Lösungen alkalisch reagirender Salze; auch aus Aldehyd und trockener Potasche (aber nicht mit Soda) (MICHAEL, A. KOPP, *Am.* 5, 190). Bei dreistündigem Stehen bei 25°, am Lichte, eines bei 0° bereiteten Gemisches aus 1 Thl.  $\alpha$ -Crotonaldehyd, 2 Thln.  $H_2O$  und 2 Thln. Salzsäure (WÜRTZ, *Bl.* 42, 286). — *D.* Man tröpfelt 200 g Acetaldehyd bei 0° in 200 g Wasser von 0°, giebt allmählich 10 g  $K_2CO_3$  hinzu und lässt dann 12–18 Stunden bei 10° stehen. Man schüttelt die gelblich gewordene Lösung mit dem gleichen Vol. und dann nochmals mit dem halben Vol. Aether. Nun neutralisirt man die wässerige Lösung genau mit HCl und schüttelt mit dem halben Vol. Aether aus. Alle ätherischen Auszüge werden vereinigt, der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vakuum destillirt (ORDORFF, NEWBURY, *M.* 13, 516). — Zähler Syrup. Siedep.: 90–105° bei 20 mm; spec. Gew. = 1,1208 bei 0°, = 1,1094 bei 16°. Verbrennungswärme (flüssig) = 546,858 Cal. (LUGININ, *J.* 1885, 192). Mit Wasser und Alkohol mischbar. Löslich in Aether. Zerfällt bei 135° in Crotonaldehyd und Wasser; daneben entstehen Acetaldehyd und Polyaldehyd  $(C_2H_4O)_x$  (WÜRTZ, *J.* 1878, 612). Beim Erhitzen von Aldol auf 175° entsteht Isodialdan, das auch bei längerem Stehen von Aldol mit wässriger Blausäure gebildet wird. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Verbindet sich direkt mit Salzsäure (zu  $C_4H_8ClO$ ?) und mit Essigsäureanhydrid (WÜRTZ, *J.* 1873, 473). Versetzt man eine ätherische Lösung von Aldol mit KCN und Salzsäure, so resultirt eine ölige Verbindung  $(C_4H_8O_2)_2.CNH$  (LOBRY, *Bl.* 42, 1621). Schüttelt man Aldol mit 6 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,32), so scheiden sich flockige Kondensationsprodukte aus (LOBRY, *Bl.* 42, 164).



Aldol geht freiwillig, unter starker Erwärmung, in eine dickflüssige Modifikation über, welche, beim Destilliren im Vakuum, wieder flüssig wird. Bleibt das Aldol einige Tage oder Wochen stehen, so scheiden sich trikline Prismen von Paralldol ( $C_8H_8O_2$ )<sub>2</sub> aus, die man durch Waschen mit Aether isolirt. — Schmelzp.: 80–90°; Siedep.: 90–100° (im Vakuum), dabei zum Theil in Aldol übergehend. Leicht löslich in Wasser. Löslich in 3,8 Thln. Alkohol (99%) bei 25°, in 20 Thln. Aether bei 23° (Würrtz, J. 1876, 483). Wird von Silberoxyd zu  $\beta$ -Oxybuttersäure oxydirt. Liefert, bei vierstündigem Erhitzen auf 170° Dialdehyd ( $C_8H_8O_2$ ).

**Aldolammoniak**  $C_8H_8O_2 \cdot NH_3$ . D. Ammoniakgas wird in eine ätherische Aldol-lösung geleitet (Würrtz, J. 1873, 474). — Syrup, wird im Vakuum harzig. Löst sich in Wasser. Destillirt man Aldol in einem Strome von Ammoniakgas, so erhält man Aldehydin  $C_8H_{11}N$ , die Basen  $C_8H_9NO$  (Siedep.: 155–160° bei 20 mm),  $C_8H_{15}NO_2$  (Siedep.: 170 bis 180° bei 20 mm) und eine kleine Menge einer mit Aldehydin isomeren (?) Base (Siedep.: 215–220°). Die beiden Basen  $C_8H_9NO$  und  $C_8H_{15}NO_2$  verlieren bei 250° Wasser. Erhitzt man Aldol mit einer großen Menge überschüssigen, konzentrirten Ammoniaks auf 140°, so entsteht Tricrotonylenamin (siehe Crotonaldehyd) (Würrtz, Bl. 31, 433).

**Aldolacetate.** Beim Erhitzen von Aldol mit Eisessig werden Crotonaldehyd und Wasser gebildet. Erhitzt man Aldol mit Essigsäureanhydrid auf 100°, fällt mit Wasser und destillirt das Produkt im Vakuum, so entstehen zwei Acetate:

Das **Monoacetat**  $C_8H_{10}O_3 = C_4H_7(C_2H_3O_2)O$  siedet bei 100–110° (im Vakuum), löst sich in Alkohol, aber nicht in Wasser. Beim Erhitzen mit Barythydrat werden Baryumacetat und ein Harz gebildet.

Das **Diacetat**  $C_8H_{12}O_4 = C_4H_6(C_2H_3O_2)_2$  ist wahrscheinlich essigsaurer Crotonaldehyd  $CH_3 \cdot CH \cdot CH \cdot CH(C_2H_3O_2)_2$  (S. 960). Es siedet bei 150–160° (im Vakuum). Unlöslich in Wasser. Verhält sich gegen Baryt wie das Monoacetat (Würrtz, J. 1872, 450).

**Dialdan**  $C_8H_{14}O_3 = \begin{array}{c} CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO \\ || \\ CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 \end{array}$  (?). B. Bleibt das Gemisch von Aldehyd,  $H_2O$  und  $HCl$  bei der Aldoldarstellung längere Zeit stehen, so scheidet das rohe, nicht destillierte Aldol Krystalle ab (Würrtz, Bl. 28, 169). Man verdünnt das ursprüngliche, stark gefärbte Gemenge mit Wasser und neutralisirt mit Soda. Erst fällt ein schwarzes Oel, dann eine braune, halbfeste Masse aus, die man abpresst und aus Wasser umkrystallisirt. — Krystalle; Schmelzp.: 130°. Destillirt im Vakuum. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in kochendem Alkohol. 100 Thle. Aether lösen bei 22° 0,87 Thle. Reducirt Silberlösung. Mit Natriumamalgam entsteht Dialdanalkohol ( $C_8H_{16}O_3$ ?). Verbindet sich mit  $NH_3$  zu der Base  $C_{16}H_{28}N_2O_3$ .

**Base**  $C_{16}H_{28}N_2O_3$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen von Dialdan mit wässrigem Ammoniak, im Rohr, auf 100° (Würrtz, J. 1880, 524).  $2C_8H_{14}O_3 + 2NH_3 = C_{16}H_{28}N_2O_3 + 3H_2O$ . Die ammoniakalische Lösung wird verdunstet und das ausgeschiedene Harz aus Aether umkrystallisirt. — Schüppchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung schmeckt bitter und scheidet, nach einiger Zeit, einen amorphen, in Wasser unlöslichen Körper aus, ebenfalls von der Formel  $C_{16}H_{28}N_2O_3$ . Kocht man die wässrige Lösung, so koagulirt sie; der entstandene Niederschlag löst sich aber beim Erkalten. —  $C_{16}H_{28}N_2O_3 \cdot 2HCl$ . Wird durch Einleiten von  $HCl$  in eine ätherische Lösung der Base bereitet. Das Salz ist sehr zerfließlich.

**Isodialdan**  $C_8H_{14}O_3$ . B. Beim Erhitzen von Aldol auf 125° (Würrtz). Bei zwei-monatlichem Stehen von 1 Vol. Aldol mit 2 Vol. Blausäure (LOBRY, Bl. 42, 163). — Große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 113–114° (L.).

3.  **$\alpha$ -Oxyisobutyraldehyd, Methylpropanolal**  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CHO$ . B. Der Diisobutyläther  $(CH_3)_2C(OC_2H_5) \cdot CH(OH) \cdot OC_2H_5$  entsteht beim Eintragen von Jod (und auch von  $CHJ_3$ ) in Natriumisobutylat  $C_4H_9O \cdot Na$  (GORBOW, KESSLER, J. 19, 444). Man kocht diesen Aether mit der gleichen Menge Eisessig 20–25 Stunden lang, gießt dann in Wasser, neutralisirt die vom Isobutylacetat abgehobene wässrige Schicht mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand wieder mit viel trockenem Aether geschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktionirt. — Flüssig. Siedep.: 50–55° bei 32 mm. Leicht löslich in Wasser. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von  $Ag_2O$  zu  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure oxydirt. Verdickt sich beim Aufbewahren. Wandelt sich in eine polymere Modifikation um, welche krystallisirt, bei 63° erweicht, bei 67° schmilzt. Dieselbe geht durch Destillation an der Luft bei 130–136° völlig in den flüssigen  $\alpha$ -Oxyisobutyraldehyd über; siedet zum größten Theile unzersetzt bei 142–146° bei 36 mm.

$\alpha$ -Oxyisobutyraldehyd bildet, unter Umständen, ein Hydrat, das in Prismen krystallisirt, bei 68–76° schmilzt und sich fast gar nicht in Aether löst.

**Isobutyläther**  $C_8H_{16}O_2 = (CH_3)_2C(OC_4H_9).CHO$ . *B.* Bei wiederholtem Destilliren des Diisobutyläthers  $C_{12}H_{24}O_2$  (GORBOW, KESSLER, *Ж.* 19, 447). — Flüssig. Siedep.: 106 bis 108°. Unlöslich in Wasser.

**Diisobutyläther**  $C_{12}H_{24}O_2 = (CH_3)_2C(OC_4H_9).CH(OH).OC_4H_9$ . *B.* Siehe  $\alpha$ -Oxyisobutylaldehyd (GORBOW, KESSLER, *Ж.* 19, 441). — Flüssig. Siedep.: 122–125° bei 36 mm; spec. Gew. = 0,9041 bei 0°. Zerfällt, beim Kochen an der Luft, in Isobutylalkohol und den Isobutyläther  $C_8H_{16}O_2$  (s. o.). Zerfällt, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, in Isobutylacetat und  $\alpha$ -Oxyisobutylaldehyd.

## F. Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_2$ .

Aldehyde der Ketonsäuren entstehen, wenn man alkoholfreies Natriumäthylat mit absol. Aether übergießt und dann, unter Abkühlung, ein Gemisch aus Ameisensäureester und einem Keton hinzugiebt (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1144).  $CH_3.CO.C_2H_5 + CHO.OC_2H_5 + C_2H_5.ONa = ONa.CH(OC_2H_5)_2 + CH_3.CO.C_2H_5 = C_2H_5.CO.CH.CH.ONa + 2C_2H_5.OH$ . Die Reaktion gelingt aber nur mit Ketonen von der Formel  $R.CO.CH_3$  oder  $R.CO.CH_2.R$  (CLAISEN, BISHOP, *B.* 22, 533, 3273). Die Aldehyde  $R.CO.CH_3$  oder  $R.CO.CH_2.R$  sind, im freien Zustande, wenig beständig; beständiger sind ihre Natriumsalze, welche sich zu doppelten Umsetzungen u. s. w. eignen. Mit Eisenchlorid geben sie eine gelbstichige Rothfärbung. Die Aldehyde  $R.CO.CH(R_1).CHO$  sind auch im freien Zustande beständig; sie werden von  $FeCl_3$  violett gefärbt.

**1. Glyoxal (Oxalaldehyd, Aethandial)**  $C_2H_2O_2 = CHO.CHO$ . *B.* Bei der Oxydation von Weingeist (DEBUS, *A.* 102, 20), Glykol (?) (DEBUS, *A.* 110, 323) oder von rohem Aldehyd (LIUBAWIN, *Ж.* 7, 249) mit Salpetersäure. Der Aldehyd geht hierbei zunächst in Paraldehyd über, und man erhält daher auch eine um  $\frac{1}{3}$  größere Ausbeute an Glyoxal, wenn man Paraldehyd, statt Aldehyd, anwendet (LIUBAWIN, *Ж.* 13, 496). Die Reaktion verläuft vielleicht nach der Gleichung:  $CH_3.CHO + HNO_2 = OH.N:CH.CHO + H_2O = CHO.CHO + NH_3.OH$  (HANTZSCH, *A.* 222, 66). Beim Erhitzen von Dioxymeinsäure oder Nitroweinsäure mit  $NaHSO_3$ -Lösung (HINSBERG, *B.* 24, 3263). — *D.* In einem Cylinder von  $\frac{1}{4}$  l Inhalt werden mittelst eines Trichterrohres, das bis auf den Boden reicht, schichtenweise 160 ccm käuflicher (50procentiger) Aldehyd, 20 ccm Wasser und 64 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37), der man vorher 2–5 ccm rauchende Salpetersäure zugemischt hat, eingegossen. Nach fünf bis acht Tagen dampft man die (homogen gewordene, farblose) Lösung auf dem Wasserbade ein und fällt mit concentrirter Natriumdisulfatlösung (LIUBAWIN, *B.* 10, 1366). — Man mischt 25 g Paraldehyd mit 25 g  $H_2O$ , gießt darunter 20 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,37) und unter diese Säure 1 ccm rauchende Salpetersäure und verfährt weiter wie angegeben, nur wird der Rückstand nicht mit  $NaHSO_3$  gefällt, sondern man behandelt ihn mit  $CaCO_3$  und verdampft die Lösung (bei 200 g Aldehyd) auf 300–400 ccm. Nun fällt man die Lösung mit einer concentrirten Lösung von Bleiessig, in möglichst geringem Ueberschuss und entfernt aus der filtrirten Lösung den Kalk durch Oxalsäure (FORCRAND, *Bl.* 41, 242).

Verdunstet man die wässrige Glyoxallösung im Wasserbade, so resultirt ein wasserhaltiges, amorphes, durchsichtiges Glyoxal, das sich sehr leicht in Wasser löst. Nach dem Trocknen, im Vakuum bei 110–120°, ist es amorph, wenig zerfließlich und nur sehr langsam löslich in kaltem Wasser. Es hält dann noch etwa  $\frac{1}{6}$   $H_2O$  zurück (FORCRAND). Bei 160–180° wandelt sich wasserhaltiges Glyoxal zum Theil in Glykolid um. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Glyoxal polymerisirt sich leicht: beim Erhitzen mit Benzoesäure auf 150° oder mit Wasser auf 140–160°. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Glyoxylsäure, von concentrirter zu Oxalsäure oxydirt. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Geht mit Alkalien, schon in der Kälte, in Glykolsäure über.  $C_2H_2O_2 + H_2O = C_2H_4O_3$ . (Wärmebildung hierbei: FORCRAND, *Bl.* 41, 244).  $PCl_5$  erzeugt einen farblosen, amorphem Körper, der sich in Weingeist, aber nicht in Wasser löst (L.). Mit Cyankaliumlösung, in der Kälte, entstehen kohlige, unlösliche Körper; mit Ammoniumcyanid und verdünnter  $H_2SO_4$  wird Aminoessigsäure gebildet. Liefert, beim Verdunsten mit concentrirtem Ammoniak, Glykosin  $C_3H_5N_4$  und Glyoxalin  $C_3H_4N_2$ . Ammoniakderivate des Glyoxals entstehen auch beim Behandeln von Trichlormilchsäure mit Ammoniak u. s. w.  $CCl_3.CH(OH).CO_2H = CCl_2.CH.OH + CO_2 + HCl = CHCl_2.CHO + CO_2 + HCl$  und  $CHCl_2.CHO + H_2O = CHO.CHO + 2HCl$  (PINNER, *B.* 17, 1997). Behandelt man ein Gemenge von Glyoxal und Ameisenaldehyd mit  $NH_3$ , so entsteht Glyoxalin  $C_3H_4N_2$ . Ebenso erhält man aus Glyoxal, Acetaldehyd und  $NH_3$  Paraoxal-methylen  $C_4H_6N_2$  u. s. w. Liefert mit Hydrazinsulfat einen mikrokristallinischen, unlöslichen Körper  $C_8H_{14}N_6O_8$  (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] 39, 51). Verbindet sich mit Hydr-



oxylamin zu Glyoxim  $C_2H_4N_2O$ . Liefert mit Malonsäurediäthylester: Dioxybutantetracarbonsäuretetraäthylester  $C_8H_{16}O_{10}(C_2H_5)_4$ . Liefert mit Acetessigester: Sylvancarbonessigsäureester  $C_8H_8O_5(C_2H_5)_2$  und Sylvancarbonacetessigester  $C_{10}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$ .

*Reaktionen auf Glyoxal.* Eine sehr verdünnte Glyoxallösung färbt sich, beim Erwärmen mit Cyankalium, dunkelroth und scheidet, beim Stehen, einen schwarzen pulverigen Niederschlag aus, wobei die Lösung braun wird. Ueberschüssige Säuren verhindern die Reaktion (LIUBAWIN). — Eine neutrale, wässrige Glyoxallösung giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin einen krystallinischen Niederschlag von Aethinphenylhydrazin  $C_8H_5(N_2H.C_6H_5)_2$  (empfindliche Reaktion). — Giebt, auch in verdünnter Lösung, mit Benzidin eine gelbliche Verbindung, welche sich in Vitriolöl mit indigblauer Farbe löst.

$2NH_4HSO_3 + C_2H_2O_2$  (DEBUS). Krystallisirt monoklin mit  $1H_2O$ ; Bildungs- und Lösungswärme: FORCRAND, *Bl.* 43, 371; *A. ch.* [6] 11, 438. —  $2NaHSO_3 + C_2H_2O_2 + H_2O$ . Kleine Krystalle, leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol. Beim Behandeln mit Soda tritt totale Zerlegung ein (DEBUS). Bildungswärme von  $2NaHSO_3 + C_2H_2O_2 + H_2O$ : FORCRAND, *Bl.* 41, 441; Neutralisationswärme der glyoxylschwefligen Säure: *A. ch.* [6] 11, 444. —  $2KHSO_3 + C_2H_2O_2$ . Prismen (FORCRAND, *Bl.* 42, 174). —  $Ba(HSO_3)_2 + C_2H_2O_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . *D.* Man mischt concentrirte Lösungen des Natriumdisulfitsalzes mit  $BaCl_2$  und lässt stehen (DEBUS). — Krystallkrusten, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser, dabei aber zum Theil sich zersetzend in  $BaSO_3$ ,  $SO_2$  und Glyoxal. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei  $18^\circ$  0.84 Thle. (FORCRAND, *Bl.* 42, 176).

**Hexaglyoxalhydrat**  $C_{12}H_{14}O_{13} = 6C_2H_2O_2 + H_2O$ . *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Glyoxal in Eisessig (SCHIFF, *A.* 172, 1). — Pulver, unlöslich in Wasser und allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, in der Kälte. Wenig löslich in kochendem Alkohol. Geht, bei anhaltendem Kochen mit Wasser, in Glykolsäure über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich Acetylhexaglyoxalhydrat  $C_{12}H_{18}(C_2H_5O)_6O_{13}$ , ein amorpher, unlöslicher Körper, der, beim Kochen mit Alkalien, Essigsäure abgespalten. — Hexaglyoxalhydrat und Benzoylchlorid liefern Benzoylhexaglyoxalhydrat  $C_{12}H_{18}(C_7H_5O)_6O_{13}$  ebenfalls amorph und unlöslich.

**Glyoxalacetal**  $C_{11}H_{22}O_4 = CH(OC_2H_5)_2.CH(OC_2H_5)_2$ . *B.* Aus Dichloracetal und Natriumäthylat (PINNER, *B.* 5, 151). — Siedep. gegen  $180^\circ$ . In Wasser unlöslich. Wird durch starke Säuren völlig zerstört.

**Glyoxal-Aethylenmerkaptal**  $C_6H_{10}S_4 = C_2H_4\langle S \rangle CH.CH\langle S \rangle C_2H_4$ . *B.* Aus Glyoxal und Dithioglykol (FASBENDER, *B.* 21, 1476). — Blätter. Schmelzp.:  $133^\circ$ . Sublimirbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether.

**2. Methylglyoxal, Propanonal**  $C_3H_4O_2 = CH_3.CO.CHO$ . *B.* Beim Erwärmen des Salzes  $C_2H_5S_2O_9.Na_2$  (aus Acetoxim und  $NaHSO_3$ ) mit HCl (PECHMANN, *B.* 20, 2543).  $CH_3.C(OH)(SO_3Na).CH(SO_3Na).NH.SO_3Na + 2H_2O = CH_3.CO.CHO + Na_2SO_4 + NaHSO_3 + NH_4HSO_3$ . — Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser. Verbindet sich leicht mit mp-Toluyldiamin zu Methyltoluchinoxalin  $C_{10}H_{10}N_2$ .

**3. Acetessigaldehyd, 3-Butanonal**  $C_4H_8O_2 = CH_3.CO.CH_2.CHO$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen eines stark gekühlten Gemenges von (1 Mol.) alkoholfreiem Natriumäthylat und (10 Thln.) absol. Aether mit (1 Mol.) Aceton und (1 Mol.) Ameisensäureäthylester. Man lässt 12 Stunden stehen und saugt das ausgeschiedene Salz ab (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1144). — Der freie Aldehyd ist nicht existenzfähig; beim Versetzen des Salzes mit Essigsäure entsteht sofort Triacetylbenzol  $C_{12}H_{12}O_3$ . Das Natriumsalz erzeugt mit Hydroxylamin einen Körper  $C_4H_{13}N_3O_3$  (siehe Aldoxime). Mit Phenylhydrazin entstehen 2 isomere 1-Phenyl-(3 und 5)-Methylpyrazole  $C_{10}H_{10}N_2$ . —  $Na.C_4H_5O_2$ . Zerfällt. —  $Cu(C_4H_5O_2)_2$ . Aus der konc. wässrigen Lösung des Natriumsalzes (1 Mol.) und (1 Mol.) Kupferacetat (CL., ST.). Hellblaue Nadeln. Ziemlich leicht löslich in siedendem Benzol und Aether, schwer in Ligroin.

#### 4. Aldehyde $C_6H_{10}O_2$ .

1. *α-Derivat.* *B.* Aus Acetaldehyd und Zinkspänen bei  $100^\circ$  (RIBAN, *Bl.* 18, 63). — Oel. Siedep.:  $220^\circ$ , oder bei  $140-160^\circ$  bei 20 mm. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten zu krystallinischen Verbindungen.

2. *Butyrylacetaldehyd, 3-Hexanonal*  $C_5H_7.CO.CH_2.CHO$ . *B.* Das Salz  $Na.C_6H_9O_2$  entsteht beim Versetzen eines stark gekühlten Gemenges von (1 Mol.) Natriumäthylat und absol. Aether mit (1 Mol.) Methylpropylketon und Ameisensäureäthylester (CLAISEN, STYLOS, *B.* 21, 1148). —  $Cu(C_6H_9O_2)_2$ . Graugrüne Prismen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

3. **Propionylpropionaldehyd, 2-Methyl-3-Pentanonal (Formyläthylketon)**  $C_5H_8CO.CH(CH_3).COH$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen eines Gemisches aus (10,5 g) gepulvertem Natriumäthylat und (100 g) absol. Aether in ein gekühltes Gemenge von (13 g) Diäthylketon und (11 g) Ameisensäureäthylester (CLAISEN, MEYEROWITZ, *B.* 22, 3275). Man lässt 12 Stunden stehen, saugt ab, löst den Filtrückstand in Eiswasser und säuert mit Salzsäure an. Das abgeschiedene Oel wird mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. — Dicke Tafeln. Schmelzp.: 40°. Siedep.: 164–166°; 75–85° bei 45–50°. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Phenylhydrazin erzeugt Methyläthylphenylpyrazol  $C_{12}H_{14}N_2$ .  $FeCl_3$  bewirkt, in der alkoholischen Lösung, eine intensive dunkelviolette Färbung. —  $NH_3.C_6H_{10}O_3$ . Zerfließliche Krystalle. —  $Cu(C_5H_9O_2)_2$ . Graugrüner Niederschlag. Glänzende graugrüne Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol.

## G. Aldehyd $C_nH_{2n-4}O_2$ .

**Aldehyd  $C_4H_4O_2$ .** Dibrommaleinsäurealdehyd  $C_4H_2Br_2O_2$  s. S. 615.

## H. Aldehyde $C_nH_{2n}O_3$ .

1. **Glycerinaldehyd, 2,3-Propandiolal**  $C_3H_6O_3 = OH.CH_2.CH(OH).CHO$ . *B.* Bei der Oxydation von Glycerin durch Platinmohr (GRIMAU, *Bl.* 47, 885), durch verd.  $HNO_3$  oder besser durch Brom und Soda (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 20, 3386). Man löst 10 Thle. Glycerin und 35 Thle. krystallisierte Soda in 60 Thln. warmem Wasser, kühlt auf 10° ab und fügt 15 Thle. Brom hinzu. Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde säuert man mit  $HCl$  an, zerstört das freie Brom durch  $SO_2$  und neutralisirt mit Natron (F., T.). — Reducirt FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Gährt, in Berührung mit Hefe (GRIMAU, *Bl.* 49, 251). Versetzt man die Lösung des rohen Glycerinaldehyds mit 1% freiem Aetznatron und lässt 4–5 Tage lang bei 0° stehen, so wandelt sich der Glycerinaldehyd in Akrose  $C_6H_{12}O_6$  um, die, in der Kälte, keine FEHLING'sche Lösung reducirt, wohl aber in der Wärme und mit Phenylhydrazin eine Verbindung  $C_{18}H_{22}N_4O_4$  liefert.

2. **Chloralaldol, 1,1,1-Trichlor-2,4-Pentandiol-3-Methylal**  $C_6H_9Cl_3O_3 = CCl_3.CH(OH).CH(CHO).CH(OH).CH_3$ . *B.* Bei 9–10 stündigem Erhitzen auf 100° von (2,4 g) Paraldehyd mit (8 g) Chloral und (8 g) Eisessig (KÖNIGS, *B.* 25, 799). — Oel.

3. **Butyrylchloralaldol, 5,5,6-Trichlor-2,4-Heptandiol-3-Methylal**  $C_8H_{13}Cl_3O_3 = CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).CH(CHO).CH(OH).CH_3$ . *B.* Bei 6–7 stündigem Erhitzen auf 140–150° von (1 g) Paraldehyd mit (4 g) Butyrylchloral (KÖNIGS, *B.* 25, 798). — Dickes Oel. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

## I. Aldehyde $C_nH_{2n-2}O_3$ .

Die bei der Oxydation der höheren Glieder der Säurereihe  $C_nH_{2n-4}O_2$  durch rauchende Salpetersäure entstehenden indifferenten, öligen Körper  $C_nH_{2n-2}O_3$  (S. 529) sind vielleicht als Aldehyde anzusprechen. Dabei entsteht aus einer Säure mit 2n Atomen Kohlenstoff (z. B. Palmitolsäure  $C_{16}H_{32}O_2$ ) ein Aldehyd mit n Atomen Kohlenstoff (also der Aldehyd  $C_8H_{14}O_3$ ).

### 1. Aldehyde $C_8H_{14}O_3$ .

1. **Korkaldehyd.** *B.* Bei der Oxydation von Palmitolsäure  $C_{16}H_{32}O_2$  mit rauchender Salpetersäure, neben Palmitoxylsäure und Korksäure. Durch Wasser wird aus dem Gemenge zunächst die Korksäure ausgezogen. Den Rückstand löst man in heißem Alkohol und erhält, beim Erkalten, öligen Korkaldehyd, der durch Destillation im Dampfströme gereinigt wird (SCHRÖDER, *A.* 143, 34). — Hellgelbes Oel. Siedet nicht unzersetzt bei 202°. Wird von wässrigem Brom zu Korksäure oxydirt.

2. **Dialdan** *S.* 964.



**2. Azelainaldehyd**  $C_9H_{16}O_3$ . *B.* Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stearolsäure  $C_{18}H_{32}O_2$ , neben Stearoxylsäure und wenig Azelaänsäure (OVERBECK, A. 140, 66). — Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Brom und Wasser oxydiren langsam zu Azelaänsäure.

Nach LIMPACH, A. 190, 297) existirt dieser Körper nicht.

**3. Brassylaldehyd**  $C_{11}H_{20}O_3$ . Ist das Hauptprodukt der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Behenolsäure  $C_{22}H_{40}O_2$  (HAUSKNECHT, A. 143, 47). — Oel. Leichter als Wasser und darin unlöslich. Löst sich in Natronlauge und wird daraus durch Salzsäure unverändert gefällt. Wird von Brom zu Brassylsäure oxydirt.

## K. Aldehyde $C_nH_{2n-4}O_3$ .

**Aldehyd**  $C_4H_4O_3$ . *B.* Bei der Einwirkung von (4 Atomen) Brom auf eine wässrige Lösung von Brenzschleimsäure, in der Kälte (LIMPRICT, A. 165, 285). Man schüttelt die Flüssigkeit mit Aether aus, verdunstet und lässt den öligen Rückstand über Schwefelsäure stehen. — Kleine Krystalle, die sich unterhalb 100° bräunen. Reagirt sauer. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Beim Behandeln mit Natriumamalgam werden ein Oel  $C_4H_6O_2$  und Krystalle  $C_8H_{10}O_5$  erhalten. Gibt, beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser, einen charakteristischen gelben Niederschlag.

Beim Behandeln von Brenzschleimsäure mit Brom, in der Kälte, entsteht zuweilen ein Körper  $C_4H_4BrO_3$ , der mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, in campherartig riechenden Nadeln krystallisirt und bei 84° schmilzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Geht, beim Behandeln mit Natriumamalgam, in ein flüchtiges Oel  $C_4H_4O_2$  über, das sich nicht in Wasser löst und darin untersinkt.

Die **Mucochloresäure**  $C_4H_2Cl_2O_3$  und **Mucobromsäure**  $C_4H_2Br_2O_3$  (S. 615) sind Aldehydsäuren, d. h. enthalten, außer  $CO_2H$ , auch noch die Aldehydgruppe CHO.

## XXVIII. Aldoxime.

Die Aldehyde verbinden sich, schon in der Kälte, beim Stehen mit einer wässrigen Lösung von Hydroxylamin. Man wendet je 1 Mol. Hydroxylamin an, indem man salzsaures Hydroxylamin mit der äquivalenten Menge Soda versetzt. Das gebildete Aldoxim wird der Lösung, durch Schütteln mit Aether, entzogen (V. MEYER, B. 15, 1526; PETRACZEK, B. 15, 2784).  $CH_3CHO + NH_2OH = CH_3CH:N.OH + H_2O$ .

Succinaldoxim entsteht bei der Oxydation von Pyrral durch Hydroxylamin.

$$\begin{array}{l} CH:CH \\ \backslash \quad / \\ CH:CH \end{array} \begin{array}{l} \rangle NH \\ \rangle NH \end{array} + 2NH_3O = \begin{array}{l} CH_2:CH:N.OH \\ CH_2:CH:N.OH \end{array} + NH_3.$$

Die Aldoxime werden von Acetylchlorid heftig angegriffen, unter Entwicklung von HCl. Beim Kochen mit HCl geben sie Hydroxylamin ab. Von Essigsäureanhydrid werden sie, schon bei 0°, in Wasser und Nitrile  $C_nH_{2n+1}.CN$  zerlegt.

Der Zusammensetzung nach könnten die Aldoxime betrachtet werden als Nitroso-derivate der Kohlenwasserstoffe.  $C_2H_5NO = CH_3.CH_2.NO = CH_3.CH:N.OH$ .

## A. Aldoxime $C_nH_{2n+1}NO$ .

**1. Formaldoxim**  $CH_3NO = CH_3:N.OH$ . *B.* Aus Trioximidomethylen (s. u.) beim Erhitzen auf 132° (SCHOLL, B. 24, 576). Eine wässrige Lösung entsteht beim Erhitzen von Trioximidomethylen mit Wasser, im Rohr auf 100° (SCH.). — Gasförmig. Zerfällt, beim Erhitzen, in HCN und  $H_2O$ . Geht, beim Abdampfen der wässrigen Lösung, in Trioximidomethylen über. Wird von Natriumamalgam (und Essigsäure) zu Methylamin reducirt. Reducirt Quecksilberoxydsalze.

**Trioximidomethylen**  $C_3H_3N_3O_3 = (CH_3:N.OH)_3$ . *B.* Man gießt, unter Kühlung, eine mit (41 g) krystallisirter Soda versetzte, kalt gesättigte Lösung von (20 g)  $NH_3O.HCl$  in eine wäss. Lösung von Formaldehyd und lässt über Nacht stehen (SCHOLL, B. 24, 575).

— Amorph. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether u. s. w. Löst sich leicht in verd. Säuren und in konc. Natronlauge. Geht bei 132—134° oder beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, in Formaldoxim über.

**2. Acetaldoxim**  $C_2H_5NO = CH_3.CH:N.OH$ . *B.* Durch Vermischen von Aldehydammoniak mit 1 Mol.  $NH_3.O.HCl$  (V. MEYER, *B.* 15, 1526; PETRACZEK, *B.* 15, 2784; DUNSTAN, DYMOND, *Soc.* 61, 473). Paraldehyd und Metaldehyd verbinden sich nicht mit Hydroxylamin (PETRACZEK, *B.* 16, 829). — Nadeln. Schmelzp.: 47° (FRANCHIMONT, *R.* 10, 236). Bei längerem Schmelzen sinkt der Schmelzpunkt der erstarrten Substanz auf 12°; steigt aber beim Aufbewahren wieder auf 46,5° (DUNSTAN, DYMOND). Siedep.: 114—115°. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. HCN erzeugt das Nitril  $C_2H_5N_2O$ .

**Nitril**  $C_2H_5N_2O = CH_3.CH(NH.OH).CN$ . *B.* Beim Stehen von Acetaldoxim mit konc. HCN (ROHDE, *B.* 25, 2070). — Krystalle (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 97°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**Chloralhydroxylamin**  $C_2H_4Cl_2NO = CCl_3.CH(OH).NH.OH$ . *B.* Man verreibt (1 Mol.) Chloralhydrat mit (2 Mol.)  $NH_3.O.HCl$  und (1 Mol.) pulverisirter Soda, lässt das Ganze einige Stunden im Exsiccator stehen und zieht dann mit Aether aus (HANTZSCH, *B.* 25, 702). — Glänzende Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 98°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in  $CHCl_3$  und Benzol. Beim Stehen an der Luft entsteht Trichloraldoxim. Zerfällt, beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung, in die Komponenten. Essigsäureanhydrid erzeugt Diacethydroxamsäure  $CH_3.CH(OH).N.O.CO.CH_3$ .

**Chloraloxim**  $C_2H_4Cl_2NO = CCl_3.CH:N.OH$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol. Chloralhydrat mit 4 Mol.  $NH_3.O.HCl$  und etwas Wasser (V. MEYER, *A.* 264, 119). — Syrup, der allmählich zu Prismen erstarrt. Schmelzp.: 39—40°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird von verd. Natronlauge heftig zerlegt in  $HCl$ ,  $HCN$  und  $CO_2$ .

**3. Propionaldoxim**  $C_3H_7NO$ . Siedep.: 130—132° (PETRACZEK, *B.* 15, 2784).

**4. Oxime**  $C_4H_9NO$ . 1. **Butyraldoxim**.

**Butyrehloraloxim**  $C_4H_6Cl_3NO = CH_3.CHCl.CCl_2.CH:N.OH$ . Große Oktaëder (aus Ligroin). Schmelzp.: 65° (R. SCHIFF, TARUGI, *G.* 21 [2] 8). Alkoholisches Kali fällt einen amorphen Körper  $C_4H_9Cl_2N_2O_3$  (?). Versetzt man eine alkoholische Lösung von Butyrehloraloxim mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $PbO$  und einigen Tropfen Eisessig, so entsteht Dichlorcrotonaldoxim  $C_4H_5Cl_2NO = CH_3.CCl_2.CCl.CH:N.OH$  (Krystalle; schmilzt bei 158°, unter Zersetzung).

**Acetat**  $C_6H_8Cl_3NO_2 = C_4H_5Cl_3NO.C_2H_3O$ . Krystalle. Schmelzp.: 63—64° (SCHIFF, TARUGI).

**Butyraldoximsulfonsäure**  $C_4H_9NSO_4 = CH_3.CH(SO_3H).CH_2.CH:N.OH$ . *B.* Aus Butyraldehydsulfonsäure,  $(NH_3O)_2.H_2SO_4$  und Aetzbaryt (HAUBNER, *M.* 12, 550). —  $Ba(C_4H_8NSO_4)_2$  (bei 150°). Amorph. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (und  $H_2SO_4$ ) entsteht Butylamin- $\gamma$ -Sulfonsäure.

**2. Isobutyraldoxim**  $(CH_3)_2.CH.CH:N.OH$ . Siedep.: 139°. In Wasser ziemlich löslich, aber damit nicht mischbar (PETRACZEK, *B.* 15, 2784).

**5. Isovaleraldoxim**  $C_5H_{11}NO$ . Scharf riechendes Oel. Siedep.: 160—162°. Leichter als Wasser (PETRACZEK, *B.* 16, 829).

**6. Oenanthaldoxim**  $C_7H_{15}NO$ . Große Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 50°; Siedep.: 195° (WESTENBERGER, *B.* 16, 2992). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine Rosafärbung. Liefert, beim Behandeln mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, Oenanthsäurenitril (LACH, *B.* 17, 1572). —  $2C_7H_{15}NO.AgNO_3$ . Flockiger Niederschlag, erhalten durch Füllen einer alkoholischen Oenanthaldoximlösung mit  $AgNO_3$  (W.). Löslich in heißem Wasser.

**n-Methyläther**  $C_8H_{17}NO = C_6H_{13}.CH \begin{smallmatrix} \nearrow N.CH_3 \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ . Oel (GOLDSCHMIDT, ZANOLI, *B.* 25, 2594). Beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  entstehen Oenanthol und  $\beta$ -Methylhydroxylamin.  $HJ$  spaltet, beim Erhitzen,  $NH_3.CH_3$  ab.

**Aethyläther**  $C_9H_{19}NO = C_7H_{15}.NO.C_2H_5$ . *D.* Aus Oenanthaldoxim, Natriumäthylat und  $C_2H_5J$  (WESTENBERGER). — Flüssig. Siedep.: 185—187°.



**7. Capryloxim**  $C_8H_{17}NO$ . Flüssig. Siedep.:  $121-123^\circ$  (BÉHAL, *Bl.* 47, 164).

**8. Tetradekylaldoxim**  $C_{14}H_{29}NO = C_{13}H_{27}.CH(N:OH)$ . Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $82^\circ$  (KRAFFT, *B.* 23, 2361).

## B. Aldoxime $C_nH_{2n-1}NO$ .

**1. Crotonaldoxim**  $C_4H_7NO = CH_3.CH:CH.CH:N.OH$ . Prismen. Schmelzp.  $119-120^\circ$  (SCHINDLER, *M.* 12, 411; vgl. DOLFUS, *B.* 25, 1920). Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ ; unlöslich in Wasser. Wird von Natriumamalgam (+ Essigsäure) zu Crotylamin  $C_4H_7.NH_2$  reducirt.

**2. M ethyläthylakroleinoxim**  $C_6H_{11}NO = CH_3.C(C_2H_5):CH.CH:N.OH$ . *B.* Aus Methyläthylakrolein,  $NH_3.O.HCl$  und Soda (SOLONINA, *Ж.* 19, 309). — Tafeln (aus Ligoïn). Schmelzp.:  $48-49^\circ$ ; Siedep.:  $193-194^\circ$ . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligoïn. Löslich in Alkalien.

**3. Körper**  $C_6H_{13}N_3O_3$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von (40 g) rohem Natriumacetessigaldehyd in (60 ccm) Wasser bei  $0^\circ$  mit einer Lösung von (26 g)  $NH_3.O.HCl$  und lässt das Ganze einige Tage über  $H_2SO_4$  stehen (CLAISEN, HORI, *B.* 24, 139). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $174^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

## C. Aldoxime (Glyoxime) $C_nH_{2n}N_2O_2$ .

Gerade wie die einwerthigen Aldehyde  $R.CHO$  sich nur mit einem Molekül Hydroxylamin zu Aldoxim verbinden, vereinigt sich der zweiwerthige Aldehyd Glyoxal  $(CHO)_2$  mit zwei Molekülen Hydroxylamin.  $CHO.CHO + 2NH_2.OH = OH.N:CH.CH:N.OH + 2H_2O$ . Die Homologen des Glyoxims entstehen durch Zusammenbringen der Isonitrosoderivate der Ketone mit Hydroxylamin.  $CH_3.CO.CH:N.OH + NH_2.OH = CH_3.C(N.OH).CH:N.OH + H_2O$ .

Das Verhalten der Glyoxime entspricht jenem der Aldoxime überhaupt. Glyoxim und Methylglyoxim liefern ein Silbersalz  $Ag.C_nH_{2n-1}N_2O_2$ , die höheren Homologen nicht. Diese lösen sich nur in ganz concentrirter Kalilauge mit gelber Farbe; sie lösen sich sehr schwer in Ammoniak. Mit Essigsäureanhydrid liefern alle Glyoxime Diacetylderivate.

Beim Eintragen von  $NO_2$  in die Lösung der Glyoxime in absol. Aether entstehen Glyoximhyperoxyde (SCHOLL, *B.* 23, 3496).  

$$CH_3.C:N.OH + O = CH_3.C:N.O + H_2O$$
  

$$CH_3.C:N.OH + O = CH_3.C:N.O + H_2O$$
  
 Diese Hyperoxyde sind flüssig und destilliren unzersetzt im Vakuum.

**1. Glyoxim**  $C_2H_4N_2O_2 = OH.N:CH.CH:N.OH$ . *B.* Bei eintägigem Stehen eines Gemisches aus 1 Mol. Glyoxal und 2 Mol. Hydroxylamin (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* 16, 505). Die gebildete Verbindung wird durch Aether ausgeschüttelt. Entsteht auch bei gelindem Erwärmen einer wässrigen Lösung von (1 Mol.) Trichlormilchsäure mit (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin, unter stetem Zusatz von  $Na_2CO_3$  bis zu schwach alkalischer Reaktion (PINNER, *B.* 17, 2001). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $178^\circ$ . Leicht sublimirbar. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Spaltet, beim Kochen mit Säuren, Hydroxylamin ab. Liefert, beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, erst ein Diacetylderivat (s. d.) und dann Cyan.  $C_2H_4N_2O_2 = CN.CN + 2H_2O$ . Verbindet sich direkt mit Phenylhydrazin. —  $Ag.C_2H_3N_2O_2$ . Niederschlag, erhalten durch Fällen von Glyoxim mit  $AgNO_3$  und  $NH_3$ .

**Diacetat**  $C_6H_8N_2O_4 = C_2H_4N_2(O.C_2H_3O_2)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Glyoxim mit Essigsäureanhydrid (LACH, *B.* 17, 1573). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.:  $120^\circ$ . Entwickelt, bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid, Cyan.

**Chlorglyoxim**  $C_2H_3ClN_2O_2$ . a. **Chloramphiglyoxim**  $C_2H_3ClN_2O_2 + H_2O = CCl-CH-CH-CH-CH + H_2O$  oder  $CCl:CH-CH-CH-CH + H_2O$  (?). *B.* Man versetzt eine Lösung von  $N.OH.N.OH + H_2O$  oder  $OH.N N.OH + H_2O$  (?) mit (1 Mol.) Chloralhydrat und fügt, nach 4 Stunden, unter Eiskühlung, (etwas mehr als 4 Mol.)  $NaOH$  hinzu. Die alkalische Lösung übersättigt man mit verd.  $H_2SO_4$  bei  $0^\circ$  (HANTZSCH, *B.* 25, 708). — Seideglänzende lange

Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $114^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser,  $CHCl_3$  und Benzol, leicht in Alkohol und Aether. Wird durch  $HCl$ -Gas, in ätherischer Lösung, in Chlorantiglyoxim umgewandelt. Liefert mit Acetylchlorid Acetylchlorantiglyoxim.

**Diacetylderivat**  $C_6H_7ClN_2O_4 = C_2HClN_2(O.C_2H_3O)_2$ . Tafeln. Schmelzp.:  $114^\circ$  (HANTZSCH). Schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in  $CHCl_3$  und Benzol. Wandelt sich, beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung, in Chlorantiglyoximdiacetat um.

**b. Chlorantiglyoxim**  $CCl.CH HO.N \ddot{N}.OH$ . B. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine absol. ätherische Lösung von Chloramphiglyoxim (HANTZSCH, B. 25, 709). — Krystallwarzen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $161^\circ$ . Löst sich in sehr verd. Natronlauge, dabei aber in Chloramphiglyoxim übergehend.

**Monoacetylderivat**  $C_4H_5ClN_2O_3 = C_2H_2ClN_2O_2.C_2H_3O$ . Schmelzp.:  $163^\circ$  (HANTZSCH). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in  $CHCl_3$  und Benzol.

**Diacetylderivat**  $C_6H_7ClN_2O_4 = C_2HCl_2N_2(O.C_2H_3O)_2$ . Tafeln. Schmelzp.:  $90,5^\circ$  (HANTZSCH).

**2. Methylglyoxim**  $C_3H_5N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CH.N.OH$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von 1,1-Dichloraceton oder von Isonitrosoaceton mit Hydroxylaminlösung (V. MEYER, JANNY, B. 15, 1165).  $CH_3.CO.CHCl_2 + 2NH_2.OH = C_3H_5N_2O_2 + 2HCl + H_2O$ . Man lässt 24 Stunden kalt stehen, säuert dann mit  $HCl$  an und schüttelt mit Aether aus. Die Reaktion erfolgt auch, wenn man nicht freies Hydroxylamin anwendet, sondern eine mit  $H_2SO_4$  übersättigte Lösung desselben (TREADWELL, WESTENBERGER, B. 15, 2787). — Kleine, blumenkohlartige Warzen (aus Wasser), kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $153^\circ$ . Sublimiert leicht in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in lauwarmem Wasser. Leicht löslich in Alkalien zur farblosen Lösung. Liefert, beim Kochen mit konzentrierter  $HCl$  Hydroxylamin.  $NO_2$  erzeugt einen Körper  $C_3H_5N_2O_5$  (s. u.). —  $Ag.C_3H_5N_2O_2$ . Niederschlag, erhalten durch Fällen der Säure mit  $NH_3$  und  $AgNO_3$ . Etwas löslich in Wasser.

**Diacetat**  $C_7H_{10}N_2O_4 = CH_3.C(N.O.C_2H_3O).CH(N.O.C_2H_3O)$ . B. Man erwärmt Methylglyoxim gelinde mit Essigsäureanhydrid, lässt das Produkt im Vakuum erstarren und krystallisiert es aus Ligroin um (SCHRAMM, B. 16, 2187). — Durchsichtige Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $51^\circ$ .

**Verbindung**  $C_3H_5N_3O_5 = CH_3.C.N.O NO_2.C.N.O$  (?). B. Beim Versetzen einer Lösung von 15 g Methylglyoxim in 280 g absol. Aether mit 12 g  $NO_2$  (SCHOLL, B. 23, 3501). Man lässt 12 Stunden stehen, verdunstet dann vorsichtig auf dem Wasserbade, löst den Rückstand in Aether und verdunstet die mit Natron gewaschene Lösung. — Nadelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $107-108^\circ$ . Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether.

**Körper**  $C_6H_9N_3O_8$ . B. Entsteht, neben wenig Methylglyoxim, beim Vermischen der konc. wässrigen Lösungen von Isonitrosoaceton und salzsaurem Hydroxylamin (SCHOLL, B. 23, 3578). Man neutralisiert die saure Lösung mit Natron und befreit den Niederschlag, durch Aether, von beigemengtem Methylglyoxim. — Nadelchen (aus heissem Wasser). Verpufft bei  $238-247^\circ$ . Löst sich in etwa 500 Thln. siedenden Wassers. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in Säuren, Natron, Soda und  $NH_3$ . —  $C_6H_9N_3O_8.HCl$ . Glänzende Nadelchen. Schmelzp.:  $112-113^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol.

### 3. Oxime $C_4H_8N_2O_2$ .

1. **Dimethylglyoxim**  $CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$ . B. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Isonitrosomethyläthylketon mit salzsaurem Hydroxylamin (SCHRAMM, B. 16, 180). — Glänzende, spiefsige Krystalle. Liefert kein Silbersalz.

**Dimethylglyoximhyperoxyd**  $C_4H_8N_2O_2 = CH_3.C.N.O CH_3.C.N.O$ . B. Beim Eintragen von 7 g  $NO_2$  in die Lösung von 14,5 g Dimethylglyoxim in 200 g absol. Aether (SCHOLL, B. 23, 3499). — Flüssig. Siedep.:  $222-223^\circ$  (i. D.) bei 726 mm;  $106,5-107,5^\circ$  bei 14 mm. Löslich bei  $18^\circ$  in 30 Thln. Wasser; mischbar mit Alkohol u. s. w.

2. **Succinaldehyddioxim (Pyrrohydroxylamin)**  $CH_2.CH.N.OH CH_2.CH.N.OH$ . B. Bei 17 stündigem Kochen einer Lösung von (10 g) Pyrrol und (12 g) salzsaurem Hydroxylamin in (100 g) Alkohol (von  $90\%$ ) mit (8 g) entwässertem  $Na_2CO_3$  (CIAMICIAN, DENN-



STEDT, *B.* 17, 534; CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 22, 1969). Aus *n*-Aethylpyrrol und Hydroxylamin (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 23, 1788). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 173°. Wird von Natrium (und Alkohol) zu Tetramethyldiamin reducirt. Mit Phenylhydrazin entsteht Succinaldehyddihydrason. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in  $\text{NH}_3$  und Bernsteinsäure.

**4. Methyläthylglyoxim**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{C}(\text{N.OH})\text{C}(\text{N.OH})\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Isonitroso-methylpropylketon und salzsaurem Hydroxylamin (SCHRAMM, *B.* 16, 180). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 170° unter Gelbfärbung. —  $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$ . Käsiges Niederschlag, erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung von Methyläthylglyoxim mit Natriumäthylat (SCHRAMM, *B.* 16, 2187).

**Diacetat**  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CH}_3[\text{C}(\text{N.OC}_2\text{H}_3\text{O})]_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Methyläthylglyoxim und Essigsäureanhydrid (SCHRAMM, *B.* 16, 2187. — Durchsichtige Prismen (aus Ligroin). Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heißem Wasser.

**Methyläthylglyoximhyperoxyd**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{C}:\text{N.O} \\ & \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}:\text{N.O} \end{matrix}$ . *B.* Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von Methyläthylglyoxim mit rothem Blutlaugensalz oder besser einer ätherischen Lösung jenes Körpers mit  $\text{NO}_2$  (SCHOLL, *B.* 23, 3498). — Flüssig. Siedep.: 115–116° bei 16,5 mm. Siedet nicht ganz unzersetzt an der Luft. Mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in Wasser. Mischbar mit Alkohol u. s. w.

## 5. Oxime $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ .

1. **Methylpropylglyoxim**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N.OH})\text{C}(\text{N.OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ . *B.* Aus Isonitroso-propylacetone und salzsaurem Hydroxylamin, in wässrig-alkoholischer Lösung (SCHRAMM, *B.* 16, 2185). Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Methylpropyldiketon mit salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure (OTTE, PECHMANN, *B.* 22, 2121). — Kleine, spiralig gruppirte Nadeln. Schmelzp.: 168°.

2. **Propionylpropionaldioxim**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{N.OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}:\text{N.OH}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Aethylpyrrol und  $\text{NH}_3\text{O}$  (ZANETTI, *G.* 21 [2] 168). — Glänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 84–85°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in  $\text{NH}_3$  und  $\beta$ -Propionylpropionsäure.

3. **Aethylsuccinaldioxim**  $\text{OH.N:CH.CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}:\text{N.OH}$ . *B.* Aus  $\beta$ -Aethylpyrrol und  $\text{NH}_3\text{O}$  (ZANETTI, *G.* 21 [2] 168). — Glänzende Schuppen (aus Aether). Schmelzp.: 134–135°. Schwer löslich in kaltem Aether und Benzol.

4. **Methylälvulinaldioxim**  $\text{CH}_3\text{C}(\text{N.OH})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}:\text{N.OH}$ . *B.* Bei 7 stündigem Kochen einer Lösung von (1 Mol.) 2,4-Dimethylpyrrol in (10 Thln.) Alkohol (von 95%) mit (2 Mol.) Hydroxylaminhydrochlorid und (1 Mol.) entwässertem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 23, 1788). Man destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Kali und leitet in die, wiederholt mit Aether extrahierte, Lösung  $\text{CO}_2$  ein. Man sättigt die Lösung mit Potasche und extrahiert sie mit Aether. — Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in  $\text{NH}_3$  und  $\alpha$ -Methylälvulinsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ . —  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ . Zerfließliches Pulver.

## XXIX. Ketone.

### A. Ketone $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O} = (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{CO}$ .

Wird das Hydroxyl der Säuren durch ein Alkoholradikal vertreten, so entstehen Ketone, d. h. Verbindungen von CO mit zwei Alkylen. Ist das Kohlenoxyd hierbei zweimal mit einem gleichen Alkyl verbunden, so hat man ein einfaches Keton, z. B.  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , im entgegengesetzten Falle ein gemischtes Keton, z. B.  $\text{CH}_3\text{CO.C}_2\text{H}_5$ .

Die Ketone entstehen: 1. Durch Anlagerung von Wasser an Kohlenwasserstoffe von der Form  $\text{R.C:CH}$ . Leitet man z. B. Allylen  $\text{CH}_3\text{C:CH}$ , in eine wässrige Lösung von Sublimat, bei 90–95°, so erfolgt sofort Anlagerung von Wasser an den Kohlenwasserstoff (s. Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ).  $\text{CH}_3\text{C:CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COCH}_3$ . Die Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  liefern bei 280° mit Essigsäure Additionsprodukte, aus welchen, durch Wasser, Ketone hervorgehen (BÉHAL, DESGREZ, *B.* 25 [2] 504).

2. Bei der Oxydation primärer Alkohole von der Formel  $\text{R.CHR}_1\text{CH}_2\text{OH}$ . Hierbei entstehen Ameisensäure und Ketone  $\text{R.CO.R}_1$ .  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_3 = \text{CH}_3\text{CO}$ .

$C_2H_5 + CH_3O_2 + H_2O$ . Bei der Oxydation sekundärer Alkohole.  $(C_nH_{2n+1})_2CH(OH) + O = (C_nH_{2n+1})_2CO + H_2O$ .

3. Tertiäre Alkohole,  $R:C(OH)R_1$ , wandeln sich, im Momente der Bildung, in Ketone um (s. Alkohole  $C_nH_{2n}O$ ).

4. Sekundäre und sekundär-tertiäre Glykole  $C_nH_{2n}(OH)_2$  liefern, beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln, Ketone (s. Glykole S. 258). Tertiäre Glykole (Pinakone) werden, schon durch Erwärmen mit verdünnter  $H_2SO_4$ , in ein Keton und Wasser zerlegt.

5. Bei der trockenen Destillation der Calciumsalze der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ .  $(CH_3.CO)_2Ca = (CH_3)_2CO + CaCO_3$ . Apparat hierzu: Young, *Soc.* 59, 623. Glüht man ein äquivalentes Gemisch verschiedener Kalksalze, so resultirt ein gemischtes Keton.  $(CH_3.CO)_2Ca + (C_2H_5.CO)_2Ca = 2CH_3.CO.C_2H_5 + 2CaCO_3$ . Ist hierbei das eine Salz Calciumformiat  $[(H.CO.O)_2Ca]$ , so entstehen natürlich Aldehyde. Bei der Destillation der Calciumsalze entstehen stets Nebenprodukte. So erhielt (Fittig (A. 110, 17) aus Calciumacetat, außer  $C_3H_6O$ , noch die Homologen  $C_4H_8O$  (Siedep.:  $76^\circ$ ),  $C_5H_{10}O$  (Siedep.:  $90-95^\circ$ ) und Dumasin  $C_6H_{10}O$ . Limpricht (A. 108, 183) gewann aus Calciumbutyrat, außer Butyron  $C_4H_8O$ , noch  $C_6H_{10}O$  (Siedep.:  $180^\circ$ ),  $C_{11}H_{22}O$  (Siedep.:  $222^\circ$ ) und Friedel (A. 108, 122), bei der gleichen Reaktion, außerdem  $C_4H_8O$  (Siedep.:  $95^\circ$ ),  $C_5H_{10}O$  (Siedep.:  $111^\circ$ ) und  $C_6H_{12}O$  (Siedep.:  $128^\circ$ ). Calciumvalerianat giebt, bei der Destillation, wesentlich Valeraldehyd und wenig Keton. Seit man in der rohen Essig- und Buttersäure höhere und niedrigere Homologe nachgewiesen hat, mögen diese Nebenprodukte zum Theil durch Verunreinigungen der Säuren entstanden sein und sind daher gemischte Ketone. Doch auch die Calciumsalze der reinen Säuren liefern, beim Destilliren, Nebenprodukte.

Auf das Verhalten der Kalksalze organischer Säuren in der Hitze ist offenbar auch die Bildungsweise der Ketone durch trockene Destillation der Kalkverbindungen primärer Alkohole zurückzuführen (Destrem, *A. ch.* [5] 27, 7).  $(C_2H_5O)_2Ca = C_2H_5O + CaO + CH_3$ . Denn  $(C_2H_5O)_2Ca = 2C_2H_4 + CaO + H_2O$  und  $(C_2H_5O)_2Ca + 2H_2O = Ca(C_2H_3O)_2 + H_8$ .

Ketone können auch aus den Natriumsalzen der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  dargestellt werden, wenn man diese Salze mit den entsprechenden Säureanhydriden auf  $190^\circ$  erhitzt (Perkin, *Soc.* 49, 322).  $CH_3.CO.ONa + (CH_3.CO)_2O = CH_3.C(ONa)(O.CO.CH_3)_2 = CO(CH_3)_2 + CO_2 + CH_3.CO_2.Na$ . Erhitzt man ein Natriumsalz mit dem Anhydride einer anderen Säure, so resultiren gemischte Ketone. So erhält man durch Erhitzen von Natriumacetat mit Buttersäureanhydrid auf  $190^\circ$  die Ketone  $CH_3.CO.C_3H_7$  und  $CO(C_3H_7)_2$ . Die Bildung des Butyrons  $CO(C_3H_7)_2$  erklärt sich daraus, dass das Natriumacetat vom Buttersäureanhydrid theilweise in Natriumbutyrat umgewandelt wird.

Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  von höherem Molekulargewichte liefern, beim Erhitzen mit  $P_2O_5$ , Ketone (Kipping, *Soc.* 57, 532).  $2C_6H_{13}.CO_2H = (C_6H_{13})_2CO + CO_2 + H_2O$ .

6. Säurechloride  $C_nH_{2n-1}OCl$  entwickeln, beim Erwärmen mit Eisenchlorid, Salzsäure und liefern Produkte, die, beim Behandeln mit Wasser, Ketone abscheiden (Hamonet, *Bl.* 50, 357).  $2C_2H_5.COCl + FeCl_3 = C_2H_5.CO.C_2H_4.COCl.FeCl_2 + HCl$  und  $C_2H_5.CO.C_2H_4.COCl_2.FeCl_2 + H_2O = C_2H_5.CO.C_2H_5 + CO_2 + FeCl_3 + HCl$ .

7. Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Zinkalkyle (Freund, *A.* 118, 1).  $2C_nH_{2n+1}.COCl + Zn(C_nH_{2n+1})_2 = 2(C_nH_{2n+1})_2.CO + ZnCl_2$ . Doch muss das Einwirkungsprodukt sofort mit Wasser zerlegt werden, weil sonst tertiäre Alkohole entstehen. Es erfolgt nämlich zunächst Addition des Säurechlorides an das Zinkalkyl und erst später Austausch des Chlors gegen Alkyl. Wartet man diese zweite Phase der Reaktion nicht ab, so erhält man, bei der Zerlegung des Additionsproduktes durch Wasser, ein Keton.  $CH_3.COCl + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3$  und  $CH_3.C(CH_3)Cl.OZnCH_3 + H_2O = (CH_3)_2.CO + HCl + ZnO + CH_4$ . Ist im Additionsprodukt das Chlor gegen Alkyl ausgetauscht, so wird, beim Zerlegen mit Wasser, ein tertiärer Alkohol erhalten. Die Darstellung der Zinkalkyle kann übrigens umgangen werden, wenn man Zinknatrium, Alkyljodid und Säureanhydrid benutzt (Savtzev, *Z.* 1870, 104).

8. Bei der Oxydation der tertiären Oxsäuren  $C_nH_{2n}O_3$ . —  $(C_3H_7)_2C(OH).CO_2H + O = (C_3H_7)_2CO + CO_2 + H_2O$ .

9. Die  $\beta$ -Ketoncarbonsäuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  (oder deren Ester) zerfallen, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge oder mit Barytwasser, in Alkohol,  $CO_2$  und Ketone.  $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_2H_5.OH + CO_2 + CH_3.CO.CH_3$ .

10. Die Alkalisalze  $\beta$ -halogenisirter  $\alpha$ -Oxsäuren (mit sekundärem Alkyl) liefern, beim Kochen mit Wasser, Ketone.  $\begin{matrix} CH_3Cl \\ | \\ CH_3 \end{matrix} C(OH).CO_2Na = (CH_3)_2CO + NaCl + CO_2$ .

11. Die Alkylderivate der Acetondicarbonsäure zerfallen, beim Kochen mit Alkalien oder mit verd. Säuren, in  $CO_2$  und Alkylderivate des Acetons.  $CO_2H.CH_2.CO.CHR.CO_2H = 2CO_2 + CH_3.CO.CH_2.R$ .



12. Diketone —  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  — zerfallen, durch Kalilauge, in ein Keton und eine Säure.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{KOH} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \text{K}$ .

13. Durch Erhitzen von Natriumalkoholaten, in Gegenwart von Salzen, in einem Strome von Kohlenoxyd können Ketone (gesättigte und ungesättigte) gebildet werden. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat werden die Ketone  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  und  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  (?) erhalten. Ebenso aus Natriumisoamylat und NaOH die Ketone  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}$  und  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}$ ; aus Natriumisovalerianat und Natriumäthylat die Ketone:  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ ,  $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}$ ,  $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{O}$  (?) u. a. (GEUTHER, A. 202, 288).

Die niederen Homologen der Ketone sind unzersezt siedende, aromatisch riechende Flüssigkeiten. Die höheren Homologen (von  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$  an) sind fest und krystallisierbar. Die Ketone sind isomer mit den Aldehyden und haben viele Eigenschaften mit diesen gemein. (Man kann die Ketone als Aldehyde betrachten, in denen ein Wasserstoffatom durch ein Alkyl vertreten ist. Bei der Ameisensäure fällt der Aldehyd mit dem Keton zusammen). Wie die Aldehyde verbinden sich viele Ketone mit Alkalidisulfiten zu schwerlöslichen Verbindungen, jedoch nur solche Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten (GRIMM, A. 157, 262). Diese Verbindungen zeigen ein den analogen Aldehydverbindungen durchaus analoges Verhalten. Durch  $\text{PCl}_5$  wird in den Ketonen der Sauerstoff gegen zwei Atome Chlor ausgewechselt. Durch Natriumamalgam (und Wasser) gehen die Ketone in sekundäre Alkohole über. Hierbei entstehen aber zugleich tertiäre Glykole (Pinakone).  $2(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 \cdot \text{CO} + \text{H}_2 = (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2$ . Chlor und Brom wirken auf Ketone substituierend.

Salpetrige Säure erzeugt Isonitroderivate. Man stellt diese Körper dar durch Vermischen des Ketons mit etwas Isoamylnitrit und ein wenig HCl. Ist die Reaktion eingetreten und die gelbe Färbung verschwunden, so kühlt man ab und setzt den Rest der theoretischen Menge Isoamylnitrit allmählich hinzu, indem man vor jedem neuen Zusatz wartet, bis die gelbe Färbung verschwunden ist. Ueberschuss an Isoamylnitrit ist zu vermeiden. Dann versetzt man mit verd. Natronlauge und schüttelt die alkalische Lösung mit Aether aus. Man säuert hierauf mit Essigsäure oder sehr verd. HCl an und schüttelt mit Aether aus (CLAISEN, MANASSE, B. 22, 527). Isonitrosoketone entstehen auch leicht durch Behandeln von alkylirten Acetessigestern mit salpetriger Säure (und überschüssigem Kali).  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HNO}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ . Die Isonitrosoketone liefern, bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure, zweisäurige, flüchtige Basen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{N}_2$ . Während alle Isonitrosoketone sich mit Alkalien verbinden, liefert aber nur das erste Glied — das Isonitrosodimethylketon — ein Silbersalz. Die Lösung der Isonitrosoketone in Alkalien ist intensiv gelb gefärbt. Die Isonitrosoketone verbinden sich direkt mit Alkalidisulfiten zu Salzen von Imidosulfonsäuren, welche, durch Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Diketone (s. d.) zerfallen. Beim Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerfallen die Isonitrosoketone in Hydroxylamin und Diketone.

Beim Behandeln von Ketonen mit concentrirter Salpetersäure entstehen Dinitroderivate der normalen Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Propion ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )CO liefert Dinitroäthan, Butyron ( $\text{C}_3\text{H}_7$ )CO — Dinitropropan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2)_2$  (CHANCEL, Bl. 31, 503).

Cyanderivate der Ketone entstehen beim Behandeln der Dinitrile  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CN})_2$  mit Salzsäure.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} + \text{NH}_3$ . Jene Kondensationsprodukte der Nitrile können als Imidoderivate der  $\omega$ -Cyanketone aufgefasst werden.

Die Acetone verbinden sich, ebenso wie die Aldehyde, aber etwas langsamer, mit Mercaptanen, unter Wasseraustritt (BAUMANN, B. 18, 887; 19, 2803). Man erhält die Verbindungen durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein abgekühltes Gemisch von Keton und Merktan.  $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SH} = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Die erhaltenen Verbindungen — Merkaptole — sind nicht flüchtig, unlöslich in Wasser und sehr beständig gegen Alkalien und verdünnte Mineralsäuren. Durch  $\text{KMnO}_4$ , in Gegenwart von etwas  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , werden die Merkaptole oxydirt, und zwar nehmen sie zwei Atome Sauerstoff für jedes Schwefelatom auf.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{O}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . Die entstandenen Sulfone zeichnen sich durch große Beständigkeit aus (BAUMANN, B. 19, 2807).

Aethylhaltige Sulfone  $\text{R}_2 \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{R})(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{R} \cdot \text{C}(\text{SO}_2 \cdot \text{R})$  wirken schlafbringend, und zwar um so stärker, je mehr Aethylgruppen vorhanden sind (BAUMANN, KAST, H. 14, 68). Auch Aldehydderivate  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{R})$ , oder  $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{R})(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)$  wirken hypnotisch. Dagegen sind  $(\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)$ ,  $\text{CH}_2(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  wirkungslos.

In Gegenwart von  $\text{Cl}_2$  oder Salzsäuregas verbinden sich die Ketone mit Thioglykolsäure (BONGARTZ, B. 21, 482).  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + 2\text{SH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Die erhaltenen Verbindungen verlieren oberhalb des Schmelzpunktes  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{SH}$ . Beim Kochen mit conc. HCl zerfallen sie in Thioglykolsäure und Ketone.

In Gegenwart von alkoholfreiem Natriumäthylat (und absolutem Aether) verbinden sich die Ketone von der Formel  $R.CO.CH_3$  und  $R.CO.CH_2R$  mit Ameisenester zu Aldehyden der Ketonensäuren.  $C_3H_7.CO.CH_3 + CHO_2.C_2H_5 + C_2H_5ONa = C_3H_7.CO.CHNa.CHO + 2C_2H_5.OH$ . Bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Ketonen und Estern der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  entstehen Diketone  $C_nH_{2n-2}O_2$ . Aus einem Gemisch von Ketonen, Chloressigsäureester und Zink resultiren Ester tertiärer  $\beta$ -Oxysäuren  $C_nH_{2n}O_3$  (s. S. 538).

Ammoniak wirkt schwerer auf Ketone ein, als wie auf Aldehyde.

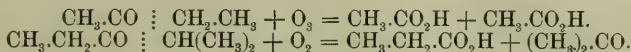
Beim Versetzen der Ketone mit wässriger Hydroxylaminlösung entstehen Acetoxime (s. d.).  $(CH_3)_2.CO + NH_2.OH = (CH_3)_2.C:N.OH + H_2O$ . Die Isonitrosoketone reagieren in gleicher Weise mit Hydroxylamin, und zwar setzen sie sich bereits mit salzsaurem Hydroxylamin um, während die gewöhnlichen Ketone nur mit freiem Hydroxylamin in Wechselwirkung treten. Es entstehen hierbei Homologe des Glyoxims  $OH.N:CH.CH:N.OH$  (s. S. 970).

Ganz wie die Aldehyde verbinden sich auch die Ketone mit 1 und  $\frac{1}{2}$  Mol. Hydrazin.  $R.CO.R_1 + N_2H_4 = RR_1C:N.NH_2 + H_2O$ ; — II.  $2R.CO.R_1 + N_2H_4 = RR_1C:N.N:CRR_1 + 2H_2O$ .

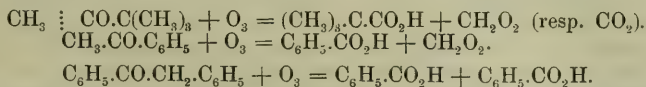
Die Ketone verbinden sich leicht mit Phenylhydrazin. So entsteht z. B. aus Phenylhydrazin und Aceton das ölige Acetonphenylhydrazin.  $C_6H_5.N_2H_3 + CO(CH_3)_2 = C_6H_5.N_2.H.C(CH_3)_2 + H_2O$ . Die erhaltenen Verbindungen sind unzersetzt flüchtig im Vakuum, beständig gegen Alkalien, werden aber von Säuren wieder in Ketone und Hydrazine zerlegt. Ketone verbinden sich auch mit sekundären Hydrazinen (z. B. Dimethylhydrazin). Dies Verhalten dient auch zur quantitativen Bestimmung der Ketone, ganz wie bei den Aldehyden (s. auch Dimethylaceton). Wie Ketone verhalten sich auch Diketone und Ketonensäuren (Brenztraubensäure, Acetessigäther) gegen Hydrazine (E. FISCHER, B. 16, 661).

Ganz wie die Aldehyde, verbinden sich auch die Ketone mit (genau 1 Mol.) Blausäure (in 20–30 procentiger, wässriger Lösung) zu Nitrilen von Oxysäuren.  $(CH_3)_2.CO + HCN = (CH_3)_2.C(OH).CN$ . Diese Nitrile nehmen sehr leicht Ammoniak auf und bilden Nitrile von Aminosäuren.  $(CH_3)_2.C(OH).CN + NH_3 = (CH_3)_2.C(NH_2).CN + H_2O$ .

Sehr scharf unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. Die Ketone reduciren nicht eine ammoniakalische Silberlösung. Chromsäurelösung wirkt zwar oxydirend ein, aber langsam und unter Bildung von Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molekül, als im angewandten Keton. (Man wendet am besten ein Gemisch von 3 Thln.  $K_2Cr_2O_7$ , 1 Thl.  $H_2SO_4$  und 10 Thln.  $H_2O$  an.) Je größer das Molekulargewicht eines Ketons ist, um so schwieriger wirken Oxydationsmittel ein (HERCZ, A. 186, 270). Im Allgemeinen verläuft die Reaktion so, dass das kohlenstoffärmere Alkyl beim CO bleibt, während das andere Alkyl in eine Säure mit gleichviel C-Atomen übergeht.  $C_5H_{11}.CO.CH_3 + O_3 = C_5H_{10}O_3 + CH_3.CO_2H$ . Doch hängt hier alles von der Konstitution des Alkyls ab (POROW, A. 161, 285). Sind die mit dem CO (Carbonyl) verbundenen C-Atome mit einer ungleichen Anzahl von Wasserstoffatomen verunreinigt (unsymmetrische Ketone), so bleibt das H-reichere C-Atom beim Carbonyl. Das andere Alkyl oxydirt sich weiter: ist es ein primäres Alkyl, so geht es in die Säure mit gleichem C-Gehalt über. Ist das zweite Alkyl ein sekundäres, so geht es zunächst in ein Keton über, das dann weiterer Oxydation unterliegen kann.



Ist das zweite Alkyl ein tertiäres oder aromatisches, so bleibt es stets mit dem Carbonyl verbunden:



Bei der Oxydation von Aethylisobutylketon entstehen wesentlich Essigsäure und Isovaleriansäure.  $CH_3.CH_3 : CO.CH_2.CH(CH_3)_2 + O_3 = CH_3.CO_2H + CO_2H.CH_2.CH(CH_3)_2$ . Daneben werden Propionsäure und Isobuttersäure gebildet. Aethylpropylketon  $C_2H_5.CO.C_3H_7$  liefert Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure. Aus Propylisobutylketon entstehen Propionsäure und Isovaleriansäure. Die POROW'sche Regel ist daher nicht allgemein gültig; bei der Oxydation bleibt einmal das kohlenstoffärmere und dann das kohlenstoffreichere Alkyl beim CO (WAGNER, J. pr. [2] 44, 300). Beide Spaltungen erfolgen übrigens niemals in gleichem Masse: immer überwiegt die Oxydation in der einen Richtung. Bei der Oxydation von Aethylisopropylketon  $C_2H_5.CO.CH(CH_3)_2$  entstehen auf

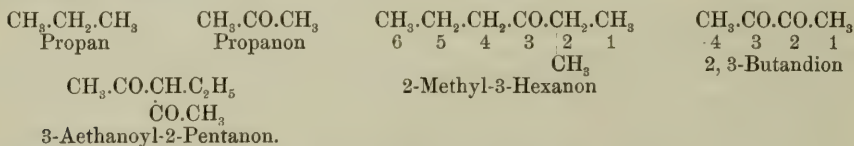


1 Mol. Essigsäure und Isobuttersäure je 4 Mol. Aceton  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  und Propionsäure. Es hängt hier alles ab von der Natur des Alkyls in den Ketonen. Da Methyl  $\text{CH}_3$  und Phenyl  $\text{C}_6\text{H}_5$  besonders schwer oxydirbar sind, so bleiben eben, bei der Oxydation methyl- oder phenylhaltiger Ketone, diese Radikale mit dem Carbonyl  $\text{CO}$  verbunden. Ein sekundäres Radikal  $\text{R}_2\text{CH}$  oxydirt sich leichter als ein primäres  $\text{R}\cdot\text{CH}_2$ . Je kohlenstoffreicher ein Alkyl ist, um so schwerer wird es meistens oxydirt (G. WAGNER; vgl. oben). Bei den Oxydationen lagert sich zunächst Sauerstoff an den Wasserstoff an, und dann erfolgt eine Spaltung durch Wasser. I.  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ . — II.  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{OH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . Der gebildete Alkohol wird dann weiter oxydirt:  $\text{OH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{O} = \text{CO}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Andererseits lagert sich, aber in viel geringerer Menge, der Sauerstoff auch an ein anderes Wasserstoffatom.  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . Bei der Oxydation der Ketone ist aber auch die Temperatur von Einfluss (s. Methylbutylketon).

Nachweis von Ketonen durch alkalische Nitroprussidnatriumlösung: BIRRO, A. 267, 374.

Oxyketone  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}\cdot\text{OH}$  s. Alkohole  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ .

Nomenklatur. Die Ketone erhalten denselben Namen wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen, unter Zufügung der Endsilbe „on“. Ketone, in denen die Gruppe  $\text{CO}$  zweimal vorkommt (Diketone), erhalten die Endsilbe „dion“ u. s. w.

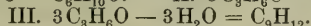
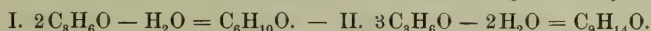


**I. Dimethylketon (Aceton, Propanon)**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . V. Findet sich spurenweise im normalen Harne, im Kuh-, Hunde- und Katzenharn; in Exsudaten und Transsudaten, im menschlichen Blut (JACKSCH, H. 6, 554). Tritt in größerer Menge in pathologischen Fällen auf, so bei hohem, kontinuierlichem Fieber (Acetonurie) bei Diabetes mellitus (PETTERS, KAULICH, BETZ, J. 1851, 805), neben Weingeist (MARKOWNIKOW, A. 182, 362). — B. Wurde schon von BECHER, LEMERY, ROUELLE, STAHL u. s. w. bei der trockenen Destillation essigsaurer Salze beobachtet, aber erst von LIEBIG (A. 1, 225) und DUMAS (A. ch. [2] 49, 208) richtig analysirt. Bei der trockenen Destillation der Citronensäure (ROBIQUET, Berz. Jahresh. 18, 502). Bei der trockenen Destillation des Holzes (daher im rohen Holzgeist) (VÖLCKEL, A. 80, 310). Bei der Oxydation der Citronensäure mit Uebermangansäure (PÉAN, J. 1858, 585). Bei der Destillation von Zucker oder Gummi mit Kalk (FRÉMY, A. 15, 279). Aus 2-Monobrompropylen  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2$  mit  $\text{HgO}$  und Essigsäure bei  $100^\circ$  (LINNEMANN, A. 138, 125), oder aus 2-Brompropylen und 20 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $190^\circ$ ; aus Propylenbromid  $\text{CH}_3\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  und 6 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $180^\circ$ . Propylenchlorid, mit 20 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $210^\circ$  erhitzt, giebt Aceton und Propionaldehyd (LINNEMANN, A. 161, 58). 2-Chlorpropylen wird von konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Entwicklung von  $\text{HCl}$  absorbiert. Destillirt man das Produkt mit Wasser, so geht Aceton über (OPPENHEIM, A. Spl. 6, 365). I.  $\text{CH}_3\cdot\text{CCl}\cdot\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CH}_2 + \text{HCl}$ . — II.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . — III.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . Aceton entsteht, neben Mesitylen, beim Destilliren der Lösung von Allylen  $\text{CH}_2\cdot\text{C}::\text{CH}$  in konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Wasser (SCHROBE, B. 8, 367). Beim Einleiten von Allylen in eine wässrige Sublimatlösung bei  $90-95^\circ$  (KUTSCHEROW, B. 17, 15).  $2\text{C}_3\text{H}_4 + 6\text{HgCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{HgO} + 3\text{HgCl}_2 + 6\text{HCl} = 2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 6\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Aus Acetylchlorid und Zinkmethyl (FREUND, A. 118, 11). — D. Durch Destillation von Baryumacetat; Calciumacetat muss höher erhitzt werden und liefert daher Nebenprodukte. — Vom Holzgeist trennt man das Aceton durch Destilliren über  $\text{CaCl}_2$  oder besser durch Darstellung von Acetonnatriumdisulfid. Man kann auch den Holzgeist an eine Säure (Oxalsäure, Benzoësäure) binden. Chamäleonlösung ist, in der Kälte, ohne Wirkung auf Aceton und kann daher zur Reinigung des Acetons benutzt werden (PÉAN). Rohes, säurehaltiges Aceton wird mit Potaschelösung geschüttelt, nöthigenfalls filtrirt, destillirt und über  $\text{CaCl}_2$  entwässert.

Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $56,3^\circ$  (REGNAULT),  $56,53^\circ$  (kor.) (THORPE, Soc. 37, 212). Kritische Temperatur:  $234,4^\circ$  (SCHMIDT, A. 266, 290). Spec. Gew. = 0,8144 bei  $0^\circ$ ; 0,79945 bei  $13,9^\circ$  (KOPP, A. 64, 214); = 0,81858 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: THORPE. Spec. Gew. = 0,8179 bei  $0^\circ$ ; spec. Zähigkeit: PRIBRAM, HANDL, M. 2, 675. Spec. Gew. = 0,7920 bei  $19,8^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, A. 214, 172.

Spec. Gew. = 0,7506 bei  $56\frac{1}{4}^{\circ}$  (R. SCHIFF, A. 220, 102); bei  $15^{\circ}$  = 0,79726; bei  $25^{\circ}$  = 0,78630; spec. Gew. des wasserhaltigen Acetors bei  $15^{\circ}$ ,  $20^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$ : KRUG, *Fr.* 32, 106. Kapillaritätskonstante beim Siedepunkte;  $a^2$  = 5,189 (R. SCHIFF, A. 223, 73). Molekularbrechungsvermögen = 25,52 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Wird aus der wässrigen Lösung durch  $CaCl_2$  u. s. w. ausgeschieden. Beim Durchleiten von Acetondämpfen durch ein hellrothglühendes Rohr entstehen  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ , Wasserstoff, etwas Acetylen und eine Spur Naphtalin (BARBIER, ROUX, *Bl.* 46, 269).  $2C_3H_6O = 2CO + 2CH_4 + C_2H_4$ . Beim Ueberleiten über glühenden Aetzkalk entstehen Ameisen- und Essigsäure. Dieselben Produkte erzeugt sehr leicht ein Gemenge von  $Ag_2O$  und Wasser bei  $100^{\circ}$  (LINNEMANN). Mit stark erhitztem  $ZnCl_2$  in Berührung, entstehen Gase (wenig  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ...), kein Mesitylen, aber Hexamethylbenzol (GREENE, *Bl.* 32, 422). Liefert, beim Erhitzen mit Zinkstaub, Wasserstoff,  $CO$ ,  $C_3H_6$  und etwas Acetylen (JAHN, *M.* 1, 691). Chromsäure (oder  $KMnO_4$  — HERZ, A. 186, 259) oxydirt zu Essigsäure und Ameisensäure (resp.  $CO_2$ ). Bei mehrmonatlichem Stehen mit verd.  $HNO_3$  entstehen Oxyisobuttersäure, Oxalsäure,  $CO_2$ ,  $HCN$  und Essigsäure (NEWBURY, ORNDORFF, *Am.* 12, 518; HELL, KITROSKY, *B.* 24, 984). Beim Destilliren von Aceton mit Chlorkalk entsteht Chloroform. Ebenso entsteht mit Brom und Kalilauge Bromoform (und Essigsäure) und mit Jod und Kalilauge Jodoform. Liefert mit  $PCl_5$ , in Gegenwart von  $AlCl_3$ , das Chlorid der diacetylphosphinigen Säuren. Liefert mit  $PCl_5$  Diacetonphosphorchlorür (siehe Phosphorverbindungen).  $PCl_5$  erzeugt 2,2-Dichlorpropan und 2-Chlorpropylen. Ebenso wirkt  $PCl_5Br_2$  unter Bildung von  $CH_3.CBr_2.CH_3$ .  $P_2S_5$  erzeugt Duplothioacetone ( $C_3H_6S_2$ ); gelbes Schwefelammonium liefert, in der Kälte, Duplodithioacetone ( $C_3H_6S_2$ ). Beim Einleiten von  $H_2S$  in ein Gemisch aus Aceton und konc.  $HCl$  entstehen Trithioacetone ( $C_3H_6S_3$ ) und Tetrathioacetone  $C_3H_6S_4$ . Aceton verbindet sich mit  $N_2O_3$  zu Isonitrosodiacetonnitrat  $C_6H_{10}NO_5$ . In Gegenwart von Wasser wird Aceton von Natrium zu Isopropylalkohol und Pinakon  $C_8H_{12}(OH)_2$  reducirt. Gieft man, mit absoluten Aether verdünntes, Aceton auf fein zertheiltes und unter absol. Aether befindliches Natrium, so scheidet sich ein sehr unbeständiges Salz  $Na.C_3H_5O$  aus, das, mit Wasser, sofort Aceton regenerirt (FREER, *Am.* 12, 355). Verhalten des Acetons gegen Ammoniak und Basen siehe unter Ammoniakabkömmlinge des Acetons. Beim Erhitzen von Aceton mit festem Salmiak auf  $265^{\circ}$  entsteht etwas s-Trimethylpyridin ( $(CH_3)_3.C_5H_5N$ ). Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat auf  $210^{\circ}$  entstehen eine Base  $C_8H_{15}N$  und zwei Basen  $C_{10}H_{19}N$  (s. Conicein).

Wasserentziehende Mittel wirken leicht auf Aceton ein. Lässt man Aceton mit ungelöschem Kalk einige Wochen stehen, so erhält man Mesityloxyd  $C_9H_{10}O$  und Phoron  $C_9H_{14}O$  (FITTING, A. 110, 32). Ebenso wirken Zinkalkyle (BEILSTEIN, RIETH, A. 126, 245; PAWLOW, A. 188, 128) und Chloraluminium (LOUISE, *Bl.* 39, 522). Am leichtesten werden diese Körper erhalten, wenn mit Salzsäuregas gesättigtes Aceton einige Tage stehen bleibt. Hierbei entstehen gleichzeitig Xyliton und Dixyliton. — Beim Kochen von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Aceton mit  $KCN$  und Alkohol entstehen Mesitonsäure  $C_9H_{12}O_3$ , Mesitylsäure  $C_9H_{10}NO_3$  und das Nitril der Phoronsäure  $C_{11}H_{16}O_4$  (PINNER, *B.* 14, 1070; 15, 576). Beim Destilliren von Aceton mit concentrirter Schwefelsäure geht Mesitylen  $C_9H_{12}$  über.



Beim Mischen von Aceton mit Schwefelsäure, unter Abkühlen, soll eine einbasische Mesitylschwefelsäure  $C_9H_5.SO_3H$  entstehen, die, beim Erhitzen mit Kali, Mesityloxyd liefert (HLASIWETZ, *J.* 1856, 487). Nach KANE (*P.* 44, 479) entsteht beim Mischen, ohne abzukühlen, von 2 Vol. Aceton mit 1 Vol. Vitriolöl die Mesitylschwefelsäure  $C_9H_{10}O$ .  $H_2SO_4$ , deren Kalksalz  $C_6H_{10}O.CaSO_4 + H_2O$  in kleinen Krystallen anschießt. Wendet man auf 1 Vol. Aceton 2 Vol.  $H_2SO_4$  an, so resultirt die Uebermesitylschwefelsäure  $C_9H_6O.H_2SO_4$ , deren Kalksalz  $C_3H_6O.CaSO_4$  zerfließliche Körner und kleine Säulen bildet. Beim Destilliren von Aceton mit Phosphor und Jod soll eine mesityl-terphosphorige Säure entstehen, deren Baryumsalz  $(C_9H_6PO_3)_2Ba$  in Körnern krystallisirt (KANE, *J. pr.* 15, 141). Durch Vermischen von Aceton mit glasiger Phosphorsäure entsteht nach KANE (*J. pr.* 15, 144) eine Mesitylphosphorsäure, deren Natriumsalz  $Na.C_9H_6PO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$  in dünnen, rhombischen Tafeln krystallisirt.

Aus Aceton, Oxaläther und Natriumäthylat entsteht Acetbrenztraubensäureester  $C_6H_5O.C_2H_5$  und, bei Anwendung der doppelten Menge Aceton, Oxalyldiaceton  $C_2O(CH_2.CO.CH_3)_2$ . Salzsäuregas, in ein Gemisch von Aceton und Bittermandelöl geleitet, erzeugt Dibenzylidenacetone ( $C_8H_7$ ). $CO$ . Aceton verbindet sich, selbst bei  $150^{\circ}$  nicht mit Chloroform. Setzt man aber dem Gemisch festes Aetzkali zu, so wird sofort das Additionsprodukt  $CHCl_3.C_3H_6O$  (s. S. 978) gebildet. Ebensolche Verbindungen entstehen aus  $CHBr_3$  oder  $CCl_4$ , Aceton und Kali (WILLGERODT, *B.* 14, 2451).



**Nachweis des Acetons.** Man versetzt mit Kalilauge und Jod, wobei Jodoform ausfällt. Enthält die zu untersuchende Substanz Alkohol, so verwendet man Ammoniak und eine Lösung von Jod in  $\text{NH}_4\text{J}$  (GUNNING, *Fr.* 24, 147). — Man gießt die acetonehaltige Flüssigkeit in Sublimatlösung, die vorher mit alkoholischem Kali bis zu stark alkalischer Reaktion versetzt worden ist, und schüttelt stark um. Die filtrirte Lösung ist, bei Gegenwart von Aceton, quecksilberhaltig (Nachweis durch  $\text{SnCl}_2$  oder Schwefelammonium), weil Aceton, in Gegenwart von Kali,  $\text{HgO}$  löst (REYNOLDS; GUNNING, *Fr.* 24, 148). — Nachweis durch Nitroprussidnatrium: *Fr.* 24, 148, 150. — Nachweis durch Bildung von Indigo, unter Zusatz von o-Nitrobenzaldehyd: PENZOLDT, *Fr.* 24, 149.

**Quantitative Bestimmung des Acetons.** Man bestimmt das optische Drehungsvermögen der Lösung einer gewogenen Menge Weinsäure in Aceton. Ist  $x$  = dem Procentgehalt an Aceton, so ist  $[\alpha]_D = 1,402 - 0,0145 \cdot x$  (PILBRAM, *M.* 9, 489). Oder man bestimmt das Drehungsvermögen einer Lösung von wasserfreier Glykose im Aceton (PILBRAM, *B.* 21, 2601). Es ist dann  $[\alpha]_D = 16,587 + 0,026 \cdot x$ . — Man vermischt die Lösung von 0,1–0,5 g Aceton mit einer genau gewogenen Menge ( $n$  g) von Phenylhydrazinhydrochlorid in geringem Ueberschuss und (1,5  $\cdot n$  g) krystallisirtem Natriumacetat, erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten übergießt man einen Theil der Lösung mit FEHLING'scher Lösung und misst den entwickelten Stickstoff (STRACHE, *M.* 12, 530; 13, 313). Ist  $g$  das Gewicht der Substanz,  $v$  das Vol. des entwickelten Stickstoffs bei 0° und 760 mm, so ist die Menge des Acetons =  $(160 \cdot g - 2 \cdot v)$ . 0,002595 g. — Man verwandelt das Aceton (durch Kalilauge und Jodlösung) in Jodoform s. S. 220.

**Bestimmung von Aceton im Holzgeist** s. S. 220.

**Verbindungen des Acetons.**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{KOH}$ . Krystallinisch. Unbeständig (VAUBEL, *J. pr.* [2] 43, 599). — Acetonquecksilberoxyd  $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 0,3\text{HgO}$ . *B.* Man versetzt Aceton mit Sublimat und schwacher Kalilösung, dialysirt die filtrirte Flüssigkeit und fällt die im Dialysator zurückbleibende Lösung mit Essigsäure (REYNOLDS, *Z.* 1871, 254). Entsteht auch beim Auflösen von  $\text{HgO}$  in Aceton (KUTSCHEROW, *B.* 17, 20). — Gelatinöser Niederschlag, der beim Trocknen harzig wird. Die Lösung des Körpers gelatinirt auch beim Erhitzen oder Stehen. Wird durch  $\text{HCl}$  in Aceton und  $\text{HgCl}_2$  zerlegt. Giebt mit  $\text{HgCl}_2$  einen Niederschlag,  $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 3\text{HgO} \cdot n\text{HgCl}_2$ . — Verbindung mit  $\text{CaCl}_2$ . Gepulvertes  $\text{CaCl}_2$  und Aceton werden zuerst breiig, erwärmen sich dann und bilden eine trockene Masse, die bei 100° nichts abgiebt. Erst auf Zusatz von Wasser lässt sich bei 80–83° Aceton abdestilliren (HLASIWETZ, *J.* 1850, 394).

Acetonchlorplatin  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{PtCl}_2$  erhielt ZEISE (*A.* 33, 29) in gelben Krystallen beim Behandeln von Aceton mit Platinchlorid. (Ist vielleicht eine Verbindung des Mesityloxides.)

Acetonhydrofluorid  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{HFl}$ . Siedep.: 55° (LANDOLPH, *Bl.* 40, 302). — Acetondihydrofluorid  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 \cdot 2\text{HFl}$ . Siedep.: 12–15° (LANDOLPH).

Borsäureaceton  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{BHO})_2$ . *B.* Entsteht, neben Fluorborsäureaceton und Kohlenwasserstoffen ( $\text{C}_9\text{H}_{14}$  [?] — Siedep.: 162–165° und  $\text{C}_9\text{H}_{18}$  [?] — Siedep.: 130°), beim Sättigen von Aceton mit Fluorborgas und Destilliren des Produktes (LANDOLPH, *B.* 12, 1582). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.: 50°. Raucht stark an feuchter Luft. Brennt mit grüner Flamme. Zerfällt mit Wasser sofort unter Abscheidung von Borsäure.

$\alpha$ -Fluorborsäureaceton  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_3\text{F}_3\text{B}_4\text{O}_4$ . *B.* Aus  $\text{BFl}_3$  und Aceton (LANDOLPH). — Siedep.: 120–122°. Bleibt im Kältegemisch flüssig. Verhält sich wie Borsäureaceton.

$\beta$ -Fluorborsäureaceton  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_3\text{F}_3\text{B}_4\text{O}_4$ . *B.* Aus  $\text{BFl}_3$  und Aceton (LANDOLPH). — Kleine Schuppen. Schmelzp.: 36°; Siedep.: 90–92°. Verhält sich gegen Wasser u. s. w. wie Borsäureaceton.

Aceton liefert mit Phosphoniumjodid ein öliges Gemenge der Verbindungen  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2 \cdot \text{PH}_4\text{J}$  und  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3 \cdot \text{PH}_4\text{J}$  (A. GIRARD, *A. ch.* [6] 2, 56).

Aceton und Alkalidisulfite.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{NH}_4\text{HSO}_3$ . Blättchen (STÄDELER, *A.* 111, 307). —  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3$ . *D.* Man schüttelt Aceton mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfid (LIMPRICHT, *A.* 93, 238). — Blättchen, in Wasser ziemlich leicht löslich, schwerer in Alkohol. —  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{KHSO}_3$  (LIMPRICHT).

Acetonchloroform  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$ . Existirt in zwei Modifikationen. *a.* **Flüssiges Acetonchloroform**  $\text{ClO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CHCl}_2$  (?). *D.* In ein abgekühltes Gemisch von 500 g Aceton und 100 g  $\text{CHCl}_3$  trägt man, innerhalb 2 Tagen, allmählich 300–350 g gepulvertes Kali ein. Nach  $1\frac{1}{2}$  Tagen filtrirt man ab und wäscht den Rückstand mit Aether. Alle Filtrate werden abdestillirt und der Rückstand fraktionirt (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 362). — Dicke Flüssigkeit. Siedep.: 170°. Polymerisirt (?) sich rasch am Licht.

Geht an feuchter Luft oder in Wasser gegossen in die feste Verbindung über. Zerstört organisierte Körper. Sehr giftig. Liefert mit  $PCl_5$  einen Körper  $C_4H_6Cl_2O$ .

**Körper  $C_4H_6Cl_2O$ .** *B.* Beim Erwärmen von flüssigem Acetonchloroform mit  $PCl_5$  (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 371). — Flüssig. Siedep.:  $151^\circ$ . Unlöslich in Wasser, mischbar mit Aether. Sehr beständig.

**b. Festes Acetonchloroform**  $HO.C(CH_3)_2.CCl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Entsteht aus dem flüssigen Acetonchloroform durch Aufnahme von Wasser (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 364; vgl. W., B. 14, 2451; 16, 1585). — Campherartig riechende Krystalle. Schmelzpt.:  $96-97^\circ$ ; Siedep.:  $167^\circ$ . Scheidet sich aus Lösungen mit  $\frac{1}{2}H_2O$  aus und schmilzt dann schon bei  $80-81^\circ$ . Bei der Destillation für sich entweichend das Krystallwasser; ebenso beim Behandeln mit  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ ... Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Die Krystalle rotiren sehr lebhaft, wenn sie auf Wasser geworfen werden. Unlöslich in Wasser, äußerst löslich in Aether, Alkohol,  $CHCl_3$ , Aceton und Eisessig. Lichtbeständig. Ist reaktionsfähiger als die flüssige Modifikation. Löst und zersetzt sich in kaltem Vitriolöl. Reducirt langsam ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Zerfällt, durch festes KOH oder beim Erhitzen mit Wasser auf  $180^\circ$ , in HCl und Oxyisobuttersäure. Liefert mit Benzol, in Gegenwart von  $AlCl_3$ , die Alkohole  $C_{10}H_{12}Cl_2O$ ,  $C_{16}H_{18}ClO$ ,  $C_{22}H_{22}O$  und Tetraphenylisobutan  $C_{26}H_{26}$  (?) (WILLGERODT, GENIESER, *J. pr.* [2] 37, 368). Ebenso verhalten sich Toluol und Xylol gegen Acetonchloroform und  $AlCl_3$ . Liefert mit  $PCl_5$  Acetonchloroformäther  $C_6H_{12}Cl_6O$  und Tetrachlorisobutan  $(CH_3)_2CCl_2CCl_3$ . Mit  $PBr_5$  entsteht  $(CH_3)_2CBr.CCl_3$ . Mit Natriumamalgam entstehen wenig Trimethylcarbinol und  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure; mit Zink und Salzsäure entsteht hauptsächlich Trimethylcarbinol, mit Zink und Eisessig: Trimethylcarbinolacetat. Beim Erwärmen mit Vitriolöl entsteht Chlorhydroxylätherpropionsäure  $C_6H_9ClO_6$  (s. Säure  $C_6H_{10}O_7$ ). Trägt man Acetonchloroform in Kaliumanilin ein, so entsteht Phenylcarbylamin  $C_6H_5.NC$  und Aceton. Natriumäthylat + Acetessigester erzeugen Oxyisopropyl- $\beta$ -Chlorglutaracetonmonoäthylester  $C_9H_{12}ClO_5$ .  $C_2H_5$  und Oxyisobutyryltriacetätsäurediäthylester  $C_{10}H_{14}O_7$  ( $C_9H_8$ ).

**Acetonchloroformäther**  $C_6H_{12}Cl_6O = [(CH_3)_2C(CCl_3)]_2O$ . *B.* Entsteht, neben  $C_4H_6Cl_2$ , aus Acetonchloroform und  $PCl_5$  (WILLGERODT, DÜRR, B. 20, 539). — Flüssig. Siedep.:  $156^\circ$ . Reizt die Augen heftig zu Thränen. Unzersetzt flüchtig mit Wasserdämpfen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Aetherisobutyryltrichlorid-Isobuttersäuretriäthylester  $CCl_3(CH_3)_2C.O.C(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$ . Mit Benzol und  $AlCl_3$  entsteht Tetramethylhexaphenyläthyläther  $(C_{22}H_{21})_2O$ .

**Acetyloxyisobuttersäuretrichlorid**  $C_6H_9Cl_3O_2 = C_2H_3O.OC(CH_3)_2.CCl_3$ . *B.* Aus Acetonchloroform mit (1 Mol.) Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (WILLGERODT, DÜRR, *J. pr.* [2] 39, 285). — Flüssig. Siedep.:  $191^\circ$ .

**Chloralacetone**  $C_5H_7Cl_3O_2 = CCl_2.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$ . *B.* Bei 15 stündigem Erhitzen, im Rohr, auf  $100^\circ$  von (3,2 g) Aceton mit (8 g) Chloral und (8 g) Eisessig (KÖNIGS, B. 25, 794). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzpt.:  $75-76^\circ$ . Sublimirbar. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in Ligroin.

**Acetonaloxyisobuttersäure**  $[(CH_3)_2C(CO_2H)]_2.C(CH_3)_2$ . *B.* Entsteht, neben Acetonchloroform und anderen Körpern, beim Behandeln eines Gemenges von Aceton und  $CHCl_3$  mit KOH (WILLGERODT, B. 15, 2309). Durch Vermischen von Acetonchloroform mit Aceton und gepulvertem Kali (WILLGERODT, B. 20, 2445). — *D.* Man vermischt 1 Mol. Aceton mit 1 Mol.  $CHCl_3$ , giebt das gleiche Vol. Alkohol hinzu, kühlt auf  $0^\circ$  ab und fügt die eiskalte, alkoholische Lösung von (6 Mol.) KOH hinzu. Man kühlt anfangs ab, erwärmt dann auf  $60-70^\circ$  und übersättigt mit HCl, sobald die Entwicklung von CO aufhört. Man filtrirt, verdünnt das Filtrat wie Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit PbO neutralisirt (ENGEL, Bl. 47, 499). — Flüssig. Siedep.:  $197^\circ$  (W.). Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf  $200^\circ$ , Oxyisobuttersäure.  $C_{11}H_{20}O_6 + H_2O = 2C_4H_8O_3 + CO(CH_3)_2$ . —  $Ca.C_{11}H_{18}O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Kleine Säulen (W., B. 20, 2447). —  $Ba.C_{11}H_{18}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystallisirt, bei langem Stehen der verd. wässrigen Lösung, in feinen Nadelchen (W.). —  $Zn.C_{11}H_{18}O_6 + 2H_2O$ . Feine Nadeln. Schmilzt bei  $100^\circ$ ; verliert bei  $140^\circ$  das Krystallwasser (E.). Krystallisirt mit  $1H_2O$  in feinen Schüppchen (W.). —  $Pb.C_{11}H_{18}O_6 + 2H_2O$ . Prismen (E.). Schmilzt bei  $100^\circ$ . Amorph (W.).

**Acetonoxyisobuttersäure**  $C_7H_{14}O_4 + H_2O$ . *B.* Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Acetonchloroform (s. d.) (WILLGERODT, B. 15, 2312; 20, 2448). — Monokline (STUHLMAN, B. 20, 2449) Krystalle. Schmelzpt.:  $105^\circ$ . —  $Ba(C_7H_{13}O_4)_2$ .

**Blausäureaceton (Oxyisobuttersäurenitril)**  $C_4H_7NO = (CH_3)_2C(OH).CN$ . Aceton verbindet sich, unter Wärmeentwicklung, mit wasserfreier Blausäure zu einer bei  $120^\circ$  siedenden Flüssigkeit, welche mit Silberlösung in AgCN und Aceton zerfällt (URECH, A.



164, 255). Beim Einleiten von HCl in ein Gemisch aus Blausäureaceton und Alkohol entsteht salzsaurer Oxyisobutyroimidoäthyläther  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5\text{HCl}$ .

Beim Digeriren von Aceton mit wässriger Blausäure (von 25%) oder bei der Einwirkung von nascirender Blausäure auf Aceton entsteht zunächst Blausäureaceton, welches, beim Verdunsten seiner Lösungen, in Blausäure und Diacetonecyanhydrin zerfällt (TREMANN, FRIEDLÄNDER, B. 14, 1971). Blausäureaceton verbindet sich, beim Erwärmen mit (1 Mol.) alkoholischem Ammoniak auf 50–60°, zu  $\alpha$ -Amidoisobuttersäurenitril  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CN}$  (T., FR.).

Diacetonecyanhydrin  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{O}.\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2$  entsteht, wenn 1 Mol. KCN mit 2 Mol. Aceton übergossen und 1 Mol. rauchende HCl langsam zusetzt wird. Man schüttelt mit Aether aus (URECH, A. 164, 259).  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{KCN} + \text{HCl} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{O}.\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN} + \text{KCl}$ . — Es ist in  $\text{H}_2\text{O}$  und Alkohol leicht löslich und krystallisiert daraus in dicken Prismen. Sublimiert in Nadeln; verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen. Zerfällt, beim Erwärmen mit HCl, in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Aceton und Oxyisobuttersäure. Verbindet sich mit  $\text{CaCl}_2$  zu  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2.\text{CaCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ .

Lässt man Salzsäure auf ein Gemisch von KCN, KCNO und Aceton einwirken, so entsteht Acetonylharnstoff  $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2$ .

Chloracetulminsäure  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ . B. Aus Aceton, Chloroform und Natrium (HARDY, J. 1863, 330). — Braune, klebrige Masse. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in Acetulminsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$  und Dioxyacetulminsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

*Ammoniakabkömmlinge des Acetons.* Ammoniak verbindet sich, schon in der Kälte, mit Aceton unter Abscheidung von Wasser. Viel rascher erfolgt die Vereinigung bei 100°. Man erhält dabei Basen: Diacetonamin  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$ , Triacetonamin  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$  u. a. — Mit Methylamin verbindet sich Aceton zu Methylacetamin  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$  u. a. Basen; mit Dimethylamin entsteht nur Dimethyldiacetonamin  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$ .

1. Diacetonamin  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO} = \text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{NH}_2$ . D. Mit  $\text{NH}_3$  gesättigtes Aceton wird nach drei bis vier Wochen auf die, zur Bildung von saurem Salz, nöthige Menge pulverisirter Oxalsäure und einer dem Aceton gleichen Menge Alkohol (HEINTZ, A. 189, 214) gegossen. Man vermeidet hierbei Erwärmung und destillirt, ohne zu filtriren, bis das Thermometer auf 77° steht. Nun wird kochendheiß filtrirt: Ammoniumoxalat bleibt ungelöst zurück, und aus dem Filtrat krystallisiert das Dioxalat des Diacetonamins. In der Mutterlauge bleibt noch etwas desselben Salzes sowie andere Basen (SOKOLOV, LATSCHINOW, B. 7, 1384). — Durch, zum Sieden erhitztes, Aceton wird Ammoniakgas geleitet. Die Gase passiren ein auf 100° erwärmtes Rohr und werden dann condensirt. Das Destillat neutralisirt man mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, filtrirt das gefällte Ammoniumsulfat ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne, nachdem das Aceton vorher abdestillirt ist. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten krystallisiert Diacetonaminsulfat (HEINTZ, A. 174, 154).

Das freie Diacetonamin kann aus den Salzen, durch Zusatz von concentrirter Natronlauge und Schütteln mit Aether, gewonnen werden. Es ist eine stark alkalisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und darin wenig löslich, in der Kälte mehr wie in der Wärme. Beim Destilliren zerfällt es zum grössten Theile in  $\text{NH}_3$  und Mesityloxyd. Umgekehrt verbindet sich Mesityloxyd sehr leicht mit  $\text{NH}_3$  zu Diacetonamin.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + \text{NH}_3 = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$ . Die Salze des Diacetonamins zerfallen, beim Behandeln mit Kaliumnitrit, in Mesityloxyd und Diacetonalkohol  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$ . Bei der Oxydation von Diacetonaminsulfat mit Chromsäuregemisch entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Trioxymethylen, Aminodimethylpropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$  und wenig Aminodimethylacessigsäure (HEINTZ, A. 198, 45). Verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt. Salzsäures Diacetonamin verbindet sich mit Blausäure zu Blausäurediacetonamin, Carbyldiacetonamin (s. u.), Aminodimethylacessigsäure und Nitrildiacetonamin (s. u.). Von Natriumannalgam wird Diacetonamin zu Amidotrimethylisobutylcarbinol  $\text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_{12}.\text{OH}$  reducirt. Diacetonamin verbindet sich, bei längerem Kochen, mit Aceton zu Triacetonamin  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$ . Wird durch festes Kali allmählich in das Anhydrid  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$  übergeführt.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO.HCl}$ . Krystallisiert aus Alkohol in rhombischen Prismen. In Alkohol leicht löslich. Zerfällt bei der trocknen Destillation in Salmiak und Mesityloxyd (HEINTZ, A. 175, 252). —  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO.HCl})_2.\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Orangefarbene, monokline Prismen, in kochendem Alkohol ziemlich löslich, leicht in Wasser. Die mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzte Lösung des Salzes in kochendem, absolutem Alkohol zersetzt sich an der Sonne. Aether fällt dann ein Salz  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO.HCl})_2.\text{PtCl}_4$ , welches aus absolutem Alkohol in rothen Krystallen anschießt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. —  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO})_2.\text{H}_2\text{SO}_4$ . Krystallisiert aus Alkohol in monoklinen Kry-

stallen. Es ist in Alkohol sehr leicht und in Wasser noch löslicher. — Dioxalat  $C_6H_{13}NO$ .  $C_2H_2O_4 + H_2O$ . Monokline Prismen, sehr leicht löslich in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem. Kochender Alkohol löst es ziemlich leicht, beim Erkalten scheidet sich das Salz fast vollständig aus. — Das neutrale Oxalat  $(C_6H_{13}NO)_2 \cdot C_2H_2O_4$  krystallisiert in monoklinen Tafeln. Es ist auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich, in kochendem Alkohol schwerer als das saure Salz. — Das Pikrat  $C_6H_{13}NO \cdot C_6H_3(NO_2)_3O + H_2O$  bildet goldgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

**Anhydrid**  $C_{12}H_{24}N_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$  (?). *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Diacetonamin mit festem Kali (ANTRICK, *A.* 227, 381). Man schmilzt die erhaltenen Krystalle auf dem Wasserbade, löst sie dann in Aether, gießt Ligroin zur Lösung und destillirt den Aether ab. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus absolutem Aether umkrystallisiert. — Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $83^\circ$ . Leicht löslich in Wasser; die Lösung reagirt stark alkalisch. Leicht löslich in Alkohol,  $CHCl_3$  und Benzol; schwerer in Ligroin und Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in  $NH_3$ , Diacetonamin und Mesityloxyd (?). —  $(C_{12}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Kleine Prismen.

**Carbylodiacetonamin**  $C_7H_{14}N_2O = C_6H_{13}NO \cdot HCN$ . *B.* Das salzsaure Salz dieser Base entsteht, neben dem isomeren Salz des Nitrilodiacetonamins und wenig Aminodimethyl-essigsäure  $(NH_3)C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ , beim zehnstündigen Erhitzen einer Lösung von salzsaurem Diacetonamin in wässriger Blausäure auf  $120^\circ$  (HEINTZ, *A.* 189, 231; 192, 340). — Rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. Löst sich schwer in Alkohol, unter Zersetzung und Abscheidung von Blausäure. Zerfällt, beim Kochen mit rauchender Salzsäure, in  $NH_4Cl$  und Aminotrimethylbutyllaktid  $C_7H_{13}NO_2$ .

**Nitrilodiacetonamin**  $C_7H_{14}N_2O$ . *B.* Siehe Carbylodiacetonamin (HEINTZ, *A.* 192, 342). — Die freie Base krystallisiert rhombisch (LÜDECKE, *J.* 1882, 379). Sie löst sich leicht in Wasser, schwer in Aether und zieht  $CO_2$  aus der Luft an. Von der isomeren Base unterscheidet sie sich dadurch, daß sie, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100 bis  $110^\circ$ , unverändert bleibt. Beim Kochen mit Baryt entstehen aber  $NH_3$  und Aminotrimethylbutyllaktid, resp. Aminotrimethyloxybuttersäure. —  $(C_7H_{14}N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Gelbe rhombische Prismen. Schwer löslich in Wasser. — Oxalat  $(C_7H_{14}N_2O)_2 \cdot C_2H_2O_4$ . Kleine Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Methyldiacetonamin**  $C_7H_{15}NO = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH(CH_3)$ . *B.* Bei zweimonatlichem Stehen von, mit Methylamin gesättigtem, Aceton neben anderen Basen, deren Platindoppelsalze amorph und in Wasser wenig löslich sind (GÜTSCHMANN, *A.* 197, 38). — *D.* Das Gemenge von Aceton und Methylamin wird mit alkoholischer Oxalsäurelösung gefällt, der Niederschlag der Dioxalate mit Aetheralkohol gewaschen, dann in Wasser gelöst und mit  $PtCl_4$  im Vakuum verdunstet. Den Rückstand wäscht man mit Aetheralkohol und krystallisiert ihn aus Wasser um. Hierbei scheidet sich zunächst Methyldiamindoppelsalz (in sehr feinen Blättchen) ab und dann (beim langsamen Verdunsten) das Methyldiacetonaminsalz in großen Prismen.

Die freie Base ist sehr unbeständig und zerfällt sofort in Methylamin und Mesityloxyd. — Das salzsaure Salz ist sehr zerfließlich. —  $(C_7H_{15}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Große, hellrothe, rhombische Prismen. 100 Thle. Wasser von  $20^\circ$  lösen 5,5 Thle. Kaum löslich in starkem Alkohol. —  $(C_7H_{15}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Entsteht, neben dem Platinchloriddoppelsalz, bei dessen Darstellung. Tiefrothe Krystalle. —  $C_7H_{15}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Kurze Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Schmilzt in kochendem Wasser. — Neutrales Oxalat  $(C_7H_{15}NO)_2 \cdot C_2H_2O_4$ . Undeutliche, sehr zerfließliche Krystalle; äußerst schwer löslich in absolutem Alkohol. — Dioxalat  $C_7H_{15}NO \cdot C_2H_2O_4$ . Kleine Prismen. Etwas löslich in absolutem Alkohol.

**Dimethyldiacetonamin**  $C_8H_{17}NO = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von, mit Dimethylamin gesättigtem, Aceton (GÜTSCHMANN, *A.* 197, 27). — *D.* Man fällt die Lösung mit alkoholischem Platinchlorid, zerlegt den Niederschlag durch  $H_2S$  und giebt zur Lösung (die berechnete Menge) Goldchlorid. Hierdurch fällt nur Dimethyldiacetonaminoppelsalz aus. — Die freie Base zerfällt sofort in Mesityloxyd und Dimethylamin.

Das salzsaure Salz krystallisiert sehr schwer und ist sehr zerfließlich. —  $(C_8H_{17}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Hellrothe Tafelchen. Löslich in 19 Thln. kalten Wassers. Unlöslich in Aether und in starkem Alkohol; —  $C_8H_{17}NO \cdot HCl + NH(CH_3)_2 \cdot HCl + PtCl_4$ . Gelbrothe Prismen. 100 Thle. Wasser von  $20^\circ$  lösen 4,2 Thle.; unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. —  $C_8H_{17}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Lange, goldgelbe Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  0,68 Thle. — Dioxalat  $C_8H_{17}NO \cdot C_2H_2O_4$ . Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in Aether.

**Aethyldiacetonamin**  $C_8H_{17}NO = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH(C_2H_5)$ . *B.* Durch sechstündiges Erhitzen von, mit Äthylamingas gesättigtem, Aceton auf  $80^\circ$  (EPPINGER, *A.*



204, 51). Man fällt das Rohprodukt mit alkoholischer Platinchloridlösung, wäscht den Niederschlag mit einem Gemisch aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol und entfernt, durch Behandeln mit heissem Wasser, das leichter lösliche Aethylaminplatin Salz. Eine höher condensirte Acetonbase bildet sich nicht. Lässt man Aethylamin längere Zeit bei 80° auf Aceton einwirken, so wird das Aethylacetondiamin zerstört unter Rückbildung von Aethylamin. — Das freie Aethyldiacetonamin ist höchst unbeständig und zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur in Aethylamin und Mesityloxyd.

$C_8H_{17}NO.HCl$ . Sehr hygroskopische, kleine Nadeln. Leicht löslich in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Zerfällt bei 100–105° in Mesityloxyd und salzsaures Aethylamin. —  $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$ . Hellrothe, längliche, sechsseitige Tafeln. 100 Thle. Wasser von 16° lösen 1,14 Thle. Salz. Unlöslich in kochendem Alkohol und Aether, löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Wird diese Lösung dem Sonnenlichte ausgesetzt, so scheidet sich das Salz  $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_2$  in grossen schwarzbraunen Prismen ab, die im durchfallenden Lichte kirschroth sind. 100 Thle. Wasser von 21° lösen 6,62 Thle. des Salzes; es ist unlöslich in Alkohol und Aether. —  $C_8H_{17}NO.HCl.AuCl_3$ . Citronengelbe, rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von 22° lösen 2,48 Thle. Salz. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in heissem Wasser. —  $(C_8H_{17}NO)_2.H_2SO_4$ . Nadeln, wenig löslich in Wasser. — Oxalat  $(C_8H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. — Dioxalat  $C_8H_{17}NO.C_2H_2O_4$ . Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Pikrat  $C_8H_{17}NO.C_6H_5(NO_2)_3O$ . Blassgelbe Prismen.

Diäthylamin vermag sich nicht mit Aceton zu verbinden (EPPINGER).

Diacetonamin und Aldehyde. a. **Vinyldiacetonamin**  $C_8H_{15}NO = CH_2.CO.CH_2$ .

$CH_2.CH.NH.C(CH_3)_2$ . B. Entsteht, neben Triacetonamin, beim Behandeln von Aceton mit  $NH_3$ , in Gegenwart von Aldehyd (HEINTZ, A. 178, 326; 189, 214; 191, 122). — D. Man kocht 1 Thl. saures oxalsaures Diacetonamin mit 5 Thln. Alkohol und 1 Thl. Paraldehyd 50–60 Stunden lang am Kühler. Das gefällte Vinyldiacetonamin wird, in dem Mafse der Bildung, abfiltrirt und das Filtrat weiter gekocht. Zuletzt verdampft man die Lösung und wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und dann mit kochendem Alkohol, wobei wieder Vinyldiacetonaminoxalat zurück bleibt. Man löst dieses Salz in wenig heissem Wasser und fällt die Lösung mit Alkohol (E. FISCHER, B. 17, 1793). — Die freie Base ist flüssig. Erstarrt bei –15° krystallinisch und schmilzt dann bei +27°. Siedet bei 199–200°. Zerfliesst schnell an der Luft. Wird von Natriumamalgam in Vinyldiacetonalkamin  $C_8H_{17}NO$  umgewandelt. —  $(C_8H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$ . Fläche, kurze Prismen. —  $(C_8H_{15}NO)_2.H_2SO_4$ . Mikroskopische Nadeln, leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. — Oxalat  $(C_8H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$ . Schwer löslich in Alkohol. — Dioxalat  $(C_8H_{15}NO)_4.(C_2H_2O_4)_3$ .

**Vinyldiacetonalkamin**  $C_8H_{17}NO = CH_2.CH(OH).CH_2$ . B. Beim Behandeln von Vinyldiacetonamin  $C_8H_{15}NO$  mit Natriumamalgam (E. FISCHER, B. 17, 1794). — D.

Wie bei Triacetonalkamin. — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Destillirt größtentheils unzersetzt. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in  $CHCl_3$  und Benzol, schwer in Aether. Liefert mit Vitriolöl Vinyldiacetonin  $C_8H_{16}N$ .

**Vinyldiacetonin**  $C_8H_{15}N$ . B. Bei 1½ stündigem Erwärmen von 1 Thl. Vinyldiacetonalkamin mit 3 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (E. FISCHER, B. 17, 1795). Man übersättigt das Gemisch mit Natron und destillirt. Das Destillat wird mit festem Kali versetzt, die abgeschiedene Base an  $HJ$  gebunden, das umkrystallisirte Salz durch  $KOH$  zerlegt und die freie Base über  $BaO$  entwässert. — Betäubend riechendes Oel. Siedep.: 137° bei 741 mm. In kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Mischt sich mit Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Liefert ein Nitrosoderivat. Bildet kein Hydrat. Liefert bei 150° mit  $HJ$  Jodtrimethylpiperidin  $C_8H_{16}JN$ . —  $C_8H_{15}N.HBr$ . Kleine Pyramiden. —  $C_8H_{15}N.HJ$ . Kugelförmig vereinigte Nadeln.

**Jodtrimethylpiperidin**  $C_8H_{16}JN$ . B. Bei sechsständigem Erhitzen von Vinyldiacetoninhydrojodid mit 4 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° (FISCHER, B. 17, 1797). — Rektanguläre Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 60°. Fast unlöslich in Wasser. —  $C_8H_{16}JN.HJ$ . Sehr schwer löslich in Wasser.

b. **Isovalerdiacetonamin**  $C_{11}H_{21}NO = CH_2.CO.CH_2$ .  
 $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH.NH.C(CH_3)_2$ . B. Bei zehnstündigem Kochen von 1 Thl. Diacetonaminoxalat mit 3 Thln. Alkohol und 1 Thl. Isovaleraldehyd (ANTRICK, A. 227, 367). Man verdunstet die Lösung etwas, löst das ausgeschiedene Oxalat in ganz verdünnter Salzsäure, übersättigt die Lösung stark mit  $NaOH$  und schüttelt mit Aether aus. — Derbe Nadeln (aus absolutem Aether). Erweicht bei

$15^\circ$  und schmilzt bei  $21-22^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. —  $(C_{11}H_{21}NO.HCl)_2.PtCl_4$ . Rothgelbe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $205^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; löslich in Alkohol. — Oxalat  $(C_{11}H_{21}NO)_2.C_2H_2O_4$ . Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei  $190^\circ$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

c. **Oenanthdiacetonamin**  $C_{13}H_{25}NO = \overset{CH_2.CO.CH_2}{C_6H_{13}.CH.NH.C(CH_3)_2}$ . B. Bei vierzehnstündigem Kochen gleicher Gewichtstheile Diacetonaminoxalat und Oenanthol mit der dreifachen Menge Alkohol (ANTRICK, A. 227, 370). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $29,5^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin. — Oxalat  $(C_{13}H_{25}NO)_2.C_2H_2O_4$ . Feine Nadeln. Zersetzt sich bei  $150^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Wasser.

2. **Triacetonamin**  $C_9H_{17}NO + H_2O = NH \left\langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2.CH_2 \\ C(CH_3)_2.CH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle CO + H_2O$ . B. Bei längerem Kochen von Aceton mit einer Lösung von Diacetonamin (HEINTZ, A. 178, 305).  $C_6H_{13}NO + C_3H_6O = C_9H_{17}NO + H_2O$ . — D. Man leitet  $NH_3$  durch siedendes Aceton (wie S. 980) und vermischt den Rückstand im Siedegefäß mit Alkohol und Oxalsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Der Niederschlag wird abgesogen, in Wasser gelöst und die Lösung im Wasserbade verdunstet, bis zur Ausscheidung von viel Salz (oxalsaures Triacetonamin), das man heiß abfiltrirt. Die Mutterlauge versetzt man mit halb so viel Oxalsäure, als ursprünglich angewendet war, verdampft zur Trockne, wäscht mit kaltem, absolutem Alkohol und kocht dann mit absolutem Alkohol aus. Ungelöst bleibt Triacetonaminsalz; aus der filtrirten, heißen Lösung krystallisirt saures oxalsaures Diacetonamin. Das aus Wasser umkrystallisirte oxalsaurer Triacetonaminsalz hält noch etwas einer isomeren Base. Man zerlegt das Salz mit Aetzkali und schüttelt mit Aether aus. Das Triacetonamin krystallisirt aus dem Aether zunächst aus, Isotriacetonamin bleibt gelöst. Triacetonamin krystallisirt, aus wasserhaltigem Aether, mit einem Molekül Wasser in großen quadratischen Tafeln. Aus trockenem Aether krystallisirt es wasserfrei in Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei  $58^\circ$ , wasserfrei bei  $39,6^\circ$ . Bei rascher Destillation kann es unzerlegt verflüchtigt werden. Riecht schwach ammoniakalisch, campherartig, löst sich leicht in Wasser und Aether. Reagirt schwach alkalisch. Gibt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Imidodimethylessigdimethylpropionsäure  $C_9H_{17}NO_4$  (HEINTZ, A. 198, 69). Wird von Natriumamalgam zu Triacetonalkamin (s. u.) reducirt. Bei der Einwirkung von Aethyljodid entstehen Aethyl-, Di-, Triäthylamin,  $N(C_2H_5)_3$ , Dehydrotriacetonamin u. s. w., aber kein äthylirtes Triacetonamin (HEINTZ, A. 201, 100).

Beim Erhitzen von Triacetonamin mit 8–10 Vol. Salzsäure ( $1,17$ ) auf  $130^\circ$  entstehen Diacetonamin und  $NH_3$ ; mit rauchender Salzsäure, und bei  $160^\circ$  erhält man Dehydrotriacetonamin  $C_{15}H_{23}N$ , eine ölige, einsäurige Base, deren salzsaures Salz ein in Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver darstellt (HEINTZ, A. 181, 70).

$C_9H_{17}NO.HCl$ . Leicht löslich in Alkohol. Krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Aether in Prismen. —  $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 3H_2O$ . Krystallisirt aus heißem Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in goldgelben Nadeln. Es ist in Wasser schwerer löslich, als das Platinsalz des Diacetonamins. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $14^\circ$  9,57 Thle. des wasserfreien Triacetonamindoppelsalzes (HEINTZ, A. 178, 331). Wenig löslich in kochendem Alkohol, mehr auf Zusatz von etwas rauchender Salzsäure. Aus dieser Lösung schießen gelbe, schiefrhombische Prismen des wasserfreien Salzes an. Bleibt die salzsaure Alkohollösung an der Sonne stehen, so krystallisirt das Salz  $(C_9H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$  in rothen Nadeln oder in fast schwarzen, schiefrhombischen Prismen. Es ist unlöslich in Alkohol, löst sich aber darin auf Zusatz von Salzsäure. In Wasser ist es bedeutend schwerer löslich, als das  $PtCl_4$ -Salz (HEINTZ, A. 174, 144). — Platinsalz mit Vinyldiacetonamin  $(C_6H_6NO.HCl + C_6H_{17}NO.HCl) PtCl_4 + 2H_2O$ . 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $14^\circ$  8,65 Thle. des wasserfreien Salzes. —  $(C_9H_{17}NO)_2.H_2CrO_4$ . Kleine, hellgelbe Krystalle; geht beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser in das saure Salz über. —  $(C_9H_{17}NO)_2.H_2CrO_7$ . Orangerothe Prismen, in Wasser viel schwerer löslich als das neutrale Salz (HEINTZ, A. 198, 87). — Das neutrale oxalsaurer Salz  $(C_9H_{17}NO)_2.C_2H_2O_4$  krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in Nadeln. In heißem Wasser ist es nicht viel löslicher (Unterschied von oxalsaurem Diacetonamin). Selbst in kochendem Alkohol schwer löslich. — Das saure oxalsaurer Salz  $C_9H_{17}NO.C_2H_2O_4$  krystallisirt aus Wasser in triklinen Tafeln. Leicht löslich in Wasser und in wenig verdünntem, kaltem Alkohol, schwer in starkem Alkohol. Beim Kochen mit Alkohol zerfällt es in neutrales Salz und freie Oxalsäure.

**Nitrosotriacetonamin**  $C_9H_{16}(NO)NO$ . Erwärmt man eine wässrige Lösung von salzsaurem Triacetonamin mit Kaliumnitrit auf  $85^\circ$ , so scheidet sich öliges Nitrosotriaceton-



amin ab, das beim Erkalten erstarrt (HEINTZ, *A.* 185, 1; 187, 233). Man löst es in wenig Alkohol bei 50° und vermischt mit Wasser, wobei es in langen Nadeln krystallisirt. Schmelzp.: 72—73°; spec. Gew. = 1,14. In Alkohol sehr leicht löslich. Neutral. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entstehen Triacetamin und kleine Mengen einer Base  $C_9H_{18}N_2O$  u. s. w. Zerfällt mit starker Natronlauge glatt in Stickstoff und krystallisirtes Phoron.  $C_9H_{16}(NO)NO = C_9H_{14}O + N_2 + H_2O$ .

**Triacetonealkamin**  $C_9H_{19}NO = NH \left\langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle CH.OH$ . Lässt man Natriumamalgam auf eine Lösung von Triacetamin in wässrigem Alkohol einwirken, so erhält man Triacetonealkamin und wenig Pseudotriacetonealkamin (HEINTZ, *A.* 183, 303). — *D.* Man löst 1 Thl. Triacetamin in 10 Thln. Wasser, säuert mit HCl schwach an und trägt in die eiskalt gehaltene Lösung zweiprocentiges Natriumamalgam ein. Reagirt die Lösung alkalisch, so säuert man wieder mit HCl an und trägt so lange Natriumamalgam ein, bis freier Wasserstoff entweicht. Dann übersättigt man mit sehr concentrirter Kalilauge und schüttelt mit Aether aus (E. FISCHER, *B.* 17, 1789). Triacetonealkamin löst sich im Aether, während die Pseudobase ungelöst zurückbleibt.

a. **Triacetonealkamin** krystallisirt aus Aether in rhombischen oder sechseckigen Tafeln. Schmelzp.: 128,5°. Reichlich löslich in kochendem Wasser; in concentrirtem Ammoniak weniger als in Wasser. Sublimirt. Absorbirt keine Kohlensäure und bildet mit HCl keine Nebel. Liefert, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Triacetonein  $C_9H_{17}N$  (s. u.). — Das salzsaure Salz ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Nadeln oder quadratischen Tafeln. — Das Platindoppelsalz  $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4$  krystallisirt aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in traubigen Aggregaten. Es löst sich selbst in kochendem Alkohol sehr wenig. Beim Behandeln mit HCl enthaltendem Alkohol zerfällt es in  $PtCl_4$  und das salzsaure Salz. — Ein Doppelsalz mit Triacetamin  $(C_9H_{19}NO.HCl + C_9H_{17}NO.HCl).PtCl_4$  erhielt HEINTZ (*A.* 183, 317) in rhombischen Tafeln, als eine ungenügend reducirte Lösung von Triacetamin mit  $PtCl_4$  gefällt wurde. Das Salz konnte auch aus seinen Komponenten zusammengesetzt werden.

b. **Pseudotriacetonealkamin** ist in Wasser und Aether sehr schwer löslich. Krystallisirt. Schmelzp.: 180°; sublimirbar (HEINTZ, *A.* 183, 308). Beim Erwärmen mit 3 Thln. Vitriolöl auf 100° entsteht Pseudotriacetonein  $(C_9H_{14}N)_X$  (?), das bei 128° schmilzt und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Nach E. FISCHER (*B.* 17, 1792) kommt dem Pseudotriacetonealkamin vielleicht die Formel  $(C_9H_{16}NO)_X$  zu. —  $(C_9H_{19}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 5H_2O$ . Rhombische Krystalle (LÜDECKE, *J.* 1882, 499).

**Methyltriacetonealkamin**  $C_{10}H_{21}NO = C_9H_{18}O.N(CH_3)$ . *B.* Bei achtstündigem Erhitzen von 1 Thl. Triacetonealkamin mit 2 Thln. Methyljodid und 3 Thln. Holzgeist auf 100° (E. FISCHER, *B.* 16, 1605). — Krystallisirt aus Wasser in feinen, wasserhaltigen Blättchen, die bei ungefähr 60° schmelzen. Das Krystallwasser entweicht beim Trocknen über  $P_2O_5$ , im Vakuum; die wasserfreie Base schmilzt bei 74°. Leicht löslich in lauwarmem Wasser, scheidet sich aber beim Erhitzen größtentheils wieder aus. Stark alkalisch. Geht, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in Methyltriacetonein über. — Das Hydrochlorid und Sulfat sind in Wasser leicht löslich.

**Triacetonein**  $C_9H_{17}N = NH \left\langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ C(CH_3)_2 \cdot CH \end{smallmatrix} \right\rangle CH$  (?). *B.* Bei 1½ stündigem Erwärmen von 1 Thl. Triacetonealkamin mit 3 Thln. Vitriolöl auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 16, 1604). Man übersättigt die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Kali und destillirt. Das wässrige Destillat wird mit festem Kali versetzt und die freie Base an HBr gebunden (FISCHER, *B.* 17, 1789). — Flüssig. Siedep.: 146—147° bei 740 mm. Riecht nach Piperidin. Liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat. Wird von  $Sn + HCl$  reducirt. Verbindet sich leicht mit Wasser zu einem in langen Nadeln krystallisirenden Hydrate, das bei gelindem Erwärmen in seine Komponenten zerfällt. Verbindet sich mit HJ zu Jodtetramethylpiperidin  $C_9H_{18}JN$  (s. u.). — Giftig. —  $C_9H_{17}N.HCl$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. —  $C_9H_{17}N.HCl.AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln. —  $C_9H_{17}N.HBr$ . Große Prismen (aus Wasser).

**Nitrosotriacetonein**  $C_9H_{16}N_2O = C_9H_{16}N(NO)$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen einer Lösung von Triacetoneinsulfat mit  $KNO_3$  (FISCHER, *B.* 17, 1790). — Gelbliche Tafeln (aus Aether). Riecht campherartig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen.

**Methyltriacetonein**  $C_{10}H_{19}N$ . *B.* Bei 1½ stündigem Erwärmen von 1 Thl. Methyltriacetonealkamin mit 3 Thln. Vitriolöl, auf dem Wasserbade (E. FISCHER, *B.* 17, 1791). — Betäubend riechendes Oel. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Bildet kein Hydrat. Wird von wässriger salpetriger Säure nicht angegriffen.

**Jodtetramethylpiperidin**  $C_9H_{18}JN$ . *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen von Triacetoninhydrojodid mit 4 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf  $150^\circ$  (FISCHER, *B.* 17, 1791). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.:  $90^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . — Das Hydrojodid bildet in Wasser schwer lösliche Prismen.

**3. Triacetondiamin**  $C_9H_{20}N_2O = [NH_2.C(CH_3)_2.CH_2]_2.CO$ . *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Aceton, in etwas größerer, wenn ein Gemenge von 1 Thl.  $CS_2$ , 1 Thl. Aceton und 2 Thln. konzentriertem, wässrigem Ammoniak vier Wochen stehen bleibt (HEINTZ, *A.* 203, 336). Zur Isolirung des Triacetondiamins benutzt man die Unlöslichkeit seines sauren Oxalates in Alkohol. In Wasser ist dieses Salz löslicher als Ammoniumoxalat. Ist dem Triacetondiaminsalz nur wenig Ammoniak Salz beigemischt, so lässt sich dieses durch partielles Fälln mit  $PtCl_4$  fortschaffen. — Dickflüssig. In Aether nicht ganz leicht löslich; löslich in Wasser. Das salzsaure Salz zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in  $NH_4Cl$  und salzsaures Triacetonamin. —  $C_9H_{20}N_2O.2HCl$ . Krystallisirt, bei freiwilligem Verdunsten aus Wasser, in großen Prismen. Wenig löslich in absolutem Alkohol. —  $C_9H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$ . Wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, unlöslich in Alkohol. — Oxalat  $C_9H_{20}N_2O.C_2H_2O_4$ . Flache Nadeln. Fast unlöslich selbst in kochendem Alkohol; in Wasser viel leichter als das Dioxalat. — Dioxalat  $C_9H_{20}N_2O.2C_2H_2O_4 + H_2O$ . Monokline (LÜDECKE, *J.* 1886, 714) Prismen (aus Wasser). Reichlich löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem, unlöslich in kochendem Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen.

**4. Dehydrodiacetoneamin**  $C_6H_{11}N$  (?). Ist in den Mutterlaugen von der Darstellung des sauren oxalsuren Diacetoneamins enthalten und geht bei der Destillation derselben mit Alkali über (HEINTZ, *A.* 183, 283). — Das Platindoppelsalz bildet blätterige, in kaltem Wasser äußerst schwer lösliche Krystalle.

**5. Dehydrotriacetoneamin**  $C_9H_{15}N = C \begin{smallmatrix} \diagup CH.C(CH_3)_2 \\ \diagdown CH.C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} NH$  (?). Bildet sich neben Di- und Triacetoneamin (HEINTZ, *A.* 174, 166; 183, 276). Wird die Mutterlauge von der Darstellung des sauren oxalsuren Diacetoneamins mit Natronlauge destillirt, so gehen Mesityloxyd, Dehydrodi- und -triacetoneamin über. Nur die beiden Letzteren lösen sich in verdünnter  $HCl$ . Man fällt mit  $PtCl_4$  und krystallisirt den Niederschlag aus Wasser um. Entsteht auch als Hauptprodukt bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf  $135-140^\circ$  von 20 g Aceton mit 8 g Acetamid und 30 g  $ZnCl_2$  (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 342). — Die freie Base ist ein gelbes, in Wasser wenig lösliches Oel. Siedep.:  $158^\circ$  (H.);  $162$  bis  $163^\circ$  (C., S.). Die Base, sowie ihre Salze, bräunen sich sehr rasch an der Luft durch Oxydation. Verhalten gegen Reduktionsmittel: CANZONERI, SPICA, *G.* 15, 1. — Das Platindoppelsalz  $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$  ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in schiefrhombischen Prismen. Unlöslich in Alkohol. —  $C_9H_{15}N.HCl.AuCl_3$ . Lange Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.:  $125-127^\circ$  (C., Sp.). Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol.

**6. Dehydropentacetoneamin**  $C_{15}H_{23}N$  entsteht aus Triacetoneamin und rauchender  $HCl$  bei  $160^\circ$  (s. Triacetoneamin S. 933).

**7. Acetonin**  $C_9H_{18}N_2$ . Bleibt ein Gemenge von 1 Vol. Aceton, 1 Vol.  $CS_2$  und 2 Vol. Ammoniak 10–12 Tage stehen (HLASIWETZ, *A.* 76, 294), so erhält man gelbe Krystalle von thiokohlensaurem Acetonin  $C_9H_{18}N_2.H_2CS_3$  („Carbothiacetonin“). Dasselbe Salz entsteht aus  $(NH_4)_2CS_3$  und Aceton (MULDER, *A.* 168, 228).  $3C_3H_6O + (NH_4)_2CS_3 = C_{10}H_{20}N_2S_3 + 3H_2O$ . Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und wenig beständig. Sie entwickeln, schon beim Kochen mit Alkohol,  $H_2S$ ,  $CO_2$  und  $NH_3$ . Durch Behandeln mit Säuren resultiren beständigere Salze. Das freie Acetonin ist eine sehr unbeständige, alkalisch reagirende gelbe Flüssigkeit. —  $C_9H_{18}N_2.2HCl + H_2O$ . Zerfließliche Prismen. —  $C_9H_{18}N_2.C_2H_2O_4 + 2H_2O$ . Prismen. — Das dithiocarbaminsaure Salz  $C_9H_{18}N_2.(CH_3NS_2)_2$  (= thiocarbaminsaures Diacetoneamin?) entsteht beim Uebergießen von 30 g  $NH_2.CS_2.NH_4$  mit 60 g Aceton in gelblichen, unbeständigen, in Wasser löslichen Krystallen.

HEINTZ (*A.* 201, 102) erhielt bei Wiederholung von MULDER's Versuchen nur Diacetoneamin, neben Triacetoneamin, einer sehr geringen Menge Triacetondiamin und einer schwefelhaltigen Base.

**Thiacetonin**  $C_9H_{19}NS_2$  (?). *B.* Aceton wird abwechselnd mit  $NH_3$  und mit  $H_2S$  gesättigt (STÄDELER, *A.* 111, 311).  $3C_3H_6O + NH_3 + 2H_2S = C_9H_{19}NS_2 + 3H_2O$  (?). Es entstehen mehrere Verbindungen, von denen das Thiacetonin krystallisirt. Es ist leicht löslich in Alkohol und bildet mit Säuren krystallisirende Salze.



Schwefelhaltige Acetonbase (HEINTZ, A. 203, 236). Gelegentlich der Darstellung von Triacetondiamin (aus Aceton,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CS}_2$ ) schied die vom Dioxalat dieser Base abfiltrirte alkoholische Lösung, beim Abkühlen, einen krystallisirten Körper  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_8$ , das äthylxalsaure Salz einer schwefelhaltigen Base, ab. Dieser Körper löste sich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren lieferte er Oxalsäure. Die freie Base war sehr unbeständig; sie zersetzte sich unter Bildung einer anderen Base  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ , deren Platinsalz  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$  gelbe, mikroskopische Krystalle bildete.

*Substitutionsprodukte des Acetons.* Chlorderivate: BISCHOFF, B. 5', 863, 963; 8, 1329.

**Monochloracetone**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Bei der Elektrolyse einer Mischung von Aceton und Salzsäure (RICHE, A. 112, 321). Aus Aceton und  $\text{HClO}$  (MULDER, B. 5, 1010). Beim Einleiten von Chlor (2 Atome) in gut gekühltes Aceton (MULDER). Durch Lösen von  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_2$  in concentrirter Schwefelsäure und Destilliren der Lösung mit Wasser (HENRY, B. 5, 190). Aus Brompropylen oder Chlorpropylen mit  $\text{HgO}$  und  $\text{ClHO}$  (LINNEMANN, A. 138, 122). — D.: BARBAGLIA, B. 7, 467. Dem (nach BARBAGLIA dargestellten) Chloracetone ist Dichloracetone u. A. beigemischt (TSCHERNIAC, B. 25, 262). — Siedep.:  $119^\circ$ ; spec. Gew. = 1,162 bei  $16^\circ$  (LINNEMANN, A. 134, 171). Siedep.:  $117-118^\circ$ ; spec. Gew. = 1,158 bei  $13^\circ$  (CH. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 158). Nimmt, beim Stehen, einen heftigen Geruch an. Sehr wenig löslich in Wasser; mischt sich mit Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Verbindet sich nicht mit Wasser. Trocknes Ammoniakgas erzeugt Amidacetone. Färbt sich mit überschüssiger Potasche carminroth. Wird durch  $\text{Zn}$  und  $\text{HCl}$  zu Aceton reducirt. Feuchtes Silberoxyd oxydirt zu Glykol-, Essig- und Ameisensäure. Verbindet sich mit  $\text{NaHSO}_3$  zu schön krystallisirtem  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO} \cdot \text{NaHSO}_3$  (BARBAGLIA, B. 6, 320). Kaliumsulfid bildet Acetonsulfonsäure; Kaliumacetat den Essigsäureester des Brenztraubenalkohols. Verbindet sich mit  $\text{CNH}$  zum Nitril der Chloroxyisobuttersäure. Liefert mit  $\text{KCN}$  das Nitril  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{CN})_2$ . Liefert mit Trimethylamin das Chlorid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$  (s. Aminoketone). Durch Versetzen eines Gemisches aus Chloracetone und Acetessigsäureester mit konc.  $\text{NH}_3$  entsteht 2,5-Dimethylpyrrolcarbonsäureester.

**Dichloracetone**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$ . a. *a-Unsymmetrisches Dichloracetone, 1,1-Dichlorpropanon*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in Aceton (FITTIG, A. 110, 40). Chemisch reines Aceton mit trockenem Chlor, in der Kälte, völlig gesättigt, geht fast ganz in Dichloracetone über. Zur Reinigung erhält man das gechlorte Aceton am Kühler einige Stunden im Sieden und fraktionnirt hierauf (BORSCH, FITTIG, A. 133, 112). Beim Erhitzen von zweifach-gechlortem Acetessigsäureäthylester mit Wasser auf  $180^\circ$  (CONRAD, A. 186, 235). — D. Man kocht vier bis fünf Stunden lang Dichloracetessigester mit Salzsäure (V. MEYER, JANNY, B. 15, 1165). — Bei  $120^\circ$  siedende, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,326 bei  $0^\circ$  (THEEGARTEN, B. 6, 897); = 1,236 bei  $21^\circ$ . In Wasser wenig löslich. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $200^\circ$  wird Gährungsmilchsäure gebildet (LINNEMANN, ZOTTA, A. 159, 248), während bei der Einwirkung von Kali blos Ameisensäure und Essigsäure entstehen (MULDER, Z. 1868, 51).  $\text{PCl}_5$  erzeugt  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4$  und wenig  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_5$ . Liefert mit Hydroxylamin Acetoximsäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$ . Verbindet sich mit  $\text{HCN}$  zum Nitril der Dichloroxyisobuttersäure. Liefert mit alkoholischem  $\text{NH}_3$  Chloraminoacetone (?)  $\text{NH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , aus welchem Kalilauge Methylamin entwickelt (CH. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 165). KHS erzeugt einen gelben, zähflüssigen Körper  $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO}$ , dessen alkoholische Lösung mit Bleizucker einen rothen Niederschlag  $\text{C}_3\text{H}_4\text{SO} \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  giebt (MULDER, B. 5, 1008). —  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen, leicht löslich in Wasser (FITTIG).

Durch Einleiten von trockenem Chlor in stark abgekühltes Aceton erhielt BARBAGLIA (B. 7, 468), außer a-Dichloracetone, noch ein Dichloracetone, das in großen Prismen krystallisirte, bei  $44^\circ$  schmolz und leicht sublimirte. Es war unlöslich in Wasser, löste sich aber sehr leicht in Alkohol und Aether. BISCHOFF (B. 8, 1332) vermochte nicht die Bildung dieses Dichloracetons zu beobachten. Nach CH. CLOËZ (A. ch. [6] 9, 212) siedet dieses Dichloracetone bei  $170^\circ$  und liefert mit Brom dasselbe Dichloridbromacetone, wie a-Dichloracetone. CLOËZ hält daher das feste Dichloracetone von BARBAGLIA für polymeres a-Dichloracetone.

Beim Chloriren des Acetons erhält man zuweilen ein bei  $130-140^\circ$  siedendes Dichloracetone. Dasselbe ist wahrscheinlich nur eine polymere Modifikation des gewöhnlichen, denn durch wiederholtes Destilliren geht es ganz in dieses über (GRABOWSKY, B. 8, 1438).

b. *s-Symmetrisches Dichloracetone, 1,3-Dichlorpropanon*  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2 \cdot \text{CO}$  oder  *$\alpha\gamma$ -Chlorepichlorhydrin*  $\text{CHCl} \cdot \overset{\text{O}}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$  (?). B. Bei der Oxydation von Dichlor-

hydrin  $C_3H_5Cl_2O$  mit Chromsäuregemisch (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 531; MARKOWNIKOW, *Ж.* 5, 314; *A.* 208, 353). Beim Behandeln von s-Dijodaceton mit AgCl (VÖLKER, *A.* 192, 93). Aus  $CH_2.CCl_2.CH_2Cl$  und ClOH (HENRY, *J.* 1882, 439). Beim Kochen von Aethoxylchloracetessigester mit verd. HCl (ERLENBACH, *A.* 269, 18). — *D.* Man erhitzt Dichlorhydrin zum Sieden und lässt ziemlich rasch eine 15procentige Lösung von  $K_2Cr_2O_7$  in (23procentiger) Schwefelsäure eintropfen. Das gebildete Dichloraceton destillirt man ab, das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und der Rückstand im Kältgemisch zum Erstarren gebracht (HÖRMANN, *B.* 13, 1707; vgl. GRIMAU, ADAM, *Bl.* 36, 19; CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 168). — Aeufserst heftig riechende Nadeln oder rhombische Tafeln. Schmelzp.:  $45^\circ$ ; Siedep.:  $172,5^\circ$  (kor.) (MARKOWNIKOW). Schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich flüchtig. In Wasser ziemlich leicht löslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Dämpfe riechen ätzend und entzünden die Schleimhäute. Ruft, im flüssigen Zustande, nach einigen Stunden auf der Haut Blasen hervor. Verbindet sich langsam mit Blausäure zu  $C_3H_4Cl_2O.CNH$ , dem Nitril der Dichloracetonsäure. Wird durch ätzende und kohlenensaure Alkalien leicht verändert. Wird von Chromsäuregemisch zu Chloressigsäure oxydirt. —  $C_3H_4Cl_2O.NaHSO_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Entsteht rasch bei  $0^\circ$ . Lange vierseitige Prismen (MARKOWNIKOW). Hält  $3H_2O$  (HÖRMANN). Triklone, flache Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1881, 608).

Symmetrisches Dichloraceton in Aether gelöst giebt mit trockenem KCN Tetrachlor-diacetoncyanhydrin  $2C_3H_4Cl_2O.CNH$ , das (aus Aether und Alkohol) krystallisirt (GLUTZ, FISCHER). Unlöslich in Wasser.

Nach CH. CLOËZ (*A. ch.* [6] 9, 172) ist nur das Dichloraceton aus s-Dijodaceton s-Dichloraceton  $(CH_2Cl)_2CO$ , während dem aus Dichlorhydrin dargestellten Dichloraceton

die Formel  $CHCl.CH_2CH_2Cl$  zukommt. Das s-Dichloraceton (aus s-Dijodaceton) liefert mit Brom ein Derivat  $(CHBrCl)_2CO$ , aus welchem, durch  $HgCl_2$ , s-Tetrachloraceton  $(CHCl_2)_2CO$  dargestellt werden kann. Das Dichloraceton aus Dichlorhydrin liefert mit Brom eine isomere Verbindung  $C_3H_2Br_2Cl_2O$ .

**Trichloraceton**  $C_3H_3Cl_3O$ . a. **1,1,1-Trichloraceton**  $CH_3.CO.CCl_3$ . Bildet sich, wenn Chlor, namentlich nicht völlig trockenes, auf Aceton bei ungenügender Kühlung einwirkt. Leichter erhält man es durch Sättigen von rohem, holzgeisthaltigem Aceton mit Chlor (BISCHOFF, *B.* 8, 1331). Es entsteht auch bei der Einwirkung von Chlor auf citrakonensaures oder chlorcitramalsäures Natron (MORAWSKI, *J. pr.* [2] 12, 379). Beim Uebergießen von Hexachloracetylaceton mit (1 Mol.) Natronlauge (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 239).  $CCl_3.CO.CH_2.CO.CCl_3 + NaOH = CCl_3.CO.CH_3 + CCl_3.CO_2Na$ . — Bei  $170-172^\circ$  unzerseht siedende Flüssigkeit. Verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu einem bei  $43-44^\circ$  schmelzenden Hydrat  $C_3H_3Cl_3O + 2H_2O$ , das in vierseitigen Tafeln krystallisirt und beim Destilliren in seine Bestandtheile zerfällt. Trockenes Salzsäuregas, in das geschmolzene Hydrat geleitet, scheidet wasserfreies Trichloraceton ab (KRÄMER, *B.* 7, 257). Aetzkali oder Aetzbaryt zersetzen das Trichloraceton in Essigsäure und Chloroform (MORAWSKY). Ammoniak bewirkt Spaltung in  $CHCl_3$  und Acetamid. Verbindet sich mit Blausäure zum Nitril der Trichloracetonsäure. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfid (?).

Nach CLOËZ (*A. ch.* [6] 9, 177) ist das durch Chloriren von Aceton erhaltene Trichloraceton ein Gemisch von  $CH_3.CO.CCl_3$  und  $CH_2Cl.CO.CHCl_2$ . Es liefert mit  $NH_3$  nur wenig  $CHCl_3$ , daneben aber  $NH_4Cl$  und Dichloramidoaceton (?).

b. **1,3,3-Trichloraceton**  $CHCl_3.CO.CH_2Cl$ . B. Beim Behandeln des Dichlorbromacetons  $CHCl_2.CO.CH_2Br$  mit einer alkoholischen Lösung von  $HgCl_2$  (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 176). — Siedep.:  $172^\circ$ . Liefert mit  $NH_3$  kein Chloroform. Mit Anilin und KOH entsteht kein Phenylcarbylamin.

**Tetrachloraceton**  $C_3H_2Cl_4O$ . a. **a-1,3,3,3-Tetrachloraceton**  $CH_2Cl.CO.CCl_3$ . B. Beim Sättigen von (holzgeisthaltigem) Aceton mit Chlor (BOUIS, *A.* 64, 316). — *D.* Die bei  $160-180^\circ$  übergehenden Antheile des gechlorten Acetons werden wiederholt mit kleinen Mengen Wasser der Kälte ausgesetzt. Erst krystallisirt das Hydrat des Trichloracetons, dann eine Doppelverbindung desselben mit Tetrachloracetonhydrat, und endlich das letztere Hydrat für sich (BISCHOFF, *B.* 8, 1341; vgl. CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 180). —  $C_3H_2Cl_4O + 4H_2O$  bildet große Prismen. Schmelzp.:  $38-39^\circ$ ; Siedep.:  $177-180^\circ$ . Trockenes Salzsäuregas, in das geschmolzene Hydrat geleitet, scheidet das freie Tetrachloraceton als eine äußerst heftig riechende, überaus flüchtige Flüssigkeit ab. Siedep.:  $180-182^\circ$ ; spec. Gew. = 1,482 bei  $17^\circ$  (CLOËZ). Ammoniakgas spaltet bei niedriger Temperatur in  $CHCl_3$  und Chloracetamid. Mit Kalilauge und Anilin giebt es Isonitrilreaktion.

Tritetrachloracetonhydrat  $C_3H_3Cl_3O + C_3H_2Cl_4O + 6H_2O$ . Dünne Prismen. Schmelzp.:  $30-32^\circ$  (BISCHOFF, *B.* 8, 1341). Salzsäuregas scheidet [daraus ein Gemenge von Tri- und Tetrachloraceton ab.



b. **s-1,1,3,3-Tetrachloracetonhydrat**  $(\text{CHCl}_2)_2\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$ , im Rohr, von Dichlordibromaceton  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CHBr}_2$  mit  $\text{HgCl}_2$  und Alkohol (CH. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 182). Entsteht, neben s-Tetrachlordiacetyl und Oxalsäure, beim Behandeln von Chloranilsäure  $(\text{OH})_2\cdot\text{C}_6\text{Cl}_2\cdot\text{O}_2$  mit  $\text{KClO}_3$  und roher Salzsäure (LEVY, JEDLIČKA, A. 249, 89; 254, 87). Aus Trichlortriketopentamethylenoxycarbonsäure  $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_5$  oder Trichlortriketopentamethylen  $\text{C}_5\text{HCl}_3\text{O}_3$  mit  $\text{KClO}_3$  und  $\text{HCl}$  (HANTZSCH, B. 21, 2438). Beim Sättigen einer Lösung von 1 Thl. Phloroglucin in 10 Thln. Eisessig mit Chlorgas (ZINCKE, KEGEL, B. 22, 1478). Man verjagt das überschüssige Chlor durch Stehen an der Luft, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit  $\text{CaCO}_3$  neutralisirt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und destillirt den Rückstand im Vakuum. Entsteht auch, neben Dichloressigsäure, beim Behandeln von Hexachlortriketohexylen mit Wasser (ZINCKE, KEGEL, B. 22, 1474).

$$\begin{array}{l} \text{CO}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CO} \\ \text{CCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{O}_2 \\ + \text{CO}_2. \end{array}$$

Beim allmählichen Eintragen von 16 g  $\text{KClO}_3$  in ein Gemisch aus 20 g salzsauerm s-Triamidophenol, 30 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 86 g roher Salzsäure (LEVY, CURCHOD, A. 252, 332). Man schüttelt die röthlichgelbe, filtrirte Flüssigkeit mit Aether aus, verdunstet den ätherischen Auszug und behandelt den Rückstand mit verd. Sodälösung. Die Sodälösung wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser versetzt. — Grofse, trikline (LE ROYER, DUPARC, A. 252, 334) Tafeln. Schmelzp.:  $48-49^\circ$ . Verliert das Krystallwasser beim Erhitzen oder beim Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Siedet fast unzersetzt bei  $180-189^\circ$  (i. D.) bei 718 mm (L., J.). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird von  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$  in Aceton umgewandelt. Liefert mit  $\text{PCl}_5$ :  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CCl}_3\cdot\text{CHCl}_2$  und  $\text{CCl}_3\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CHCl}_2$ . Ammoniak erzeugt Tetrachloraceton-ammoniak  $(\text{CHCl}_2)_2\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{NH}_2$ . Alkalien spalten kein Chloroform ab. Verbindet sich mit  $\text{NaSHO}_3$ . Liefert mit Phenylhydrazin die Verbindung  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_4$ .

c. **Isotetrachloraceton**. B. Beim Behandeln von  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{Br}_2\text{O}$  (gebildet durch Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin) mit  $\text{HgCl}_2$ , entsteht ein bei  $180^\circ$  siedendes Tetrachloraceton, das sich nicht mit  $\text{NaHSO}_3$  verbindet. Mit  $\text{NH}_3$  liefert es Dichloracetamid, aber kein  $\text{CHCl}_3$ . Mit Anilin entsteht Dichloracetanilid (CH. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 184).

**Pentachloraceton**  $\text{C}_3\text{HCl}_5\text{O} = \text{CHCl}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CCl}_3$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Lösung von citronensaurem Natrium (PLANTAMOUR, Berz. Jahresb. 26, 429). Beim Destilliren von Chinasäure (oder Citronen-, Gallus-, Salicylsäure, Indigo u. s. w.) mit  $\text{HCl}$  und  $\text{KClO}_3$  (STÄDELER, A. 111, 293). Beim Einleiten von Chlor in (acetonhaltigen) Holzgeist, zuletzt unter Erwärmen (St. CLOËZ, A. 111, 180). Beim Einleiten von trockenem Chlor in entwässertes Aceton, an der Sonne (CH. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 189). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von (60 g) Chloranilsäure, (20 g) Jod und (20 g) Wasser (LEVY, JEDLIČKA, A. 249, 87). — D. Man leitet Chlor durch eine auf  $100^\circ$  erhitzte Citronensäurelösung (2 Thle. Citronensäure, 3 Thle. Wasser) (CH. CLOËZ). — Nach Chloral reichende Flüssigkeit. Siedep.:  $192^\circ$  bei 753 mm; spec. Gew. = 1,576 bei  $14^\circ$  (CH. CLOËZ). Siedet, unter geringer Zersetzung bei  $186-188^\circ$  (L., J.). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Wasser löst bei  $0^\circ \frac{1}{10}$  seines Volumens auf. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen milchig. Lässt man Pentachloraceton mit dem ein- bis zweifachen Volumen Wasser bei  $0^\circ$  stehen, so krystallisirt das Hydrat  $\text{C}_3\text{HCl}_5\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$  in rhombischen Tafeln; Schmelzp.:  $15-17^\circ$ . Aetzende Alkalien zerlegen das Pentachloraceton in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  und Dichloressigsäure. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Dichloracetamid und Chloroform.

Isopentachloraceton (Pentachlorpropylenoxyd?) entsteht beim Behandeln von geschmolzenem s-Dichloraceton (aus s-Dijodaceton bereitet) mit Chlor an der Sonne (CH. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 195). — Stechend riechendes Oel. Siedep.:  $185^\circ$ ; spec. Gew. = 1,617 bei  $8^\circ$ . Liefert mit wässrigem Ammoniak Trichloracetamid.

**Perchloraceton**  $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{O} = (\text{CCl}_3)_2\text{CO}$  wurde von PLANTAMOUR (Berzel. Jahresb. 26, 428) beobachtet, beim Sättigen einer concentrirten wässrigen Citronensäurelösung mit Chlorgas im Sonnenlichte (CH. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 201). Beim Behandeln von Aceton mit Chlor an der Sonne (CH. CLOËZ). — Erstarrt im Kältegemisch zu großen Tafeln, die bei  $-2^\circ$  schmelzen. Siedet unzersetzt bei  $202-204^\circ$ ; spec. Gew. = 1,744 bei  $12^\circ$  (CLOËZ, A. 122, 120). Wenig löslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf  $120^\circ$ , in  $\text{HCl}$  und Trichloressigsäure. Durch Aetzkali wird Perchloraceton in  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und trichloressigsäures Kalium zerlegt. Ammoniak erzeugt Trichloracetamid und  $\text{CHCl}_3$ . Verbindet sich mit Wasser bei  $0^\circ$  zu einem Hydrat  $\text{C}_3\text{Cl}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , das in Blättern krystallisirt und bei  $15^\circ$  schmilzt.

GRABOWSKY (B. 8, 1438) leitete Chlor in reines Aceton, zuletzt unter Erwärmen, und

erhielt, außer Dichloraceton, zwei Körper,  $C_5H_7Cl_3O$  und  $C_6H_7Cl_3O$ . Der erstere ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit; Siedep.:  $186^\circ$  bei 735 mm; spec. Gew. = 1,330 bei  $29^\circ$ ; Dampfdichte = 6,60. Konzentrierte Kalilauge spaltet daraus Chloroform ab.

Der andere Körper  $C_6H_7Cl_3O$  ist ebenfalls flüssig, siedet bei  $206-208^\circ$ ; spec. Gew. = 1,326 bei  $26^\circ$ ; Dampfdichte = 7,55. Konzentrierte Kalilauge oder  $H_2SO_4$  wirken völlig zersetzend ein. Vielleicht ist der Körper Trichlormesityloxyd.

Lässt man überschüssiges Chlor auf Aceton einwirken und behandelt das Produkt mit Kalilauge und dann mit Salzsäure, so entsteht Isapogluceinsäure  $C_5H_{10}O_5$ . Wendet man aber alkoholisches Kali an, so bildet sich ein Körper  $C_6H_{10}O_5$  (?) und eine Säure, deren Bleisalz  $Pb(C_4H_5O_3)_2$  ist (MULDER, Z. 1868, 51).

**Monobromaceton**  $C_3H_5BrO = CH_3.CO.CH_2Br$ . Brom wirkt sehr heftig auf Aceton ein. Mischt man beide Körper bei  $0^\circ$ , so entsteht das sehr unbeständige Additionsprodukt  $C_3H_6O.Br_2$  (?) (LINNEMANN, A. 125, 307), das sich unter Wasser langsam, in freiem Zustande aber sofort, mit Explosion zersetzt (vgl. dagegen: NORTON, WESTENHOFF, Am. 10, 215). — D. Man trägt 1 Mol. Brom in eine Lösung von 1 Mol. Aceton in dem zehnfachen Volumen Wasser ein und destilliert das ausgefallte Oel im Dampfströme (SOKOLOWSKY, Z. 8, 330). — Man leitet 138 Thle. Brom durch einen Luftstrom in 100 Thle. gut gekühltes, reines Aceton (EMMERLING, WAGNER, A. 204, 29). — Heftig riechende, nicht unzersetztesiedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,99. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Verbindet sich mit Natriumdisulfit. Trockenes Ammoniak, in die ätherische Lösung des Monobromacetons geleitet, giebt einen Niederschlag von Krystallnadeln  $C_3H_5BrO.NH_3$  (SOKOLOWSKY). Silberoxyd bildet mit Bromaceton nur Ameisen- und Essigsäure (LINNEMANN, J. 1873, 480). EMMERLING erhielt hierbei eine syropförmige Säure  $C_{12}H_{16}O_8.H_2O$ , deren Baryumsalz  $(C_{12}H_{13}O_7)_2Ba$  ein Gummi ist. Nach EMMERLING und WAGNER (A. 204, 37) hat die Säure die Formel  $C_{12}H_{18}O_7$ , und gleichzeitig entsteht wahrscheinlich Acetylcarbinol  $CH_3.CO.CH_2(OH)$ . Dieser Körper bildet sich leichter bei der Einwirkung von  $K_2CO_3$  auf Bromaceton.

**Dibromaceton**  $C_3H_4Br_2O$ . a. *Unsymmetrisches*  $CH_3.CO.CHBr_2$ . B. Aus Aceton und 2 Mol. Brom bei Gegenwart von viel Wasser (SOKOLOWSKY). — Flüssig. Lässt sich mit Wasserdämpfen übertreiben. Spec. Gew. = 2,5. Riecht weniger heftig als Monobromaceton. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

b. *Symmetrisches Dibromaceton*  $(CH_2Br)_2.CO$ . B. Aus symmetrischem Dijodaceton und  $AgBr$  (VÖLKER, A. 192, 96). — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $24^\circ$ . Nicht destillierbar. Leicht löslich in  $CS_2$ .

Dasselbe (?) **Dibromaceton** entsteht beim Behandeln von 50 g Dibromhydrin mit 25 g  $K_2Cr_2O_7$ , 40 g  $H_2SO_4$  und 40 g  $H_2O$  (HJELT, SIVEN, B. 21, 3288). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft, destilliert fast unzersetzt im Vakuum. Spec. Gew. = 2,167 bei  $18^\circ$ . —  $C_3H_4Br_2O.NaHSO_3 + 1/2$  (?)  $H_2O$ . Monokline (WICK, B. 21, 3289) Tafeln.

α. **Tribromaceton**  $C_3H_3Br_3O = CH_3.CO.CBr_3$ . B. Entsteht, neben Isopropylbromid, aus Isopropylalkohol und Brom (ETARD, B. 25 [2] 501). — Siedet bei  $255^\circ$  unter Zersetzung.

α. **Tetrabromaceton**  $C_3H_2Br_4O = CBr_3.CO.CH_2Br$ . B. 1 Thl. Aceton wird, unter Kühlung, allmählich mit 10 Thln. Brom vermischt (MULDER, J. 1864, 330). Nach zwei Tagen wäscht man mit Wasser, löst in Weingeist und versetzt mit Wasser. Erst setzt sich ein Gemenge von Penta- und Tetrabromaceton, zuletzt reines Tetrabromacetonhydrat  $C_3H_2Br_4O + 2H_2O$  in Prismen und Tafeln ab. Schmelzp.:  $42-43^\circ$ . Unlöslich in Wasser. Wird von  $NH_3$  in Bromoform und Bromacetamid zerlegt (CH. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 214).

**Pentabromaceton**  $C_3HBr_5O$ . Bildet sich, neben Tetrabromaceton, aus 1 Thl. Aceton und 12 Thln. Brom, Lösen des Produktes in Alkohol und Fällen mit wenig Wasser (MULDER, J. 1864, 330; vgl. STEINER, B. 7, 505 u. 1284). Beim Erwärmen von Hepta- oder Oktobromacetylaceton mit Wasser auf  $150^\circ$  (BENEDIKT, A. 189, 168; ZINCKE, KEGEL, B. 23, 1725). Aus citronensaurem Kalium (CAHOURS, A. 64, 351; GRIMAU, J. 1874, 522) oder Chelidonsäure (WILDE, A. 127, 167) und Brom. Aus wässriger Brenztraubensäure und vier Atomen Brom bei  $100^\circ$  (WICHELHAUS, A. 152, 260). — In Wasser unlösliche Nadeln, rhombische Krystalle (DITSCHEINER, FRIEDLÄNDER, J. 1878, 626). Schmelzp.:  $76^\circ$ . Schwache Kalilauge zerlegt es in  $CHBr_3$ ,  $KBr$ , ameisen- und kohlen- saures Kalium. Alkoholisches Ammoniak erzeugt Dibromacetamid (CLOËZ, A. 122, 121).

**Perbromaceton**  $C_3Br_6O$ . B. Aus salzsaurem Triamidophenol und überschüssigem Brom (WEIDEL, GRUBER, B. 10, 1145). Beim Behandeln von Bromanilsäure (HANTZSCH, SCHNITER, B. 20, 2040; vgl. STENHOUSE, A. Supplbd. 8, 21; LEVY, JEDLIČKA, A. 249, 80) oder Tribromtriketopentamethylen (HANTZSCH, B. 21, 2441) mit Brom und Wasser. — Krystal-



lisirt aus  $\text{CHCl}_3$  in monoklinen Prismen. Schmelzp.:  $110-111^\circ$ . Unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , leicht löslich in  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol und reinem Aether. Löst sich unter Zersetzung in Alkohol. Kochende concentrirte Salpetersäure ist ohne Wirkung; beim Erhitzen damit, im Rohr, auf  $150^\circ$  entstehen  $\text{CO}_2$  und Brompikrin. Beim Kochen mit schwacher Natronlauge tritt Spaltung in  $\text{CO}_2$  und  $\text{CHBr}_3$  ein. Natriumamalgam führt in Isopropylalkohol über. Ammoniakgas, über Perbromaceton geleitet, bildet Tribromacetamid und Bromoform. Beim Erhitzen mit Harnstoff oder Biuret werden zwei isomere Cyansäuren gebildet. Liefert mit Phenylhydrazin Brombenzol u. a. Körper.

**1,3-Chlorbromaceton**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBrO} = \text{CH}_2\text{Cl.CO.CH}_2\text{Br}$ . *B.* Durch Oxydation von Chlorbromhydrin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBrO}$  (THEEGARTEN, *B.* 6, 1276). — Stechend riechende Krystalle, in Wasser wenig löslich. Schmelzp.:  $34-35,5^\circ$ . Siedep.:  $177-180^\circ$ . —  $\text{C}_3\text{H}_4\text{ClBrO} \cdot \text{NaHSO}_3$ . Schuppen.

**Trichlorbromaceton**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{BrO} = \text{CCl}_3\text{.CO.CH}_2\text{Br}$ . *B.* Beim Behandeln von 1,1,1-Trichloraceton mit Brom bei  $100^\circ$  (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 213). — Sehr hygroskopische Flüssigkeit. Siedep.:  $190^\circ$ ;  $107^\circ$  bei 25 mm. Wird von  $\text{NH}_3$  in Chloroform und Bromacetamid zerlegt. — Hydrat  $\text{C}_3\text{H}_2\text{BrCl}_3\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Hexagonale Tafeln. Schmilzt unzersetzt bei  $48^\circ$ . Verliert im Vakuum leicht das Wasser.

**Tetrachlorbromaceton**  $\text{C}_3\text{HCl}_4\text{BrO} = \text{CHCl}_2\text{.CO.CCl}_2\text{Br}$ . *B.* Entsteht, neben Dichlorbrommethan, bei 8 stündigem Erhitzen auf  $150-160^\circ$  von (5 g) Hexachlorbromacetylaceton  $\text{CCl}_3\text{Br.CO.CCl}_2\text{.CO.CCl}_2\text{Br}$  mit (5 g) Wasser (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 237). — Stechend riechendes Oel. Siedep.:  $112-114^\circ$  bei 30 mm; spec. Gew. = 1,9582 bei  $15^\circ$ .

**Dichlordibromaceton**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}$ . a. **Dichlordibrompropylenoxyd** (?)

$\text{CH}_2\text{Cl.CO.CClBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{CHCl.CH.CClBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (?). *B.* Beim Digeriren von  $\text{CH}_2\text{Cl.CH(OH).CH}_2\text{Cl}$  mit Brom bei  $100^\circ$  (CARIUS, *A.* 155, 38). Beim Kochen von Dichlordibromacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Salzsäure (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 16, 1552).  $\text{C}_4\text{HCl}_2\text{Br}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{CO}_2 + \text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O}$ . — *D.* Man erhitzt 1 Mol. Dichlorhydrin mit 3 Mol. Brom und dem halben Volumen Wasser auf  $110^\circ$  bis zum annähernden Verschwinden des Broms (CLAUS, LINDHORST, *B.* 13, 1209; vgl. GRIMAU, ADAM, *Bl.* 32, 14). — Krystallisirt (aus wässrigem Alkohol) in rhombischen, sechsseitigen Tafeln (WOLFF, *A.* 150, 32). Schmelzp.:  $55-56^\circ$  (GRIMAU, ADAM). In Wasser wenig löslich. Durch Erhitzen auf  $60^\circ$  spaltet sich der Körper in zwei Schichten: die untere ist öliges, in Wasser wenig lösliches wasserfreies Dichlordibromaceton, das sich bei  $15-20^\circ$ , unter Erwärmung, mit Wasser verbindet. Das wasserfreie Dichlordibromaceton siedet bei  $140-141^\circ$  bei 20 mm (GR., A.); es krystallisirt in Blättchen, die bei Blutwärme schmelzen. Wird durch HJ oder Zink und Schwefelsäure zu Aceton reducirt (LANGE, *B.* 6, 98). Beim Erhitzen mit 10 Vol. Alkohol auf  $160^\circ$  erhält man  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ , Ameisen- und Glykolsäure. Wird von concentrirter Barytlösung, in der Kälte, zerlegt unter Bildung von Ameisensäure und Glykolsäure. Beim Kochen mit Baryt entsteht daneben  $\text{CO}_2$ , aber keine Oxalsäure (CLAUS, LINDHORST).

Die Dichlordibromacetone aus Dichlorhydrin und Dichlordibromacetsäure sind verschieden?

b. **Dichlordibrompropylenoxyd**  $\text{CBrCl.CH.CHBrCl}$  (?). *B.* Beim Behandeln von Dichloraceton (aus Dichlorhydrin) mit Brom (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 209). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt gegen  $-8^\circ$ . Siedep.:  $135^\circ$  bei 40 mm. Verbindet sich nicht mit  $\text{NaHSO}_3$ . — Hydrat  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Lange Prismen. Schmelzp.:  $53-54^\circ$ .

c. **Dichlordibromaceton**  $\text{CHCl}_2\text{.CO.CHBr}_2$ . *B.* Beim Behandeln von a-Dichloraceton mit Brom bei  $100^\circ$  (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 211). — Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.:  $120^\circ$  bei 25 mm; spec. Gew. = 2,193. Liefert mit  $\text{NH}_3$  kein Chlorbromoform. — Hydrat  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Heftig riechende, hexagonale Tafeln. Zersetzt sich rasch an der Luft.

s. **Tetrachlordibromaceton**  $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{O} = \text{CCl}_2\text{Br.CO.CCl}_2\text{Br}$ . *B.* Beim Erhitzen von Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_6$  mit überschüssigem Brom und Wasser auf  $130^\circ$  (HANTZSCH, *B.* 22, 2847). Aus Dibromtriketopentamethylenhydrat  $\text{C}_5\text{H}_2\text{Br}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{HClO}$  und etwas  $\text{HCl}$  (LANDOLT, *B.* 25, 857). — Krystalle (aus heisser  $\text{HNO}_3$ ). Schmelzp.:  $53^\circ$ .  $\text{NH}_3$  erzeugt Dichlorbromacetamid.

**Chlortribromaceton**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClBr}_3\text{O}$ . a. **1-Chlor-3,3,3-Tribromaceton**  $\text{CBr}_3\text{.CO.CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Aus Chloraceton und Brom bei  $100^\circ$  (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 207). Man übergießt das Produkt mit  $\text{H}_2\text{O}$  und zerlegt das auskrystallisirte Hydrat durch Salzsäuregas. — Heftig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $215^\circ$ ;  $130^\circ$  bei 25 mm; spec. Gew. = 2,270. Wird von wässrigem  $\text{NH}_3$  in  $\text{CHBr}_3$  und Chloracetamid zerlegt. — Hydrat

$C_3H_2ClBr_3O + 4H_2O$ . Hexagonale Tafeln (Cl.). Wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. Zersetzt sich an der Luft.

b. **Chlortribrompropylenoxyd**. *B.* Entsteht, neben Chlorbromhydrin  $C_3H_6ClBrO$  (?), beim Eintropfen von Brom in, auf  $100^\circ$  erhitztes, Epichlorhydrin (GRIMAU, ADAM, *Bl.* 33, 257).  $C_3H_5ClO + 6Br = C_3H_2ClBr_3O + 3HBr$ . — Schweres, sehr stechend riechendes Oel. Verbindet sich, beim Schütteln mit Wasser, zu dem krystallisirten Hydrat  $C_3H_2ClBr_3O + 4H_2O$ , das bei  $55^\circ$  schmilzt und, beim Trocknen, leicht das Wasser verliert.

Ein isomeres Chlortribromaceton erhielten CLAUS und LINDHORST (*B.* 13, 1210) durch längeres Erhitzen von (1 Mol.) Dichlorhydrin  $C_3H_6Cl_2O$  mit (3 Mol.) Brom und dem halben Volumen Wasser auf  $110^\circ$ . — Rhombische (?) Prismen. Schmelzp.:  $50^\circ$  (?).

**Trichlortribromaceton**  $C_3Cl_3Br_3O = CBrCl_2.CO.CClBr_2$ . *B.* Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure  $\begin{matrix} CO.CHCl \\ CO.CCl_2 \end{matrix} \rangle C(OH).CO_2H$  oder von Trichlortriketopentamethylen  $\begin{matrix} CO.CHCl \\ CO.CCl_2 \end{matrix} \rangle CO$  mit überschüssigem Brom (HANTZSCH, *B.* 21, 2437). — Spiefse. Schmelzp.:  $57^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Löst sich schwer und nicht unzersetzt in Alkohol.

**Dichlortetrabromaceton**  $C_3Cl_2Br_4O$ . a. *s-Derivat*  $CO(CClBr_2)_2$ . *B.* Entsteht, neben  $CHClBr_2$  (LEVY, JEDLIKA, *A.* 249, 68), beim Vermischen von 2 Thln. Chloranilsäure mit 20 Thln. Wasser und 5 Thln. Brom (STENHOUSE, *A. Spl.* 8, 17). — Große, monokline (Fock, *A.* 249, 70) Prismen (aus Eisessig). Schmelzp.:  $79,5^\circ$ . Destillirt unzersetzt bei  $156-157^\circ$  bei 3 mm (L., J.). Leicht löslich in  $CS_2$ , Aether und Benzol und in siedendem Eisessig. Unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in  $CHClBr_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $BaBr_2$  und  $BaCO_3$ . Beim Einleiten von  $NH_3$  in die ätherische Lösung entstehen  $CHClBr_2$  und Chlordinbromacetamid.

b. *a-Derivat*  $CCl_2Br.CO.CBr_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Trichlorpentendioxy-carbonsäure mit (10 Thln.) Brom und (1 Thl.) Wasser auf  $120^\circ$  (HANTZSCH, *B.* 22, 1254).  $\begin{matrix} C(OH).CHCl \\ CCl.CH_2 \end{matrix} \rangle C(OH).CO_2H + 12Br + 3H_2O = C_3Cl_2Br_4O + HCl + CO_2 + 8HBr + C_2H_2O_4$  (Oxalsäure). — Lange Spiefse. Schmelzp.:  $80-81^\circ$ . Leicht löslich in Aether und  $CHCl_3$ . Krystallisirt unzersetzt aus siedender, konc.  $HNO_3$ . Liefert mit  $NH_3$  Tribromacetamid und Dichlorbromacetamid.

**Chlorpentabromaceton**  $C_3ClBr_5O = CClBr_2.CO.CBr_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Dichlorpentendioxy-carbonsäure mit (10 Thln.) Brom und (1 Thl.) Wasser auf  $100^\circ$  (HANTZSCH, *B.* 22, 1255).  $\begin{matrix} C(OH).CHCl \\ CCl.CH_2 \end{matrix} \rangle C(OH).CO_2H + 14Br + 3H_2O = C_3ClBr_5O + CO_2 + C_2H_2O_4$  (Oxalsäure) +  $9HBr + HCl$ . — Strahlige Krystalle (aus  $HNO_3$ ). Schmelzp.:  $91-92^\circ$ . Liefert mit  $NH_3$  Tribromacetamid und Chlordinbromacetamid.

**Jodaceton**  $C_3H_5JO$ . *B.* Aus Chloraceton und KJ (GLUTZ, FISCHER, *J.* 1871, 530). Bei achtstägigem Stehen von 200 ccm reinem Aceton mit 100 g Jod und 40 g  $HJO_3$  (CLERMONT, CHAUTARD, *Bl.* 43, 614). Man kocht dann zwei bis drei Stunden lang, gießt 500 ccm Wasser hinzu und trocknet die gefällte Oelschicht erst über  $CaCl_2$  und dann im Vakuum, im Dunkeln. — Schweres, nicht destillirbares Oel; erstarrt nach einiger Zeit gallertartig. Spec. Gew. = 2,17 (Cl., Ch.). Bräunt sich am Lichte. Riecht heftig. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird von Säuren in s-Dijodaceton umgewandelt.

**s-Dijodaceton**  $C_3H_4J_2O = (CH_2J)_2.CO$ . *B.* Aus Aceton und  $JCl_3$  (SIMPSON, *Z.* 1867, 375).  $4C_3H_6O + 3JCl_3 = C_3H_4J_2O + 3C_3H_5ClO$  (Monochloraceton) +  $5HCl + JCl$ . Beim Erwärmen von symmetrischem Dichloraceton, in wässeriger Lösung, mit KJ (VÖLKER, *A.* 192, 89). Beim Stehen von Monojodaceton im Vakuum oder beim Behandeln desselben mit Mineralsäuren (CLERMONT, CHAUTARD, *Bl.* 43, 615). — *D.* Man löst je 96 g festes  $JCl_3$  in 1 l Wasser, giebt 48 g Aceton hinzu und erwärmt bis zur beginnenden Trübung (V.). — Feine weißfe, durchdringend stechend riechende Nadeln. Schmelzp.:  $61,5-62,5^\circ$ . Nicht unzersetzt flüchtig. Wenig löslich in kaltem  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , leicht in Benzol, Aether, Aceton. Wird von Chlorsilber in symmetrisches Dichloraceton übergeführt. Wird von Zink und Essigsäure, und ebenso von  $Hg_2J_2$ , bei Gegenwart von Wasser, zu Aceton reducirt. Mit Silberoxyd oder Quecksilberoxyd wird keine Akrylsäure gebildet, sondern wahrscheinlich nur Essig- und Ameisensäure.

**Isonitrosoaceton**  $C_3H_5NO_2 = CH_3.CO.CH(N.OH)$ . *B.* Beim Behandeln von Acetessigsäureäthylester mit salpetriger Säure (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 695; CERESOLE, *B.* 15, 1328). Beim Erwärmen von Aceton mit Isoamylnitrit und etwas  $HCl$  (CLAISEN, *B.* 20, 252). — *D.* Man löst 4,5 g Acetessigester in 2,1 g KOH und 80 g  $H_2O$ , giebt die Lösung



von 2,5 g  $\text{NaNO}_2$  in 10 g  $\text{H}_2\text{O}$  hinzu, lässt 24 Stunden stehen und säuert dann an (CERESOLE). — Silberglänzende Blättchen oder Prismen. Schmelzp.:  $65^\circ$ . Nicht destillierbar, aber mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sublimirt leicht in silberglänzenden Nadeln. Sehr leicht löslich in Aether und Wasser. Die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb gefärbt. Giebt mit Phenol und concentrirter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine gelbe Lösung. Wird, durch Erwärmen mit Acetylchlorid, in Acetylcyanid umgewandelt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf  $140^\circ$ , in  $\text{NH}_3$ , Ameisensäure und Essigsäure (TREADWELL, STEIGER, *B.* 15, 1059).  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Wird von Zinn und Salzsäure zu Ketin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$  reducirt. Liefert mit Hydroxylamin Acetoximsäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$ . Salzsaures Hydroxylamin erzeugt Methylglyoxim und einen Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$  (s. Methylglyoxim). Verbindet sich lebhaft mit Anilin zu Isonitrosoanilacetone  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ . Liefert mit mp-Toluyldiamin und Phenylhydrazin dieselben Derivate wie Methylglyoxal  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CHO}$ . —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_2$ . Goldgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen von Isonitrosoaceton mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{AgNO}_3$  (T., Str.).

**Methyläther**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{OCH}_3$ . *D.* Man trägt (1 Mol.) Isonitrosoaceton in die Auflösung von (1 Atom) Natrium in dem zehnfachen Gewicht absoluten Alkohols ein, giebt überschüssiges Methyljodid hinzu und kocht vier bis fünf Minuten lang. Dann wird die Hälfte des Alkohols abdestillirt und der Rückstand mit Wasser destillirt. Das Destillat schüttelt man mit Aether aus, entwässert die ätherische Lösung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und fraktionirt (CERESOLE, *B.* 16, 833). — Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig. Siedet unter spurenweiser Zersetzung bei  $115-116^\circ$ . Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkalien und Säuren (außer  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Mit Alkohol mischbar. Die wässrige Lösung giebt mit sehr wenig Eisenchlorid, erst beim Aufkochen, eine intensiv braunrothe Färbung. Rauchende Jodwasserstoffsäure reagirt sehr lebhaft unter Abscheidung von Jod.

**Aethyläther**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Flüssig. Siedep.:  $130^\circ$ . Leichter als Wasser (CERESOLE). Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $160-180^\circ$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. s. w.

**Isonitrosodiäcetonnitrat**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NO}_3$  (?). *B.* Beim Zusammenbringen von Aceton und  $\text{N}_2\text{O}_5$  bei höchstens  $30^\circ$  (SANDMEYER, *B.* 20, 639). — Schweres, gelbes Oel. Löslich in viel Wasser. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Entwicklung von Stickoxyden. Beim Erwärmen mit  $\text{HCl}$  wird Chlornitrosoaceton gebildet. Beim Kochen mit Wasser entstehen Brenztraubensäure, Aceton und etwas  $\text{HCN}$ .

**Diisonitrosoaceton**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CO}(\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{OH})_2$ . *B.* Man versetzt 50 g rohe Aceton-dicarbonsäure mit 100 g Wasser und giebt, unter Eiskühlung, die concentrirte Lösung von 40 g  $\text{NaNO}_2$  in Wasser hinzu (PECHMANN, WEHSARG, *B.* 19, 2465).  $\text{CO}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{NaNO}_2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Man säuert allmählich mit verd.  $\text{HNO}_3$  an, kühlt ab, saugt rasch ab und wäscht mit kaltem Wasser. — Glänzende Prismen. Zersetzt sich bei  $143-144^\circ$ . Schwer löslich in Wasser,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol und Ligroin, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen.  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CO}_2 + 2\text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$ . Daneben entstehen  $\text{NH}_3$  und Oxalsäure. Aehnlich wirken Mineralsäuren, welche zugleich Hydroxylamin abspalten. Beim Kochen mit Eisessig entsteht Oxaminsäure (P., W., *B.* 21, 2990). Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien. Zeigt nicht die LIEBERMANN'sche Reaction auf Nitrosokörper. Verbindet sich mit Basen. Wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Hydroxylamin erzeugt Trinitrosopropan  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$ . Liefert mit 1 Mol. Phenylhydrazin die Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{N}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  und mit 3 Mol. Phenylhydrazin die Verbindung  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_4$ .

**Chlornitrosoaceton**  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{NO})\text{ClO}$ . *B.* Aus Chloraceton und rauchender Salpetersäure (GLUTZ, *Z.* 1870, 529). Beim Erwärmen von Isonitrosodiäcetonnitrat mit mäßig konc.  $\text{HCl}$  (SANDMEYER, *B.* 20, 640). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus. — Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und daraus in Prismen oder Täfelchen krystallisirend. Schmelzp.:  $110^\circ$ . Mit  $\text{H}_2\text{O}$  auf  $100^\circ$  erhitzt, entstehen bei  $171^\circ$  schmelzende Krystalle (BARBAGLIA, *B.* 6, 321).

**1,3-Diaminoaceton**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{O} = \text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Das Sulfat entsteht beim Erhitzen von 1 Thl. Dibenzamidodioxytetrol mit 8 Thln. eines Gemisches aus gleichen Vol. Vitriolöl, Eisessig und Wasser (RÜGHEIMER, *B.* 21, 3328).  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}$ .

**CO**  
 $\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{CO}_2$ .  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -Benzamido- $\beta$ -Oxy-pyrrolin  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$  zerfällt, beim Erhitzen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Eisessig und Wasser, in Diaminoaceton und Benzoesäure (RÜGHEIMER, *B.* 22, 1955). — Liefert mit Benzoylchlorid Benzenyldiaminoaceton  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ . —  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O}\cdot 2\text{HCl}$

+  $1\frac{1}{2}H_2O$ . Grofse, glänzende Krystalle (RÜGHEIMER, MISCHER, *B.* 25, 1563). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $C_3H_5N_2O \cdot 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Orangefarbene Tafeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). —  $C_3H_5N_2O \cdot H_2SO_4$ . Aeuferst löslich in Wasser; wird daraus durch Alkohol gefällt.

**Cyanaceton**  $C_4H_5NO = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Digeriren von Chloraceton mit einer Lösung von KCN in wässrigem Alkohol (MATTHEWS, HODGKINSON, *B.* 15, 2679; JAMES, *A.* 231, 247). Beim Auflösen von Diacetonitril in Salzsäure (von 25%) (HOLTZWART, *J. pr.* [2] 39, 238).  $C_4H_5N_2 + H_2O = C_4H_5NO + NH_3$ . — Flüssig. Siedep.:  $120-125^\circ$ .

**Rhodanaceton**  $C_4H_5NSO = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SCN$ . *D.* Man schüttelt (2 Mol.) Chloraceton mit (1 Mol.) krystall. Rhodanbaryum und einigen Glaskugeln, unter Kühlung (TSCHERNIAC, *B.* 25, 2623; vgl. TSCHERNIAC, HELLON, *B.* 16, 349). Nach 15 Stunden schüttelt man mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und destillirt den Aether ab. Den öligen Rückstand versetzt man mit halb so viel Wasser, als Chloraceton angewandt worden ist, und destillirt das Wasser, im Vakuum, bei  $40-50^\circ$  im  $CO_2$ -Strom ab. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, schüttelt die Lösung mit  $1\frac{1}{2}$  Thln. Kohle in der Kälte, filtrirt und extrahirt das Filtrat mit Aether. Die ätherische Lösung wird im Vakuum über  $H_2SO_4$  verdunstet. — Flüssig. Siedet, selbst im Vakuum, nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,200 bei  $0^\circ$ ; 1,180 bei  $20^\circ/4^\circ$ . Löst sich bei  $15^\circ$  in 14,3 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, ziemlich leicht in  $CS_2$ , sehr schwer in Ligroin. Wird von Soda oder Natron in meso-Oxymethylthiazol umgewandelt.

*Bestimmung des Rhodanacetons:* TSCHERNIAC, *B.* 25, 2621.

**Dithioaceton (Duplothioaceton)**  $(C_3H_5S)_2$ . *B.* Aus 1 Mol.  $P_2S_8$  und 6 Mol. Aceton (WISLICENUS, *Z.* 1869, 324). Bei längerem Erhitzen von Trithioaceton auf  $200^\circ$  (FROMM, BAUMANN, *B.* 22, 1043). — *D.* Man erhitzt 50 g reines Aceton mit 50 g  $P_2S_8$  6 bis 8 Stunden lang, im Rohr, auf  $120-130^\circ$  und destillirt das Produkt im Dampfstrom (AUTENRIETH, *B.* 20, 375). — Gelbes, in Wasser unlösliches Oel. Siedep.:  $183-185^\circ$  (kor.). Dampfdichte = 5,08. Die alkoholische Lösung giebt mit  $HgCl_2$  einen weissen Niederschlag. Wird von Natriumamalgam zu Isopropylmercaptan  $(CH_3)_2CH \cdot SH$  reducirt (SPRING, *B.* 40, 69). Duplothioaceton verbindet sich nicht mit Hydroxylamin (BACH, *B.* 16, 1787). Verbindet sich mit  $CH_3J$ . Wird von  $KMnO_4$  zu dem Sulfon  $C_6H_{12}S_2O_4$  oxydirt. Verhalten des Duplothioacetons: SPRING.

Nach CLAUS (*B.* 8, 532) entsteht Duplothioaceton bei der Einwirkung von Chromsäure auf Isopropylmercaptan. Durch Salpetersäure wird es in Propan-2-Sulfonsäure übergeführt.

**Tetramethyldimethylendisulfon**  $C_6H_{12}S_2O_4 = (CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup SO_2 \diagdown \\ \diagdown SO_2 \diagup \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$ . *B.* Beim Behandeln von Duplothioaceton mit Chamäleonlösung (von 5%), in der Kälte (AUTENRIETH, *B.* 20, 375). Man versetzt die Lösung von Zeit zu Zeit mit etwas Oxalsäure oder Schwefelsäure und schüttelt schliesslich mit Aether aus. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei  $220-225^\circ$  unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Unzersetzt löslich in kalten concentrirten Mineralsäuren. Wird durch Kochen mit verd. Alkalien nicht verändert. Natriumamalgam wirkt allmählich reducirend.

**Trithioaceton**  $(C_3H_5S)_3 = (CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup S \diagdown \\ \diagdown S \diagup \\ \diagdown S \diagup \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$ . *B.* Bei 10–12stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in ein Gemenge von gleichen Theilen Aceton und concentrirter Salzsäure (FROMM, BAUMANN, *B.* 22, 1037). Man verdünnt mit Wasser und destillirt das ausgeschiedene Oel mit Wasserdampf über. Im Rückstand befindet sich Tetrathioaceton  $C_{12}H_{20}S_4$  (s. S. 994). Das Destillat bringt man in eine Kältemischung und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle wiederholt aus (2 Thln.) Alkohol um. Aus Trimethylentrisulfon  $[(CH_3)_2SO_2]_3$  mit überschüssigem, alkoholischem Natron und  $CH_3J$  (BAUMANN, CAMPS, *B.* 23, 71). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $24^\circ$ . Siedet, unter Zersetzung, bei  $225-230^\circ$ ; Siedep.:  $130^\circ$  bei 13 mm. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Liefert, bei langsamer Einwirkung von  $KMnO_4$  in saurer Lösung, Triacetontrisulfon  $C_9H_{18}S_3O_6$  und einen Körper  $C_9H_{18}S_3O_4$ . Geht, bei längerem Erhitzen auf  $200^\circ$ , in Dithioaceton über.

**Triacetontrisulfon**  $C_9H_{18}S_3O_6 = (CH_3)_2C \begin{smallmatrix} \diagup SO_2 \diagdown \\ \diagdown SO_2 \diagup \\ \diagdown SO_2 \diagup \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$ . *B.* Entsteht, neben dem Körper  $C_9H_{18}S_3O_4$ , bei der Oxydation von Trithioaceton mit  $KMnO_4$  in, durch  $H_2SO_4$ , angesäuerte Lösung (BAUMANN, FROMM, *B.* 22, 2597). Man operirt rasch und in der Wärme und trennt die gebildeten Körper durch fraktionirte Krystallisation aus heissem Alkohol. Entsteht auch aus dem Sulfon  $C_6H_{12}S_3O_6$  des Thioacetaldehyds mit  $CH_3J$  und



alkoholischem Natron (B., FR.). — Feine Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.: 302°. Sublimirbar. Sehr schwer löslich in heissem Alkohol, in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol.

**Körper**  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{S}_3\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{---S---} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \end{array} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . B. Entsteht, neben Triacetontrisulfon, bei der Oxydation von Trithioacetone mit  $\text{KMnO}_4$  in angesäuerter Lösung (BAUMANN, FROMM, B. 22, 2597). Man operirt in der Kälte. — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 208°. Leichter löslich in Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$  als Triacetontrisulfon. Rauchende Salpetersäure erzeugt  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Tetrathiopentone**  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{S}_4$ . B. S. Trithioacetone (FROMM, BAUMANN, B. 22, 1044). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Sublimirbar. Ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in Wasser.

**Duplodithioacetone**  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{S}_2)_2$ . B. Aus Aceton und gelbem Schwefelammonium, in der Kälte (WILLGERODT, B. 20, 2467). — Tetragonale (STUHLMANN, B. 20, 2467), stark glänzende Krystalle (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmilzt gegen 98° und siedet unter theilweiser Zersetzung gegen 243°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Riecht widerlich. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol u. s. w.

**Dimethylsulfondimethylmethan**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . B. Analog dem Sulfonal (s. u.) (BAUMANN, KAST, H. 14, 59). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 118°. 1 Thl. löst sich in 140 Thln. kalten Wassers.

**Acetonäthylmercaptan (Dithioäthylmethylmethan)**  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S.C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Thl. Aceton und 2 Thln. Merkaptan (BAUMANN, B. 18, 887; 19, 2806). — Flüssig. Siedep.: 190—191°. Zerfällt, bei der Destillation, theilweise in Äthylsulfid und das äusserst heftig riechende Thioacetone (BAUMANN, FROMM, B. 22, 2594). Verbindet sich mit  $\text{CH}_3\text{J}$ . Brom wirkt substituierend.

**Diäthylsulfondimethylmethan (Sulfonal)**  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von Dithioäthylmethylmethan mit einer fünfprocentigen Lösung von  $\text{KMnO}_4$  (BAUMANN, B. 19, 2808). Man fügt von Zeit zu Zeit einige Tropfen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu, filtrirt heiss und verdunstet das Filtrat. Entsteht auch durch Kochen von Äthylidendiäthylsulfon  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 939) oder Diäthylsulfonmethan  $\text{CH}_3(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (S. 351) mit alkoholischer Kalilauge und  $\text{CH}_3\text{J}$  (FROMM, A. 253, 147). — Dicke Prismen. Schmelzp.: 125—126°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 300°. Löslich in 500 Thln. Wasser bei 15° und in 15 Thln. siedendem Wasser, in 2 Thln. siedendem, absol. Alkohol, in 133 Thln. Aether bei 15° (SCHOLVIEN, Fr. 27, 664). Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Löst sich sehr leicht in Vitriolöl und wird daraus, durch Wasser, unverändert gefällt. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Natronlauge oder mit concentrirter Salpetersäure. Brom und Natriumamalgam sind ohne Einwirkung bei 100°. Ebenso Sn und HCl. Nachweis des Sulfonals: Fr. 27, 665. Wird als Schlafmittel benutzt.

**Chlorsulfonal**  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{ClS}_2\text{O}_4 = \text{CH}_2\text{Cl.C}(\text{CH}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Man schüttelt ein Gemisch aus (1 Mol.) Chloracetone und (2 Mol.) Äthylmercaptan mit wenig concentrirter Salzsäure und oxydirt das Reaktionsprodukt mit angesäuerter Chamäleonlösung (AUTENRIETH, B. 24, 171). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 78—79°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Kochende Kalilauge spaltet in HCl und Äthansulfinsäure.

**Diisobutylsulfondimethylmethan**  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}[\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ . B. Aus Aceton und Isobutylmercaptan u. s. w. wie Sulfonal (STUFFER, B. 23, 3228). — Krystalle. Schmelzp.: 64°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$  und Benzol.

**Diisomylsulfondimethylmethan**  $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ . B. Aus Aceton und Isomylmercaptan u. s. w. wie Sulfonal (STUFFER, B. 23, 3229). — Glänzende Schuppen. Schmelzp.: 72°.

**Dimethylmethylenäthylendisulfid**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{<S>} \\ \text{<S>} \end{array} \text{C}_2\text{H}_4$ . B. Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Aceton und Dithioglykol (FASBENDER, B. 21, 1476). — Flüssig. Siedep.: 171°. Liefert, in essigsaurer Lösung, mit  $\text{KMnO}_4$  das Sulfon  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C} \begin{array}{c} \text{<SO}_2\text{>} \\ \text{<SO}_2\text{>} \end{array} \text{C}_2\text{H}_4$ . — D.: FASBENDER, B. 21, 1477. — Dasselbe bildet dicke, bei 232° schmelzende Nadeln, die unzersetzt destilliren.

**Dimethylmethylenedithioglykolsäure**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{S.C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Beim Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch aus Aceton und Thioglykolsäure (BONGARTZ, B. 21, 482). — Krystalle (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Schmelzp.: 126—127°.

**Acetonsulfonsäure**  $C_3H_6SO_4 = CH_3.CO.CH_2.SO_2.OH$ . *B.* Aus Chloraceton und  $K_2SO_3$  (BENDER, Z. 1870, 162). — Syrup; wird von verdünnten Mineralsäuren, in der Wärme, nicht angegriffen. Beim Glühen des Kaliumsalzes mit KCN entsteht krystallisiertes Cyanaceton.

Salze: BENDER, B. 4, 517. Die Salze sind in verdünntem Alkohol sehr leicht löslich. —  $K.C_3H_5SO_4$ . Blättrige Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. —  $Ba.A_2 + H_2O$ . Blättchen. —  $Pb.A_2 + H_2O$ . Sehr leicht lösliche Blättchen. Schmelzp.:  $140^\circ$ . —  $Cu.A_2 + \frac{4}{3}H_2O$ . Bläulichgrüne Blättchen.

Eine Säure  $C_3H_6SO_4$  entsteht auch bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Citronensäure (WILDE, A. 127, 174).

**Aethylsulfonacton**  $C_3H_6SO_3 = CH_3.CO.CH_2.SO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Chloraceton und  $C_2H_5.SO_2.Na$  (OTTO, TRÖGER, B. 24, 868). — Oel. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Benzol, schwerer löslich in Aether.  $KMnO_4$  oxydirt zu Aethansulfonsäure, Essigsäure und  $CO_2$ . Kalilauge spaltet in Methyläthylsulfon und Essigsäure.

Das Oxim schmilzt bei  $101^\circ$  (OTTO, TRÖGER).

**Diäthylsulfonacton**  $C_4H_{10}S_2O_5 = CO(CH_2.SO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Aus  $CH_2Br.CO.CH_2.SO_2.C_2H_5$  (dargestellt aus Aethylsulfonacton und Brom) mit  $C_2H_5.SO_2.Na$  (OTTO, TRÖGER, B. 24, 869). — Kleine Blättchen. Schmelzp.:  $119^\circ$ . Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit konzentrierter Kalilauge, in  $C_2H_5.SO_2.CH_3$  und  $C_2H_5.SO_2.CH_2.CO_2H$ .

**Selencyanaceton**  $C_3H_5NSeO = CH_3.CO.CH_2.SeCN$ . *B.* Aus Chloraceton und Selencyanalkalium, gelöst in Alkohol (G. HOFMANN, A. 250, 296). — Gelbes, übelriechendes Oel.

## 2. Ketone $C_4H_8O$ .

1. **Methyläthylketon, Butanon**  $CH_3.CO.C_2H_5$ . *V.* Findet sich im rohen Holzgeist (KRÄMER, GRODZKI, B. 9, 1921). — *B.* Aus  $Zn(C_2H_5)_2$  und Acetylchlorid (FREUND, A. 118, 3) oder aus  $Zn(CH_3)_2$  und Propionylchlorid (POPOW, A. 145, 289). Aus Zinknatrium, 2 Mol.  $C_2H_5J$  und 1 Mol. Essigsäureanhydrid (SAYTZEW, Z. 1870, 104). Bei der Destillation von rohem, essigsaurem Kalk (FITTIG, A. 110, 18) oder eines Gemenges von essig- und buttersaurem Calcium (GRIMM, A. 157, 258). Bei der Destillation eines Gemenges von essigsaurem und propionsaurem Calcium (SCHRAMM, B. 16, 1581). Bei der Oxydation von sekundärem Butylalkohol (KANONNIKOW, SAYTZEW, A. 175, 377; vgl. LIEBEN, A. 150, 121). Beim Kochen von Methylacetessigester mit Kali (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 336). Durch Erhitzen von 2,2-Dibrombutan mit Wasser auf  $160^\circ$  (HÖLZ, A. 250, 234). Beim Erhitzen von 2,3-Dibrombutan mit  $PbO$  und 20 Vol. Wasser auf  $150^\circ$  (ELTEKOW, Z. 10, 219; V. MEYER, PETRENKO, B. 25, 3309). — *D.* Man kocht je 100 Thle. Methylacetessigester mit 25 Thln. Schwefelsäure (von 20%) am Rückflusskühler (BÖCKING, A. 204, 17). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $80,6^\circ$ ; spec. Gew. = 0,82961 bei  $0^\circ$ ; = 0,74222 bei  $80,6^\circ$  (THORPE, JONES, Proc. chem. soc. 118, 4). Spec. Gew. = 0,8125 bei  $13^\circ$  (FR., D.); = 0,8045 bei  $19,8^\circ$  (SCHRAMM). Verbindet sich mit  $NaHSO_4$ . Gibt, bei der Oxydation mit  $CrO_3$ , nur Essigsäure.  $PCl_5$  erzeugt  $C_2H_5.CCl_2.CH_3$ . Liefert mit Natrium:  $C_8H_{14}O$  (homolog dem Mesityloxyd),  $C_{12}H_{24}O$  (homolog dem Phoron) und das Pinakon  $C_8H_{16}(OH)_2$  (SCHRAMM).

**3-Chlor-2-Butanon, Methyl- $\alpha$ -Chloräthylketon**  $C_4H_7ClO = CH_3.CO.CHCl.CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlor in abgekühltes Methyläthylketon (VLADESCO, Bl. [3] 6, 408, 807). — Flüssig. Siedep.:  $115^\circ$ ; spec. Gew. = 1,032 bei  $0^\circ$ . Mit Kali entsteht der Alkohol  $CH_3.CO.CH(OH).CH_3$ . Alkoholisches  $NH_3$  erzeugt, in der Kälte, Aminoäthylaceton, beim Verdampfen wird aber Tetramethylpyrazin  $C_8H_{12}N_2$  gebildet. Mit Anilin entsteht bei  $100^\circ$  Py-2,3-Dimethylindol  $C_{10}H_{11}N$ . Natrium erzeugt das Diketon  $C_8H_{14}O_2$ .

**3,3-Dichlor-2-Butanon, Methyl- $\alpha$ -Dichloräthylketon**  $C_4H_6Cl_2O = CH_3.CO.CCl_2.CH_3$ . *B.* Beim Chloriren von Methyläthylketon (VLADESCO). — Flüssig. Siedep.:  $165^\circ$ ; spec. Gew. = 1,096 bei  $0^\circ$ . Liefert mit  $NH_3O$  die Verbindung  $CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$ .

**1,1,1,4,4,4-Hexabrombutanon, Hexabrommethyläthylketon**  $C_4H_2Br_6O = CBr_3.CO.CH_2.CBr_3$ . *B.* Aus 1,1-Dibromäthylen und  $HBrO$  (DEMOLE, B. 11, 1710).  $2CH_2Br.CBr_3 + 3HBrO = C_4H_2Br_6O + 2H_2O + HBr$ . — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $89-90^\circ$ . Spec. Gew. (geschmolzen) = 2,88 (bei  $0^\circ$ ). Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol. Wird von Natriumamalgam (und Salzsäure) zu Methyläthylketon reduziert. Rauchende Salpetersäure oxydirt zu Malonsäure.

**Isonitrosomethyläthylketon**  $C_4H_7NO_2 = CH_3.CO.C(CH_3):N.OH$ . *B.* Aus Methylacetessigsäureäthylester, überschüssigem Kali (3 Mol.) und salpetriger Säure (MEYER, ZÜBLIN, B. 11, 322). Beim Schmelzen von  $\beta$ -Isonitrosolävulinsäure (THAL, B. 25, 1720).  $CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.CO_2H = C_4H_7NO_2 + CO_2$ . — Prismen (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:



74°; Siedep.: 185—186° (kor.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ . Weniger löslich in Wasser und daraus in Blättern krystallisierend. Löslich in Alkalien. Verhält sich gegen Phenol und concentrirte Schwefelsäure oder gegen Anilin und Eisessig wie Nitrosoacetessigester. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, im Rohr auf 140°, glatt in  $\text{NH}_3$  und Essigsäure.  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{NH}_3$ . Liefert, beim Kochen mit concentrirter  $\text{HCl}$ , Essigsäure, Hydroxylamin und wenig Diacetyldioxim  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$  (SCHRAMM, *B.* 16, 177). Wird von einem Gemenge von rothem Blutlaugensalz und Kali, schon in der Kälte, quantitativ zu Essigsäure und salpetriger Säure oxydirt (GUTKNECHT, *B.* 12, 2290).  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{NHO}_2$ . Bei der Einwirkung von salzsaurem Zinnchlorür entstehen Tetradimethylaldin  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}_2$  und eine Base  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}$  (?), deren Platinsalz der Formel  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{NCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$  entspricht (BRAUN, *B.* 22, 559). — Silbersalz: CERESOLE, *B.* 16, 836.

**Methyläther**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2 = \text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . Siedep.: 125° (PETRACZEK, *B.* 16, 834).

**3-Aminomethyläthylketon**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Bei der Reduktion von Isonitrosomethyläthylketon (GUTKNECHT, *B.* 12, 2291). Aus 3-Chlorbutanon und alkoholischem  $\text{NH}_3$ , in der Kälte (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 818). — Höchst unbeständig. —  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NO} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Goldgelbe Nadeln (VL.). Hält  $2\text{H}_2\text{O}$  (G.).

**Dimethylsulfonmethyläthylmethan**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{CH}_3 \cdot \text{SO}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Analog dem Sulfonal (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 60). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 74°.

**Diäthylsulfonmethyläthylmethan (Trional)**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{S}_2\text{O}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Wie bei Sulfonal (BAUMANN, KAST; FROMM, *A.* 253, 150). Entsteht auch aus Propyldiäthylsulfon  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit Natronlauge und  $\text{CH}_3\text{J}$  (FROMM). — Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 76°. Löslich in 320 Thln. kalten Wassers.

**Pentamethyläthyltrimethylentrisulfon**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{O}_6 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_2$ .

*B.* Durch Erhitzen auf 100° einer stark alkalischen Lösung von Aethyltrimethylentrisulfon mit überschüssigem  $\text{CH}_3\text{J}$  (und etwas Alkohol) (CAMPS, *B.* 25, 255). — Nadeln (aus Alkohol und etwas Benzol). Schmelzp.: 241°. Unverändert löslich in Vitriolöl.

**2. Butyral**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$  (?). *B.* Bei der trockenen Destillation von Calciumbutyrat (CHANCEL, *A.* 52, 298; *Berz. J.* 26, 798). — Siedep.: 95°; spec. Gew. = 0,821 (bei 22°). Chlor erzeugt  $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}$  (Siedep.: 141°) und  $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}$  (Siedep.: 200°).  $\text{PCl}_5$  bildet  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ , das etwas über 100° siedet. Butyral reducirt Silberoxyd; concentrirte Salpetersäure führt es in Buttersäure über. Es verbindet sich nicht mit  $\text{NH}_3$  (LIMPRICHT, *A.* 90, 111), wohl aber mit Alkalidisulfid (LIMPRICHT, *A.* 93, 241).

### 3. Ketone $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ .

**1. Methylpropylketon, 2-Pentanon**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Bei der Destillation eines Gemenges von essig- und buttersaurem Calcium (FRIEDEL, *A.* 108, 124; GRIMM, *A.* 157, 251). Aus  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  und Butyrylchlorid (BUTLEROW, *Z.* 1865, 614). Beim Kochen von Aethylacetessigsäureäthylester mit Kali (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 216). Durch Oxydation von Methylpropylcarbinol (WÜRTZ, *A.* 148, 133; SCHORLEMMER, *A.* 161, 269; WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 322). Beim Erwärmen von Valerylen  $\text{C}_4\text{H}_8$  mit Wasser und  $\text{HgBr}_2$  (KUTSCHEROW, *B.* 14, 1542). Beim Erwärmen von Aethylacetylaceton mit Kalilauge (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 248).  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{KHO} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{K} + \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ . Findet sich auch im rohen Holzgeist (VLADESCO, *Bl.* [3] 3, 511). — Siedep.: 102° (kor.); spec. Gew. = 0,81236 bei 15°; = 0,80435 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 45, 479). Siedep.: 102,4° bei 762 mm; spec. Gew. = 0,8264 bei 0°/4°; kubischer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und 35° = 0,000 951 (CHANCEL, *J.* 1884, 1048). Siedep.: 101,7°; spec. Gew. = 0,82585 bei 0°; = 0,72568 bei 101,7° (THORPE, JONES, *Proc. chem. soc.* 118, 4). In Wasser sehr wenig löslich. Bei der Oxydation entstehen Essig- und Propionsäure (vgl. HERCZ, *A.* 186, 259).  $\text{PCl}_5$  erzeugt das Chlorid  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ . Ebenso erhält man mit  $\text{PCl}_3\text{Br}_2$  das Bromid  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$ . Liefert mit  $\text{HNO}_3$  Dinitropropan. Verbindet sich leicht mit Natriumdisulfid zu  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{NaHSO}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (GR.).

**3-Chlor-2-Pentanon, Methylchlorpropylketon**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Gechlorter Aethylacetessigester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 180°, in  $\text{CO}_2$ , Alkohol und bei 130° siedendes Methylchlorpropylketon (CONRAD, *A.* 186, 241). Beim Einleiten von Chlor in stark abgekühltes Methylpropylketon (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 832). —  $\text{NH}_3$  liefert s-Dimethyldiäthylpyrazin  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ .

**Methyltrichlorpropylketon**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Behandeln von Methyltrichlorpropylcarbinol  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2 \cdot \text{OH}$  mit Chromsäuregemisch (GARZAROLI, *A.* 223, 152). — Bleibt im Kältegemisch flüssig. Siedep.: 191—193° bei 743,8 mm.

Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Liefert, beim Erhitzen mit Chromsäuregemisch auf  $150-160^\circ$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$  und Essigsäure.

**5-Brom-2-Pentanon, Methyl- $\omega$ -Brompropylketon**  $C_5H_9BrO = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2Br$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen von (1 Thl.) *n*-Acetylpropylalkohol  $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH$  mit (4–5 Thln.) Bromwasserstoffsäure (bei  $0^\circ$  gesättigt) (LIPP, *B.* 22, 1206). Ebenso aus Acetyltrimethylen  $CH_3.CO.CH:C_2H_5$  und  $HBr$  (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 876). — Flüssig. Siedet, nicht unzersetzt, bei  $188-190^\circ$ ; Siedep.:  $105-106^\circ$  (i. D.) bei 60 mm (L.);  $118^\circ$  bei 90 mm (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 55, 357). Schwer löslich in Wasser, leicht in Aether. Liefert, beim Kochen mit Wasser, Acetylpropylalkohol. Mit festem Aetzkali entsteht Acetyltrimethylen.

**Isonitrosomethylpropylketon**  $C_5H_9NO_2$ . a. **Derivat**  $CH_3.CO.C(N.OH).CH_2.CH_3$ . *B.* Aus Acetylacetessigester, Kaliumnitrit und Schwefelsäure (V. MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 323). — Krystalle. Schmelzp.:  $53-55^\circ$ . Siedet zum größten Theil unzersetzt bei  $183-187^\circ$  (kor.) (MEYER, ZÜBLIN, *B.* 11, 695). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , ziemlich schwierig in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

b. **Derivat**  $C_3H_7.CO.CH:N.OH$ . *B.* Aus Methylpropylketon, Isoamylnitrit und etwas Salzsäure (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $48-51^\circ$ .

**Diäthylsulfonmethylpropylmethan**  $C_9H_{19}S_2O_4 = (C_2H_5SO_2)_2.C(CH_3).C_3H_7$ . *B.* Beim Behandeln der Verbindung  $(C_2H_5S)_2.C(CH_3).C_3H_7$  (dargestellt aus Methylpropylketon, Merkaptan  $C_2H_5.SH$  und Salzsäuregas) mit  $KMnO_4$ , in Gegenwart von etwas  $H_2SO_4$  (BAUMANN, *B.* 19, 2809). — Lange Nadeln und Blättchen. Schmelzp.:  $86^\circ$ .

**2. Diäthylketon (Propion, 3-Pentanon)**  $(C_2H_5)_2.CO$ . *B.* Durch Destillation von propionsaurem Baryum (MORLEY, *A.* 78, 187). Aus  $Zn(C_2H_5)_2$  und Propionylchlorid (FREUND, *A.* 118, 9). Aus  $NaC_2H_5$  und  $CO$  (WANKLYN, *A.* 140, 211). Bei der Oxydation von Diäthylcarbinol (WAGNER, SAYTZEW, *A.* 179, 322) oder von Diäthoxalsäure  $(C_2H_5)_2C(OH).CO_2H$  mit Chromsäuregemisch (CHAPMAN, SMITH, *J.* 1867, 452). Aus Diäthoxalsäure und konzentrierter  $HCl$  bei  $150^\circ$  (GEUTHER, WACKENRODER, *Z.* 1867, 709). Beim Kochen von Dimethylacetondicarbonsäurediäthylester  $CO_2CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$  mit verd. Schwefelsäure (DÜNSCHMANN, PECHMANN, *A.* 261, 183). Beim Erwärmen von 4 Molekülen Acetylchlorid mit 2 Mol.  $FeCl_3$ , bis 2 Mol.  $HCl$  entwichen sind, und Zerlegen des Produktes durch Wasser (HAMONET, *Bl.* 50, 356). Beim Schütteln von Bromamylen (Siedep.:  $115^\circ$ ) mit dem gleichen Volumen Vitriolöl und Destilliren des Produktes mit Wasser (?) (BOUCHARDAT, *J.* 1881, 389). — Siedep.:  $102,7^\circ$  bei 760 mm; spec. Gew. = 0,8335 bei  $0^\circ/4^\circ$ ; kubischer Ausdehnungskoeffizient zwischen 0 und  $35^\circ = 0,000973$  (CHANCELL, *J.* 1884, 1048; vgl. THORPE, JONES, *Proc. chem. soc.* 118, 4). Verbrennungswärme = 736,934 Cal. (LUGNIN, *J.* 1884, 206). Löslich in 24 Thln. Wasser. Verbindet sich schwer mit Natriumdisulfid (W., S.). Liefert mit  $HNO_3$  Dinitroäthan. Bei der Oxydation mit  $CrO_3$  entstehen Essig- und Propionsäure. Liefert mit Natrium (in Gegenwart von Wasser) das Pinakon  $C_{10}H_{20}(OH)_2$  und Diäthylcarbinol.

$C_5H_{10}O.NaHSO_3$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**2-Chlor-3-Pentanon,  $\alpha$ -Chlordiäthylketon**  $C_5H_9ClO = C_2H_5.CO.CHCl.CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in stark abgekühltes Diäthylketon (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 834). — Flüssig. Siedep.:  $145^\circ$ . Liefert mit alkoholischem  $NH_3$  *s*-Dimethyldiäthylpyrazin  $C_{10}H_{16}N_2$ .

**Isonitrosodiäthylketon**  $C_5H_9NO_2 = CH_3.C(N.OH).CO.C_2H_5$ . *B.* Aus Diäthylketon mit Isoamylnitrit und etwas Salzsäure (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.:  $59-62^\circ$ .

**$\alpha$ -Cyandiäthylketon**  $C_2H_5.CO.CH(CH_3).CN$ . Siehe Propionitril.

**Dimethylsulfondiäthylmethan**  $C_7H_{16}S_2O_4 = (CH_3SO_2)_2.C(C_2H_5)_2$ . *B.* Analog dem Sulfonal (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 61). — Lange Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $132-133^\circ$ . 1 Thl. löst sich bei  $15^\circ$  in 840 Thln. Wasser und in 20 Thln. siedendem Wasser. Wirkt ganz wie Sulfonal.

**Diäthylsulfondiäthylmethan (Tetronal)**  $C_9H_{20}S_2O_4 = (C_2H_5SO_2)_2.C(C_2H_5)_2$ . *B.* Analog dem Sulfonal (BAUMANN, KAST, *H.* 14, 64). — Glänzende Tafeln und Blätter (aus Wasser). Schmelzp.:  $85^\circ$ . 1 Thl. löst sich in 450 Thln. kaltem Wasser; leicht in Alkohol. Wirkt noch stärker hypnotisch als Sulfonal.

**Diisopropylsulfondiäthylmethan**  $C_{11}H_{24}S_2O_4 = (C_3H_7SO_2)_2.C(C_2H_5)_2$ . *B.* Man leitet in ein Gemisch aus (1 Mol.) Diäthylketon und (2 Mol.) Isopropylmerkaptan Salzsäuregas ein und oxydirt das erhaltene Produkt mit angesäuertem Chamäleonlösung (STUEFFER, *B.* 23, 3227). — Glänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.:  $97^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol.



**Tetraäthyltrimethylentrisulfon**  $C_{11}H_{22}S_3O_6 = \begin{matrix} C_2H_5 \cdot CH - SO_2 - C(C_2H_5)_2 \\ \cdot SO_2 \cdot CH(C_2H_5) \cdot SO_2 \end{matrix}$ . *B.* Entsteht, neben Hexaäthyltrimethylentrisulfon, bei mehrstädigem Erhitzen von Trimethylentrisulfon mit einem grossen Ueberschuss von  $C_2H_5J$ , Kalilauge und etwas Alkohol (CAMPS, *B.* 25, 243). — Glänzende Prismen (aus Alkohol und  $\frac{1}{4}$  Vol. Benzol). Schmelzp.: 175°.

**Hexaäthyltrimethylentrisulfon**  $C_{15}H_{30}S_3O_6 = \begin{matrix} (C_2H_5)_2C - SO_2 - C(C_2H_5)_2 \\ \cdot SO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot SO_2 \end{matrix}$ . *B.* Siehe Tetraäthyltrimethylentrisulfon (CAMPS, *B.* 25, 243). — Lange Nadeln (aus benzolhaltigem Alkohol). Schmelzp.: 208°. Schwer löslich in heissem Alkohol, in Aether,  $CHCl_3$  und Aceton. Unlöslich in Natronlauge. Unverändert löslich in Vitriolöl.

3. **Methylisopropylketon, Methylbutanon**  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von Dimethylacetessigsäureäthylester mit Kalilauge (FRANKLAND, DUPPA, *A.* 138, 332). Durch Destillation von essigsaurem mit isobuttersaurem Calcium (MÜNCH, *A.* 180, 327). Beim Schütteln von Isopropyläthylen mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,64) (FLAWITZKY, KRYLOW, *Z.* 10, 347). Beim Erhitzen von Amylenglykol  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot OH$  mit verdünnter  $HCl$  auf 100° und Behandeln des Produktes mit Kali (BAUER, *A.* 115, 91; vgl. *J.* 1861, 661; ELTEKOW, *Z.* 14, 358) oder aus Amylenglykol und  $P_2O_5$  (FLAWITZKY, *B.* 10, 240). Beim Kochen von Trimethyläthylenbromid mit Wasser und Bleioxyd (ELTEKOW, *Z.* 10, 215) oder auch blos mit Wasser (NIEDERIST, *A.* 196, 360; NÄGELI, *B.* 16, 2983). Beim Erhitzen von Methylisopropenylcarbinol  $CH_3 \cdot C(CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$  mit überschüssiger Schwefelsäure (von 1%) auf 100° (KONDAKOW, *Z.* 17, 300). Bei der Reduktion von Mono- oder Dinitrocaprinsäure mit Zinn und Salzsäure (KACHLER, *A.* 191, 162). Aus Isobutarylchlorid und Zinkmethyl (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 284). — Siedep.: 93,5°, 95° (W.); spec. Gew. = 0,822 bei 0° (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 190, 338); = 0,8099 bei 13° (FR., D.); = 0,8045 bei 19° (W.); = 0,815 bei 15° (M.). Verbindet sich mit Natriumdisulfid. Giebt, bei der Oxydation,  $CO_2$  und Essigsäure.

Aus den Destillationsprodukten des rohen Calciumacetates isolirte FITTIG (*A.* 110, 19) ein zwischen 90–95° siedendes Keton  $C_5H_{10}O$ , offenbar Methylisopropylketon, das sich mit Natriumdisulfid zu  $C_5H_9O \cdot NaHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$  verband.

**Gechlortes Keton**  $C_5H_9ClO$ . *B.* Aus Amylchlorid oder Pentan und  $CrO_2Cl_2$  (ETARD, *Bl.* 29, 229). — Siedet unter Zersetzung oberhalb 120°. Löslich in Wasser und Alkalien. Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten. Reducirt ammoniakalische Silberlösung.

Vielleicht ist das Produkt aus  $C_5H_{12}$  verschieden von dem aus  $C_6H_{11}Cl$ .

#### 4. Ketone $C_6H_{12}O$ .

1. **Methylbutylketon, 2-Hexanon**  $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Destillation von Calciumbutyrat (FRIEDEL, *A.* 108, 125). Bei der Oxydation von Methylbutylcarbinol (ERLENMEYER, WANKLYN, *A.* 135, 144; SCHORLEMMER, *A.* 161, 273). — Siedep.: 127°; spec. Gew. = 0,8298 bei 0°. Verbindet sich mit  $NaHSO_3$ . Liefert, bei der Oxydation durch  $CrO_3$  (gelöst in  $H_2O$ ) bei 100°: nur Buttersäure, bei 150° aber daneben noch Valeriansäure (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 306).

6-Brom-2-Hexanon, Methyl- $\omega$ -Brombutylketon  $C_6H_{11}BrO = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ . *B.* Beim Destilliren von Acetobutylalkohol  $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot OH$  mit 5 Thln. konc. Bromwasserstoffsäure (LIPP, *B.* 18, 3282). Aus Methyldehydrohexancarbonsäureäthylester und concentrirter Bromwasserstoffsäure, in der Kälte (PERKIN, *Soc.* 51, 725; 55, 332).

$CH_3 \cdot C \cdot O$   
 $C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot \dot{C} \cdot C_3H_7 + HBr + H_2O = C_6H_{11}BrO + CO_2 + C_2H_5 \cdot OH$ . — Flüssig. Siedep.: 214–216° bei 718 mm (L.); 155–160° bei 150 mm (P.). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Löst sich allmählich in heissem Wasser, dabei in  $HBr$  und Acetobutylalkohol zerfallend. Liefert mit  $NH_3$  Tetrahydromethylpyridin  $C_6H_{11}N$ .

Isonitrosomethylbutylketon  $C_6H_{11}NO_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von Propylacetessigester mit salpetriger Säure (TREADWELL, *B.* 14, 2159). — *D.* Man schüttelt 43,2 g Propylacetessigester mit einer möglichst concentrirten Lösung von 15 g  $KOH$ , löst den Niederschlag in 1 l Wasser, setzt 14,3 g  $NaNO_2$  hinzu und säuert, unter Abkühlen, mit verdünnter  $H_2SO_4$  an. Dann macht man die Lösung durch  $NaOH$  alkalisch, schüttelt den freien Propylacetessigester mit Aether aus, säuert mit  $H_2SO_4$  an und zieht nun das Isonitrosoketon mit Aether aus. — Grofse, glasglänzende Blätter. Schmelzp.: 49,5°.

Dimethylacetobutylamin  $C_6H_{11}NO = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus Methyl- $\omega$ -Brombutylketon und wässrigem  $NH(CH_3)_2$  (LIPP, *B.* 25, 2196). — Flüssig.

Siedep.:  $195^{\circ}$  (i. D.) bei 720 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

1, 5-Hexanolon  $C_6H_{12}O_2 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$  s. S. 269.

2. **Aethylpropylketon, 3-Hexanon**  $C_7H_{14}O.CO.C_2H_5$ . B. Aus  $Zn(C_2H_5)_2$  und Butyrylchlorid (POPOW, A. 161, 289). Durch Destillation von butter- und propionsaurem Calcium (VÖLKER, B. 8, 1019), oder des Calciumbutyrats für sich (OECHSNER, B. 8, 1195). — Siedep.:  $122-124^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,8333 bei  $0^{\circ}$ ; = 0,818 bei  $17,5^{\circ}$ . Wird durch Natriumamalgam und Wasser in den sekundären Alkohol  $C_6H_{14}O$  und das Pinakon  $C_{12}H_{26}O_2$  übergeführt. Liefert, bei der Oxydation, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure (WAGNER, J. pr. [2] 44, 264).

3. **Methyläthylacetone, 3-Methyl-2-Pentanone**  $CH_3.CO.CH(CH_3).C_2H_5$ . B. Beim Kochen von Methyläthylacetessigsäureäthylester mit zehnprocentiger, wässriger Kalilauge (WISLICIENUS, A. 219, 308) oder mit Barytwasser (G. WAGNER, Z. 16, 711). — Flüssig. Siedep.:  $118^{\circ}$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8181 bei  $14,5^{\circ}/4^{\circ}$  (W.). Siedep.:  $117-118^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,831 bei  $24^{\circ}$ ; 0,811 bei  $24^{\circ}/0^{\circ}$  (W.). Riecht pfefferminzartig. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Methyläthylketon.

Methoxymethyläthylacetone  $C_7H_{14}O_2 = CH_3O.CH_2.CO.CH(CH_3).C_2H_5$  s. S. 610.

4. **Aethylisopropylketon, 2-Methyl-3-Pentanone**  $C_7H_{14}O.CO.CH(CH_3)_2$ . B. Aus  $Zn(C_2H_5)_2$  und Isobutyrylchlorid (PAWLOW, Z. 8, 242). Beim Erhitzen von Trimethylpyrrolon  $C_7H_{11}NO$  (s. Propionitril) mit konc. Salzsäure auf  $140-150^{\circ}$  (HANRIOT, BOUVEAULT, Bl. [3] 1, 549). — Siedep.:  $113,8-114^{\circ}$  bei 745 mm; spec. Gew. = 0,830 bei  $0^{\circ}$ ; 0,814 bei  $18^{\circ}/0^{\circ}$  (G. WAGNER, J. pr. [2] 44, 280). Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfit. Chromsäure oxydirt zu Aceton, Propionsäure, Essigsäure und Isobuttersäure.

5. **Methylisobutylketon, 2-Methyl-4-Pentanone**  $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Isopropylacetessigsäureäthylester mit Barytwasser (FRANKLAND, DUPPA, A. 145, 82). Bei der Oxydation von Methylisobutylcarbinol (KUWSCHINOW, Z. 19, 207). — Stark campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $115,5^{\circ}$  bei 745 mm; spec. Gew. = 0,8195 bei  $0^{\circ}$ ; 0,8034 bei  $19^{\circ}/0^{\circ}$  (G. WAGNER, J. pr. [2] 44, 281). Liefert, bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch, Essigsäure und Isobuttersäure, neben Isovaleriansäure. Verbindet sich mit  $NaHSO_3$ .

Durch Destillation eines Gemenges von Natriumacetat und Kaliumisovalerianat erhielt WILLIAMSON (A. 71, 86) das bei  $120^{\circ}$  siedende Keton  $C_6H_{12}O$ ; identisch mit Methylisobutylketon?

2-Methyl-1-Brompentanon, Methyl- $\omega$ -Bromisobutylketon  $C_6H_{11}BrO = CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2Br$ . B. Aus Acetylisobutylalkohol und  $HBr$  (PERKIN, STENHOUSE, Soc. 61, 73). — Dickflüssig. Siedep.:  $135-140^{\circ}$  bei 100 mm.

3-Isonitrosomethylisobutylketon  $C_6H_{11}NO_2 = CH_3.CO.C(N.OH).CH(CH_3)_2$ . D. Man löst Isopropylacetessigester in verdünnter Kalilauge, giebt 1 Mol. Natriumnitrit hinzu, übersättigt mit verdünnter  $H_2SO_4$  und schüttelt mit Äther aus (WESTENBERGER, B. 16, 2991). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $75^{\circ}$ . Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Alkalien.

Aminomethylisobutylketon  $C_6H_{13}NO$  s. Diacetamin S. 980.

2-Methyl-1,4-Pentanolon  $C_6H_{12}O_2 = CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_2.OH$  und 2-Methyl 2,4-Pentanolon  $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.OH$  s. S. 269.

Sulfonsäure  $CH_3.CO.CH_2.C(SO_3H)(CH_3)_2$  s. Mesityloxyd.

6. **Methylpseudobutylketon, Dimethylbutanon, Pinakolin**  $CH_3.CO.C(CH_3)_3$ . B. Beim Destilliren von Pinakon mit verdünnter Schwefelsäure (FITTIG, A. 114, 56). Aus  $Zn(CH_3)_2$  und dem Chlorid der Trimethyllessigsäure (BUTLEROW, A. 174, 125). Bei der trockenen Destillation von Calciumisobutytrat (BARBAGLIA, GUCCI, B. 13, 1572). Beim Erhitzen von 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien  $CH_3.C(CH_3).C(CH_3):CH_2$  mit Wasser und einigen Tropfen  $H_2SO_4$  auf  $100^{\circ}$  (COUTURIER, A. ch. [6] 26, 491). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $106^{\circ}$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8265 bei  $0^{\circ}$  (B.); = 0,7999 bei  $16^{\circ}$  (F.); = 0,7217 bei  $105,5^{\circ}/4^{\circ}$  (R. SCHIFF, B. 19, 562). In Wasser so gut wie unlöslich. Durch Natriumamalgam geht es in Methylpseudobutylcarbinol  $C_6H_{14}O$  und das Finakon  $C_{12}H_{26}O_2$  über. Wird von alkalischer Chamäleonlösung zu Trimethylbrenztraubensäure  $C_6H_{10}O_8$ , von Chromsäure zu Trimethyllessigsäure oxydirt. Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ .

Dichlorpinakolin  $C_6H_{10}Cl_2O$  entsteht beim Einleiten von Chlor in gekühltes Pinakolin (FITTIG, A. 114, 60). — Heftig riechende Nadeln. Schmelzp.:  $51^{\circ}$ ; Siedep.:  $178^{\circ}$ ;



in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Kochende Kalilauge ist ohne Einwirkung.

7. **Pinakoline aus Methylisopropyläthylenglykol.** a.  $\alpha$ -Derivat  $C_6H_{11}O$ . B. Beim Eintröpfeln von Methylisopropyläthylenglykol in eiskaltes Vitriolöl (SWOBODA, FOSSEK, M. 11, 397). — Campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 120—122°.

b.  $\beta$ -Derivat  $(C_6H_{11}O)_2$ . B. Beim Kochen von Methylisopropyläthylenglykol mit Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2SO_4$ , 2 Thle.  $H_2O$ ) (SWOBODA, FOSSEK). — Geruchlose Flüssigkeit. Siedep.: 210°.

8. **Keton**  $C_6H_{12}O$ . B. Beim Behandeln von Chlorhexylen (aus  $CH_3CHClCHClC_3H_7$  und  $KHO$  bereitet) mit Vitriolöl (HENRY, Bl. 41, 363). — Flüssig. Riecht pfefferminzartig. Siedep.: 125° bei 753 mm; spec. Gew. = 0,8343. Unlöslich in Wasser.

Aus Normalhexan und  $CrO_2Cl_2$  entsteht ein bei 145—150° siedendes Oel  $C_6H_{11}ClO$  (S. 103), das ammoniakalische Silberlösung reducirt und vielleicht ein gechlortes Keton ist.

Ketone  $C_6H_{10}Br_2O$  und  $C_6H_{11}JO$  s. Mesityloxyd.

## 5. Ketone $C_7H_{14}O$ .

1. **Methylamylketon, 2-Heptanon**  $CH_3CO(CH_2)_4CH_3$ . B. Durch Oxydation von Methylamylcarbinol (SCHORLEMMER, A. 161, 279). Beim Behandeln von 1-Heptin  $C_6H_{11}$ .  $C:CH$  mit Schwefelsäure (1 Vol.  $H_2SO_4$ , 1 Vol.  $H_2O$ ) (BÉHAL, A. ch. [6] 15, 270). Durch Erhitzen von 1-Heptin oder 2-Heptin mit Essigsäure auf 280° und Zerlegen des Produktes durch Wasser (BÉHAL, DESGREZ, B. 25 [2] 504). — Siedep.: 151—152°; spec. Gew. = 0,8366 bei 0° (B.). Wird von Chromsäure zu Essigsäure und Valeriansäure oxydirt.  $C_7H_{14}O.NaHSO_3$ . Tafeln (aus Alkohol) (B.).

2. **Dipropylketon, 4-Heptanon, Butyron**  $(C_3H_7)_2CO$ . B. Durch Destillation von Calciumbutyrat (CHANCEL, A. 52, 295). Aus Zinkpropyl und Butyrylchlorid und bei der Oxydation von Dipropylcarbinol (SCHTSCHERBAKOW, Z. 13, 346). Beim Auflösen von Aethylpropylacetylen bei 0° in Vitriolöl und Destilliren der, mit Soda neutralisirten, Lösung mit Wasser (BÉHAL, A. ch. [6] 15, 416). Beim Erwärmen von 2 Mol. Butyrylchlorid mit 1 Mol.  $FeCl_3$  auf 50° und Zerlegen des Produktes durch Wasser (HAMONET, Bl. 50, 358). — Siedep.: 144°; spec. Gew. = 0,8195 bei 20° (K.). Siedep.: 141 bis 142,5° (SCH.). Verbrennungswärme = 1053,873 Cal. (LUGININ, J. 1884, 206). Verbindet sich nicht mit  $NH_3$  und nicht mit  $NaHSO_3$ . Chromsäure oxydirt zu Propionsäure und Buttersäure (KURTZ, A. 161, 207; HERCZ, A. 186, 261); Salpetersäure zu Nitropropionsäure (KURTZ), zu Dinitropropan (CHANCEL). Natriumamalgam und Wasser geben den sekundären Alkohol  $C_7H_{16}O$  und das Pinakon  $C_{14}H_{30}O_2$ .  $PCl_5$  erzeugt  $C_7H_{14}Cl_2$  (Siedep.: 181°) und  $C_7H_{15}Cl$  (Siedep.: 141°).  $P_2O_5$  bildet polymeres Heptin  $C_7H_{12}$ .

3-Chlordipropylketon  $C_7H_{13}ClO = C_3H_7.CO.CHCl_2.C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlor in stark gekühltes Dipropylketon (VLADESCO, Bl. [3] 6, 835). — Flüssig. Siedep.: 167°. Liefert mit  $NH_3$  die Base  $C_{14}H_{24}N_2$ .

Hexapropyltrimethylentrisulfon  $C_{21}H_{42}S_3O_8 = (C_3H_7)_2.C—SO_2—C(C_3H_7)_2$ . B.  $SO_2.C(C_3H_7)_2.SO_2$

Bei mehrtägigem Erhitzen von Natriumtrimethylentrisulfon mit überschüssigem Propyljodid und alkohol. Natron (CAMPS, B. 25, 244). — Prismen (aus Alkohol). Schmelztp.: 133°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, heissem Eisessig und Benzol.

3. **Methyl- $\alpha$ -Methylbutylketon, 3-Methyl-2-Hexanon**  $CH_3.CO.CH(CH_3).C_3H_7$ . B. Beim Kochen von Methylpropylacetessigsäureäthylester mit verdünnter alkoholischer Kalilösung (JONES, A. 226, 293). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 142—147°.

4. **Aethylisobutylketon, 2-Methyl-4-Hexanon**  $C_7H_{14}O.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumäthylat bei 160° (Loos, A. 202, 327). Aus Zinkäthyl und Isovalerylchlorid (WAGNER, J. pr. [2] 44, 274). — Siedep.: 134,8—135° bei 755 mm; spec. Gew. = 0,829 bei 0°; 0,815 bei 17°/0°. Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, wesentlich Essigsäure und Isovaleriansäure, neben kleinen Mengen von Propionsäure, Isobuttersäure und Aceton.

5. **Aethyl- $\alpha$ -Butylcarbonyl, 3-Methyl-4-Hexanon**  $C_2H_5.CO.CH(CH_3).C_3H_7$ . B. Beim Erhitzen von Dimethyläthylpyrrolon  $C_8H_{13}NO$  mit konc. Salzsäure auf 140—150° (HANNIOT, BOUVEAULT, Bl. [3] 1, 550). — Flüssig. Siedep.: 134—135°.

6. **Methylisoamylketon, 2-Methyl-5-Hexanon**  $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Aus  $Zn(CH_3)_2$  und dem Chlorid der Isobutyllessigsäure oder aus Zinkisoamyl und Acetylchlorid

(POPOW, Z. 1865, 578 und A. 145, 283). Bei der Destillation von essigsäurem und isobutylelessigsäurem Calcium (SCHMIDT, B. 5, 604). Bei der Oxydation von Methylisobutylcarbinol (GRIMSHAW, A. 166, 169). Durch Kochen von Isobutylacetessigsäureäthylester mit Baryt (MIXTER, B. 7, 501) oder besser mit (4 Mol.) Aetzkali, gelöst in der doppelten Gewichtsmenge Wasser (PURDIE, Soc. 39, 467). — Siedep.:  $144^{\circ}$  (kor.). Spec. Gew. = 0,8285 bei  $0^{\circ}$ ; = 0,8175 bei  $17,2^{\circ}$  (ROHN, A. 190, 308); = 0,813 bei  $20^{\circ}$  (SCHM.); = 0,830 bei  $0^{\circ}$ ; = 0,821 bei  $17^{\circ}/0^{\circ}$  (WAGNER, Z. 16, 705). Verbindet sich mit  $NaHSO_3$ . Chromsäure oxydirt zu Essigsäure, Isovaleriansäure und Isocaproensäure.

**4-Isonitrosomethylisobutylketon**  $C_7H_{13}NO_2 = CH_3.CO.CH(NO).CH_2.CH(CH_3)_2$ . D. Man versetzt die Lösung von 27 g Isobutylacetessigsäure in 300 ccm Wasser und 8 g KHO, mit der Lösung von 10 g  $NaNO_2$  in wenig Wasser, kühlt ab, säuert mit  $H_2SO_4$  an und schüttelt mit Aether aus (TREADWELL, WESTENBERGER, B. 15, 2788). — Blättchen. Schmelzp.:  $42^{\circ}$ . Sublimirt leicht. Löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe.

**7. Methyl- $\alpha$ -Aethylpropylketon, 3-Aethyl-2-Pentanon**  $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$ . B. Beim Kochen von Diäthylacetessigsäure mit Barytwasser (FRANKLAND, DUPPA, A. 138, 212). Beim Erwärmen von Diäthylacetylacetone  $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO.CH_3$  mit Kalilauge (COMBES, A. ch. [6] 12, 250). — Siedep.:  $137,5-139^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,8171 bei  $22^{\circ}$ . Bildet mit  $NaHSO_3$  eine ölige Verbindung.

Dimethoxydiäthylacetone  $C_9H_{18}O_3 = (CH_3O)_2CH.CO.CH(C_2H_5)_2$  s. S. 610.

**8. Methylamylpinakolin, 3, 3-Dimethyl-2-Pentanone**  $CH_3.CO.C(C_2H_5)(CH_3)_2$ . B. Aus  $Zn(CH_3)_2$  und dem Chlorid der Dimethyläthylelessigsäure (WYSCHNEGRADSKY, A. 178, 103). — Siedep.:  $131,5-132,5^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,842 bei  $0^{\circ}$ ; = 0,825 bei  $21^{\circ}$ . Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Essigsäure und Dimethyläthylelessigsäure.

**9. Aethylpseudobutylpinakolin, 2, 2-Dimethyl-3-Pentanone**  $C_7H_{14}.CO.C(CH_3)_3$ . B. Aus  $Zn(C_2H_5)_2$  und dem Chlorid der Trimethylelessigsäure (WYSCHNEGRADSKY, A. 178, 104). — Nach Campher und Minze riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $125,5-126^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,831 bei  $0^{\circ}$ ; = 0,810 bei  $21^{\circ}$ . Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Trimethylelessigsäure.

**10. Diisopropylketon, 2, 4-Dimethyl-3-Pentanone**  $[(CH_3)_2CH]_2.CO$ . B. Durch Destillation von Calciumisobutyrate (POPOW, B. 6, 1255; MÜNCH, A. 180, 327). Bei der Oxydation von Diisopropylloxalsäure mit Chromsäure (MARKOWNIKOW, Z. 1870, 518). — Siedep.:  $123,7^{\circ}$  (POLETAJEV, B. 24, 1309). Spec. Gew. = 0,8254 bei  $17^{\circ}$ . Dispersionskonstante und Brechungsvermögen: POLETAJEV, Z. 20, 679. Spec. Gew. bei  $0^{\circ}/4^{\circ} = 0,8230$ ; bei  $20^{\circ}/4^{\circ} = 0,8062$  (P.). Verbrennungswärme = 1045,654 Cal. (LUGININ, J. 1884, 206). Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Wird von Chromsäure zu  $CO_2$ , Essigsäure und Isobuttersäure oxydirt.

**Chlordiisopropylketon**  $C_7H_{13}ClO$ . D. Man leitet Chlor in, durch Eis und Kochsalz gekühltes, Diisopropylketon (BARBAGLIA, GUCCI, B. 13, 1570). — Flüssig. Siedep.:  $141-142^{\circ}$ . Riecht nach Campher und Terpentinen.

**Dichlordiisopropylketon**  $C_7H_{11}Cl_2O$ . D. Man leitet Chlor in Chlordiisopropylketon bei gewöhnlicher Temperatur (BARBAGLIA, GUCCI). — Flüssig. Siedep.:  $175-176^{\circ}$ . Riecht terpenähnlich.

**Trichlordiisopropylketon**  $C_7H_9Cl_3O$ . D. Durch Einleiten von Chlor in siedendes Diisopropylketon (BARBAGLIA, GUCCI). — Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $228-229^{\circ}$ .

**11. Methylpseudoamylketon, 2, 2-Dimethyl-4-Pentanone**  $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_3$ . B. Durch Oxydation von Isodibutyl (S. 238) (BUTLEROW, A. 189, 78). — Siedep.:  $125$  bis  $130^{\circ}$ ; verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Trimethylelessigsäure.

**12. Methyl- $\alpha$ -Methylisobutylketon, Methylisopropylacetone, 2, 3-Dimethyl-4-Pentanone**  $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(CH_3)_2$ . B. Beim Behandeln von Methylisopropylacetessigsäureäthylester mit konc. Kalilauge (ROMBURGH, R. 5, 233). — Flüssig. Siedep.:  $135-140^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,815 bei  $20^{\circ}$ . Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ .

**13. Aus Petroleumheptan** (Aethylisobutyl?) vom Siedep.:  $90^{\circ}$  stellte SCHORLEMMER (A. 166, 172) einen sekundären Alkohol  $C_7H_{16}O$  dar, welcher, bei der Oxydation, ein bei  $142-146^{\circ}$  siedendes Keton gab, das aber, bei weiterer Oxydation, völlig in Essigsäure überging.

**14. Keton**  $C_7H_{14}ClO$ . B. Aus Heptan und  $CrO_2.Cl_2$  (ETARD, Bl. 29, 230).



## 6. Ketone $C_8H_{16}O$ .

1. **Methylhexylketon, 2-Oktanon**  $CH_3.CO.C_6H_{13}$ . *B.* Durch Destillation von ricinölsäurem Natrium mit Aetznatron (LIMPRICHT, *A.* 93, 242; BOVIS, *A.* 97, 34). Aus 1-Oktin oder 2-Oktin und Essigsäure bei  $280^\circ$  und Zerlegen des Produktes durch Wasser (BÉHAL, DESGREZ, *B.* 25 [2] 504). Bei der Destillation eines Gemenges von essigsäurem und önanthsaurem Calcium (STÄDELER, *J.* 1857, 359). Beim Eintragen von 1 Thl. Capryliden  $C_8H_{14}$  (aus dem Aldehyd  $C_8H_{16}O$  aus Ricinusöl dargestellt) in 1,5 Thl. eiskaltes Vitriolöl und destilliren der (mit Soda neutralisirten) Lösung im Dampfströme (BÉHAL, *A. ch.* [6] 15, 275). Bei der Oxydation von Methylhexylcarbinol; aus Oenanthylchlorid und Zinkmethyl (BÉHAL, *Bl.* [3] 6, 132). — Siedep.:  $171-171,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,817 bei  $23^\circ$  (Str.). Siedep.:  $172,6-173,1^\circ$  bei 752,7 mm; spec. Gew. = 0,8185 bei  $20^\circ/4^\circ$  (BRÜHL, *A.* 203, 29). Siedep.:  $172,3-172,6^\circ$  bei 754,8 mm; spec. Gew. = 0,68435 bei  $172,3^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *A.* 220, 103). Verbrennungswärme = 1211,789 Cal. (LUGININ, *J.* 1884, 207). Salpetersäure oxydirt zu Oenanthsäure (PETERSEN, *A.* 118, 78) und Essigsäure (BÉHAL).  $PCl_5$  liefert das bei  $190-200^\circ$  siedende Chlorid  $C_8H_{16}Cl_2$  (DACHAUER, *A.* 106, 271). —  $C_8H_{16}O + NH_4.HSO_3$ . In Wasser leicht löslich. —  $C_8H_{16}O + KHSO_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (L.).

Isonitrosomethylhexylketon  $C_8H_{15}NO = C_6H_{13}.CO.CH:N.OH$  (?). Krystalle (aus Aether). Schmelzp.:  $59^\circ$  (HOLLEMAN, *R.* 10, 214). Sehr leicht löslich in Aether. Bei der Oxydation durch  $HNO_3$  entsteht Capronsäure.

2. **Aethylamylketon, 3-Oktanon**  $C_2H_5.CO.C_5H_{11}$ . *B.* Entsteht, neben Methylhexylketon, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf 2-Oktin  $C_8H_{11}.C:C.CH_3$  (BÉHAL, *Bl.* 50, 359). — Flüssig. Siedep.:  $164-166^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8502 bei  $0^\circ$ . Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ .

3. **Propylisobutylketon, 2-Methyl-4-Heptanon**  $C_3H_7.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Zinkpropyl und Isovalerylchlorid (WAGNER, *Z.* 16, 668). — Flüssig. Siedep.:  $155^\circ$  bei 750 mm; spec. Gew. = 0,831 bei  $0^\circ$ ; 0,813 bei  $22^\circ/0^\circ$ . Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Propionsäure, Isovaleriansäure und Aceton. — Das von HARTWIG (*B.* 14, 1409) in den Nebenprodukten der Darstellung von Aethyläther aufgefundene Aethylamylketon  $C_8H_{16}O$  ist wahrscheinlich identisch mit Propylisobutylketon.

4. **Isoamylaceton, 2-Methyl-6-Heptanon**  $CH_3.CO.CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Isoamylacetylaceton mit Kalilauge (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 249).  $CH_3.CO.CH(C_6H_{11}).CO.CH_3 + KOH = CH_3.CO_2K + C_8H_{16}O$ . — Flüssig. Siedep.:  $170-171^\circ$ . Verbindet sich langsam mit  $NaHSO_3$ .

5. **Aethylamylpinakolin, 3,3-Dimethyl-4-Hexanon**  $C_2H_5.CO.C(C_2H_5)(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $Zn(C_2H_5)_2$  und dem Chlorid der Dimethyläthyllessigsäure (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 178, 107). Beim Kochen von 3,4-Dimethylhexan-3,4-diol  $(CH_3)(C_2H_5)C(OH).C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$  mit schwacher  $H_2SO_4$  (1 Thl.  $H_2SO_4$ , 1 Thl.  $H_2O$ ) (LAWRINOWITSCH, *A.* 185, 126). — Siedep.:  $150,5-151,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,845 bei  $0^\circ$ ; = 0,829 bei  $21^\circ$ . Bei der Oxydation entstehen Essigsäure und Dimethyläthyllessigsäure.

6. **Methylisohexylketon** (?). *B.* Entsteht, neben Isoönanthsäure  $C_7H_{14}O_2$  u. a. Körpern, bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Natriumacetat und Natriumisoamylat in einem Strome von CO auf  $180^\circ$  (POETSCH, *A.* 218, 61).  $C_7H_{13}NaO_2 + C_2H_3NaO_2 = C_8H_{16}O + Na_2OC_2$ . — Flüssig. Siedep.:  $202-204^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8430 bei  $15^\circ$ .

7. **Methylbutyron**. *B.* Durch Destillation von Calciumbutyrat (LIMPRICHT, *A.* 108, 184). — Siedep.:  $180^\circ$ ; spec. Gew. = 0,827 bei  $16^\circ$ . Koncentrirte Salpetersäure oxydirt zu Oenanthsäure.

8. **Keton**, gebildet durch Oxydation von sekundärem Diisobutylhydrat  $C_8H_{17}(OH)$  (WILLIAMS, *Soc.* 35, 130). — Flüssig; Siedep.:  $159-161^\circ$ ; spec. Gew. = 0,865 bei  $14^\circ$ . Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Giebt, bei der Oxydation, Essigsäure und wenig Isobuttersäure (?).

9. **Ketone**  $C_8H_{16}O$ . *B.* Bei halbstündigem Kochen von (1 Thl.) Diisopropylglykol  $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CH(OH).CH(CH_3)_2$  mit (3 Thln.) Schwefelsäure (gleiche Theile  $H_2SO_4$  und  $H_2O$ ) entstehen zwei Ketone  $C_8H_{16}O$  (FOSSEK, *M.* 4, 671). Man schüttelt das Produkt mit Aether aus, wäscht die ätherische Lösung mit Soda, verdunstet den Aether und fraktionirt den Rückstand.

$\alpha$ -Keton. Entsteht in kleinerer Menge. Flüssig. Siedep.:  $120-122^\circ$ . Riecht betäubend nach Campher. Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Reducirt nicht Silberlösung. Wird von Chromsäuregemisch schwer angegriffen.

$\beta$ -Keton. Dickflüssig. Siedep.: 260—262°. Geruchlos. Verhält sich wie das  $\alpha$ -Keton.

10. **Keton**  $C_8H_{16}JO$  siehe Mesityloxyd.

## 7. Ketone $C_9H_{18}O$ .

1. **Aethylhexylketon, 3-Nonanon**  $C_2H_5.CO.C_6H_{13}$ . *B.* Durch Oxydation von Aethylhexylcarbinol (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 267). — Lange Prismen. Schmelzp.:  $-8^\circ$ . Siedep.:  $190^\circ$ . Spec. Gew. = 0,840 bei  $0^\circ$ ; 0,825 bei  $20/0^\circ$ . Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure, Propionsäure, Capronsäure und Oenanthsäure.

2. **5-Nonanon**  $CO(CH_2.CH_2.CH_2.CH_3)_2$ . 2. **8-Dibromnonanon ( $\gamma$ -Dibromvaleron)**  $C_9H_{16}Br_2O = CO(CH_2.CH_2.CHBr.CH_3)_2$ . *B.* Aus Diallylaceton und HBr (bei  $0^\circ$  gesättigt) (VOLHARD, *A.* 267, 89). Aus Dimethyloxeton  $C_9H_{16}O_2$  und HBr (bei  $0^\circ$  gesättigt) (FRITZ, RASCH, *A.* 256, 133). — Lange Nadeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $42^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Beim Kochen mit Wasser entsteht Dimethyloxeton.

3. **Valeron, 2, 6-Dimethyl-4-Heptanon**  $[(CH_3)_2.CH.CH_2]_2.CO$ . *B.* Bei der Destillation von isovaleriansaurem Calcium entsteht wesentlich Isovaleraldehyd und nur wenig Valeron (SCHMIDT, *B.* 5, 600). — Siedep.:  $181-182^\circ$ ; spec. Gew. = 0,833 bei  $20^\circ$ . Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Konzentrierte Salpetersäure bildet Nitrobuttersäure.

4. **Dipropylaceton, 4-Aethanoylheptan**  $(CH_3.CH_2.CH_2).CH.CO.CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Dipropylacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (BURTON, *Am.* 3, 390). — Flüssig. Siedep.:  $173-174^\circ$ .

5. **Diäthylmethylpropylketon**  $C_3H_7.CO.CH(C_2H_5)_2$  (?). *B.* Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei  $205^\circ$  (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 202, 311). — Flüssig; Siedep.:  $180-190^\circ$ .

6. **Pinakoline** (aus Isopropylisobutyläthylglykol). a.  **$\alpha$ -Derivat**  $(C_3H_7)_2O_2$ . *B.* Beim Eintropfen von Vitriolöl in, auf  $0^\circ$  gehaltenen, Isopropylisobutyläthylglykol (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 393). — Campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $150^\circ$ .

b.  **$\beta$ -Derivat**. *B.* Bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen von Isopropylisobutyläthylglykol mit Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2SO_4$ , 3 Thle.  $H_2O$ ) (SWOBODA, FOSSEK, *M.* 11, 393). — Geruchlose Flüssigkeit. Siedep.:  $274^\circ$ .

7. **Keton**  $C_9H_{18}O$ . *B.* Entsteht, neben Butyron u. a. Körpern, beim Erhitzen von Buttersäure mit Zinkstaub (JAHN, *M.* 1, 703). — Siedep.:  $192-195^\circ$ .

8. **Diisobutylketon**  $(C_4H_9)_2.CO$ . Sulfonsäure  $(CH_3)_2.C(SO_3H).CH_2.CO.CH_2.C(SO_3H)$ .  $(CH_3)_2$  s. Phoron  $C_9H_{14}O$ .

## 8. Ketone $C_{10}H_{20}O$ .

1. **Methylnormaloktylketon, 2-Dekanon**  $CH_3.CO.C_8H_{17}$ . *B.* Beim Kochen von Heptylacetessigsäureäthylester mit alkoholischem Kali (JOURDAN, *A.* 200, 106). Beim Glühen eines Gemenges von pelargonsaurem und essigsauerm Baryum (KRAFFT, *B.* 15, 1695). — Nach Apfelsinen riechende Flüssigkeit. Schmelzp.:  $+3,5^\circ$ ; Siedep.:  $142^\circ$  bei 100 mm;  $211^\circ$  bei 760 mm; spec. Gew. = 0,8379 bei  $3,5^\circ$ ; = 0,8247 bei  $20^\circ$  (KR.). Giebt mit  $NaHSO_3$  eine krystallinische Verbindung.

2. **Propylhexylketon, 4-Dekanon**  $C_3H_7.CO.C_6H_{13}$ . *B.* Bei der Oxydation von Propylhexylcarbinol durch Chromsäuregemisch (WAGNER, *J. pr.* [2] 44, 271). — Krystallisiert im Kältegemisch und schmilzt bei  $-9^\circ$  bis  $-9,5^\circ$ . Siedep.:  $206-207^\circ$ . Spec. Gew. = 0,839 bei  $0^\circ$ ; = 0,824 bei  $20,5/0^\circ$ . Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Liefert, bei der Oxydation mit  $CrO_3$ , Propionsäure und Oenanthsäure.

3. **Methyl-oktylketon, 4-Methyl-2-Oktanon**  $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3).C_6H_{11}$ . *B.* Durch Verseifen von Sekundärheptylacetessigsäureäthylester mit Barytwasser (VENABLE, *B.* 13, 1651). — Siedep.:  $196-198^\circ$ .

4. **Isopropylhexylketon, 2-Methyl-3-Oktanon**  $(CH_3)_2.CH.CO.C_6H_{13}$ . *B.* Bei der Destillation von isobuttersaurem mit önanthsauerm Calcium (FUCHS, *Ä.* 7, 334). — Siedep.:  $200-210^\circ$ ; spec. Gew. = 0,841 bei  $17^\circ$ . Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Chromsäure oxydirt zu Aceton, Essigsäure und Oenanthsäure.

5. **Methylpropylpinakolin**  $C_5H_7.CO.C_5H_7.CO.C_3H_7$  (?). *B.* Bei mehrtägigem Kochen des Pinakons  $(C_5H_7.CH_3).C(OH).C(OH)(CH_3).C_3H_7$  mit verd. Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2SO_4$ , 4 Thle.  $H_2O$ ) (SZYMANSKI, *B.* 19, 1533). — Campherartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $182-187^\circ$ . Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$  und nicht mit Phenylhydrazin.

6. **Ketone**  $C_{10}H_{19}ClO$  und  $C_{10}H_{19}JO$  siehe Ketone  $C_{10}H_{18}O$ .



## 9. Ketone $C_{11}H_{22}O$ .

1. **Methylnonylketon, 2-Undekanon (Rautenöl)**  $CH_3.CO.C_9H_{19}$ . V. Das durch Destillation der Gartenraute (*Ruta graveolens*) mit Wasser erhaltene Öl besteht wesentlich aus dem Keton  $C_{11}H_{22}O$ . Daneben ist wenig  $C_{12}H_{24}O$  (Siedep.:  $232^\circ$ ) (WILLIAMS, A. 107, 374) und (im käuflichen Öl wahrscheinlich absichtlich zugesetztes) Terpen  $C_{10}H_{16}$  (Siedep.:  $160-175^\circ$ ) (HALLWACHS, A. 113, 109) enthalten. — B. Bei der Destillation von essigsaurem und caprinsaurem Calcium (GORUP, GRIMM, A. 157, 275). Beim Kochen von Oktylacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (GUTHZEIT, A. 204, 4). — Erstarrt bei  $+6^\circ$  und schmilzt dann bei  $+15^\circ$  (GIESECKE, Z. 1870, 429). Siedep.:  $224^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8295 bei  $17,5^\circ$ ; = 0,8268 bei  $20,5^\circ$ . Chromsäure oxydirt zu Essigsäure und Pelargonsäure. Kochende Salpetersäure erzeugt wenig Pelargonsäurenitril. Verbindet sich nicht mit Ammoniak (HARBORDT, A. 123, 297). —  $C_{11}H_{22}O + NH_4.HSO_8 + H_2O$ . Perlmutterglänzende Krystallblättchen. Zerfällt schon beim gelinden Erwärmen für sich oder beim Erwärmen mit Wasser (GORUP, GRIMM).

2. **Capron, 6-Undekanon**  $(CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2.CO$ . B. Bei der Destillation von caprinsaurem Calcium (SCHMIDT, B. 5, 601; LIEBEN, JANECEK, A. 187, 134). — Blätter; Schmelzp.:  $14,6^\circ$ ; Siedep.:  $226,3^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,8262 bei  $20^\circ$ ; = 0,8159 bei  $40^\circ$ . Konzentrierte Salpetersäure oxydirt zu Capronsäure, Oxalsäure und Nitrovaleriansäure. Chromsäure oder Chamäleonlösung geben Capron- und Valeriansäure und daneben niedere Fettsäuren (HERCZ, A. 186, 263). Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ .

3. **Diisoamylketon, 2, 8-Dimethyl-5-Nonanon**  $[(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2]_2.CO$ . B. Beim Erhitzen von Dicapronitril mit konc. HCl auf  $150^\circ$  (WACHE, J. pr. [2] 39, 250).  $C_{12}H_{22}N_2 + 3H_2O = C_{11}H_{22}O + CO_2 + 2NH_3$ . — Gelbes Öl. Siedep.:  $226^\circ$ .

4. **Tetraäthylacetone, 3, 5-Diäthyl-4-Heptanon**  $CO[CH(C_2H_5)]_2$ . B. Entsteht, neben anderen Produkten, bei mehrwöchentlichem Stehen von Pentaäthylphloroglucin an der Luft (ULRICH, M. 13, 247). — Flüssig. Siedep.:  $200-205^\circ$ .

5. **Butylbutyron**. B. Bei der Destillation von Calciumbutyrat (LIMPRICHT, A. 108, 185). — Erstarrt bei  $+12^\circ$  zu großen Blättern. Siedep.:  $222^\circ$ ; spec. Gew. = 0,828 bei  $20^\circ$ .

## 10. Ketone $C_{12}H_{24}O$ .

1. **2-Dodekanon**  $C_{10}H_{21}.CO.CH_3$ . B. Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Undekansäure  $C_{11}H_{23}O_2$  und Essigsäure (KRAFFT, B. 15, 1708). — Schmelzp.:  $21^\circ$ . Siedep.:  $177-178^\circ$  bei 100 mm;  $246-247^\circ$  bei 760 mm. Liefert, bei der Oxydation, Essigsäure und Caprinsäure.

2. Beim Kochen von Methyl- $\beta$ -Butylpinakon  $CH_3.CH(C_2H_5).C(CH_3)(OH).C(CH_3)(OH).CH(C_2H_5)(C_2H_5)$  mit verd.  $H_2SO_4$  entstehen wahrscheinlich zwei isomere **Pinakoline**  $C_{12}H_{24}O$ . Das erhaltene Gemenge ist flüssig und siedet bei  $217-223^\circ$  (WISLITENUS, A. 219, 311).

3. **Ketone**  $C_{12}H_{23}ClO$  und  $C_{12}H_{23}JO$  s. Additionsprodukte des Ketons  $C_{12}H_{22}O$ .

## II. Ketone $C_{13}H_{26}O$ .

1. **Methylundekylketon, 2-Tridekanon**  $CH_3.CO.C_{11}H_{23}$ . B. Beim Destillieren eines Gemenges der Baryumsalze von Laurinsäure und Essigsäure unter vermindertem Druck (KRAFFT, B. 12, 1667). — Krystalle; Schmelzp.:  $28^\circ$ ; Siedep.:  $263^\circ$ ;  $195,5^\circ$  bei 110 mm. Spec. Gew. = 0,8229 bei  $28^\circ$  (flüssig) (KRAFFT, B. 15, 1724). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Undekansäure.

2. **Dihexylketon (Oenanthon, 7-Tridekanon)**  $(C_6H_{13})_2.CO$ . B. Bei der Destillation von önanthsaurem Calcium (USLAR, SEEKAMP, A. 103, 179). Bei längerem Stehen von Oenanthon mit Kalk (FITTIG, A. 117, 80). Beim Eintragen von 6 g  $P_2O_5$  in 10 g siedende Oenanthsäure (KIPPING, Soc. 57, 533). — Krystallisiert (aus Weingeist) in großen Blättern. Schmelzp.:  $30^\circ$ ; Siedep.:  $264^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,825 bei  $30^\circ$  (U., S.). Siedep.:  $253-254^\circ$  (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Ligroin.

3. **Keton**  $C_{13}H_{26}O$ . B. Entsteht, neben vielen anderen Körpern, bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Natriumacetat und Natriumisoamylat in einem Strome von CO auf  $180^\circ$  (POETSCH, A. 218, 62). — Flüssig. Siedep.:  $265-275^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8870 bei  $15^\circ$ .

**12. Ketone  $C_{14}H_{28}O$ .**

1. *2-Tetradekanon*  $CH_3.CO.C_{12}H_{25}$ . *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Tridekansäure  $C_{13}H_{26}O_2$  und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1708). — Schmelzp.: 33—34°; Siedep.: 205—206° bei 100 mm. Liefert, bei der Oxydation, Laurinsäure und Essigsäure.

2. *Amylvaleron*  $C_4H_9.CO.C_9H_{19}$  (?). *B.* Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über Natriumisoamylat  $C_5H_{11}O.Na$  (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 202, 301). — Flüssig; Siedep.: 208—209°; spec. Gew. = 0,845 bei 12°. Riecht nach Quitten.

**13. Ketone  $C_{16}H_{32}O$ .**

1. *Methyltridekylketon, 2-Pentadekanon*  $CH_3.CO.C_{13}H_{27}$ . *B.* Durch Destillation eines Gemenges von myristinsäurem und essigsäurem Baryum im luftverdünnten Raume (KRAFFT, *B.* 12, 1669). — Krystalle; Schmelzp.: 39°; Siedep.: 294°; 223,5° bei 110 mm. Spec. Gew. = 0,8182 bei 39° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). Liefert, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Tridekansäure.

2. *Diheptylketon (Caprylon, 8-Pentadekanon)*  $(C_7H_{15})_2CO$ . *B.* Bei der Destillation von Baryumcaprylat mit dem doppelten Gewicht Kalkhydrats (GUCKELBERGER, *A.* 69, 201). — Krystallisiert aus Weingeist in Nadeln. Schmelzp.: 40°; Siedep.: 178°.

3. *Keton*, erhalten durch Ueberleiten von CO bei 160° über ein Gemenge von Natriumisovalerianat und Natriumalkoholat (Loos, *A.* 202, 327). — Flüssig; Siedep.: 163—168°.

**14. 2-Hexadekanon**  $C_{16}H_{32}O = CH_3.CO.C_{14}H_{28}$ . *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Pentadekansäure und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1707). — Schmelzp.: 43—43,5°; Siedep.: 230—231°. Liefert, bei der Oxydation, Myristinsäure und Essigsäure.

**15. Ketone  $C_{17}H_{34}O$ .**

1. *Methylquindekylketon, 2-Heptadekanon*  $CH_3.CO.C_{15}H_{31}$ . *B.* Durch Destillation eines Gemenges von Baryumpalmitat und Baryumacetat im Vakuum (KRAFFT, *B.* 12, 1671). — Schmelzp.: 48°; Siedep.: 319—320°; 246° bei 110 mm. Spec. Gew. = 0,8140 bei 48° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). Gibt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Essigsäure und Quidekansäure  $C_{15}H_{30}O_2$ .

2. *Di(normal)heptylketon, 8-Aethanoyl-Pentadekanon*  $CH_3.CO.CH(C_7H_{15})_2$ . *B.* Beim Kochen von Diheptylacetessigsäureäthylester mit zwanzigprocentiger wässriger Kalilauge (JOURDAN, *A.* 200, 115). — Erstarrt nicht bei —18°. Siedep.: 300—304°; spec. Gew. = 0,826 bei 17°. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

**16. 2-Oktadekanon**  $C_{18}H_{36}O = C_{16}H_{33}.CO.CH_3$ . *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Margarinsäure (aus dem Keton  $C_{19}H_{38}O$  dargestellt) und Essigsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1707). — Schmelzp.: 51—52°; Siedep.: 251—252° bei 100 mm. Liefert, bei der Oxydation, Palmitinsäure und Essigsäure.

**17. Ketone  $C_{19}H_{38}O$ .**

1. *Methylheptdekylketon, 2-Enneadekanon*  $C_{17}H_{35}.CO.CH_3$ . *B.* Bei der Destillation eines Gemenges von Baryumacetat und Baryumstearat im Vakuum (KRAFFT, *B.* 12, 1672). — Schmilzt etwas über 55,5°. Siedep.: 266,5° bei 110 mm. Spec. Gew. = 0,8108 bei 55,5° (flüssig) (KRAFFT, *B.* 15, 1724). Gibt, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch, Margarinsäure  $C_{17}H_{34}O_2$  und Essigsäure.

2. *Dinonylketon (Caprinon, 10-Enneadekanon)*  $(C_9H_{17})_2.CO$ . *B.* Bei der Destillation von Calciumcaprinat (GRIMM, *A.* 157, 270). — Krystallisiert (aus Alkohol) in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 58°. Siedet größtentheils unzersetzt über 350°. Koncentrirte Salpetersäure bildet Caprinsäure und andere Körper.

3. *Dioktylketon, 9-Aethanoylheptadekanon*  $CH_3.CO.CH(C_8H_{17})_2$ . *B.* Beim Kochen von Dioktylacetessigsäureäthylester mit alkoholischer Kalilauge (GUTHZEIT, *A.* 204, 10). — Flüssig. Siedep.: 325—330°.

**18. 7-Eikosanon**  $C_{20}H_{40}O = C_6H_{13}.CO.C_{13}H_{27}$ . *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Myristinsäure und Heptansäure (KRAFFT, *B.* 15, 1717). — Fest. Siedep.: 210—211° bei 11 mm.



**19. Keton**  $C_{22}H_{44}O = C_6H_{13}.CO.C_{15}H_{31}$ . *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Palmitinsäure und Heptansäure (KRAFFT, *B.* 15, 1718). — Krystalle. Siedep.:  $231^{\circ}$  bei 10 mm.

**20. Lauron**  $C_{23}H_{46}O = (C_{11}H_{23})_2CO$ . *B.* Bei der Destillation von Calciumlaurinat (OVERBECK, *A.* 84, 289). Bei allmählichem Eintragen von 7 g  $P_2O_5$  in 10 g, auf  $220^{\circ}$  erhitzte, Laurinsäure (KIPPING, *Soc.* 57, 981). — Schuppen; Schmelzp.:  $69^{\circ}$ . Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^{\circ}$ ) = 0,8086 bei  $69^{\circ}$  (flüssig), = 0,7888 bei  $90,9^{\circ}$  (KRAFFT, *B.* 15, 1712). Unlöslich in kaltem Alkohol.

**21. Keton**  $C_{24}H_{48}O = C_6H_{13}.CO.C_{17}H_{35}$ . *B.* Bei der Destillation eines Gemisches der Baryumsalze der Stearinsäure und Oenanthsäure (KRAFFT, *B.* 15, 1718). — Siedep.:  $248^{\circ}$  bei 10 mm.

**22. Myriston**  $C_{27}H_{54}O = (C_{13}H_{27})_2CO$ . *B.* Bei der Destillation von myristinsäurem Calcium (OVERBECK, *A.* 84, 290). — Krystallisiert aus absolutem Alkohol in Schuppen. Schmelzp.:  $76,3^{\circ}$ . Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^{\circ}$ ) = 0,8013 bei  $76,3^{\circ}$  (flüssig), = 0,7986 bei  $80,8^{\circ}$ , = 0,7922 bei  $90,9^{\circ}$  (KRAFFT, *B.* 15, 1723).

**23. Lactaron**  $C_{29}H_{58}O = CO(C_{14}H_{29})_2$ . *B.* Beim Glühen von lactarsäurem Baryum (CHUIR, *Bl.* [3] 2, 158). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $81,5-82,5^{\circ}$ .

**24. Palmiton**  $C_{31}H_{62}O = (C_{15}H_{31})_2CO$ . *B.* Palmitinsäure wird mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts an Kalk destilliert (PRIA, *A.* 82, 249; MASKELYNE, *J.* 1855, 519). Beim allmählichen Eintragen von 6 g  $P_2O_5$  in 10 g, auf  $200-210^{\circ}$  erhitzte, Palmitinsäure (KIPPING, *Soc.* 57, 985). — Krystallisiert aus Alkohol in Blättchen. Schmelzp.:  $82,8^{\circ}$ ; spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^{\circ}$ ) = 0,7997 bei  $82,8^{\circ}$  (flüssig), = 0,7947 bei  $90,9^{\circ}$  (KRAFFT, *B.* 15, 1714). Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$  (LIMPRICHT, *A.* 94, 246). Wird von Oxydationsmitteln sehr schwer angegriffen; es entstehen hierbei Buttersäure und Essigsäure. Brom erzeugt Dibrompalmiton  $C_{31}H_{60}Br_2O$  bei  $55^{\circ}$  schmelzende Blättchen, und  $C_{31}H_{60}Br_2O.HBr$ , ölig, Schmelzp.:  $5,5^{\circ}$  (HERCZ, *A.* 166, 267).

**25. Daturon**  $C_{33}H_{66}O = CO(C_{16}H_{33})_2$ . *B.* Durch Destillation von 1 Thl. daturinsäurem Calcium mit  $\frac{1}{4}$  Thl.  $CaO$  (GERARD, *A. ch.* [6] 27, 563). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $75,5-76^{\circ}$ . Unlöslich in kaltem Alkohol (von  $75^{\circ}/_{10}$ ).

**26. Stearon**  $C_{35}H_{70}O = (C_{17}H_{36})_2CO$ . *B.* Bei der Destillation der Stearinsäure für sich oder besser mit Kalk (HEINTZ, *J.* 1855, 515, 516). Beim Eintragen von 1 Thl.  $P_2O_5$  in 2 Thle., auf  $210^{\circ}$  erhitzte, reine Stearinsäure (KIPPING, *Soc.* 57, 538). — Blättchen, selbst in kochendem Alkohol oder Aether schwer löslich. Schmelzp.:  $87,8^{\circ}$  (H.). Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^{\circ}$ ) = 0,7979 bei  $89,4^{\circ}$  (flüssig); = 0,7932 bei  $95^{\circ}$  (KRAFFT, *B.* 15, 1715). Brom bildet krystallinisch-blättriges Dibromostearin  $C_{35}H_{68}Br_2O$  — Schmelzpunkt:  $72^{\circ}$ .

**27. Ketone**  $C_{68}H_{106}O$ .

1. **Cerotoninon**  $(C_{26}H_{53})_2CO$ . *B.* Bei der Destillation von cerotinsäurem Blei (BRÜCKNER, *J. pr.* 57, 17). — Krystallisiert aus Aether in Blättern. Schmelzp.:  $62^{\circ}$ .

Bei der Destillation von freier Cerotinsäure entsteht, neben anderen Produkten, ein Cerotoninon, welches aus Aceton in Blättchen krystallisiert und bei  $92^{\circ}$  schmilzt (NAFZGER, *A.* 224, 237). Es ist sehr schwer löslich in absolutem Alkohol und Aceton.

2.  **$\beta$ -Cerotoninon**. *V.* In den Cocablättern (HESSE, *A.* 271, 220). — Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.:  $66^{\circ}$ .

## B. Ketone $C_nH_{2n-2}O$ .

Aus den Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  sind bis jetzt keine Ketone dargestellt worden. Die ungesättigten Ketone  $C_nH_{2n-2}O$  entstehen aus den Ketonen  $C_nH_{2n}O$  durch Wasserentziehung.  $2C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O$ . Dem Dimethylketon  $(CH_3)_2CO$  kann durch Schwefelsäure, Aetzkalk u. s. w. Wasser entzogen werden. Bei den höheren Ketonen  $C_nH_{2n}O$

gelingt dies nur durch Zinkalkyle. Die Ketone  $C_nH_{2n-2}O$  entstehen auch durch Zersetzung der Ketonensäuren  $C_nH_{2n-4}O_3$ , ganz ebenso wie die Ketone  $C_nH_{2n}O$  aus den Ketonensäuren  $C_nH_{2n-2}O_3$ . Die Ketone  $C_nH_{2n-2}O$  verbinden sich direkt mit Brom, HCl, HJ,  $NH_3$  und Wasserstoff.

## I. Ketone $C_6H_8O$ .

1. **Aethylidenaceton, 2-Pentenon**  $CH_3CH:CH.CO.CH_3$ . B. Beim Kochen von 2,4-Pentanolon  $CH_3CH(OH).CH_2.CO.CH_3$  mit Essigsäureanhydrid (CLAISEN, B. 25, 3166). — Flüssig. Siedep.:  $122^\circ$ ; spec. Gew. = 0,861 bei  $15^\circ$ .

1,1,2,3,5,5-Hexachlor-2-Pentenon (4)  $C_5H_2Cl_6O = CHCl_2.CO.CCl:CCl.CHCl_2$ . B. Beim Destillieren von 1 Thl. Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure mit 2 Thln. Eisessig und 25 Thln. Wasser (ZINCKE, FUCHS, B. 25, 2692).  $CHCl_2.CO.CCl:CCl.CCl_2.CO_2H = C_5H_2Cl_6O + CO_2$ . — Bernstein gelbes, durchdringend riechendes Oel. Siedep.:  $147-148^\circ$  bei 20 bis 25 mm. Liefert mit Anilin das Derivat  $C_5H_2Cl_6O.NH.C_6H_5$  und mit o-Phenylendiamin den Körper  $C_5H_2Cl_6.N_2H.C_6H_4$ .

1,1,2,3,5,5-Heptachlor-2-Pentenon (4)  $C_5HCl_7O = CCl_3.CO.CCl:CCl.CHCl_2$ . B. Bei längerem Kochen von Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure mit essigsäurehaltigem Wasser (ZINCKE, FUCHS, B. 25, 2695). — Stechend riechendes Oel. Siedep.:  $182-185^\circ$  bei 13–15 mm. Kalilauge spaltet  $CHCl_3$  ab. Anilin erzeugt das Anilid  $C_6HCl_6O.NH(C_6H_5)$ ; mit o-Phenylendiamin entsteht  $C_6HCl_6.N_2H.C_6H_4$ .

Derivate  $CH_3.CO.CH:C(NH_2).CH_3$ ,  $C_2H_4[NH.C(CH_3):CH.CO.CH_3]_2$  u. A. s. 2, 4-Pentandion.

2. **2-Methyl-1,3-Butenon**  $CH_3.CO.C(CH_3):CH_2$ . B. Beim Erwärmen von (20 g) des entsprechenden Oxims  $C_6H_8N.OH$  mit (200 ccm) verd. Schwefelsäure (WALLACH, A. 262, 345). — Oel. Siedep.:  $98-102^\circ$ .

3. **Acetyltrimethylen, Aethanoyl-Cyclopropan**  $CH_3.CO.CH \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Bei längerem Erhitzen von Aethylenacetessigsäure auf  $200^\circ$  (PERKIN, B. 17, 1441).  $CH_3.CO.C(C_2H_5).CO_2H = CO_2 + C_6H_8O$ . Beim tropfenweisen Versetzen von 5-Brom-2-Pentanon mit KOH (LIPP, B. 22, 1207). — Flüssig. Siedep.:  $112-113^\circ$  bei 720 mm. Polymerisirt sich leicht, besonders in Gegenwart von Mineralsäuren. Wird von Natrium (und wasserigem Aether) zu Methylpropylcarbinol und s-Dimethyldipropylglykol  $C_{10}H_{22}O_2$  reducirt (MARSHALL, PERKIN, Soc. 59, 875). Verbindet sich leicht mit HBr zu  $CH_3.CO.C_2H_4.CH_2.Br$ . Beim Erhitzen mit HCl (auf  $100^\circ$ ) entsteht Acetylpropylalkohol.

4. **Keton**  $C_6H_8O$ . B. Findet sich im rohen Holzgeist (CLAISEN, B. 8, 1257; PINNER, B. 15, 594). — Flüssig. Siedep.:  $129-131^\circ$ . Liefert mit Natriumdisulfit ein Additionsprodukt, das sich schwer in Wasser löst und mit Säuren oder Alkalien sofort wieder das Keton  $C_6H_8O$  abscheidet. Identisch mit Dumasins S. 1009.

Keton  $C_6Cl_8O$  siehe Tetrachlordiketo-k-penten  $C_6Cl_4O_2$ .

## 2. Ketone $C_6H_{10}O$ .

1. **Mesityloxyd (Isopropylidenaceton, 2-Methyl-2-Pentenon) (4)**  $(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3$ . B. Bei der Einwirkung von  $H_2SO_4$  (KANE, P. 44, 475), Kalk (FITTIG, A. 110, 32), Zinkmethyl oder Zinkäthyl (PAWLOW, A. 188, 130) auf Aceton. Mit Salzsäure gesättigtes Aceton giebt, beim Behandeln mit alkoholischem Kali, Mesityloxyd (KANE). Beim Behandeln von Diacetonalkohol mit Vitriolöl (HEINTZ, A. 178, 351).  $CH_3.CO.CH_2.C(CH_3)_2.OH = C_6H_{10}O + H_2O$ . Diacetonamin zerfällt, in der Wärme, in  $NH_3$  und Mesityloxyd (SOKOLOW, LATSCHINOW, B. 7, 1387, 1777; HEINTZ, A. 174, 156).  $C_6H_{12}NO = C_6H_{10}O + NH_3$ . Entsteht, neben Diacetonalkohol (HEINTZ, A. 178, 342), beim Behandeln von Diacetonaminsalzen mit Kaliumnitrit (SOKOLOW, LATSCHINOW). Oxymesitencarbonsäure  $C_7H_{10}O_3$  und Oxymesitendicarbonsäure  $C_8H_{10}O_5$  zerfallen, beim Erhitzen mit Kalk, in  $CO_2$  und Mesityloxyd (HANTZSCH, A. 222, 21). — D. Reines, wasserfreies Aceton wird ohne Abkühlung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und dann 2–3 Wochen in der Kälte stehen gelassen. Man wäscht das Produkt mit Wasser, schüttelt es mit concentrirter Natronlauge und destillirt das abgehobene, durch Waschen nicht ganz von Natron befreite Produkt mit Wasserdämpfen. Das Destillat zerfällt, beim Fraktionniren, in Mesityloxyd (Siedep.:  $129-131^\circ$ ) und Phoron  $C_8H_{14}O$  (Siedep.:  $180-200^\circ$  (KASANZEW, Z. 7, 173; vgl. CLAISEN, A. 180, 4).

Stark nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $129,5-130^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,8706 bei  $4^\circ$ ; 0,8612 bei  $15^\circ$ ; 0,8548 bei  $25^\circ$  (PERKIN, Soc. 53, 587). Siedep.:  $24,5^\circ$  bei 8,84 mm;  $37^\circ$  bei 18,78 mm;  $41^\circ$  bei 23 mm;  $50^\circ$  bei 37 mm;  $57,1^\circ$  bei



55,22 min; 62,5° bei 82 mm (KAHLBAUM, *Siedetemp. u. Druck* 85). Molek.-Brechungsvermögen = 49,7 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 352). Spec. Gew. = 0,8578 bei 20°/4°; Brechungsvermögen:  $\mu_a = 1,44028$  (BRÜHL, *A.* 235, 8). Verbrennungswärme (flüssig) = 846,138 Cal. (LUGININ, *J.* 1885, 192). Unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Alkohol mischbar. Geht, beim Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure, in Aceton über. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure entstehen Mesitylen  $C_9H_{12}$  und ein Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{14}$  (Siedep.: 193—195°). Bei anhaltendem Kochen von Mesityloxyd mit verdünnter Salpetersäure entstehen Essigsäure und Oxalsäure. Bei der Oxydation mit Chamäleonlösung entstehen Essigsäure und Oxyisobuttersäure (PINNER, *B.* 15, 591).  $PCl_5$  erzeugt das ölige, nicht flüchtige Chlorid  $C_8H_{10}Cl_2$ , das stark nach Terpinolöl riecht, in Wasser unlöslich ist und an der Luft verharzt. Bei der Destillation über Kalk zerfällt es in  $HCl$  und  $C_8H_8Cl$ , eine bei 130° siedende, terpinolartig riechende Flüssigkeit (BAEYER, *A.* 140, 298). Salzsäuregas, in ein Gemenge von Mesityloxyd und Bittermandelöl geleitet, erzeugt das Keton  $C_8H_7.CO.C_6H_5$ . Beim Erhitzen von Mesityloxyd mit Acetamid und  $ZnCl_2$  entsteht bei 175—180° siedendes Oxyhydrocollidin  $C_8H_{13}NO$  (CANZONERI, SPICA, *G.* 14, 349).

Verbindungen. Mesityloxyd verbindet sich leicht mit Ammoniak zu Diacetamin  $C_8H_{13}NO$  (S. 980).

a. Verbindung  $C_{12}H_{20}O$ . *B.* Beim Behandeln von Mesityloxyd mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 140, 299). — *D.* Man trägt (dreiprocentiges) Natriumamalgam in die Lösung von 25 g Mesityloxyd in 75 cem Alkohol und 25 cem Wasser ein und fällt, nach einigen Tagen, mit Wasser (CLAISEN, *A.* 180, 7). — Campherartig riechendes Oel, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Siedep.: 213—217°. Giebt mit Chlorzink Kohlenwasserstoffe  $C_{12}H_{20}$  (?) u. a.

b. Verbindung  $C_{24}H_{42}O$  (?). Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine ziemlich verdünnte, wässrig-alkoholische Lösung von Mesityloxyd (CLAISEN, *A.* 180, 8). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 110—120°.

Mesityloxyddibromid  $C_8H_{10}O.Br_2$ . Die Lösung von Mesityloxyd in (10 Thln.)  $CS_2$  nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Das Produkt kann mit Wasserdämpfen überdestillirt werden (CLAISEN, *A.* 180, 11). — Schweres, äußerst leicht zersetzbares Oel.

Keton  $C_8H_{11}JO$ . Mesityloxyd absorbiert Jodwasserstoffgas (PAWLOW, *A.* 188, 138). Die Verbindung ist ein schweres, dunkles Oel, das durch alkoholisches Kali wieder in  $HJ$  und  $C_8H_{10}O$  zerfällt.

Methylisobutylketonsulfonsäure  $C_8H_{12}SO_4 = (CH_3)_2.C(SO_3H).CH_2.CO.CH_3$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Stehen von Mesityloxyd mit Natriumdisulfidlösung (PINNER, *B.* 15, 592). —  $Na.C_8H_{11}SO_4 + H_2O$ . Krystalle. Schmilzt bei 95° unter beginnender Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich langsam beim Kochen mit Wasser. Wird von konzentrierter Natronlauge leicht zersetzt, unter Abscheidung von Mesityloxyd.

Mesitylschwefelsäure  $C_8H_{10}O.H_2SO_4$ , Mesitylphosphorsäure  $C_8H_7PO_4$  u. s. w. siehe S. 798.

Mesitylsäure  $C_8H_{13}NO_8 + H_2O = (CH_3)_2.C \begin{matrix} \diagup CH_2.C(CH_3).CO_2H \\ \diagdown CO.NH \end{matrix} + H_2O$ . *B.* Beim Kochen von, mit Chlorwasserstoffgas gesättigtem, Aceton mit  $KCN$  und Alkohol (SIMPSON, *A.* 148, 351).  $C_8H_{10}O + 2HCN + 2H_2O = C_8H_{13}NO_8 + NH_3$ . Ebenso aus Mesityloxyd (WEIDEL, HOPPE, *M.* 13, 605). Bei dieser Reaktion entsteht zunächst Mesitonsäure  $C_8H_{12}O_8$ , die sich mit  $HCl$  zu  $(CH_3)_2.CCl.CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H$  verbindet. Dann erfolgt der Austausch von Chlor gegen Cyan; das entstandene Nitril zerlegt sich dann weiter.  $(CH_3)_2.C(CN).CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H + H_2O = (CH_3)_2.C(CO.NH_2).CH_2.C(OH)(CH_3).CO_2H = C_8H_{13}NO_8 + H_2O$ . — *D.* Siehe Mesitonsäure S. 607. — Krystallisiert aus siedendem Wasser in langen prismatischen (*M.* 13, 607) Nadeln. Verliert, schon unter 100°, das Krystallwasser und schmilzt dann bei 174° (PINNER, *B.* 14, 1074). Destillirbar. Unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Wasser und in kaltem Alkohol. Leicht löslich in konzentrierten Säuren und daraus durch Wasser fällbar. Reagiert sauer, treibt  $CO_2$  aus; die Salze sind meist sehr löslich in Wasser. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen und auch nicht durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 130°. Bleibt beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure unverändert; beim Erhitzen damit, auf 160°, entstehen  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Mesitonsäure  $C_8H_{12}O_8$ .  $KMnO_4$  greift die Säure  $C_8H_{13}NO_8$  nur in saurer Lösung an und erzeugt dann Essigsäure, Dimethylmalonaminsäure  $(CH_3)_2.C(CO.NH_2).CO_2H$  und Dimethylsuccinimid  $(CH_3)_2.C \begin{matrix} \diagup CH_2.CO \\ \diagdown CO.NH \end{matrix}$ .

$Ag.C_8H_{12}NO_8$ . Perlmutterglänzende Tafeln, in Wasser sehr löslich.

**Aethylester**  $C_{10}H_{17}NO_3 = C_8H_{12}NO_3 \cdot C_2H_5$ . Prismen (PINNER; vgl. *B.* 15, 578; WEIDEL, HOPPE, *M.* 13, 608). Schmelzp.:  $90^\circ$ . Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und verdünnten Säuren. Verbindet sich nicht mit  $C_2H_5Br$ . Liefert mit Benzoylchlorid bei  $74^\circ$  schmelzende indifferente Krystalle  $C_{17}H_{21}NO_4$ .

**Amid**  $C_8H_{14}N_2O_2 = C_6H_{12}NO_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$ ; entsteht auch direkt beim Verarbeiten des Produktes aus Aceton, HCl und KCN auf Mesitylsäure (PINNER, *B.* 15, 577). — Warzige Konglomerate. Schmelzpunkt:  $222^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Mesityloxydplatinchlorür (?)**  $C_6H_{10}O \cdot PtCl_2$ . *B.* Aus Aceton und  $PtCl_4$  (S. 978).

**Trichlormesitylchlorid (?)**  $C_6H_7Cl_3O$ . *B.* Aus Aceton und Chlor (S. 989).

**Isonitrosomesityloxyd**  $C_6H_7NO_2 = (CH_3)_3C \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot N \cdot OH$ . *B.* Aus Mesityloxyd mit Isoamylnitrit und alkoholischem Natriumäthylat (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 529). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.:  $102^\circ$ .

2. **Dumasin**. *B.* Beim Durchleiten von Essigsäure oder Aceton durch eine glühende Röhre oder bei raschem und starkem Erhitzen von Acetaten (KANE, *P.* 44, 494), namentlich von 2 Thln. Bleizucker mit 1 Thl.  $CaO$  (HEINTZ, *P.* 68, 277). Vgl. Keton  $C_6H_8O$  (S. 1007). — Gewürzhaft riechendes Oel. Siedep.:  $120-125^\circ$  (FRTTIG, *A.* 110, 21). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (Unterschied von Mesityloxyd). —  $C_6H_{10}O + NaHSO_3 + 2H_2O$ . Krystalle, leicht löslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser bewirkt sofortige Spaltung.

**Dichlorodumasin**  $C_6H_4Cl_2O$ . *B.* Beim Destillieren von Dumasin mit  $MnO_2$  und HCl (FRTTIG). — Oel. Siedep.:  $150-155^\circ$ . Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten.

3. **Allylacetone, 1,5-Hexanon**  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . *B.* Bei 6stündigem Kochen von 70 g Allylacetessigsäureäthylester mit 215 g krystallisiertem Aetzbaryt und 1650 ccm  $H_2O$  (ZEIDLER, *A.* 187, 35; MERLING, *A.* 264, 323). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $128-130^\circ$ ; spec. Gew. = 0,834 bei  $27/17,5^\circ$ . Giebt mit  $PCl_5$ :  $C_6H_3Cl$  und  $C_6H_9Cl_2$  (HENRY, *J.* 1878, 379). Liefert mit Natriumamalgam Methylcrotylcarbinol  $C_6H_9O$  und eine kleine Menge eines bei  $254-262^\circ$  siedenden Oeles  $C_{15}H_{22}O_2 = C_4H_7 \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C(CH_3)(OH) \cdot C_4H_7$  (?) (MARKOWNIKOW, KABLUKOW, *Ж.* 13, 358). Verbindet sich, unter gewissen Umständen, mit Natriumdisulfit zu einer amorphen, in Wasser äußerst löslichen Verbindung  $C_6H_{10}O(NaHSO_3)_2$  (Sulfonsäuresalz?) (O. HOFMANN, *A.* 201, 81). Wird von Chromsäuregemisch zu  $CO_2$ , Essigsäure und Oxalsäure oxydirt.

4. **3-Methyl-2,4-Pentenon**  $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot CH \cdot CH_3$ . Derivat  $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot C(NH_2) \cdot CH_3$  s. Methylacetylacetone.

5. **Methyltetramethylenketon (Acetyltetramethylen, Aethanoyl-Cyclobutan)**  
 $CH_2 \cdot CH_2$   
 $CH_3 \cdot CO \cdot \dot{C}H \cdot \dot{C}H_2$  *B.* Bei der trocknen Destillation von tetramethylencarbonsäurem Calcium mit Kalkhydrat (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 51, 237). Aus Tetramethylencarbonsäurechlorid und  $Zn(CH_3)_2$  (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 47). — Flüssig. Siedep.:  $134^\circ$  bei 738 mm; spec. Gew. = 0,9160 bei  $4^\circ$ ; 0,9065 bei  $15^\circ$ . Riecht nach Pfefferminze. Verbindet sich mit  $NaHSO_3$ .

**Acetyltetramethylen (?)**. *B.* Bei der trockenen Destillation der Trimethylenacetessigsäure (W. H. PERKIN, *B.* 16, 1789).  $C_8H_6 \cdot C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H = C_6H_{10}O + CO_2$ . Nach Campher riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $109-110^\circ$ . Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ .

6. **Methyl-3-Ketopentamethylen (1-Methyl-3-Cyclopentanone)**  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \\ \quad \quad \quad \searrow \\ \quad \quad \quad CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$   
 $CO$ . *B.* Durch Destillation von 1 Thl. 3-Methyladipinsäure mit 2 Thln. Natronkalk (SEMMLER, *B.* 25, 3517). — Oel. Siedep.:  $141-143^\circ$ ;  $42,5-44^\circ$  bei 13 mm; spec. Gew. = 0,9042 bei  $20^\circ$ . Rechtsdrehend. Molekularrefraktion = 28,08.

### 3. Ketone $C_7H_{12}O$ .

1. **Aethyltetramethylenketon, Propanoyl-Cyclobutan**  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \quad \quad \quad \searrow \\ \quad \quad \quad CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$  *B.*  
 $C_2H_5 \cdot CO \cdot \dot{C}H \cdot \dot{C}H_2$ . Aus  $C_3H_5 \cdot CH \cdot COCl$  und  $Zn(C_2H_5)_2$  (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 51). — Flüssig. Siedep.:  $155-156^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9094 bei  $4^\circ$ ; 0,9004 bei  $15^\circ$ . —  $C_7H_{12}O \cdot NaHSO_3$ . Glänzende Prismen.

2. **Suberon**  $C_7H_{12}O = C_6H_{12} \cdot CO$ . *B.* Bei der Destillation von Korksäure mit Kalk, neben wenig Hexan (BOUSSINGAULT, *A.* 19, 308; TILLEY, *A.* 39, 166). — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.:  $179-181^\circ$  (i. D.). Dampfdichte = 3,73 (DALE, SCHORLEMMER, *A.*



199, 147). Wird von konzentrierter Salpetersäure zu  $\alpha$ -Pimelinsäure oxydirt. Reducirt nicht Silber- oder alkalische Kupferlösung. Nimmt sehr leicht Brom auf; das Produkt verliert, schon in der Kälte, HBr und liefert, bei der Destillation über KOH, ein bei  $180-185^\circ$  siedendes Oel  $C_7H_{12}O$  (LADENBURG, B. 14, 2406).

**Hydrocyanid**  $C_8H_{13}NO = OH.C_7H_{12}.CN$ . B. Suberon verbindet sich leicht mit nascenter Blausäure zu einem flüssigen Hydrocyanid (SPIEGEL, A. 211, 118). — Koncentrirte Salzsäure zerlegt dieses Hydrocyanid in Öxysubersäure  $C_8H_{14}O_8$  und zwei indifferente Körper, von denen der eine (aus heißem Wasser) in glänzenden Blättchen krystallisiert und bei  $130^\circ$  schmilzt, während der andere bei  $179^\circ$  schmilzt, in Wasser unlöslich ist und (aus Alkohol) in Nadeln krystallisiert.

3. **Keton**  $C_7H_{12}O$ . B. Bei der Destillation von camphoronsaurem Calcium mit Kalk (KACHLER, A. 159, 294).  $C_9H_{12}O_5 = C_7H_{12}O + 2CO_2$ . — Oel. Siedep.:  $100-115^\circ$ .

4. **Ketone**  $C_8H_{14}O$ . 1. B. Bei der Einwirkung von 1 Mol. Propionylchlorid auf 1 Mol. Zinkmethyl, in der Kälte, neben Methyläthylketon (PAWLOW, A. 188, 138). — Oel. Siedep.:  $167-168^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8770 bei  $0^\circ$ ; 0,8620 bei  $18^\circ$ . Verbindet sich mit Jodwasserstoffsäure zu dunklem, öligem  $C_8H_{15}JO$ .

Dieselbe (?) Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch aus Methyläthylketon und Benzol (SCHRAMM, B. 16, 1581). — Siedep.:  $163-165^\circ$  bei 729 mm. Spec. Gew. = 0,8547 bei  $15,4^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Brom.

2. **4,2-Oktenon**  $CH_3.CO.CH_2.CH:CH.C_6H_7$ . B. Bei langsamer Destillation von Cineolsäureanhydrid (WALLACH, A. 258, 324).  $C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{14}O + CO + CO_2$ . — Flüssig. Riecht nach Amylacetat. Siedep.:  $173-174^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8530 bei  $20^\circ$ . Brechungs-exponent  $n_D = 1,44003$ . Beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  entstehen m-Hydroxylol  $C_8H_{12}$  und Poly-m-Hydroxylol.

3. **1-Methyl-2-Aethanoyl-Cyclopentan, Methyl-Methylpentamethylenketon**  
 $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2.CH.CH_3 \\ \diagdown CH_2.CH.CO.CH_3 \end{matrix}$ . B. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Kochen von Methylacetylpentamethylen-carbonsäureester mit alkoholischem KOH (COLMAN, PERKIN, Soc. 53, 200).  
 $CH_2 \begin{matrix} \diagup CH_2.CH.CH_3 \\ \diagdown CH_2.C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2KOH = C_8H_{14}O + C_2H_5.OH + K_2CO_3$ . — Pfefferminz-artig riechendes Oel. Siedep.:  $170-171^\circ$ . spec. Gew. = 0,9222 bei  $4^\circ$ ; 0,9136 bei  $15^\circ$ ; 0,9070 bei  $25^\circ$ ; magnetische Molekularrotation bei  $18^\circ = 8,019$ .

## 5. Ketone $C_9H_{16}O$ .

1. **Methyl-Methylhexamethylenketon, 1-Methyl-2-Aethanoyl-Cyclohexan**  
 $CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH(CH_3).CH_2.CH_2.C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5$ . B. Entsteht, neben anderen Körpern, beim Kochen von Methylacethexamethylen-carbonsäureester mit sehr concentrirtem, alkoholischem Kali (FREER, PERKIN, Soc. 53, 214).  $C_4H_8 \begin{matrix} \diagup CH.CH_3 \\ \diagdown C(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 \end{matrix} + 2KOH = C_9H_{16}O + K_2CO_3 + C_2H_5.OH$ . — Flüssig. Siedep.:  $197-200^\circ$ .

2. **Methylheptylenketon, 2-Nonenon**  $CH_3.CO.C_7H_{13}$ . B. Bei der Destillation von  $\beta$ -Thujaketonsäure  $C_{10}H_{16}O_3$  (WALLACH, A. 272, 116). — Flüssig. Siedep.:  $184-186^\circ$ ; spec. Gew. = 0,854 bei  $20^\circ$ .  $n_D = 1,44104$ .

3. **Keton**  $C_9H_{16}O$ . B. Entsteht, neben der Base  $C_9H_{15}N$ , beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitronaphtylen mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, B. 25 [2] 107). — Flüssig. Siedep.:  $180-182^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8903 bei  $0^\circ$ .

Das Oxim  $C_9H_{17}NO$  siedet bei  $220-225^\circ$  unter Zersetzung.

6. **Keton**  $C_{10}H_{18}O$ . B. Aus 1 Mol. Isobutyrylchlorid und 1 Mol.  $Zn(CH_3)_2$  (PAWLOW, A. 188, 139). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.:  $189-191^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8700 bei  $0^\circ$ ; = 0,8550 bei  $20^\circ$ . Verbindet sich mit Salzsäuregas zu öligem  $C_{10}H_{19}ClO$ .

Die Verbindung  $C_{10}H_{19}JO$  ist dunkel gefärbt und krystallinisch.

7. **Keton**  $C_{12}H_{22}O$ . B. Bei der Bereitung von Dimethylisobutylcarbinol aus (1 Mol.) Isovalerylchlorid und 2 Mol.  $Zn(CH_3)_2$  entsteht oft gar kein tertiärer Alkohol, sondern

Methylisobutylketon und das Keton  $C_{12}H_{22}O$  (PAWLOW, A. 188, 140). — Flüssig. Siedep.: 217—219°, spec. Gew. = 0,8640 bei 0°; = 0,8490 bei 20°.

Die Verbindung  $C_{12}H_{22}O.HCl$  ist ein hellgelbes Oel. —  $C_{12}H_{22}O.HJ$ .

## 8. Keton $C_{14}H_{26}O$ (?).

Amenylvaleronat  $C_4H_9.CO.C_9H_{17}$  (?). B. Beim Ueberleiten von Kohlenoxyd bei 160° über Natriumisoamylat  $C_5H_{11}O.Na$  (FRÖLICH, GEUTHER, A. 202, 302. — Flüssig. Siedep.: 279—285°, spec. Gew. = 0,836 bei 7°.

## C. Ketone $C_nH_{2n-4}O$ .

### I. Ketopenten $C_5H_8O$ .

Hexachlorketopenten  $C_5Cl_6O$ . a.  $\beta\gamma$ -Hexachlorketo-r-Penten  $\begin{matrix} CCl_2.CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ddot{C}Cl : CCl \end{matrix} > CO$ .

B. Beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von Hexachlorpentoxy-carbonsäure  $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ddot{C}Cl.CCl_2 \end{matrix} > C(OH).CO_2H$  mit einer 10procentigen Lösung von  $CrO_3$  (ZINCKE, KÜSTER, B. 21, 2727). Man fällt mit Wasser, destillirt das gefällte Oel im Dampfströme und rektificirt es im Vacuum. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 31,5°; Siedep.: 155—158° bei 80 mm. Destillirt an der Luft nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,7605 bei 19°/4°, im flüssigen Zustande. Riecht stechend. Leichtflüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Soda. Löst sich in Natron, dabei in die Säure  $C_5HCl_5O_2$  übergehend. Ammoniak erzeugt einen Körper  $C_5H_2Cl_5NO$  (s. u.). Mit Anilin entsteht ein Anilid  $C_5Cl_5NH(C_6H_5)$ . Geht bei 300° zum größeren Theil in  $\gamma\gamma$ -Hexachlorketopenten über. Diese Umwandlung erfolgt mit  $MnO_2(+HCl)$  schon bei 120°. Verbindet sich nicht mit Blausäure. KCN erzeugt Pentachlorpentoxy-carbonsäure.

Körper  $C_5H_2Cl_5NO = \begin{matrix} CCl.CO.NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ddot{C}Cl.CCl_2.C\dot{H}Cl \end{matrix}$  (?). Beim Stehen einer mit Ammoniakgas gesättigten Lösung von  $\beta\gamma$ -Hexachlorketopenten in Benzol (ZINCKE, KÜSTER, B. 23, 2224). — Lange Nadeln (aus Wasser); Schmelzp.: 127°; rhombische Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol, schwer in Ligroin.

b.  $\gamma\gamma$ -Hexachlorketo-r-Penten  $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ddot{C}Cl.CCl_2 \end{matrix} > CO$ . B. Durch Oxydation von  $\gamma\gamma$ -Hexachlorpentoxy-carbonsäure  $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ddot{C}Cl.CCl_2 \end{matrix} > C(OH)CO_2H$  mit unterchlorigsaurem Natrium oder, neben einem Körper  $C_{10}H_3Cl_{10}O_8$ , mit  $CrO_3$  (und Eisessig) (ZINCKE, KÜSTER, B. 23, 2203). Beim Erhitzen von Hexachlordiketo-r-Hexen  $C_6Cl_6O_2$ , im Rohr, auf 300° (ZINCKE, KÜSTER, B. 24, 926). Bei wiederholtem Destilliren der Trichloracetyltetracrotensäure  $C_6HCl_3O_8$  (ZINCKE, FUCHS, B. 25, 2697). — Grofse, monokline (JANDER, B. 23, 2209) Krystalle. Schmelzp.: 92°. Siedep.: 235,5° bei 740,5 mm; 148° bei 75 mm. Sehr leicht flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Geht bei 300° z. Th. in die  $\beta\gamma$ -Verbindung über. Kali erzeugt zwei Säuren  $C_5HCl_5O_2$ . Mit Ammoniak entsteht Pentachlorpentoxy-carbonsäureamid  $C_5Cl_5O.NH_2$ . Verbindet sich mit Cyanwasserstoff zu Hexachlorpentoxy-carbonsäurenitril. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin und mit Anilin.

$\gamma\gamma$ -Pentachlorbromketo-r-Penten  $C_5Cl_5BrO = \begin{matrix} CBr.CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ddot{C}Cl.CCl_2 \end{matrix} > CO$ . B. Durch Oxydation von  $\beta\gamma$ - oder besser  $\gamma\gamma$ -Hexachlorpentoxy-carbonsäure  $C_6H_2Cl_6O_8$  mit Brom oder unterbromigsaurem Natrium (ZINCKE, KÜSTER, B. 23, 2204). — Monokline (JANDER, B. 23, 2210) Tafeln oder Prismen. Schmelzp.: 102°; spec. Gew. = 2,159 bei 15°. Natron erzeugt Pentachlorpentoxy-carbonsäure, Tetrachlorbrompentoxy-carbonsäure und eine Säure  $C_5Cl_4Br.CO_2H$ . Ammoniak erzeugt Pentachlorpentoxy-carbonsäureamid. Verbindet sich nicht mit Blausäure.

2. Acetyldimethyldiacetylen, 2-Hexinon (5)  $C_6H_8O = CH_3.CO.CH_2.C:C.CH_3$ . B. Entsteht, neben dem Diketon  $C_6H_{10}O_2$ , beim Behandeln von Dimethyldiacetylen mit Vitriolöl (bei 0°) und dann mit Wasser, oder durch Erhitzen desselben mit alkoholischer Sublimatlösung auf 100° (GRINER, A. ch. [6] 26, 359). Man wäscht das Produkt mit wässriger Kalilauge, wodurch das Diketon entfernt wird. — Flüssig. Siedep.: 149—150°; spec. Gew. = 0,9137 bei 0°.



**3. Dimethylketopenten**  $C_7H_{10}O = CO \begin{smallmatrix} \text{CH} : C.CH_3 \\ \text{CH}(CH_3).CH_2 \end{smallmatrix}$  (?). *B.* Bei längerem Kochen von Methyluvinsäure (FITTIG, DIETZEL, A. 250, 210).  $C_8H_{10}O_3 = C_7H_{10}O + CO_2$ . — Oel. Siedep.: 118–119°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol u. s. w. Alkalien und Natriumamalgam sind ohne Einwirkung.

#### 4. Ketone $C_8H_{12}O$ .

1. **Keton**  $CH_3.CO.CH:C(CH_3).CH:CH.CH_3$  (?). *B.* Entsteht, neben einem Oele  $C_8H_{14}O_2$ , Hydrocollidin u. a. Körper, bei mehrstündigem Erhitzen von je 13,5 g Hydrocollidindicarbonsäureester mit 15 ccm Salzsäure (von 25%), im Rohr, auf 120–130° (HANTZSCH, A. 215, 48).  $C_8H_{11}N(CO_2.C_4H_5)_2 + 2HCl + H_2O = C_8H_{12}O + NH_3 + 2C_2H_5Cl + 2CO_2$ . Die in den Röhren obenauf schwimmende Oelschicht wird, nach Zusatz von etwas HCl, mit Wasser destilliert. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure auf eine hohe Temperatur erhitzt, um den Körper  $C_8H_{14}O_2$  in das Keton  $C_8H_{12}O$  überzuführen. — Angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 208–209°. Löst sich leicht in einer warmen, concentrirten Lösung von Natriumdisulfit. Absorbt sehr heftig Brom, wahrscheinlich unter Bildung eines Tetrabromides  $C_8H_{10}O.Br_4$ . Mit überschüssigem Brom entsteht ein, aus Alkohol, in sehr feinen Nadelchen krystallisirender Körper  $C_8H_6Br_2O$  oder  $C_8H_6Br_4O$ , der bei 138° schmilzt. Liefert mit Hydroxylamin bei 76° schmelzende Krystalle (HANTZSCH, B. 18, 2582).

#### 2. Methyl-dihydropentenmethylketon, 1-Methyl-2-Aethanoyl-1-Cyclopenten

$CH_3.CO.C \begin{smallmatrix} \text{C}(CH_3) \\ \text{CH}_2.CH_2 \end{smallmatrix} CH_2$ . *B.* Beim Kochen von (60 g) Diacetyl adipinsäureester mit alkoholischem Kali (50–55 g KOH) (PERKIN, Soc. 57, 231).  $C_7H_{11}[CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5]_2 + 4KHO = C_8H_{12}O + 2C_2H_5.OH + 2K_2CO_3 + H_2O$ .  $\alpha\omega$ -Diacetylbutan verliert sehr leicht Wasser (schon beim Kochen mit alkoholischem Kali) und liefert das Keton  $C_8H_{12}O$  (MARSHALL, PERKIN, Soc. 57, 242).  $CH_3.CO.[CH_2]_4.CO.CH_3 = C_8H_{12}O + H_2O$ . Entsteht auch in sehr kleiner Menge beim Verseifen von Diacetyl valeriansäureester durch alkoholisches Kali (PERKIN). — Flüssig. Siedep.: 191°. Riecht pfefferminzartig. Beim Eintragen von Natrium in eine mit Wasser vermischte, ätherische Lösung entstehen der Alkohol  $C_8H_{11}.CH(OH).CH_3$  und ein sehr dickflüssiges Oel  $C_{16}H_{28}O_2$  (?), das bei 250–255° bei 50 mm siedet (M., P.). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung des Ketons  $C_8H_{12}O$ .  $CO.CH_3$  mit Natriumamalgam bilden sich das Pinakon  $C_{16}H_{26}O_2$  und ein Oel  $C_{16}H_{24}O$ .

#### 3. Tanacetophoron, 1-Methoäthen-2-Cyclopentanon $(CH_3)_2.C:C \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CO.CH_2 \end{smallmatrix}$

*B.* Bei der Destillation von Tanacetogendicarbonsäure  $CH_2.C(CO_2H).CH(CH_3)_2$  mit Natronkalk (SEMMLER, B. 25, 3350). — Oel. Siedep.: 89–90° bei 13 mm; spec. Gew. = 0,9378 bei 20°. Molekularbrechungsvermögen = 37,67.  $KMnO_4$  erzeugt das Anhydrid  $C_7H_{12}O_3$  der 2-Methyl-2, 3-Hexandiolsäure (6).

#### 5. Ketone $C_9H_{14}O$ .

1. **Phoron (Diisopropylidenacetone, 2,6-Dimethyl-2, 5-Heptadienon [4])**  $(CH_3)_2.C:CH.CO.CH:C(CH_3)_2$ . *B.* Entsteht, neben Mesityloxyd, aus Aceton und Aetzkalk (FITTIG, A. 110, 32), oder beim Behandeln von Aceton mit Salzsäure und dann mit alkoholischem Kali (BAEYER, A. 140, 301). Nitrosotriacetoneamin zerfällt, beim Erwärmen mit starker Natronlauge, glatt in Phoron, Wasser und Stickstoff (HEINTZ, A. 187, 250).  $C_9H_{16}N_2O_2 = C_9H_{14}O + H_2O + N_2$ . — *D.* Siehe Mesityloxyd (S. 1007). — Grofse, gelblich grüne Prismen. Schmelzp.: 28°. Siedep.: 197,2° bei 743,3 mm; spec. Gew. = 0,8850 bei 20°/4°; 0,8776 bei 29°/4°; Brechungsvermögen:  $\mu_a = 1,49393$  (BRÜHL, A. 235, 15). Molekularbrechungsvermögen = 77,39 (KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 349, 352). Zerfällt, beim Erhitzen mit  $P_2O_5$ , in wenig Aceton,  $H_2O$  und Pseudocumol  $C_9H_{12}$ . Mit concentrirter  $H_2SO_4$  erhält man Aceton,  $H_2O$  und Mesitylen  $C_9H_{12}$ , und bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure Aceton und Mesityloxyd (CLAISEN, A. 180, 18). Von verdünnter Salpetersäure wird Phoron zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Mit Chamäleonlösung erhält man wesentlich Aceton, neben  $CO_2$  und Oxalsäure (PINNER, B. 15, 591).  $PCl_5$  giebt ein Chlorid  $C_9H_3Cl$ , das, mit alkoholischem Kali, wieder in Phoron übergeht.

Aus Phoron, Bittermandelöl und HCl entsteht kein Kondensationsprodukt wie aus Bittermandelöl, HCl und Aceton oder Mesityloxyd. Phoron enthält daher nicht die Gruppe —  $CO.CH_3$  (CLAISEN, CLAPARÈDE, B. 14, 352).

**Desoxyphoron**  $C_{18}H_{28}O$ . *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Phoronlösung mit Zink und Schwefelsäure, und ebenso aus Phorontetrabromid (CLAISEN, *A.* 180, 9). — Krystallisirt (aus heißem Alkohol oder Aether) in kleinen Nadeln. Schmelzp.: 108—109°. Sublimirbar; lässt sich mit Wasserdämpfen überdestilliren. Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

**Phorontetrabromid**  $C_9H_4O.Br_4$ . *D.* Brom wird in eine Lösung von Phoron in  $CS_2$  getropft (CLAISEN, *A.* 180, 12). — Flache, sechseckige, monokline Prismen. Schmelzp.: 88—89°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. Geht, beim Behandeln mit Zink und Salzsäure, in Desoxyphoron über.

**Verbindung**  $C_9H_5JO$ . *D.* Man leitet HJ in ein Gemenge von Phoron und concentrirter Jodwasserstoffsäure (KASANZEW, *Z.* 7, 174). — Nicht flüchtiges Oel; krystallisirt in der Kälte und schmilzt dann bei +13°. Zerfällt mit alkoholischem Kali sofort in HJ und Phoron.

**Diisobutylketondisulfonsäure**  $C_9H_{18}S_2O_7 = (CH_3)_2.C(SO_3H).CH_2.CO.CH_2.C(SO_3H)(CH_3)_2$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht bei längerem Stehen von Phoron mit Natriumdisulfidlösung (PINNER, *B.* 15, 593). — Das Natriumsalz  $Na_2.C_9H_{16}S_2O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$  krystallisirt (aus Alkohol) in glänzenden Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Phoron und Blausäure. Mit Salzsäuregas gesättigtes Phoron wird mit Alkohol und KCN gekocht. Es entsteht ein neutrales, stickstoffhaltiges Krystallpulver, das (aus siedendem Alkohol) in Blättchen krystallisirt. In kaltem Wasser und Alkohol ist der Körper unlöslich. Mit alkoholischem Kali gekocht, entweicht kein  $NH_3$  (SIMPSON, *A.* 148, 356).

**Xyliton (Xylitöl)**  $C_{12}H_{18}O$ . *B.* Wird als Nebenprodukt erhalten bei der Darstellung von Phoron (aus Aceton und HCl) (PINNER, *B.* 15, 589; vgl. WEIDMANN, SCHWEIZER, *P.* 49, 301; 50, 275). — Gelbliches Oel. Siedep.: 251—252°. Riecht nach Geraniumöl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Wird von concentrirten Säuren leicht verharzt. Oxydationsmittel wirken lebhaft ein.

**Dixyliton**  $C_{12}H_{20}O_2$ . *B.* Nebenprodukt der Darstellung von Phoron (aus Aceton und HCl) (PINNER). — Dicker Syrup. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 310—320°. Liefert dieselben Oxydationsprodukte wie Xyliton.

**2. Campherphoron (Camphren)**  $(CH_3)_2.C \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{array} CH.CH_3$ . *B.* Bei der Destillation von camphersaurem Calcium (GERHARDT, LIÈS, *A.* 72, 293). — Gewürzhaft riechende Flüssigkeit. Siedep.: 200—205° (FITZIG, *A.* 112, 311); spec. Gew. = 0,939 bei 12° (F.). Unlöslich in Wasser. Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen  $\alpha$ -Methylglutarsäure, Essig- und Ameisensäure (KÖNIGS, EPPENS, *B.* 25, 266). Verbindet sich mit  $NH_3O$ . Liefert mit Brom ein Tribromderivat.

**Tribromcampherphoron**  $C_9H_{13}Br_3O$ . *B.* Aus (2 g) Campherphoron, gelöst in (10 g)  $CS_2$ , und (35 g) Brom, gelöst in 25 g  $CS_2$ , bei 0° (KÖNIGS, EPPENS, *B.* 25, 263). — Nadeln. Schmelzp.: 52°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w.

**3. Keton**  $C_9H_{14}O$  oder  $C_{10}H_{14}O$  (?). *B.* Entsteht, neben dem Kohlenwasserstoff  $C_8H_{14}$ , bei der Destillation von sulfocamphersaurem Ammoniak mit  $NH_4Cl$  (DAMSKY, *B.* 20, 2963).  $C_9H_{16}SO_5 = C_9H_{14}O + H_2SO_4$ . — Flüssig. Siedep.: 195—196°. Liefert mit Hydroxylamin eine ölige Verbindung  $C_{10}H_{15}NO$  (?).

**4. Diallylaceton**  $CO(CH_2.C_3H_5)_2$  (?). *B.* Beim Erhitzen von Diallylaceton dicarbonsäure auf 100° (VOLHARD, *A.* 267, 87). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 185 bis 186°; 116° bei 70 mm. Verbindet sich mit 2 Mol. HBr zu Di- $\gamma$ -Bromvaleron.

**5. Diallylaceton, 4-Aethanoyl-1,6-Heptadien**  $(CH_2.CH.CH_2)_2.CH.CO.CH_3$ . *B.* Beim Zerlegen von Diallylacetessigsäureäthylester mit concentrirter, wässriger Kalilauge, neben Diallylessigsäure u. a. K. (WOLFF, *A.* 201, 48). — Siedep.: 174—175°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**6. Ditetramethylenketon**  $CO[CH \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} CH_2]_2$ . *B.* Beim Glühen des Calciumsalzes der Tetramethylen carbonsäure mit Kalkhydrat (COLMAN, PERKIN, *Soc.* 51, 236).  $(C_4H_7.CO_2)_2.Ca = CaCO_3 + C_9H_{14}O$ . — Flüssig. Siedep.: 204—205°. Riecht nach Pfefferminze. Giebt mit  $NaHSO_3$  eine im Wasser ziemlich leicht lösliche Verbindung. Brom wirkt sofort ein, unter Entwicklung von HBr. Verbindet sich mit  $NH_3O$  und mit Phenylhydrazin.



7. **Methyldimethyldihydropentenketon, 1,4-Dimethyl-2-Aethanoyl-1-Cyclopenten**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)=\dot{\text{C}}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . B. Man destillirt Methyladiacetyladipinsäureester

bei 100 mm und kocht den bei 200—220° bei 75 mm siedenden Antheil mit alkoholischem Kali (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 77).  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + 2\text{CO}_2$ . — Pfefferminzartig riechendes Oel. Siedep.: 198—200°.

Verbindung  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ . B. Nebenprodukt der Darstellung von Methyldimethyldihydropentenketon (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 78). — Flüssig. Siedep.: 230—240° bei 30 mm.

8. **o-Methyltetrahydrobenzolzomethylketon, 1-Methyl-2-Aethanoyl-1-Cyclohexen**  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\left\langle\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}\right\rangle\text{CH}_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 30 g  $\alpha\omega$ -Di-

acetylptan in das 6—8fache Vol. abgekühlten Vitriolöls (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 16).  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_5\text{H}_{10}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 = \text{C}_9\text{H}_{14}\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Man giest, nach 1—2 Tagen, das Gemisch in Wasser, löst das gefällte Oel in Aether, verdunstet die ätherische Lösung und fraktionirt den Rückstand. Der bei 190—210° siedende Theil wird noch einmal, in gleicher Weise, mit Vitriolöl behandelt. — Flüssig. Siedep.: 205—206°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht pfefferminzartig. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol u. s. w. Verbindet sich nicht mit  $\text{NaHSO}_3$ ; verbindet sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Wird von  $\text{P}_2\text{O}_5$  nicht verändert. Mit Natrium (und feuchtem Aether) entstehen die Alkohole  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$  und ein dickes Oel  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ , das bei 255—265° bei 50 mm siedet.

6. **Ketone**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ .

1. **Keton**  $\text{C}_7\text{H}_{13}\cdot\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Versetzen von Corianderöl  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$  mit (nicht zu viel einer) einprocentigen Chamäleonlösung, in der Kälte (GROSSER, *B.* 14, 2504). Man destillirt das Keton mit Wasserdämpfen ab, schüttelt das übergegangene Oel mit Natriumdisulfatlösung und etwas Alkohol und zerlegt das gebildete Doppelsalz durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Flüssig. Siedep.: 185—186°; spec. Gew. = 0,8970. Verbindet sich mit  $\text{NaHSO}_3$ . Liefert bei der Oxydation mit Chamäleonlösung:  $\text{CO}_2$ , Essigsäure und Dimethylbernsteinsäure.

2. **Methyläthylmethyldihydropentenketon, 2-Methyl-3-Aethyl-1-Aethanoyl-1-Cyclopenten**  $\text{CH}_3\cdot\text{C}=\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Kochen von Aethyldiacetyl-

adipinsäureester  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\dot{\text{C}}\text{H}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  mit alkoholischem Kali (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 252). — Flüssig. Siedep.: 210—215°.

7. **Keton**  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$ . B. Entsteht, neben anderen Körpern, bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Methyläthylketon in Benzol (SCHRAMM, *B.* 16, 1582). — Campherig riechendes Oel. Siedep.: 248—253°.

D. **Keton**  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}$  (?).

**Methyltriäthyldiäthylpropylketon**  $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_3\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (?). B. Beim Ueberleiten von CO über ein Gemenge von Natriumäthylat und Natriumacetat bei 250° (GEUTHER, FRÖHLICH, *A.* 203, 312). — Flüssig. Siedep.: 280—300°.

E. **Ketone (Diketone)**  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ .

Ketone, in welchen die Gruppe CO zweimal vorkommt, nennt man Diketone.

Isonitrosoketone verbinden sich, schon in der Kälte, mit Alkalidisulfiten zu Salzen von Imidosulfonsäuren, welche, durch Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (von 15%), in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Diketone zerlegt werden (PECHMANN, *B.* 20, 3162; 22, 2115).  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Isonitrosoketone zerfallen, beim Kochen mit 20 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (von 15%), in Hydroxylamin und Diketone (PECHMANN, *B.* 20, 3213; 21, 1411).  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3\text{O} + \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . Isonitrosoketone  $\text{R}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{R}_2$  werden durch Erwärmen mit Isoamylnitrit zu Diketonen oxydirt (MANASSE, *B.* 21, 2177).  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{O}\cdot\text{NO} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{OH} + \text{N}_2\text{O}$ .

Diketone entstehen durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch aus Ketonen  $C_nH_{2n}O$  und Estern der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  (CLAISEN, EHRHARDT, B. 22, 1011).  $CH_3.CO.C_3H_7 + CH_3.CO_2.C_2H_5 + Na = C_5H_7.CO.CH_2.CO.CH_3 + C_2H_5O.Na + H$ .

Diketone entstehen beim Zerlegen der Einwirkungsprodukte von  $AlCl_3$  auf Säurechloride durch Wasser (COMBES, A. ch. [6] 12, 211).  $3CH_3.COCl + AlCl_3 = C_6H_7O_3.AlCl_4 + 2HCl$  und  $C_6H_7O_3.AlCl_4 + 4H_2O = CO_2 + CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 + 4HCl + Al(OH)_3$ .

Bildung der Phenylhydrazinderivate von Diketonen aus Alkylacetessigsäuren siehe Phenylhydrazin.

Diketone von der Formel  $R.CO.CHR_1.CHR_2.CO.R_3$  verbinden sich sehr leicht mit  $NH_3$  zu Pyrrolderivaten, und zwar kommt diese Eigenschaft nicht bloß den eigentlichen Ketonen, sondern auch den Ketonsäuren, wie z. B.  $CH_3.CO.CH(CO_2H).CH(CO_2H).CO.CH_3$ . Alle diese Körper geben, nach dem Behandeln mit  $NH_3$ , die Pyrrolreaktion. Man kocht, zu diesem Zweck, eine Probe des Diketonkörpers  $\frac{1}{2}$  Minute lang mit Eisessig und etwas  $NH_3$ , fügt dann verd.  $H_2SO_4$  hinzu, trägt einen Fichtenspahn ein und kocht auf. Bestand die Substanz aus einem Diketon  $R.CO.CH_2.CH_2.CO.R_1$ , so färbt sich der Spahn intensiv roth (KNORR, B. 19, 46; A. 236, 295). Diketone von der Formel  $-CO.CO-$  verbinden sich leicht mit (aromatischen) o-Diaminen zu Chinoxalinen (s. d.).

Diketone von der Formel  $X.CH_2.CO.CO.Y$  werden durch verdünnte Alkalien zu nächst in Triketone  $X.C.CO.CO.Y$  und dann in Chinone  $X.C.CO.CY$  umgewandelt.  
 $Y.C.CO.CH_2X$

**I. Diacetyl, Butandion**  $C_4H_6O_2 = CH_3.CO.CO.CH_3$ . B. Beim Kochen von Isonitroso-methylacetone mit verd.  $H_2SO_4$  (PECHMANN, B. 20, 3213). Beim Destilliren von Ketipinsäure für sich oder mit verd.  $H_2SO_4$  (FITTIG, DAIMLER, HELLER, A. 249, 200).  $CO_2H.CH_2.CO.CO.CH_2.CO_2H = C_4H_6O_2 + 2CO_2$ . Beim Kochen von  $\beta$ -Isonitrosolävulinsäure mit verd.  $H_2SO_4$  (THAL, B. 25, 1723). — D. Man lässt (100 g) Methylacetessigester 12 Stunden lang mit  $1\frac{3}{4}$  l Wasser und 280 g Natronlauge (von 20%) in einem 5 l fassenden Kolben stehen, fügt (50 g)  $NaNO_2$  (von 98%) hinzu und versetzt dann, unter Kühlung auf 0°, allmählich mit 700–800 ccm Schwefelsäure, indem man gleichzeitig einen Luftstrom hindurchsaugt, übersättigt die Lösung mit Natronlauge und fügt darauf Schwefelsäure bis zur eben auftretenden sauren Reaktion hinzu. Man theilt die gesammte Flüssigkeit in 2 Thle., versetzt jede der beiden Hälften mit Natron bis zur deutlichen Gelbfärbung und dann mit je (1500 g) krystallisirter Soda und destillirt rasch die Hälfte der Flüssigkeit ab. Den Rückstand neutralisirt man mit verd.  $H_2SO_4$ , verdünnt dann die Lösung mit Wasser bis zum Vol. von ca. 1,75 l, fügt darauf 250 g Vitriolöl hinzu und destillirt, bis eine Probe des Destillats, beim Erwärmen mit Natronlauge, nicht mehr braun gefärbt wird. Man vereinigt die beiden Destillate, fügt  $\frac{1}{7}$  des Gewichts an Vitriolöl hinzu und destillirt. Das zuerst Uebergehende wird noch mehrmals destillirt, unter Zusatz von  $NaCl$  (PECHMANN, B. 24, 3954). — Gelbgrüne Flüssigkeit, deren Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen. Riecht nach Chinon. Spec. Gew. = 0,9734 bei 22°; Siedep.: 87,5–88°. Löslich in 4 Thln. Wasser von 15°. Verbindet sich mit  $NaHSO_3$  und mit 2 Mol. Blausäure. Verbindet sich mit  $NH_3$  zu Trimethylglyoxalin  $C_6H_{10}N_2$ , mit Anilin zu Diacetyldianil  $C_{16}H_{16}N_2$ ; mit o-Diaminen u. s. w. Sehr beständig gegen Säuren. Wird von verdünntem Alkali rasch in Dimethylchinon  $C_8H_{10}O_2$  und dann in p-Xylochinon  $C_8H_8O_2$  umgewandelt. Wird von Zinkstaub und verd.  $H_2SO_4$  in die Alkohole  $C_5H_{12}O_2(OH)_2$  und  $C_4H_8O.HO$  übergeführt.

**s-Tetrachlordiacetyl**  $C_4H_2Cl_4O = CHCl_2.CO.CO.CHCl_2$ . B. Entsteht in kleiner Menge, neben Oxalsäure und s-Tetrachloracetone, beim Behandeln von Chloranilsäure  $(OH)_2.C_6Cl_2O_2$  mit  $KClO_3 + HCl$  (LEVY, JEDLIČKA, A. 249, 93; 254, 87). — D. Siehe s-Tetrachloracetone (S. 988). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum. — Grobe, gelbe, monokline (Fock, A. 249, 93) Tafeln (aus kaltem Aether). Schmelzp.: 83–84°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 204–206° bei 713 mm. Riecht stechend. Ziemlich leicht löslich in Aether. Beim Kochen mit Alkohol und Phenylhydrazin scheidet sich das charakteristische Phenylhydrazinderivat  $C_{16}H_{14}Cl_2N_4O$  in orangerothen Nadelchen ab. Natronlauge spaltet kein  $CHCl_2$  ab. Liefert, mit alkoholischem  $NH_3$ , den Körper  $C_4H_4Cl_2NO_2$ , mit Aethylen-diamin entsteht die analoge Base  $C_{10}H_{10}Cl_2N_2O_4$ . Mit o-Phenylendiamin entsteht Tetrachlordimethylchinoxalin  $C_{10}H_8Cl_4N_2$ . Verbindet sich direkt mit zwei Mol. Blausäure.

**Verbindung**  $C_{10}H_{10}Cl_2N_2O_4 = C_4H_4[NH.CO.C(CHCl_2)_2]_2$  (?). B. Beim Erwärmen der Lösung von 1 Thl. s-Tetrachlordiacetyl in 30 Thln. Alkohol (von 95%) mit Aethylen-diamin (gelöst in Alkohol von 95%) (LEVY, WITTE, A. 254, 94). Man fällt die rubinroth gewordene Lösung durch Wasser. — Haarfeine Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt



unter Zersetzung bei 222—223°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

**Dibromdiacetyl**  $C_4H_4Br_2O_2 = CH_2Br.CO.CO.CH_2Br$  (?). *B.* Beim Versetzen einer heißen Lösung von Diacetyl in  $CS_2$  mit (2 Mol.) Brom (gelöst in  $CS_2$ ) (FITTIG, DAIMLER, KELLER, A. 249, 207). — Fettglänzende Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 116—117°. Leicht löslich in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$  und in heißem Ligroin.

**s-Tetrabromdiacetyl**  $C_4H_2Br_4O_2 = CHBr_2.CO.CO.CHBr_2$ . *B.* Bei anhaltendem Erwärmen von Diacetyl, gelöst in  $CS_2$ , mit überschüssigem Brom (KELLER, B. 23, 35). — Grobse, gelbe Tafeln (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.: 95—96°.

## 2. Ketone $C_6H_8O_2$ .

1. **Acetylpropionyl, 2,3-Pentandion**  $CH_3.CO.CO.C_2H_5$ . *B.* Aus Isonitrosoäthylacetone oder aus Äthylacetessigester mit  $HNO_2$  u. s. w. (PECHMANN, B. 21, 1412). Entsteht auch beim Erwärmen von Isonitrosodiäthylketon mit Isoamylnitrit (MANASSE, B. 21, 2177). — *D.* Wie Diacetyl (PECHMANN, B. 24, 3956). — Dunkelgelbes Oel. Siedep.: 108°. Riecht chinonartig, stechend. Löst sich bei 15° in 15 Thln. Wasser. Geht, durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge, in Durochinon  $C_{10}H_{12}O_2$  über. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Methyläthylketol  $CH_3.CO.CH(OH).C_2H_5$  reducirt.

2. **Acetylacetone, 2,4-Pentandion**  $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3$ . *B.* 1. Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. der Verbindung  $C_6H_7O_3AlCl_4$  (aus Acetylchlorid S. 459 und  $AlCl_3$ ) in 8—10 Thln. Wasser (COMBES, A. ch. [6] 12, 207).  $C_6H_7O_3AlCl_4 + 4H_2O = C_6H_5O_2 + CO_2 + 4HCl + Al(OH)_3$ . Man schüttelt die Lösung mit  $CHCl_3$  aus, verdunstet die Chloroformlösung und fraktionnirt den Rückstand. 2. Man fügt zu einer gut gekühlten Lösung von (5,8 Thln.) Aceton in (30—35 Thln.) Äthylacetat (2,3 Thln.) Natriumdraht (CLAISEN, EHRHARDT, B. 22, 1011). Daneben entsteht Acetylmesityloxyd  $C_8H_{12}O_2$ . Man erwärmt, wenn fast alles Natrium gelöst ist, auf dem Wasserbade, gießt dann in  $1\frac{1}{2}$  l Eiswasser, säuert die abgegossene, alkalische Lösung mit Essigsäure an und fällt mit einer konc. Lösung von Kupferacetat. Der abgesogene Kupferniederschlag wird mit Äther überschichtet und durch Zusatz von verd. Schwefelsäure gelöst. — Flüssig. Siedep.: 136° (kor.) bei 744 mm; spec. Gew. = 0,987 bei 15° (C.). Spec. Gew. = 0,9911 bei 4°; 0,9728 bei 25°; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 61, 841. Riecht nach Aceton und Essigsäure. Löslich in 8 Thln. Wasser. Sehr leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Äther und  $CHCl_3$ . Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin oder Phenylhydrazin. Liefert mit  $PCl_5$  das Chlorid  $C_5H_6Cl_2$ . Wird von Kali in Aceton und Essigsäure zerlegt; mit Natriumamalgam entstehen daher: Isopropylalkohol, Pinakon und Essigsäure. In Gegenwart von freier Säure bewirkt aber Natriumamalgam die Bildung des Glykols  $C_6H_{12}O_2$  und eines bei 270° siedenden Oeles  $C_{10}H_{18}O_3$  (Anhydrid des Alkohols  $C_{10}H_{20}O_2$ ?). Natrium erzeugt die Verbindung  $CH_3.CO.CHNa.COCH_3$ ; durch Alkyljodide kann darin das Natrium gegen Alkoholradikale ausgewechselt werden. HJ erzeugt die Jodide  $CH_3.CHJ.CH_2.CHJ.CH_3$ ,  $CH_3.CHJ.CH_2.CH_2.CH_3$  und schließlich Normalpentan. Wird von Oxydationsmitteln zu Essigsäure oxydirt. Verbindet sich direkt mit 1 Mol. Ammoniak. Liefert mit Anilin  $\alpha\gamma$ -Dimethylchinolin; ähnlich wirken Naphtylamin u. s. w. Giebt mit 1,2-Diaminoäthan die Verbindung  $C_6H_4[NH.C(CH_3):CH.CO.CH_3]_2$ . Mit kohlen saurem Guanidin entsteht 2-Amino-4,6-Dimethylpyrimidin  $C_8H_8N_2$ . Beim Erwärmen mit Aldehydammoniak entsteht das Keton  $(CH_3)_3.C_6H_2N(COCH_3)_2$ . — Verbindung  $CH_3.CO.CHNa.CO.CH_3$ . *D.* Man trägt sehr fein zertheiltes Natrium in eine ätherische Lösung von Acetylacetone ein. — Unlöslich in Äther. Wird von Wasser sofort in Aceton und Natriumacetat zerlegt. —  $Al(C_2H_5O_2)_3$ . Nebenprodukt der Darstellung von Acetylacetone aus Acetylchlorid und  $AlCl_3$  ((COMBES). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 193—194°; siedet unzersetzt bei 314—315° (kor.) (COMBES, Bl. [3] 1, 345). Löslich in Alkohol, Äther und  $CHCl_3$ , unlöslich in Ligroin und Benzol. Wird von kalten Säuren nicht zersetzt.

Verbindung  $C_6H_8O_2.NH_3$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem  $NH_3$  in eine ätherische Lösung von Acetylacetone (COMBES, A. ch. [6] 12, 243). — Perlmutterglänzende Blättchen. Verliert schon an der Luft  $NH_3$ . Zerfällt, beim Aufbewahren, in Wasser und Amino-pentenon. Zerfällt, beim Erwärmen im Rohr, in Aceton und Acetamid.

**2-Amino-2,4-Pentenon (Acetylacetoneamin)**  $C_5H_8NO = CH_3.CO.CH:C(NH_2).CH_3$ . *B.* Man leitet einen raschen Strom von  $NH_3$ -Gas in Acetylacetone, zuletzt auf dem Wasserbade, und fraktionnirt das Produkt (A. u. C. COMBES, Bl. [3] 7, 779). — Zerfließliche Krystalle. Schmelzp.: 43°; Siedep.: 209°. Leicht löslich in kaltem Wasser. Zerfällt durch verd. Säuren oder beim Erwärmen mit Wasser in Acetylacetone und  $NH_3$ . Liefert mit  $NH_3O$  Dimethyloxazol und Acetylacetondioxim. Phenylhydrazin erzeugt Di-

methylphenylpyrazol. Liefert, beim Erhitzen mit  $CH_3J$ , 3-Methyl-2,4-Pentandion,  $NH_4J$  und Basen; bei anhaltendem Erhitzen auf  $220^\circ$  entsteht eine Base  $C_{16}H_{19}N_3$ . —  $C_6H_5NO$ . HCl. Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Aminopentenon. — Verliert, an der Luft, alle Salzsäure. —  $Cu(C_6H_5NO)_2$ .

**2-Aethylamino-2,4-Pentenon**  $C_7H_{13}NO = CH_3.CO.CH:C(CH_3).NH.C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von gasförmigem  $NH_2.C_2H_5$ , zuletzt bei  $100^\circ$ , in Acetylaceton (A. u. C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 781). — Flüssig. Siedep.:  $210-215^\circ$ . Wird durch verd. Säuren in Acetylaceton und  $C_2H_5.NH_2$  gespalten.

**2-Diäthylamino-2,4-Pentenon**  $C_9H_{17}NO = CH_3.CO.CH:C(CH_3).N(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei 3stündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  von Acetylaceton mit Diäthylamin (A. u. C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 782). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt, an der Luft. Siedep.:  $155-156^\circ$  bei 24 mm.

**2-Aethylenamino-2,4-Pentenon**  $C_{12}H_{20}N_2O_2 = C_2H_4[NH.C(CH_3):CH.CO.CH_3]_2$ . *B.* Aus (1 Mol.) Aethylendiamin und (2 Mol.) Acetylaceton (A. u. C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 788). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $111,5^\circ$  (kor.). Siedet im Vakuum unzersetzt bei  $245^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem, unlöslich in Aether. —  $C_{12}H_{20}N_2O_2.2HCl$ . Schmilzt oberhalb  $280^\circ$ . Wird durch Wasser zersetzt. —  $Cu.C_{12}H_{18}N_2O_2$ . Violette, rechteckige Täfelchen. Schmelzp.:  $187^\circ$ .

**3-Chloracetylaceton**  $C_5H_7ClO_2 = CHCl.CO.CH_3$ . *B.* Aus Acetylaceton und 1 Mol.  $SO_2Cl_2$  (COMBES, *B.* 23 [2] 687). — Flüssig. Siedep.:  $158-159^\circ$ . Beim Kochen mit alkoholischem Kaliumacetat entsteht  $CH_3.CO.CH_2.CO.C_2H_5O$ , beim Kochen mit Eisessig und Kaliumacetat wird aber das Diketonderivat  $(CH_3.CO)_2.CH.O.C_2H_5O$  gebildet. —  $Cu(C_5H_7ClO_2)_2$ . Grüne Nadeln.

**3,3-Dichloracetylaceton**  $C_5H_6Cl_2O_2 = CCl_2.CO.CH_3$ . *B.* Aus Acetylaceton und 2 Mol.  $SO_2Cl_2$  (COMBES). — Siedep.:  $87^\circ$  bei 18–20 mm.

**1,1,1,5,5,5-Hexachloracetylaceton**  $C_5H_2Cl_6O_2 = CCl_3.CO.CH_2.CO.CCl_3$ . *B.* Beim Sättigen von Acetylaceton mit Chlorgas, zuletzt in der Wärme und an der Sonne (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 237). Man fraktioniert das Produkt im Vakuum. — Flüssig. Siedep.: 190 bis  $195^\circ$  bei 20 mm. Wird von Natronlauge in Trichloraceton und Trichloressigsäure zerlegt.

**Oktochloracetylaceton**  $C_6Cl_8O_2 = CCl_3.CO.CCl_2.CO.CCl_3$ . *B.* Man löst Hexachlortriketon im gleichen Gewicht, mit Chlor gesättigtem, Eisessig und fügt, unter guter Kühlung, abgepresstes Chlorhydrat hinzu (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 240). — Dicke Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $42-43^\circ$ . Siedep.:  $165-168^\circ$  bei 30–32 mm. Wird durch Erhitzen mit Wasser in Trichloressigsäure und Pentachlormalonsäure zerlegt. Ammoniak erzeugt Trichloracetamid.

**1,1,1,5,5,5-Hexabromacetylaceton**  $C_5H_2Br_6O_2 = CBr_3.CO.CH_2.CO.CBr_3$ . *B.* Aus Acetylaceton und überschüssigem Brom (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 240). Man presst die gebildeten Krystalle ab und krystallisiert sie aus absol. Aether um. — Nadeln. Schmelzp.:  $107-108^\circ$ . Wird durch Alkohol zersetzt. Natronlauge bewirkt Spaltung in Tribromaceton und Tribromessigsäure.

**Heptabromacetylaceton**  $C_5HBr_7O_2 = CBr_3.CO.CBr_2.CO.CHBr_2$ . *B.* Entsteht, neben Oktobromacetylaceton und Hexabromtriketo-r-Hexylen, bei allmählichem Versetzen einer auf  $40^\circ$  erwärmten Lösung von (10 g) Phloroglucin in (1 l) Wasser mit (70 g) Brom (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1723). Man extrahiert das gut über  $H_2SO_4$  getrocknete Reaktionsprodukt mit kaltem  $CS_2$  und fügt zur Lösung wenig Ligroin. Erst scheidet sich Oktobromacetylaceton ab; auf weiteren Zusatz von Ligroin krystallisiert Hexabromtriketo-hexylen und zuletzt Heptabromacetylaceton aus, das man mechanisch von Verunreinigungen befreit. — Große, glasglänzende, monokline Prismen (aus  $CS_2$  + Ligroin) oder perlmutterglänzende Blättchen (aus Ligroin). Schmelzp.:  $93-94^\circ$ . Leicht löslich in Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ , schwerer in Ligroin und kaltem Eisessig. Unlöslich in Natron. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $160^\circ$  entsteht Pentabromaceton. Ammoniak erzeugt Tribromacetamid. Scheidet aus KJ Jod ab.

**Oktochromacetylaceton (Phlorobromin)**  $C_6Br_8O_2 = CBr_3.CO.CBr_2.CO.CBr_3$ . *B.* Beim Behandeln einer Lösung von (1 Thl.) wasserhaltigem Phloroglucin in (200 Thln.) Wasser mit (8 Thln.) Brom (gelöst in Bromwasserstoffsäure) (BENEDIKT, *A.* 189, 165; *M.* 6, 702; ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1717).  $C_6H_6O_3 + 8Br_2 + H_2O = C_6Br_8O_2 + 8HBr + CO_2$ . — Glänzende, dicke Nadeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $154-155^\circ$  (Z., K.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in  $CS_2$  und Ligroin, leichter in Aether,  $CHCl_3$ , Eisessig und Benzol. Löst sich in warmem Alkohol unter Bildung von Pentabromaceton. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $140^\circ$  entstehen Pentabromaceton, Bromoform und  $CO_2$ . Ammoniak erzeugt Tetrabromacetamid. Scheidet aus KJ Jod ab.

**1,3,5-Trichlorpentabromacetylaceton**  $C_6Cl_3Br_5O_2 = CClBr_2.CO.CClBr.CO.CClBr_2$ . *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Trichlorphloroglucin in Eisessig in überschüssiges



Bromwasser oder beim Behandeln einer Lösung von Tribromphloroglucin in Eisessig mit Chlorhydrat (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1720). — Glasglänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 93—98°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Die Lösungen in Ligroin und namentlich in Aether sind unbeständig. Ammoniak erzeugt Chlordibromacetamid.

**Hexachlordibromacetylaceton**  $C_6Cl_6Br_2O_2 = CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br$ . *B.* Man fügt zu einer Lösung von 1 Thl. Hexachlortriketon in (1 Thl.) Eisessig ( $1\frac{1}{2}$  Thle.) Brom und dann (50—60 Thle.) Eiswasser (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 235).

$CCl_2.CO.CCl_2 + Br_4 + H_2O = C_6Cl_6Br_2O_2 + CO_2 + 2HBr$ . Man lässt einige Stunden stehen. — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 57—58°; Siedep.: 200—201° bei 25—26 mm. Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird von verd. Kali, in der Kälte, nicht angegriffen. Konzentrierte Kalilauge bewirkt Spaltung in Dichloressigsäure und Dichlorbromessigsäure. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entstehen Tetrachlorbromaceton, Dichlorbrommethan und  $CO_2$ .  $NH_3$  erzeugt Dichlorbromacetamid. Anilin erzeugt Dichloracetanilid und Bromacetanilid.

**Diacetylcarbinolacetat**  $C_7H_{10}O_4 = (CH_3.CO)_2.CH.OC_2H_5O$ . *B.* Beim Kochen von Chloracetylaceton mit Kaliumacetat und Eisessig (COMBES, *B.* 23 [2] 687). — Siedep.: 111° bei 21 mm. Reagirt stark sauer.  $Cu(C_2H_3O_2)_2$ . Grüner Niederschlag.

### 3. Ketone $C_6H_{10}O_2$ .

1. **Methylpropyldiketon (2,3-Hexandion, Acetylbutyryl)**  $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$ . *B.* Beim Kochen von Isonitrosopropylaceton mit verdünnter Schwefelsäure (ÖTTE, PECHMANN, *B.* 22, 2119). — Stechend riechendes Oel. Siedep.: 128°; spec. Gew. = 0,9343 bei 19°/4°.

2. **Acetylmethyläthylketon (2,4-Hexandion, Acetylpropionylmethan)**  $CH_3.CO.CH_2.CO.C_2H_5$ . *B.* Aus Methyläthylketon mit Natrium und Aethylacetat (CLAISEN, EHRLHARDT, *B.* 22, 1014). Man erwärmt zuletzt, gießt dann in Eiswasser, säuert mit Essigsäure an, hebt das Aethylacetat ab und schüttelt die saure Lösung noch einige Male mit Aether aus. Die vereinigten Aether- und Aethylacetatlösungen destillirt man ab, löst den Rückstand in verd. Alkohol und fällt die Lösung mit Kupferacetat. Entsteht, neben dem Keton  $C_6H_{10}O_2$ , beim Erhitzen von Dimethyldiacetylen  $C_6H_8$  mit alkoholischer Sublimatlösung auf 100° (GRINER, *A. ch.* [6] 26, 362). — Oel. Siedep.: 158°; spec. Gew. = 0,9538 bei 15°. —  $Cu(C_6H_9O_2)_2$ . Blaue Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 197—198°.

3. **Acetonylaceton, 2,5-Hexandion**  $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ . *B.* Bei  $1\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen von 1 Thl. Pyrotitritsäure mit 5—6 Thln. Wasser auf 150—160° (PAAL, *B.* 18, 58).  $C_6H_8O_5 + H_2O = C_6H_{10}O_2 + CO_2$ . Entsteht in kleiner Menge bei mehrstündigem Erhitzen von Acetonylacetessigsäureäthylester mit Wasser auf 160° (PAAL, *B.* 18, 59).  $CH_3.CO.CH(CO_2.C_2H_5).CH_2.CO.CH_3 + H_2O = C_6H_{10}O_2 + CO_2 + C_2H_5.OH$ . Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Dimethylfuran  $\begin{matrix} CH_3.C(CH_3) \\ CH_3.C(CH_3) \end{matrix} > O$  mit verd. HCl auf 170° (DIETRICH, PAAL, *B.* 20, 1086). Durch Erhitzen von Sylvancarbonessigsäure  $C_8H_8O_5$  mit verdünnter HCl auf 200° (POLONOWKY, *A.* 246, 24). Beim Kochen von Isocarbopyrotitritsäure mit Wasser (KNORR, *B.* 22, 164).  $C_8H_8O_5 + H_2O = C_6H_{10}O_2 + 2CO_2$ . Bei 2—3 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 10 g Diacetbernsteinsäureester mit 100 cm Natronlauge (von 3%) (KNORR, *B.* 22, 169, 2100).  $C_8H_8O_6(C_2H_5)_2 + 4NaOH = C_6H_{10}O_2 + 2C_2H_5O + 2Na_2CO_3$ . — Flüssig. Siedep.: 194° (i. D.) bei 754 mm; spec. Gew. = 0,9955 bei 11,6°; 0,9945 bei 19,1° (KNORR); 0,9696 bei 20,8°/4°; 0,9150 bei 80,4°/4°. Molekularrefraktion = 48,88 (EYKMAN, *B.* 25, 3074). Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in konzentrierter Kalilauge oder Potaschelösung. Verbindet sich mit 2 Mol. Hydroxylamin und mit 2 Mol. Phenylhydrazin. Verbindet sich leicht mit Amidoderivaten (von stark basischem Charakter, aber nicht mit Säureamiden, o-Nitranilin, p-Anilinsulfonsäure), unter Wassertritt, zu Pyrrolderivaten (PAAL, SCHNEIDER, *B.* 19, 3157). Liefert mit alkoholischem Ammoniak Dimethylpyrrol. Verbindet sich z. B. mit o-Amidophenol zu o-Dimethylpyrrolphenol  $C_{13}H_{15}NO$  und mit m-Amidobenzoessäure zu m-Dimethylpyrrolbenzoessäure  $C_{13}H_{13}NO_2$ , mit Aethylendiamin zu der Base  $C_{14}H_{20}N_2$  u. s. w. Mit  $P_2S_3$  oder  $P_2S_5$  entsteht glatt Thioxen  $C_6H_8S$ ; ebenso erhält man mit Selenphosphor Selenoxen  $C_6H_8Se$ . Wird durch Destillation mit  $ZnCl_2$  in  $\alpha$ -Dimethylfuran umgewandelt. Conc. Salpetersäure erzeugt einen Körper  $C_6H_4N_2O_3$  (s. u.).

**Körper  $C_6H_4N_2O_3$** . *B.* Man erwärmt gelinde (1 g) Acetonylaceton mit (5 g) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,45) (ANGELI, *B.* 24, 1305). — Große Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 128—129°. Leicht löslich in Aceton, Essigäther und Benzol; schwer in Aether, fast unlöslich in Ligroin. Löst sich mit gelber Farbe in Natron. Liefert ein Phenylhydrazinderivat.

**Phenylhydrazinderivat**  $C_{12}H_{10}N_2O_2 = C_6H_4N_2O_2(N_2H.C_6H_5)$ . B. Beim Versetzen einer warmen Lösung des Körpers  $C_6H_4N_2O_2$  (s. o.) in Eisessig mit Phenylhydrazin (ANGELI, B. 24, 1306). — Kleine, gelbe Nadelchen (aus Aceton). Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $161^\circ$ .

4. **Methylisopropyldiketon (sekundäres  $\alpha$ - $\beta$ -Diketohehexan, Acetylisobutyryl, 2-Methyl-2,3-Pentandion)**  $CH_3.CO.CO.CH(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Isonitroso-methylisopropylketon mit verd. Schwefelsäure (OTTE, PECHMANN, B. 22, 2121). — Gelbes, stechend riechendes Oel. Siedep.:  $115-116^\circ$ . Schwer löslich in Wasser.

5. **Methylacetylaceton, 3-Methyl-2,4-Pentandion**  $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.CH_3$ . B. Aus Acetylaceton, Natrium und  $CH_3J$  bei  $140^\circ$  (DUNSTAN, DYMOND, Soc. 59, 428). Beim Erhitzen von 2-Amino-2,4-Pentenon  $CH_3.CO.Cl:C(NH_2).CH_3$  mit  $CH_3J$  auf  $100^\circ$  (A. u. C. COMBES, Bl. [3] 7, 785). — Flüssig. Siedep.:  $169^\circ$  (D., D.). Siedep.:  $74-75^\circ$  bei 20 mm; spec. Gew. = 0,9941 bei  $4^\circ$ ; 0,9773 bei  $25^\circ$ ; 0,9408 bei  $100^\circ$ ; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 61, 848. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Trimethylisoxazol  $C_6H_{11}NO$  und mit  $NH_3$  zu Dihydrotrimethylisoxazol  $C_6H_{11}NO$ .

2-Amino-3-Methyl-2,4-Pentenon  $C_6H_{11}NO = CH_3.CO.C(CH_3).C(CH_3).NH_2$ . B. Beim Einleiten von  $NH_3$ -Gas in Methylacetylaceton, zuletzt unter Erwärmen (A. u. C. COMBES, Bl. [3] 7, 783). — Schmelzp.:  $105^\circ$ .

#### 4. Ketone $C_7H_{12}O_2$ .

1. **Acetylmethylpropylketon, 2,4-Heptandion**  $CH_3.CO.CH_2.CO.C_3H_7$ . B. Aus Methylpropylketon, Aethylacetat und Natrium (CLAISEN, EHRHARDT, B. 22, 1015). Aus Aethylbutyrat, Aceton und Natrium (CL., E.). — Oel. Siedep.:  $174-175^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9411 bei  $15^\circ$ . — Das Kupfersalz schmilzt bei  $160-161^\circ$ .

2.  **$\alpha$ -Acetylpropionyläthan, 3-Methyl-2,4-Hexandion**  $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.C_2H_5$ . B. Aus Diäthylketon, Aethylacetat und Natrium (CLAISEN, EHRHARDT, B. 22, 1017). — Oel. Siedep.:  $167-170^\circ$ . —  $Cu(C_7H_{11}O_2)_2$ . Blauer Niederschlag, erhalten mit ammoniakalischer Kupferlösung. Schmelzp.:  $192^\circ$ .

3. **Methylisobutyldiketon (sekundäres  $\alpha\beta$ -Diketoheptan, Acetylisovaleryl, 2-Methyl-4,5-Hexandion)**  $CH_3.CO.CO.CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von Isonitrosoisobutylketon mit verdünnter Schwefelsäure (OTTE, PECHMANN, B. 22, 2122). — Gelbes Oel. Siedep.:  $138^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9082 bei  $22^\circ/4^\circ$ .

4. **Aethylacetylaceton, 3-Aethyl-2,4-Pentandion**  $CH_3.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_3$ . B. Aus dem Natriumsalz des Acetylacetons und  $C_2H_5J$  bei  $150^\circ$  (COMBES, A. ch. [6] 12, 247). — Flüssig. Siedep.:  $178-179^\circ$ . Spec. Gew. = 0,9711 bei  $4^\circ$ ; 0,9541 bei  $25^\circ$ ; 0,9407 bei  $50^\circ$ ; 0,9208 bei  $100^\circ$ ; magnetisches Drehungsvermögen: PERKIN, Soc. 61, 851. Mischt sich mit Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Wird von Kalilauge sofort zerlegt in Essigsäure und Methylpropylketon.

5. **3,3-Dimethyl-2,4-Pentandion**  $C_7H_{12}O_2 = CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO.CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Natriummethylacetylaceton (dargestellt aus Methylacetylaceton und alkoholischem Natriumäthylat) mit  $CH_3J$  auf  $120-130^\circ$  (A. u. C. COMBES, Bl. [3] 7, 783). Man entfernt gemengtes Methylacetylaceton durch Füllen mit Kupferacetat. — Flüssig. Siedepunkt:  $175-177^\circ$ . Verbindet sich nicht mit Ammoniakgas.

#### 5. Ketone $C_8H_{14}O_2$ .

1.  **$\omega\omega$ -Diacetylbutan, 2,7-Oktandion**  $CH_3.CO(CH_2)_4.CO.CH_3$ . B. Bei  $\frac{1}{4}$  Stunde langem Kochen von Diacetyladipinsäureester mit einer konzentrierten Lösung von Kali in Holzgeist (MARSHALL, PERKIN, Soc. 57, 241).  $C_2H_4[CH(C_2H_5O).CO_2.C_2H_5]_2 + 4KHO = C_8H_{14}O_2 + 2C_2H_5.OH + 2K_2CO_3$ . — Krystallinisch. Schmelzp.:  $43-44^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Zerfällt sehr leicht, schon beim Kochen mit alkoholischem Kali, in Methyl-dihydropentanmethylketon  $CH_3.CO.C_6H_9$  und Wasser.

2. **Methylamylidiketon (sek.  $\alpha\beta$ -Diketo-oktan, Acetylcapronyl, 2-Methyl-5,6-Heptandion)**  $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . — Oel. Siedep.:  $163^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8814 bei  $19^\circ/4^\circ$  (OTTE, PECHMANN, B. 22, 2123).

3. **3,4-Dimethyl-2,5-Hexandion**  $CH_3.CO.CH(CH_3).CH(CH_3).CO.CH_3$ . 3,4-Dimethyl-3,4-Hexandioldion (2,5)  $CH_3.CO.C(OH, CH_3).C(OH, CH_3).CO.CH_3$  siehe S. 282.



6. Ketone  $C_9H_{16}O_2$ .

1.  *$\alpha\omega$ -Diacetylpentan, 2,8-Nonandion*  $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ . B. Beim Kochen von  $\alpha\omega$ -Diacetylcaprinsäureester mit (2 Mol.) KOH, gelöst in wenig Holzgeist und einigen Tropfen Wasser (KIPPING, PERKIN, Soc. 55, 335).  $CH_3.CO.C_3H_5.CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2.C_2H_5 + 2KOH = C_9H_{16}O_2 + K_2CO_3 + C_2H_5.OH$ . Man setzt zunächst  $\frac{1}{3}$  der Kalilösung hinzu, kocht 5 Minuten lang, gießt dann das zweite Drittel hinzu, kocht 10 Minuten lang und fügt nun den Rest an Kalilauge hinzu. Man verjagt den Alkohol, setzt zum Rückstande Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. — Schmelzp.: 48–49°. Siedep.: 212–215° bei 300 mm; 175–178° bei 130 mm. Verbindet sich mit  $NaHSO_3$ . Liefert mit Vitriolöl das Keton  $CH_3.CO.C_6H_8.CH_3$ . Mit Natrium (und Wasser) entsteht der Alkohol  $C_9H_{16}(OH)_2$ , neben einem dicken Oele  $C_{18}H_{34}O_3$ , das bei 305–310° bei 220 mm siedet (K., P., Soc. 59, 229).

2. *Diäthylacetylaceton, 3,3-Diäthyl-2,4-Pentandion*  $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO.CH_3$ . B. Aus dem Natriumsalz des Äthylacetylacetons und  $C_2H_5J$  bei 180° (COMBES, A. ch. [6] 12, 250). — Flüssig. Siedep.: 200–205°. Wird von Kalilauge in Essigsäure und Diäthylaceton  $CH_3.CO.CH(C_2H_5)_2$  zerlegt.

3. *Dimethyloxeton*  $CH_3.\overset{\text{O}}{\overset{||}{CH}}.CH_2.CH_2.C.\overset{\text{O}}{\overset{||}{CH}}.CH_2.CH.CH_3$  (?). B. Beim Erwärmen von Divalonsäure mit ganz verdünnter Salzsäure (FITTIG, RASCH, A. 256, 130).  $C_{10}H_{16}O_4 = C_9H_{16}O_2 + CO_2$ . Beim Kochen von 2,8-Dibrom-5-Nonanon mit Potaschelösung (VOLHARD, A. 267, 91). — Flüssig. Siedep.: 169,5 (i. D.); spec. Gew. = 0,978 bei 0°. Äußerst leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Löst sich, bei Zimmertemperatur, in etwa 18 Thln. Wasser; schwerer löslich in heißem Wasser. Mischbar mit Alkohol, Aether u. s. w. Reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, wohl aber mit Phenylhydrazin. Mit Bromwasserstoff entsteht 2,8-Dibrom-5-Nonanon. Natriumamalgam ist ohne Einwirkung.

7. Ketone  $C_{10}H_{18}O_2$ .

1. *Acetylmethylhexylketon, 2,4-Dekandion*  $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_{13}$ . B. Aus Methylhexylketon, Äthylacetat und Natrium (CLAISEN, EHRHARDT, B. 22, 1015). — Flüssig. Siedep.: 228–229°. —  $Cu(C_{10}H_{17}O_2)_2$ . Schmelzp.: 122°.

2.  *$\alpha$ -Methyl- $\alpha\omega$ -Diacetylpentan, 3-Methyl-2,8-Nonandion*  $CH_3.CO.C_4H_8.CH(C_2H_5).CO.CH_3$ . B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Methyl- $\alpha\omega$ -Diacetylcaprinsäureester mit alkoholischem Kali (KIPPING, PERKIN, Soc. 55, 346).  $CH_3.CO.C_4H_8.C(CH_3)(CO.CH_2).CO_2.C_2H_5 + 2KHO = C_{10}H_{18}O_2 + C_2H_5.OH + K_2CO_3$ . — Flüssig. Siedep.: 232–235° bei 350 mm.

3. *Isoamylacetylaceton, 2-Methyl-5-Aethanoyl-7-Oktanon*  $CH_3.CO.CH(C_2H_{11}).CO.CH_3$ . B. Aus dem Natriumsalz des Acetylacetons und Isoamyljodid bei 180° (COMBES, A. ch. [6] 12, 249). — Flüssig. Siedep.: 220–225°. Wird von Kalilauge in Essigsäure und Methylhexylketon gespalten.

8. Ketone  $C_{11}H_{20}O_2$ .

1. *1,5-Dimethyl-1,5-Diacetylpentan, 3,7-Dimethyl-2,8-Nonandion*  $CH_2[CH_2.CH(CH_3).CO.CH_2]_2$ . B. Entsteht, neben den Säuren  $C_{11}H_{18}O_3$  und  $C_9H_{16}O_4$ , beim Verseifen von 2,6-Dimethyl-2,6-Diacetylpimelinsäureester durch verd. alkoholische Kalilösung (KIPPING, MACKENZIE, Soc. 59, 587). — Flüssig. Siedep.: 190–192° bei 100 mm; 202–204° bei 150 mm. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Giebt mit Natrium und feuchtem Aether: Tetramethyldihydroxyheptamethylen  $C_4H_{12}O_2$  und 3,7-Dimethyl-2,8-Dihydroxy-nonan  $C_{11}H_{24}O_2$ .

2. *Diäthylloxeton*  $C_2H_5.\overset{\text{O}}{\overset{||}{CH}}.CH_2.CH_2.C.\overset{\text{O}}{\overset{||}{CH}}.CH_2.C_2H_5$  (?). B. Beim Erwärmen von Dihexonsäure  $C_{12}H_{20}O_4$  mit angesäuertem Wasser (FITTIG, DUBOIS, A. 256, 141). — Flüssig. Siedep.: 209° (i. D.). Löst sich in 380 Thln. Wasser von 15°. In warmem Wasser schwerer löslich, leicht löslich in Alkohol u. s. w. Wird, beim Kochen, von verd. Alkalien oder Säuren, und auch von Natriumamalgam nicht verändert. Bromwasserstoffsäure erzeugt den Körper  $C_{11}H_{20}Br_2O$  (s. u.). Verdünnte Salpetersäure erzeugt  $\gamma$ -Oxy- $\epsilon$ -caprinsäureanhydrid und Propionsäure. Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin, wohl aber mit Phenylhydrazin.

Körper  $C_{11}H_{20}Br_2O$ . B. Beim Stehen von Diäthylloxeton, Dihexonsäure oder Dihexonsäureanhydrid mit, bei 0° gesättigter, Bromwasserstoffsäure (FITTIG, DUBOIS, A. 256,

145). — Spieße (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $35^\circ$ . Beim Kochen mit Wasser wird Diäthyl-oxeton gebildet.

**9.  $\alpha\omega$ -Diacetyl- $\alpha\omega$ -Diäthylpentan, 3,7-Diäthyl-2,8-Nonandion**  $C_{13}H_{24}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot C_2H_5 \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim allmählichen Zusatz (von 4 Mol.) einer mäßig konzentrierten alkoholischen Kalilösung zu einer alkoholischen Lösung von  $\alpha\omega$ -Diacetyl- $\alpha\omega$ -Diäthylipimelsäurediäthylester ( $CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot C(C_2H_5) \cdot C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot C(C_2H_5) \cdot C_2H_5 \cdot O$ ).  $CO_2 \cdot C_2H_5$  (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 32). Man erhält das Gemisch fortwährend im Kochen. — Flüssig. Siedep.:  $207-208^\circ$  bei 110 mm. Mischbar mit Alkohol u. s. w. Verbindet sich nicht mit  $NaHSO_3$ . Wird durch kaltes Vitriolöl nicht verändert.

## F. Diketone $C_nH_{2n-4}O_2$ .

### I. Ketone $C_6H_6O_2$ .

**Chlordiketopentamethylen**  $C_5H_5ClO_2$ . a. **1, 2-Derivat**  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CHCl \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > CO$ . *B.* Beim Uebergießen des Natriumsalzes der Chlordiketopentamethylencarbonsäure mit verd.  $HCl$  (HANTZSCH, *B.* 20, 2787).  $C_6H_5ClO_4 = CO_2 + C_5H_5ClO_2$ . Das Natriumsalz  $Na \cdot C_5H_4ClO_2$  scheidet sich aus bei anhaltendem Erwärmen auf  $100^\circ$  von Dichlordioxyamethylencarbonsäure  $C_6H_5Cl_2O_4$  mit konzentriertem Natron (HANTZSCH). — Mikroskopische Nadeln (aus Aether). Sehr unbeständig. Schmilzt bei  $96-97^\circ$  unter totaler Zerstörung. Etwas löslich in Wasser, mäßig in Aether, sehr leicht in Alkohol. Brom wirkt substituierend. Verbindet sich mit Basen unter Wasseraustritt. I.  $C_5H_5ClO_2 + 2NH_3 \cdot C_6H_5 = C_5H_5Cl(N \cdot C_6H_5)_2 + 2H_2O$ ; II.  $C_5H_5ClO_2 + C_6H_5NH \cdot CH_3 = C_5H_4ClO \cdot N(CH_3)C_6H_5 + H_2O$ . Liefert, beim Erhitzen mit Ammoniak,  $\beta$ -Chlorpyridin.  $H_2S$  erzeugt, in der Wärme,  $\alpha$ -Thiophenalddehyd. Verbindet sich mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zu dem Körper  $C_{17}H_{17}ClN_4$ . Mit (a)-o-Toluylendiamin entsteht die Base  $C_{12}H_{11}ClN_2$ . Verbindet sich mit Basen zu gelben Salzen. —  $Na \cdot C_5H_4ClO_2 + 3H_2O$ . Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Natronlauge.

b. **1, 3-Derivat**  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_3 \cdot CO \end{matrix} > CHCl$ . *B.* Bei der Destillation der Chlordiketoamethylencarbonsäure (HANTZSCH, *B.* 22, 1261).  $C_6H_5ClO_4 = CO_2 + C_5H_5ClO_2$ . Entsteht auch in kleiner Menge beim Behandeln von Dichlordiketopentamethylen mit Zinkstaub (und Wasser) (H.). — Krystalle. Schmelzp.:  $137^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol u. s. w. Eisenchlorid erzeugt eine tiefrote Färbung.

**Dichlordiketopentamethylen**  $C_5H_4Cl_2O_2 = \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > CCl_2$ . *B.* Bei der trockenen Destillation der Dichlordiketoamethylencarbonsäure (HANTZSCH, *B.* 22, 1260).  $C_6H_4Cl_2O_4 = C_5H_4Cl_2O_2 + CO_2$ . — Nadeln. Schmelzp.:  $118-119^\circ$ . Sublimiert leicht, ist aber nicht unzersetzt destillierbar. Sehr beständig gegen Vitriolöl.

**Dichlorbromdiketopentamethylen**  $C_5H_3Cl_2BrO_2 + H_2O = \begin{matrix} CHBr \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > CCl_2 + H_2O$ . *B.* Beim Behandeln von Dichlordiketopentamethylen mit trockenem Brom (HANTZSCH, *B.* 22, 1261). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen  $67^\circ$ .

**Dichlormethylchlorvinyl-o-Diketon (Dichloracetyl- $\alpha$ -Chlorakryl, 1,5,5-Tri-chlor-1-Pentendion [3,4])**  $C_5H_3Cl_3O_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH : CHCl$ . *B.* Beim Destillieren von Dichloracetyltrichlorokrotonsäure  $C_6H_3Cl_3O_3$  oder von (10 g) Pentachlor-m-Diketo-r-Hexen  $C_6HCl_5O_2$  mit (1300 g) Wasser und (20 g) Eisessig im Dampfstrom (ZINCKE, *B.* 23, 3781). — Breite, gelbe Nadeln oder Blätter (aus Lignoïn). Schmelzp.:  $94^\circ$ . Siedep.:  $90-92^\circ$  bei 25 mm. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Riecht stark nach Chinon. Leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Mit Natronlauge entsteht Monochloracetylen.  $PCl_5$  erzeugt ein Oel  $C_5H_2Cl_6$ . o-Toluylendiamin erzeugt eine Verbindung  $C_{12}H_9Cl_3N_2$ .

**Dioxydiketopentamethylen**  $C_5H_6O_4 = \begin{matrix} OH \cdot CH \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > CH \cdot OH$ . *B.* Das Baryum-salz  $Ba \cdot C_5H_4O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$  scheidet sich aus beim Uebergießen des Baryumsalzes der Dioxydiketopentamethylencarbonsäure mit Essigsäure (HANTZSCH, *B.* 20, 2792).  $C_5H_4BaO_6 + H_2O = Ba \cdot C_5H_4O_4 + BaCO_3$ . — Das Baryumsalz bildet ein amorphes, gelbliches Pulver, das bei  $150^\circ$   $3H_2O$  verliert. Es löst sich nicht in Wasser und Essigsäure, wohl aber in Mineralsäuren und wird daraus, durch  $NH_3$ , unverändert gefällt. Das freie Diketon  $C_5H_6O_4$  ist sehr unbeständig und wird, namentlich durch Alkalien, rasch verändert.



## 2. Ketone $C_6H_8O_2$ .

1. **Methylallyldiketon** ( $\alpha\beta$ -Diketoheptylen, Acetylcrotonyl, 1,4,5-Hexendion)  $CH_3.CO.CO.CH_2.CH:CH_2$ . B. Beim Kochen des entsprechenden Monoxims mit verd. Schwefelsäure (ÖTTE, PECHMANN, B. 22, 2124). — Flüssig. Nicht unzersetzt flüchtig.

2. **1,3-Cyclohexandion**  $\begin{matrix} CH_2.CO.CH_2 \\ CH_2.CH_2.CO \end{matrix}$ . Heptachlor-m-Diketo-r-Hexylen  $C_6HCl_4O_2$  =  $CCl_2.CO.CCl_2$ . B. Bei mehrtägigem Stehen einer mit Chlor gesättigten Lösung von (1 Thl.) Resorcin in (10 Thln.) trockenem  $CHCl_3$  (ZINCKE, B. 24, 912). — Krystalle. Schmelzp.:  $50^\circ$ . Siedep.:  $170-175^\circ$  bei 25 mm. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Wasser wirkt zersetzend. Wird von  $SnCl_4$  oder von  $Na_2SO_3$  zu Trichlorresorcin reducirt. Wässriges Chlor erzeugt Trichloracetylpentachlorbuttersäure  $C_6H_2Cl_5O_8$ .

3. **Chinontetrahydrür, Diketohexamethylen, 1,4-Cyclohexandion**  $CO \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} CO$ . B. Bei der Destillation von Succinylbernsteinsäure (HERRMANN, A. 211, 321).  $C_8H_8O_6 = C_6H_8O_2 + 2CO_2$ . — Glänzende, flache Prismen (aus kalten, wässrigen Lösungen). Schmelzp.:  $78^\circ$  (BAEYER, NOYES, B. 22, 2170). Sublimirt bereits bei  $100^\circ$ . Leicht löslich in Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft braun. Liefert mit Brom, schon in der Kälte, Bromanil. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, schon in der Kälte. Verbindet sich mit  $HCN$  zu Diketohexamethylenecyanhydrin  $C_6H_8(OH)_2(CN)_2$ . Wird von Essigsäureanhydrid bei  $160^\circ$  nicht angegriffen.

4. **Isochinontetrahydrür**  $C_6H_8O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . B. Bei Einwirkung von überschüssiger Natronlauge auf Succinylbernsteinsäureäthylester (HERRMANN). — D. Man versetzt Succinylbernsteinsäureester mit dem Doppelten der zur Lösung erforderlichen Menge Normalalkalilauge, setzt nach 8–14 Tagen die zur Neutralisation nöthige Menge  $H_2SO_4$  hinzu, dampft bei gelinder Wärme ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. Man verdunstet den Alkohol, neutralisirt den Rückstand mit  $BaCO_3$ , dampft ein und zieht abermals mit Alkohol aus. Jetzt löst sich Isochinontetrahydrür, während das Baryumsalz der Säure  $C_8H_{10}O_6$  ungelöst bleibt. Die alkoholische Lösung wird verdunstet; aus dem zurückbleibenden Syrup scheidet sich, nach längerem Stehen, Isochinontetrahydrür ab. — Glänzende, rhombische Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei  $110^\circ$  und schmilzt dann bei  $170^\circ$  unter Zersetzung. Langsam, aber reichlich löslich in Wasser; die Lösung schmeckt schwach süß und wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert bei der trockenen Destillation Chinontetrahydrür. (Auch der Syrup, aus welchem sich Isochinontetrahydrür, bei der Darstellung, ausscheidet, liefert bei der trockenen Destillation, Chinontetrahydrür). Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen. Die alkalische Lösung bräunt sich an der Luft. Reducirt FEHLING'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung, schon in der Kälte.

3. **Dimethylpyronhydrochlorid**  $C_7H_9ClO_2 + 2H_2O = CH_3.CCl:CH.CO.CH_2.CO.CH_3 + 2H_2O$  (?). B. Beim Abdampfen von Diacetylaceton mit konc.  $HCl$  (COLLIE, Soc. 59, 620). Beim Kochen von Dehydracetsäure mit konc.  $HCl$  (COLLIE). Beim Erhitzen von Dehydracetsäurechlorid mit Wasser auf  $200^\circ$  (FEIST, B. 25, 1068). — Tafeln. Schmelzp.:  $83-85^\circ$ ; Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei  $154^\circ$ . Zerfällt, bei der Destillation für sich oder beim Behandeln mit  $Ag_2O$ , in  $HCl$ ,  $H_2O$  und Dimethylpyron.

## 4. Ketone $C_8H_{12}O_2$ .

1. **Acetylmesityloxyd**  $CH_3.CO.CH_2.CO.C_6H_3$ . B. Entsteht, neben Acetylaceton (s. d.), bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Aceton in Aethylacetat (CLAISEN, EHRHARDT, B. 22, 1013). Entsteht auch durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch aus Mesityloxyd und Essigäther (CL., EHRH.). Man säuert die alkalische Schicht an, schüttelt mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und fraktionirt den Rückstand. Zuerst destillirt Acetylaceton über. — Oel. Siedep.:  $204-206^\circ$ . Löslich in Alkalien. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  intensiv roth gefärbt. —  $Cu(C_8H_{11}O_2)_2$ . Olivengrüner, krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.:  $123^\circ$ . Leicht löslich in heißem Alkohol, in Aether, Ligroin und Benzol.

Körper  $C_{12}H_{18}O$ . B. Entsteht neben Acetylaceton und Acetylmesityloxyd bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Aceton in Essigäther (CLAISEN, EHRHARDT,

B. 22, 1013). Aus Mesityloxyd, gelöst in Aether, und Natriumäthylat (CL., E.). — Flüssig. Siedep.: 238–242°, spec. Gew. = 0,935.

Identisch mit Xyliton (?) (S. 1013).

2. **Dimethyldiketohexamethylen, 1,4-Dimethyl-2,5-Cyclohexandion**  $CH_3$ .  $CH \begin{smallmatrix} CO.CH_3 \\ CH_3.CO \end{smallmatrix} CH.CH_3$ . B. Beim Kochen von Dimethyldiketohexamethylendicarbonsäure-diäthylester  $C_{10}H_{10}O_6(C_2H_5)_2$  mit verdünnter  $H_2SO_4$  (BAEYER, B. 25, 2122). — Schmelzp.: 93°. Bei der Reduktion entsteht Dimethylehinit.

## G. Diketone $C_nH_{2n-6}O_2$ .

### I. Keton $C_6H_4O_2$ .

**Tetrachlordiketo-r-Penten, Tetrachlor-2,4-Cyclopentendion**  $C_5Cl_4O_2 = \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CCl}_2$ .

B. Man übergießt Trichloracetyl-pentachlorbuttersäure mit der 20fachen Menge Wasser und etwas HCl und leitet einen Dampfstrom hindurch (ZINCKE, B. 24, 916; 25, 2225).  $CCl_3.CO.CCl_2.CHCl.CCl_2.CO_2H + H_2O = C_5Cl_4O_2 + CO_2 + 4HCl$ . — Dicke rhombische Tafeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 75–76°. Siedep.: 147–149° bei 25–30 mm. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heißem Ligroin. Kalilauge spaltet in Dichloressigsäure und  $\alpha\beta$ -Dichlorakrylsäure.  $PCl_5$  erzeugt einen Körper  $C_5Cl_5O$ . Trockenes Chlor erzeugt bei 200° Perchloracetakrylsäurechlorid  $C_5Cl_6O_2$ . Verbindet sich mit  $NH_3$  zu dem Säureamid  $C_5H_3Cl_4NO_2$ . Mit Anilin entsteht, in alkoholischer Lösung, der Körper  $C_{11}H_5Cl_3NO_2$ , und in essigsaurer Lösung das Anilid  $C_{11}H_7Cl_4NO_2$ . Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

**Körper  $C_5Cl_5O$ .** B. Bei mehrstündigem Erhitzen von Tetrachlordiketopenten mit (2 Mol.)  $PCl_5$  auf 160–170° (ZINCKE, B. 24, 922). Bei 8–10stündigem Erhitzen von Perchloracetylakrylsäurechlorid mit  $PCl_5$  auf 200° (ZINCKE, B. 25, 2234).  $CCl_3.CO.CCl:CCl.COCl + PCl_5 = C_5Cl_5O + POCl_3$ . — Durchdringend riechendes Oel. Siedep.: 153–154° bei 12–15 mm; 165–170° bei 25–30 mm. Spec. Gew. = 1,823 bei 15,5°. Alkoholisches Kali wirkt sehr langsam ein und erzeugt Dichlormaleinsäure.  $PCl_5$  erzeugt bei 300° Perchloräthan.

### 2. Ketone $C_6H_6O_2$ .

**Pentachlor-m-Diketo-r-Hexen, 1,3,3,5,5-Pentachlor-2,4-Cyclohexendion**

$C_6HCl_5O_2 = \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CCl.CO.CCl}_2 \\ \text{CH.CCl}_2.\text{CO} \end{smallmatrix}$ . B. Aus Resorcin mit  $KClO_3$  und HCl (STENHOUSE, A. 163, 182). — D. Man leitet Chlor in ein Gemenge aus 1 Thl. Resorcin und 6–7 Thln.  $CHCl_3$ , bis sich alles gelöst hat (ZINCKE, B. 23, 3777). — Platten oder flache Prismen aus  $(CHCl_3)$ . Schmelzp.: 92,5°. Siedep.: 160° bei 25 mm (Z.; CLAASSEN, B. 11, 1441). Leicht löslich in  $CS_2$ , Ligroin, Benzol und noch leichter in Alkohol und Aether. Scheidet aus KJ sofort Jod aus. Beim Stehen mit Wasser entsteht Dichloracetyltrichlorkrotonsäure und mit  $NH_3$  das Amid dieser Säure. Wird von  $SnCl_2$  oder  $NaHSO_3$  zu Trichlorresorcin verdunstet.  $PCl_5$  erzeugt bei 200° Perchlorbenzol.

**Verbindungen  $C_6Cl_6O_2$ .** 1. **Hexachlordiketotetrahydrobenzol (Hexachlor-o-diketo-r-Hexen, Hexachlor-2,3-Cyclohexendion)**  $C_6Cl_6O_2 + 2H_2O = CCl_2.CCl_2.CO$   
 $\dot{C}Cl:CCl.CO + 2H_2O$ . B. Entsteht, neben Tetrachlorbrenzkatechin, beim Einleiten von überschüssigem Chlor in die Lösung von 1 Thl. Brenzkatechin in 20 Thle. Eisessig (ZINCKE, KÜSTER, B. 21, 2723). Entsteht, neben Tetrachlor-o-Amidophenol, beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 1 Thl. salzsaurem o-Amidophenol in 10 Thln. Eisessig (ZINCKE, KÜSTER). Aus Tetrachlor-o-Chinon  $C_6Cl_4O_2$  und Chlor (ZINCKE, KÜSTER, B. 22, 487). — Krystallisiert (aus Ligroin + Aether) in großen Krystallen, die im Vakuum und auch beim Umkrystallisiren aus heißem Ligroin 1 Mol. Wasser verlieren und bei 90–95° auch das andere Molekül Krystallwasser abgeben. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 93–94°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, sehr leicht in Aether. Macht aus KJ Jod frei. Wird von  $SnCl_2$  zu Tetrachlorbrenzkatechin reducirt. Löst sich in Soda oder Natriumacetat, dabei in Hexachlorpentenoxy-carbonsäure  $C_6H_2Cl_5O_3$  übergehend. Die wasserfreie Verbindung, dargestellt durch Fraktionniren des Hydrats im Vakuum, ist ein allmählich erstarrendes Oel, das bei 199° bei 60 mm siedet (ZINCKE, KÜSTER, B. 24, 925). Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr, auf 300° in Perchlorbenzol,  $\gamma\gamma$ -Hexachlorketo-r-Penten  $C_5Cl_6O_2$  und  $CO_2$ .  $PCl_5$  erzeugt bei 250° Perchlorbenzol.



2. **Hexachlor-*m*-Diketo-*r*-Hexen, Hexachlor-2,4-Cyclohexendion**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{CCl}_2, \text{CO} \\ \text{CCl} : \text{CCl} \end{matrix} \text{CCl}_2$ . B. Man sättigt eine Lösung von 1 Thl. 3,5-Dioxybenzoesäure in 5 Thln. Eisessig, ohne abzukühlen, mit Chlor, lässt 24 Stunden verschlossen stehen, sättigt wieder mit Chlor u. s. w., bis der Chlorgeruch bestehen bleibt. Dann verdunstet man das Chlor an der Luft ab, verjagt die Essigsäure durch Destillation im Vakuum bei 100° und fraktioniert den Rückstand bei 11–15 mm Druck (ZINCKE, FUCHS, B. 25, 2688). — Tafeln oder dicke Prismen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 115°, Siedep.: 159–160° bei 13–15 mm. Riecht stechend zu Thränen reizend. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Keton  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}$ . Wird von Reduktionsmitteln in Tetrachlorresorcin umgewandelt.  $\text{PCl}_5$  erzeugt Perchlorbenzol  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  und den Ester  $\text{PH}_2\text{O}_4\text{C}_6\text{Cl}_5$ . Ammoniak bildet das Amid  $\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}_2\text{NH}_2$ . Beim Erhitzen mit Natriumacetat (+ Essigsäure) entsteht Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_3$ . Mit Chlorkalklösung entsteht Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure  $\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}_3$ .

3. **Hexachlor-*p*-Diketo-*r*-Hexen, Hexachlor-2,5-Cyclohexendion**  $\text{CO} \begin{matrix} \text{CCl} : \text{CCl} \\ \text{CCl}_2, \text{CCl}_2 \end{matrix} \text{CO}$ . B. Beim Einleiten, ohne zu kühlen, von Chlor in ein Gemisch aus 1 Thl. salzsaurem *p*-Amidophenol und 10 Thle. Eisessig (ZINCKE, FUCHS, A. 267, 16). Bei 10stündigem Erhitzen auf 180° von 5 g Chloranil mit 5 g Braunstein und 15 g HCl (spec. Gew. = 1,19) (Z., F.). — Krystalle (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 89°. Siedet fast unzerstört bei 182–185° bei 45–50 mm. Kocht an der Luft bei 275–285°, unter Bildung von Chloranil. Leicht löslich in Aether und  $\text{CHCl}_3$ , ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Ligroin. Besitzt einen zu Thränen reizenden Geruch. Beim Kochen mit KJ (und Essigsäure) entsteht Chloranil. Wird leicht reducirt (durch  $\text{SnCl}_4$ ) zu Tetrachlorhydrochinon. Wässriges Kali spaltet in Dichlormaleinsäure,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  und HCl. Mit alkoholischem Kali entsteht eine Säure  $\text{C}_6\text{HCl}_5\text{O}_3$ . Beim Kochen mit Anilin (und Eisessig) entsteht das Anilid  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}_2\text{NH.C}_6\text{H}_5$ . Mit  $\text{PCl}_5$  entsteht Perchlorbenzol. Trockenes  $\text{NH}_3$  erzeugt das Amidderivat  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_5\text{NO}_2$ , alkoholisches Methylamin das Amid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_5\text{NO}_2$  (s. u.).

**Pentachloramino-*p*-Diketo-*r*-Hexen**  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_5\text{NO}_2 = \text{CO} \begin{matrix} \text{C}(\text{NH}_2) : \text{CCl} \\ \text{CCl}_2, \text{CCl}_2 \end{matrix} \text{CO}$ . B. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von Hexachlordiketohehexen in absol. Aether (ZINCKE, FUCHS, A. 267, 46). — Gelbe Krystalle (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 141–142°.

**Verbindung**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_5\text{NO}_2 = \text{CCl}_2 : \text{CCl.CO.CCl} : \text{CCl.CO.NH.CH}_3$ . B. Man versetzt die eiskalte Lösung von 1 g Hexachlor-*p*-Diketohehexen in 10 g Alkohol mit wenig überschüssiger wässriger Methylaminlösung (von 33%), fügt das gleiche Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  und dann konc. HCl hinzu (ZINCKE, FUCHS, A. 267, 44). Man lässt die rasch filtrirte Lösung stehen. — Täfelchen (aus Ligroin). Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in Alkohol u. s. w. Löslich in Natron. Beim Erwärmen mit Aetzbaryt entstehen Dichlormaleinsäure,  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  und Methylamin.

**Pentachlormethylamino-*p*-Diketohehexen**  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_5\text{NO}_2 = \text{CO} \begin{matrix} \text{C}(\text{NH.CH}_3) : \text{CCl} \\ \text{CCl}_2, \text{CCl}_2 \end{matrix} \text{CO}$ . B. Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von 1 g Hexachlordiketohehexen in 10 Thln. Aether mit einem geringen Ueberschuss an Methylaminlösung (von 33%) (ZINCKE, FUCHS, A. 267, 41). — Gelbe Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroin. Löst sich in Natron, dabei in Trichlormethylpyridoncarbonsäure  $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}$  übergehend.

3. **Campher-*o*-Chinon**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{CO.C}_8\text{H}_{14}\text{CO}$  s. Campher.

## H. Ketone $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_3$ .

1. **Diacetylaceton, 2,4,6-Heptantrion**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{CO}(\text{CH}_2\text{CO.CH}_3)_2$ . B. Beim Kochen von 2,6-Dimethylpyron  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$  (S. 1025) mit konc. Barytwasser (FEIST, A. 257, 276). Man löst das gefällte Baryumsalz in kalter Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. — Grofse, glänzende Blätter. Schmelzp.: 49°. Spec. Gew. = 1,0681 bei 40°, 1,0531 bei 80°, 1,0494 bei 100°; magnet. Drehungsvermögen und Brechungsvermögen: PERKIN, Soc. 61, 858. Leicht löslich in Aether und in warmem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  tief dunkelroth gefärbt. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Zerfällt, schon beim Aufbewahren, rasch beim Erhitzen, in Wasser und Dimethylpyron. Beim Abdampfen mit HCl entsteht Dimethylpyronhydrochlorid  $\text{C}_7\text{H}_9\text{ClO}_2$ . Verbindet sich mit

zwei Mol. Phenylhydrazin. Verbindet sich mit  $NH_3$  bei  $100^\circ$  zu Lutidon  $C_7H_9NO$ . —  $Ba.C_7H_8O_3 + 4H_2O$ . Hellgelb; unlöslich in Wasser. —  $Cu.C_7H_8O_3$ . Laubgrüner, krystallinischer Niederschlag.

**2,6-Dimethylpyron**  $C_7H_8O_2 = O \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3):CH \\ \diagdown C(CH_3):CH \end{smallmatrix} CO$ . B. Bei  $1\frac{1}{2}$  tägigen Erhitzen auf  $150-200^\circ$  von 1 Thl. Dehydracetsäure mit 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,5) (FEIST, A. 257, 273).  $C_8H_8O_4 = C_7H_8O_2 + CO_2$ . Man übersättigt stark mit festem Kali und schüttelt (15 Mal) mit Aether aus. Bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen von 2, 6-Dimethylpyron-3, 5-Dicarbonsäurester mit verd. Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2SO_4$ , 2 Thle.  $H_2O$  (FEIST). Beim Erhitzen von Diacetylaceton (FEIST).  $CO(CH_2.CO.CH_3)_2 = C_7H_8O_2 + H_2O$ . Beim Erhitzen von Dimethylpyroncarbonsäure  $C_8H_8O_4$  (FEIST). — Sublimirt, schon gegen  $80^\circ$ , in langen Nadeln. Schmelzp.:  $132^\circ$ ; Siedep.:  $248-249^\circ$  bei 713 mm. Aeußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Aether. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird durch Zinkstaub (und Essigsäure) nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit konc. Aetzbarytlösung entstehen Diacetylaceton, eine kleine Menge Orcin und ein Körper  $C_{14}H_{16}O_4$ , der (aus Eisessig) in citronengelben Krystallen anschießt, bei  $137-138^\circ$  schmilzt, sich nicht in Wasser löst, wohl aber in Alkalien und, beim Aufkochen mit Eisessig, eine bei  $183-184^\circ$  (kor.) schmelzende Verbindung  $C_{14}H_{14}O_3$  liefert (COLLIE, MYERS, Soc. 63, 116).

**2. Verbindung**  $C_{12}H_{18}O_3 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CH_2.CH.OH \\ \diagdown CO.CO \end{smallmatrix}$ . B. Beim Behandeln von Campher-oxalsäure  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CH.CO.CO_2H \\ \diagdown CO \end{smallmatrix}$  mit Natriumamalgam (TINGLE, Soc. 57, 654). Man säuert an und schüttelt mit Aether aus. — Amorph. Schmelzp.:  $75-76^\circ$ . Sehr leicht löslich in Benzol.

## I. Triketone $C_nH_{2n-6}O_3$ .

### 1. Keton $C_5H_8O_3$ .

Trichlortriketopentamethylen, 1,3,3-Trichlor-2,4,5-Cyclopentantrion  $C_5HCl_3O_3 = CO.CHCl \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CO$ . B. Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von chloranilsaurem Kalium mit Chlor oder Brom (HANTZSCH, B. 21, 2435).  $(OH)_2.C_6Cl_2O_2 + 2HClO = CO.CCl_2 \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} C(OH).CO_2H + HClO = C_5HCl_3O_3 + CO_2 + H_2O + HCl$ . Man entfernt aus der farblos gewordenen Flüssigkeit das freie Chlor durch  $NaHSO_3$ , säuert mit  $HCl$  an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit alkoholischem  $NH_3$  übergossen und die filtrirte Lösung verdunstet. Man zerlegt das Ammoniak-salz durch  $HCl$  und Aether. Beim Ubergießen von Tetrachlortetraketohexamethylen (dargestellt aus chloranilsaurem Silber und trockenem Chlor) mit Wasser (NEF, J. pr. [2] 42, 181).  $CCl_2 \begin{smallmatrix} \diagup CO.CO \\ \diagdown CO.CO \end{smallmatrix} CCl_2 + H_2O = C_5HCl_3O_3 + CO_2 + HCl$ . Aus Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure  $C_6H_3Cl_3O_5$  oder Trichlortetraketohexamethylen und (1 Mol.) wässriger  $HClO$  (LANDOLT, B. 25, 848). — Undeutlich krystallinische, sehr zerfließliche Masse. Schmelzp.:  $125^\circ$ . Elektrisches Leitungsvermögen: BARTH, B. 25, 840. Wird von Oxydationsmitteln sehr leicht angegriffen, unter Bildung von Oxalsäure. Mit  $KClO_3 + HCl$  entsteht Tetrachloraceton. Brom bewirkt Spaltung in Oxalsäure und Trichlortribromaceton. Mit Phenylhydrazin entsteht die Verbindung  $C_5H_2Cl_2(N_2H.C_6H_5)_3$ . — Kräftige Säure. —  $NH_4.C_5Cl_3O_3$ . Prismen. Schmelzp.:  $207^\circ$ . Sehr leicht löslich.

Dibromtriketopentamethylenhydrat, 1,3-Dibrom-2,4,5-Cyclopentantrionhydrat  $C_6H_2Br_2O_3 + H_2O = CO.CHBr \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CO + H_2O$ . B. Man löst Tribromtetraketohexamethylenhydrat in Soda, übersättigt die Lösung, unter Kühlung, mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus (LANDOLT, B. 25, 856). — Krystallisirt (aus Aether) in Prismen mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $C_4H_{10}O$ .  $HClO$  erzeugt s-Tetrachlordibromaceton  $CCl_2Br.CO.CCl_2Br$ .

Tribromtriketopentamethylen, 1,3,3-Tribrom-2,4,5-Cyclopentantrion  $C_5HBr_3O_3 = CO.CHBr \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} CO = \begin{smallmatrix} CO.CBr \\ CO.CBr \end{smallmatrix} C.OH (?)$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von bromanilsaurem Kalium mit einer Lösung von (überschüssigem) Brom in Kalilauge bis zur Entfärbung (HANTZSCH, B. 21, 2440). Aus Tetrabromtetraketohexamethylen, beim



Uebergießen mit Wasser (NEF, *J. pr.* [2] 42, 178) oder beim Eintragen in gekühlte Sodalösung (LANDOLT, *B.* 25, 858).  $\text{CBr}_2 \begin{smallmatrix} \text{CO.CO} \\ \text{CO.CO} \end{smallmatrix} \text{CBr}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_5\text{HBr}_3\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{HBr}$ .

Man versetzt eine wässrige Lösung von Dibromtriketopentamethylen mit überschüssigem Brom und dann sofort mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Entfärbung (LANDOLT). — Tafeln. Schmilzt bei  $191^\circ$  unter völliger Zersetzung. Sublimierbar. Elektrisches Leitvermögen: BARTH, *B.* 25, 841. Wird von Bromwasser rasch und glatt in Perbromaceton und Oxalsäure zerlegt. Phenylhydrazin erzeugt die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_2\text{Br}_3(\text{N}_2\text{H.C}_6\text{H}_5)_3$ . —  $\text{NH}_4\text{C}_5\text{Br}_3\text{O}_3$ . Nadeln oder wasserhaltige Tafeln. Schmelzp.:  $183\text{--}184^\circ$ .

## 2. Keton $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$ .

**Hexachlortriketo-r-Hexylen (Hexachlortriketon), Hexachlor 1,3,5-Cyclohexantrion**  $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_3 = \begin{smallmatrix} \text{CO.CCl}_2\text{CO} \\ \text{CCl}_2\text{CO.CCl}_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Uebersättigen einer Lösung von (1 Thl. reinem) Phloroglucin (bei  $140^\circ$  getrocknet) in 10 Thln.  $\text{CHCl}_3$  mit trockenem Chlor (ZINCKE, KEGEL, *B.* 22, 1473). Man lässt einige Tage verstöpselt stehen und sättigt, wenn alles freie Chlor absorbiert ist, wieder mit Chlor, dann verjagt man das Chloroform und destilliert den Rückstand im Vakuum. — Lange, flache Spieße oder breite Blätter. Schmelzp.:  $48^\circ$ ; Siedep.:  $268\text{--}269^\circ$ ;  $150\text{--}151^\circ$  bei  $18\text{--}20$  mm. Leicht löslich in Aether, Benzol,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ . Wird von Wasser in Tetrachloraceton und Dichloressigsäure zerlegt. Wird von  $\text{SnCl}_4$  oder  $\text{KJ}$  zu Trichlorphloroglucin reducirt. Chlor (und Wasser) erzeugt Oktachloracetylaceton. Brom (und Eisessig) erzeugt Hexachlordibromacetylaceton  $\text{CCl}_2\text{Br.CO.CCl}_2\text{CO.CCl}_2\text{Br}$ . Mit trockenem Ammoniak entsteht Dichloracetamid. Liefert mit Anilin Mono- und Dichloracetanilid. Mit Holzgeist entstehen Tetrachloraceton und Dichlormalonsäuredimethylester. Mit Aethylalkohol bilden sich Tetrachloraceton, Dichloressigester und ein Körper  $\text{C}_4\text{HCl}_4\text{O}_2\text{.C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (?), aus dem, durch  $\text{NH}_3$ , nur Dichloracetamid hervorgeht.

**Pentabromdiketoxy-r-Hexenhydrat, Pentabrom-1,3,5-Cyclohexantrionhydrat**  $\text{C}_6\text{HBr}_5\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \begin{smallmatrix} \text{CBr}_2\text{CO.CBr} \\ \text{CO.CBr}_2\text{CO} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Man versetzt eine auf  $40^\circ$  erwärmte Lösung von (10 g) Phloroglucin in (1 l) Wasser mit einer Lösung von (50 g) Brom in (50 g) Bromwasserstoffsäure (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1726). Man extrahirt die filtrirte Lösung mit Aether und krystallisirt das in den Aether Uebergegangene wiederholt aus Aether + Ligroin um. — Große, bernsteingelbe Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $119\text{--}120^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Aether, schwerer in  $\text{CHCl}_3$  und Eisessig, schwer in  $\text{CS}_2$  und Benzol, unlöslich in Ligroin. Wird durch Wasser, namentlich beim Erwärmen, zersetzt, unter Bildung von Tribromphloroglucin. Bromwasser erzeugt Heptabromacetylaceton und wenig Oktobromacetylaceton. Liefert ein Acetylderivat.

**Acetylderivat**  $\text{C}_8\text{H}_3\text{Br}_5\text{O}_4 = \text{C}_6\text{Br}_5\text{O}_3\text{.C}_2\text{H}_3\text{O}$ . Feine Nadelchen (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.:  $142^\circ$  (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1728). Wird von Reduktionsmitteln in Tribromphloroglucinmonoacetat umgewandelt.

**Hexabromtriketo-r-Hexylen, Hexabrom-1,3,5-Cyclohexantrion**  $\text{C}_6\text{Br}_6\text{O}_3 = \begin{smallmatrix} \text{CO.CBr}_2\text{CO} \\ \text{CBr}_2\text{CO.CBr}_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Siehe Heptabromacetylaceton (S. 1017) (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 1729). — Große Tafeln (aus  $\text{CS}_2$  + Ligroin). Schmelzp.:  $146\text{--}147^\circ$ . Leicht löslich in Aether, heißem Eisessig,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Zersetzt sich am Licht unter Bildung von Oktobromacetylaceton. Beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit  $\text{SnCl}_4$  entsteht Tribromphloroglucin.

**Hexaoxytrichlorbromtriketohexamethylen, 1,3,3-Trichlor-6-Brom-2,4,5-Cyclohexantrion**  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{BrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{OH})_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CCl}_2\text{C(OH)}_2 \\ \text{C(OH)}_2\text{CHBr} \end{smallmatrix} \text{CHCl}$ . *B.* Bei einige Minuten langem Erhitzen im Wasserbade von (1 Thl.) Trichlorpentendioxy-carbonsäure  $\begin{smallmatrix} \text{C(OH).CCl}_2 \\ \text{CCl.CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C(OH).CO}_2\text{H}$  mit (5 Thln.) Brom und dem gleichen Volumen Wasser (HANTZSCH, *B.* 22, 2829). — Kurze glänzende, quadratische Säulen. Schmelzp.:  $87^\circ$ . Elektrische Leitungsfähigkeit: OSTWALD, *B.* 22, 2832. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rasch 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , ein zweites Mol. nur sehr langsam. Die entwässerte Substanz krystallisirt aus  $\text{CHCl}_3$  in sechsseitigen, schiefen Säulen, die bei  $136^\circ$  schmelzen. Wird der Lösung in Soda durch Aether entzogen. Liefert mit konc. Sodalösung Chlorbromanilsäure  $\text{C}_6\text{HClBrO}_4$ . Mit Brom und Wasser entsteht bei  $130^\circ$  a-Dichlortetrabromaceton. Natriumamalgam erzeugt Trichlorpentendioxy-carbonsäure.

## K. Ketone $C_nH_{2n-6}O_4$ und $C_nH_{2n-8}O_4$ .

### 1. Oxalylldiaceton, 2, 4, 5, 7-Oktantetron $C_8H_{10}O_4 = CH_3.CO.CH_2.CO.CO.CH_2.CO.CH_3$ .

B. Die Natriumverbindung entsteht beim Versetzen unter Abkühlen von (2 Mol.) alkoholfreiem Natriumäthylat, vermisch mit 10–20 Thln. absol. Aether, mit (2 Mol.) Aceton, und dann mit (1 Mol.) Diäthylloxalat (CLAISEN, STYLOS, B. 21, 1142). Man lässt einige Tage stehen, löst dann das ausgeschiedene Salz in Wasser und fällt mit Essigsäure. — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 120–121°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ , schwerer in Wasser und Ligroin. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  dunkelbraunroth gefärbt.

### 2. Keton $C_6H_4O_4$ .

Trichlortetraketohexamethylenhydrat  $C_6H_3Cl_3O_5 = C_6HCl_3O_4 + H_2O = CO \begin{matrix} \text{CHCl.CO} \\ \text{CO}-\dot{C}Cl_2 \end{matrix} C(OH)_2$ . B. Man versetzt Chloranilsäure, unter Kühlung und stetem Schütteln, mit wässriger  $HClO$  bis zur bleibenden Gelbfärbung und schüttelt dann mit Aether aus (LANDOLT, B. 25, 845). — Krystallwarzen (aus Aether + Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 158°, dabei Chloranilsäure liefernd. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Elektrisches Leitvermögen: BARTH, B. 25, 838.  $HClO$  erzeugt Trichlortriketopentamethylen. Beim Eintragen in konc. Sodalösung entsteht Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure  $CO.CHCl \begin{matrix} \text{CO.CHCl} \\ \dot{C}O.CCl_2 \end{matrix} C(OH).CO_2H$ . Beim Erwärmen mit  $Na_2S_2O_3$  entsteht Chloranilsäure. o-Phenylendiamin erzeugt Trichlortetraketohexamethylenphenazin  $C_{12}H_7Cl_3N_2O_3$ . Reagirt sauer.

Tetrachlortetraketohexamethylen  $C_6Cl_4O_4 = CCl_2 \begin{matrix} \text{CO.CO} \\ \text{CO.CO} \end{matrix} CCl_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in chloranilsaures Silber, vertheilt in  $CS_2$  (NEF, J. pr. [2] 42, 181; LANDOLT, B. 25, 850). — Gelbe Nadeln oder Prismen. Schmilzt gegen 60°. Sublimirbar. Wasser spaltet in Trichlortriketopentamethylen,  $CO_2$  und  $HCl$ . Beim Eintragen in konc. Sodalösung entsteht Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäurehydrat.

Tribromtetraketohexamethylenhydrat  $C_6H_3Br_3O_5 = CO.CBr_2.CO \begin{matrix} \text{CO.CBr}_2.CO \\ \dot{C}O.CHBr.\dot{C}O \end{matrix} + H_2O = CO.CBr_2.CO \begin{matrix} \text{CO.CBr}_2.CO \\ \dot{C}O.CHBr.\dot{C}O \end{matrix} + H_2O$ . B. Man löst (1 Mol.) Bromanilsäure und (1 Mol.) bromanilsaures Natrium in möglichst wenig Wasser und leitet, unter Kühlung, Bromdämpfe bis zur Gelbfärbung ein (LANDOLT, B. 25, 852). Man säuert mit verd.  $H_2SO_4$  an und schüttelt mit Aether aus. — Warzen (aus Aether + Benzol). Leicht löslich in Wasser, Aether und  $CHCl_3$ . Wird von  $SO_2$  zu Bromanilsäure reducirt. Zerfällt, in der Wärme, in Bromanilsäure, Tribromtriketopentamethylen,  $CO_2$  und  $HBr$ . Beim Lösen in Soda entsteht Dibromtriketopentamethylenhydrat. o-Phenylendiamin erzeugt die Verbindung  $C_{12}H_6Br_2N_2O_3$ .

Tetrabromtetraketohexamethylen  $C_6Br_4O_4 = CBr_2 \begin{matrix} \text{CO.CO} \\ \text{CO.CO} \end{matrix} CBr_2$ . B. Aus bromanilsaurem Silber, vertheilt in  $CS_2$ , und Brom, gelöst in viel  $CS_2$  (NEF, J. pr. [2] 42, 178). — Flache Nadeln. Wird durch Wasser sofort zerlegt in  $CO_2$ ,  $HBr$  und Tribromtriketopentamethylen  $C_5HBr_3O_3$ . Wird von wässriger, schweflicher Säure zu Bromanilsäure reducirt. Beim Eintragen in Sodalösung entsteht Tribromtriketopentamethylen.

Dichlordibromtetraketohexamethylen  $C_6Cl_2Br_2O_4 = CBrCl \begin{matrix} \text{CO.CO} \\ \text{CO.CO} \end{matrix} CClBr$ . B. Beim Uebergießen von chloranilsaurem Silber, vertheilt in  $CS_2$ , mit einer verd. Lösung von Brom in  $CS_2$  (NEF, J. pr. [2] 42, 174). Auch aus bromanilsaurem Silber und Chlor (NEF). — Lange, flache Nadeln (aus  $CS_2$ ). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 160°. Sublimirt unzersetzt. Wird von Wasser schnell zersetzt, unter Abgabe von  $CO_2$ . Geht durch Reduktion (mit wässriger schweflicher Säure) glatt in Chloranilsäure über.

## XXX. Ketazine.

Die Ketone verbinden sich (nur) mit freiem Hydrazin zu Verbindungen  $R.CR_1:N.NH_2$ , die äußerst leicht Hydrazin verlieren und in Ketazine übergehen.  $R.CO.R_1 + NH_2.NH_2 = R.C(N_2H_3).R_1 + H_2O$  und  $2 R.C(N_2H_3).R_1 = RCR_1:N.N.C(R)R_1 + NH_2.NH_2$ . Die



Ketazine entstehen unmittelbar aus zwei Mol. Keton und Hydrazin. Dieselben sind meist flüssig, spezifisch leichter als Wasser, löslich in Alkohol und Aether; die niederen Glieder der Reihe lösen sich auch in Wasser. Sie sind sehr beständig gegen Alkalien und Natriumamalgam, werden aber von verd. Säuren, schon in der Kälte, in  $N_2H_4$  und Ketone gespalten (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 161).

**1. Bisdimethylazimethylen**  $C_6H_{10}N_2 = (CH_3)_2C:N:N:C(CH_3)_2$ . *B.* Durch Eintröpfeln von 22 g Aceton in 10 g abgekühltes Hydrazinhydrat (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 164). Man trocknet über  $K_2CO_3$  und fraktioniert. — Flüssig. Siedep.:  $131^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8365 bei  $21,5^\circ$ . Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Riecht scharf.

**2. Bismethyläthylazimethylen**  $C_8H_{16}N_2 = [CH_3.C(C_2H_5):N-]_2$ . *B.* Aus Methyläthylketon und  $N_2H_4$  (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 165). — Flüssig. Siedep.:  $168-172^\circ$ ;  $75^\circ$  bei 12 mm; spec. Gew. = 0,8335 bei  $24^\circ$ .

**3. Bismethylpropylazimethylen**  $C_{10}H_{20}N_2 = [CH_3.C(C_3H_7):N-]_2$ . *B.* Aus Methylpropylketon und  $N_2H_4$  (bei  $100^\circ$ ) (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 165). — Flüssig. Siedep.:  $195-200^\circ$ ;  $95^\circ$  bei 12 mm; spec. Gew. = 0,8330 bei  $24^\circ$ .

**4. Bisiäthylazimethylen**  $C_{10}H_{20}N_2 = [(C_2H_5)_2C:N-]_2$ . *B.* Aus  $CO(C_2H_5)_2$  und  $N_2H_4$  (CURTIUS, THUN). — Siedep.:  $190-195^\circ$ ;  $92^\circ$  bei 12 mm; spec. Gew. = 0,836 bei  $24^\circ$ .

**5. Bismethylhexylazimethylen**  $C_{16}H_{32}N_2 = [CH_3.C(C_6H_{13}):N-]_2$ . *B.* Durch dreistündiges Kochen von 25 g Methylhexylketon mit 5 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 166). — Siedep.:  $286-290^\circ$ ;  $150^\circ$  bei 12 mm; spec. Gew. = 0,8300 bei  $24^\circ$ .

## 6. Derivate des Diacetyls.

**1. Dimethylaziäthan**  $C_4H_6N_2 = \begin{matrix} CH_3.C:N \\ CH_3.C:N \end{matrix}$ . *B.* Aus 1 Mol. Diacetyl und 1 Mol.  $N_2H_4$ , unter Abkühlen (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 175). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Benzol). Schmilzt oberhalb  $270^\circ$ . Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol; unlöslich in Wasser.

**2. Dimethylbishydrazimethylen**  $C_4H_{10}N_4 = \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > C(CH_3).C(CH_3) < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}$ . *B.* Durch Vermischen, unter Kühlen, von 2 g Diacetyl mit 2,5 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 174). Man erwärmt sichelfslich. — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $158^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol.

## XXXI. Ketoxime.

Gleichwie die Aldehyde verbinden sich auch die Ketone mit Hydroxylamin zu Körpern, welche als Isonitrosoderivate aufzufassen sind (V. MEYER, *B.* 15, 1167, 1324).  $(CH_3)_2CO + NH_2.OH = (CH_3)_2C:N.OH + H_2O$ . Die Darstellung dieser Derivate wird wesentlich beschleunigt, wenn man den Gemisch von Keton und  $NH_3O.HCl$  drei Mol. Natronlauge hinzufügt (AUWERS, *B.* 22, 605). Ketoxime entstehen auch bei der Oxydation von Alkylderivaten (mit Radikalen der Fettreihe) des Pyrrols durch Hydroxylamin (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 23, 1792).  $\begin{matrix} CH_3.C(CH_3) \\ CH_3.C(CH_3) \end{matrix} > NH + 2NH_3O = \begin{matrix} CH_2.C(CH_3):N.OH \\ CH_2.C(CH_3):N.OH \end{matrix} + NH_3$ . Die entstandenen Verbindungen — Ketoxime — besitzen die Zusammensetzung von Nitrosoderivaten der Kohlenwasserstoffe, allein sie unterscheiden sich sehr wesentlich von den Nitrosoderivaten dadurch, daß sie nicht die LIEBERMANN'sche Reaktion (S. 80) geben. Die Ketoxime sind meist leicht flüchtig. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird aus ihnen wieder Hydroxylamin abgespalten. Durch konzentrierte, kalte Säuren (HCl,  $H_2SO_4$ , Essigsäure) wandeln sich die Ketoxime in alkylierte Säureamide um.  $CH_3.C(N.OH).C_2H_5 = CH_3.CO.NH.C_2H_5$ . Untersalpetersäure führt die Ketoxime in Pseudonitrole über.  $2(CH_3)_2C:N.OH + 3NO_2 = 2(CH_3)_2C(NO).NO_2 + H_2O + NO$ . Alkalische Reduktionsmittel wirken auf Acetoxim  $(CH_3)_2C:N.OH$  nicht ein; von sauren Reduktionsmitteln wird es in Hydroxylamin und Aceton zerlegt. Es bildet mit HCl eine wenig beständige Verbindung. Ein Wasserstoffatom kann in den Ketoximen durch Natrium, Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden.

Versetzt man Acetoxim mit Natriumäthylat und Benzylchlorid, so resultirt der Benzyläther  $(CH_3)_2C:N.O.C_6H_5$ . Derselbe wird von HCl in Aceton und Benzylhydroxylamin zerlegt.  $(CH_3)_2C:N.O.C_6H_5 + H_2O = (CH_3)_2CO + NH_2.O.C_6H_5$ . Das Benzylhydroxylamin zerfällt, beim Kochen mit HJ, in Benzyljodid und Ammoniak.  $NH_2.O.C_6H_5 + 3HJ = C_6H_5J + NH_3 + J_2 + H_2O$ . Diese Reaktionen zeigen, dass im Benzylacetoxim  $(CH_3)_2C:N.O.C_6H_5$  das Benzyl nicht am Kohlenstoff haftet, sondern am Stickstoff oder Sauerstoff. Würde man dem Benzylhydroxylamin die Formel  $C_6H_5.NH.OH$  ertheilen, so müsste, bei der Reduktion durch HJ, Benzylamin entstehen, was aber nicht der Fall ist. Demnach sind die Acetoxime als Hydroxylverbindungen zu betrachten.

## A. Derivate der Ketone $C_6H_5NO$ .

**I. Acetoxim (Isonitrosopropan)**  $C_3H_7NO = (CH_3)_2C:N.OH$ . B. Beim Schütteln einer wässerigen Hydroxylaminlösung mit Aceton (V. MEYER, JANNY, B. 15, 1324). Die Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Beim Behandeln von Pseudopropylnitrol  $CH_3.C(NO)(NO_2).CH_3$  mit  $NH_3O$  oder mit  $(NH_4)_2S$  (SCHOLL, *Privatmith.*). — Prismen. Schmelzp.: 59–60°; Siedep.: 134,8° (i. D.) bei 728 mm. Verflüchtigt sich rasch beim Stehen an der Luft. Riecht nach Chloral. Aeufserst löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Ligroin. Reagirt neutral. Wird der neutralen, wässerigen Lösung durch Aether entzogen, nicht aber der mit Kali oder  $H_2SO_4$  versetzten Lösung. Wird von Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid heftig angegriffen (MEYER, JANNY, B. 15, 1529). Zerfällt, bei kurzem Kochen mit concentrirter Salzsäure, in Aceton und Hydroxylamin (JANNY, B. 16, 170). Wird von  $PCl_5$  explosionsartig angegriffen. Wird von alkalischen Reduktionsmitteln (Natriumäthylat, Zinkstaub und Natronlauge) nicht zersetzt. Saure Reduktionsmittel bewirken zunächst Spaltung in Aceton und  $NH_3O$ . Liefert mit  $NaHSO_3$  ein in Nadeln krystallisirendes Salz  $CH_3.C(HO)(SO_3Na).CH(SO_3Na).NH_2(SO_3Na) + 3H_2O$ , das, beim Erwärmen mit HCl, in Methylglyoxal  $CH_3.CO.CO.H$ ,  $NaHSO_3$ ,  $Na_2SO_4$  und  $(NH_4)HSO_3$  zerfällt (PECHMANN, B. 20, 2542). Beim Einleiten von  $SO_2$  in eine alkoholische Lösung von Acetoxim fällt die sehr unbeständige Dimethylmethylenimidisulfonsäure  $C_3H_7NSO_3 = (CH_3)_2C:N.SO_3H$  aus (KRAFFT, BOURGEOIS, B. 25, 477; vgl. M. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 42, 156; 44, 518). Beim Stehen mit HCN wird das Nitril  $C_3H_5N_2O$  gebildet.

Aus der Gefrierpunktniedrigung einer Benzollösung von Acetoxim ergibt sich die Molekularformel  $(C_3H_7NO)$  (BECKMANN, B. 21, 767).

$C_3H_7NO.Na + C_2H_5.OH$ . Wird durch Fällen einer ätherischen Acetoximlösung mit Natriumäthylat erhalten (JANNY, B. 16, 173). — Feine Krystallschüppchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. —  $C_3H_7NO.HCl$ . Wird als Pulver erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Acetoxim in absolutem Aether (JANNY). Schmelzp.: 98–101°. Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in HCl und Acetoxim. Aeufserst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung zerfällt nach kurzer Zeit in  $NH_3O.HCl$  und Aceton. Verbindet sich nicht mit  $PtCl_4$ .

**Hypochlorit**  $C_3H_5ClNO = (CH_3)_2C:N.OCl$ . B. Beim allmählichen Eintragen einer überschüssigen, wässerigen Lösung von NaClO in eine eiskalte, gesättigte, wässrige Lösung von Acetoxim (MÜHLAU, HOFFMANN, B. 20, 1506). — Angenehm riechendes Oel, das, im Kältegemisch aus fester Kohlensäure und Aether, zu Prismen erstarrt. Siedet, bei vorsichtigem Erhitzen, unter geringer Zersetzung bei 134°. Explodirt heftig bei raschem Erhitzen. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Scheidet aus HJ Jod ab.

**Nitril**  $C_3H_5N_2O = (CH_3)_2C(NH.OH).CN$ . B. Bei sechstägigem Stehen von 35 g Acetoxim mit 20 g konc. HCN (MÜNCH, B. 25, 2070). — Schmelzp.: 98,5°.

**Chlornitrosoacetoxim**  $C_3H_5ClN_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CHCl(NO)$ . B. Aus Chlornitrosoaceton und  $NH_3O.HCl$  (SANDMEYER, B. 20, 640). — Kleine Nadeln. Schmilzt bei 171° unter Aufschäumen.

**Rhodanacetoxim**  $C_4H_5N_2SO = CH_3.C(N.OH).CH_2.S.CN$ . B. Beim allmählichen Eintragen von Hydroxylamin in eine abgekühlte, wässrige Lösung von Rhodanaceton (ARAPIDES, A. 249, 19). — Gelbe Prismen. Schmelzp.: 135°. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol; löslich in Natronlauge.

**Triisonitrosopropan**  $C_3H_5N_3O_3 = CH(N.OH).C(N.OH).CH(N.OH)$ . B. Man versetzt 1 Thl. Dinitrosoaceton mit 7–8 Thln. Wasser, 1 Mol.  $NH_3O.HCl$ , 1 Mol. Natriumacetat und erwärmt 1–2 Stunden lang auf 50–60° (PECHMANN, WEHSARG, B. 21, 2991). — Krusten



oder Krystallpulver (aus Wasser). Schmilzt bei  $171^{\circ}$  unter Aufschäumen. Langsam aber reichlich löslich in heißem Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol. Die verd. wässrige Lösung wird durch  $\text{FeSO}_4$  weinroth gefärbt.

**2. Methyläthylketoxim**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Bei 24stündigem Stehen von Methyläthylketon mit einer wässrigen Lösung von 1 Mol. Hydroxylamin (JANNY, *B.* 15, 2779). — Oel; erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.:  $152\text{--}153^{\circ}$ . Spec. Gew. = 0,9195 bei  $24^{\circ}$ . Löslich in 10 Vol. Wasser; mischt sich mit Alkohol und Aether. Liefert, beim Behandeln mit  $\text{PCl}_5$  und dann mit Wasser, vorwiegend Äthylacetamid, neben Methylpropionamid (HANTZSCH, *B.* 24, 4020). Giebt mit konzentrierter Natronlauge ein krystallisiertes Natriumsalz.

### 3. Ketoxime $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$ .

**1. Methyl-Normalpropylketoxim**  $\text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{CH}_3$ . Angenehm riechendes Oel (BECKMANN, *B.* 20, 2581). Wird eine Lösung von 2 g  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$  in 10 g Eisessig und 2 g Essigsäureanhydrid mit Salzsäuregas gesättigt und dann auf  $100^{\circ}$  erhitzt, so entsteht Propylamin.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_2\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ . Beim Behandeln mit  $\text{PCl}_5$  (und Aether) entstehen hauptsächlich Propylacetamid und wenig Methylbutyramid (HANTZSCH, *B.* 24, 4021).

**2. Methylisopropylketoxim**  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus Methylisopropylketon und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 2984). Beim Erhitzen von Dimethylketoximeessigsäure über den Schmelzpunkt (WALLACH, *A.* 248, 168).  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{CH}_3 = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO} + \text{CO}_2$ . — Flüssig. Siedep.:  $157\text{--}158^{\circ}$ . Beim Behandeln mit  $\text{PCl}_5$  (und Aether) entsteht Isopropylacetamid (HANTZSCH, *B.* 24, 4022).

**Oxim**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrNO} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{CBr}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}_2\text{Br}$  s. Derivate der Ketone  $\text{C}_6\text{H}_{10-2}\text{O}$ .

**Amylennitrolamin**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Aus Amylennitrosat und alkoholischem  $\text{NH}_3$  (WALLACH, *A.* 262, 328).  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{NH}_3 = \text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} + \text{NH}_4\cdot\text{NO}_3$ . Man erwärmt (20 g) Amylennitroschlorid  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NOCl}$  mit (80—100 g) starkem alkoholischem  $\text{NH}_3$  gelinde am Kühler (W.). Man filtrirt, nach dem Erkalten, destillirt das Filtrat im Vakuum, aus dem Wasserbade, und kocht den Destillationsrückstand mit  $\text{CHCl}_3$ . Ungelöst bleibt  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$ . Die Lösung fraktionirt man im Vakuum. — Schmelzp.:  $99\text{--}100^{\circ}$ . Siedep.:  $220^{\circ}$ ;  $110^{\circ}$  bei 10 mm. Sublimirt in langen seideglänzenden Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ , schwerer in Aether, unlöslich in Ligroin. Erzeugt in einer konc. wässrigen Kupfervitriollösung eine dunkelrothviolette Färbung. Reagirt stark alkalisch. —  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$ . Krystallpulver. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $186\text{--}187^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $2\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} + \text{AgNO}_3$ . Niederschlag.

**Methylpropylketondioxim**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{CH}\cdot\text{N.OH}$ . *B.* Aus Isonitrosomethylpropylketon und salzsaurem Hydroxylamin (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528). — Schmelzp.:  $168^{\circ}$ .

**Acetopropylalkoholoxim**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . Oel (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 867). Geht bei  $100^{\circ}$  in das Anhydrid  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$  über.

**Anhydrid**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ . *B.* Durch Erhitzen des Oxims  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$  auf  $100^{\circ}$  (M., P.). — Oel.

**3. Diäthylketoxim**  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{N.OH}$ . Flüssig (SCHOLL, *B.* 21, 509).

**Diäthylketondioxim**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus Isonitrosodiäthylketon  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{CH}_3$  und  $\text{NH}_3\cdot\text{O.HCl}$  (CLAISEN, MANASSE, *B.* 22, 528). — Schmelzp.:  $166\text{--}169^{\circ}$ .

**4. Methylpseudobutylketoxim**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N.OH})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . *B.* Aus Pinakolin, Hydroxylamin und etwas Alkohol (JANNY, *B.* 15, 2780). Aus  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CH}_3 + \text{NH}_3\text{O}$  (COUQUIER, *A. ch.* [6] 26, 452). — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $74\text{--}75^{\circ}$ . Verflüchtigt sich äußerst leicht mit Wasserdämpfen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in warmem, in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Ligroin, Aceton und Benzol.

### 5. Ketoxime $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}$ .

**1. Normalbutyronoxim**  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{C}\cdot\text{N.OH}$ . *B.* Aus Butyron und  $\text{NH}_3\text{O}$  (V. MEYER, WARRINGTON, *B.* 20, 501). — Flüssig. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Siedep.:  $190\text{--}195^{\circ}$ .

**Acetylderivat**  $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}\cdot\text{N.O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . *B.* Beim Eintragen von Butyronoxim in überschüssiges Acetylchlorid (MEYER, WARRINGTON). — Flüssig.

**2. Isobutyronoxim**  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{C}\cdot\text{N.OH}$ . *B.* Aus Isobutyron  $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CO}]$  und  $\text{NH}_3\text{O}$  (V. MEYER, WARRINGTON, *B.* 20, 502). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch

und schmilzt dann bei  $+6^\circ$  bis  $+8^\circ$ . Siedep.:  $181-185^\circ$ . Riecht sehr stark. Liefert mit Acetylchlorid, in der Kälte, ein Acetylderivat, beim Erhitzen mit Acetylchlorid entsteht aber Isobutyrisopropylamid  $C_4H_7O.NH(C_3H_7)$ .

## 6. Ketoxime $C_8H_{17}NO$ .

**Methylnormalhexylketoxim**  $CH_3(CH_2)_5C(N.OH).CH_3$ . Oel. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $213-217^\circ$  bei  $713$  mm (SCHOLL, B. 21, 509; vgl. BÉHAL, Bl. 47, 164; HANTZSCH, B. 24, 4021). Liefert mit  $PCl_5$  u. s. w. Hexylacetamid und wenig Methylheptylsäureamid.

**Butyroinoxim (Dibutyrylketoxim)**  $C_8H_{17}NO_2$  (?) =  $C_3H_7.CH(OH).C(N.OH).C_3H_7$ . B. Man kocht 12 Stunden lang eine alkoholische Lösung von Dibutyryl mit salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Natronlauge, verjagt dann den Alkohol und fällt den Rückstand durch Wasser. Das ausgefällte Oel löst man in Aether, leitet in die gut gekühlte Lösung Salzsäuregas und löst den gebildeten (und abfiltrirten) Niederschlag in Wasser. Die wässrige Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt, dann mit Natriumacetat versetzt und jetzt das freie Butyroinoxim durch Aether ausgeschüttelt (MÜNCHMEYER, B. 19, 1846). — Dickes Oel. Nicht destillirbar.

**7. Methylnonylketoxim**  $C_{11}H_{23}NO = CH_3.C(N.OH).C_9H_{19}$ . B. Aus Methylnonylketon und Hydroxylamin (SPIEGLER, M. 5, 242). — Mikroskopische Prismen. Schmelzp.:  $42^\circ$ .

**8. Dihexylketoxim**  $C_{16}H_{37}NO = (C_6H_{13})_2C.N.OH$ . Bleibt bei  $0^\circ$  flüssig (KIPPING, Soc. 57, 535). Mit Alkohol und Aether mischbar.

**9. Lauronoxim**  $C_{23}H_{47}NO = (C_{11}H_{23})_2C.N.OH$ . Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $39-40^\circ$  (KIPPING, Soc. 57, 983). Leicht löslich in Benzol und Ligroin.

**10. Myristonoxim**  $C_{27}H_{55}NO = (C_{13}H_{27})_2C.N.OH$ . B. Aus Myriston und Hydroxylamin (SPIEGLER, M. 5, 242). — Amorph. Schmelzp.:  $51^\circ$ .

**11. Palmitonoxim**  $C_{31}H_{63}NO = (C_{15}H_{31})_2C.N.OH$ . Nadeln (aus Eisessig). Schmelzp.:  $59^\circ$  (KIPPING, Soc. 57, 986).

**12. Stearonoxim**  $C_{35}H_{71}NO = (C_{17}H_{35})_2C.N.OH$ . Amorph. Schmelzp.:  $62-63^\circ$  (SPIEGLER, M. 5, 243).

## B. Derivate der Ketone $C_nH_{2n-2}O$ .

### I. Ketoxime $C_5H_9NO$ .

1. **2-Methyl-1,3-Butenonoxim**  $CH_3.C(N.OH).C(CH_3):CH_2$ . B. Beim Versetzen einer mäßig warmen Lösung von (4,6 g) Natrium in (120 ccm) absol. Alkohol mit Amylnitrosat  $C_5H_{10}N_2O_4$  entstehen drei isomere Oxime  $C_5H_9NOH$  (WALLACH, A. 262, 339). Man versetzt, nach beendeter Reaktion, mit Wasser, bis zur völligen Lösung des  $NaNO_3$ , und hebt das ausgeschiedene Oel sofort ab. Durch Destillation der Lösung im Dampfstrom und Ausschütteln des Destillates mit Aether wird noch eine geringe Menge des Oels gewonnen. Die gereinigten öligen Produkte destillirt man im Dampfstrom. Es geht zunächst das  $\alpha$ -Derivat, dann das  $\beta$ -Derivat über. Dem Rückstande entzieht man, durch Aether, das  $\gamma$ -Derivat.

a.  **$\alpha$ -Derivat.** B. Entsteht auch bei der Destillation des  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Derivates an der Luft oder beim Erwärmen derselben mit Schwefelsäure (3 Vol.  $H_2SO_4$ , 2 Vol. Wasser) (W.). — Tafeln. Schmelzp.:  $45^\circ$ ; Siedep.:  $83-84^\circ$  bei 55 mm. Äußerst leicht löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol,  $CHCl_3$ , Ligroin und Benzol, schwerer in Wasser. Löst sich in Natronlauge. Riecht stechend. In wässrigem Alkohol löslicher als das  $\alpha$ -Oxim.

**Dibromid**  $C_5H_8Br_2.CBr(CH_3)C(N.OH).CH_3$ . B. Aus (2,5 g)  $\alpha$ -Oxim  $C_5H_9NO$ , gelöst in (5 ccm) Eisessig, und Brom (WALLACH, A. 262, 344). — Schmelzp.:  $58^\circ$ .

b.  **$\beta$ -Derivat**  $(C_5H_9NO)_2$ . Große Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $67-68^\circ$ . Siedep.:  $120-122^\circ$  bei 11 mm;  $129-134^\circ$  bei 25 mm (WALLACH, A. 162, 347). Unlöslich in Natronlauge. Geht, bei der Destillation an der Luft oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure, in  $\alpha$ -Oxim über. Liefert kein Benzoylderivat.

**Dibromid**  $C_{10}H_{18}Br_2.N_2O_2 = (C_5H_9NO)_2.Br_2$ . B. Aus dem  $\beta$ -Oxim  $(C_5H_9NO)_2$ , gelöst in Eisessig, und Brom (WALLACH). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $102^\circ$ . Alkoholisches Kali erzeugt das Bromderivat  $C_{10}H_{17}Br.N_2O_2$ .



**Bromderivat**  $C_{10}H_{17}BrN_3O_2$ . *B.* Beim Kochen des Dibromids  $(C_5H_9NO)_2Br_2$  (siehe S. 1031) mit alkoholischem Kali (WALLACH). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.: 87°.

*c. γ-Derivat*  $(C_5H_9NO)_3$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 111° (W.). Geruchlos. Geht, bei der Destillation an der Luft oder beim Erwärmen mit Schwefelsäure, in das α-Derivat über. Schwerer flüchtig mit Wasserdämpfen als das α- und β-Oxim. Unlöslich in Natronlauge.

**Dibromid**  $C_{15}H_{27}Br_2N_3O_3 = (C_5H_9NO)_3Br_2$ . Schmelzp.: 82° (WALLACH). Liefert mit KOH den Körper  $C_{15}H_{26}BrN_3O_3$ .

**Bromderivat**  $C_{15}H_{26}BrN_3O_3$ . *B.* Beim Erhitzen des Dibromids  $(C_5H_9NO)_3Br_2$  mit alkoholischem Kali (WALLACH). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 102°.

2. **Acetyltrimethylenoxim**  $CH_3.C(N.OH).CH \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \\ CH_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Bei eintägigem Stehen von 10 g Acetyltrimethylen, gelöst in wenig Holzgeist, mit 12 g  $NH_3O.HCl$  (gelöst in wenig Wasser) und 20 g reinem KOH (gelöst in Holzgeist) (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 59, 865). — Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 50—51°. Destillierbar. Reichlich löslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Benzol und Ligoïn.

## 2. Ketoxime $C_8H_{11}NO$ .

1. **Mesityloxim**  $(CH_3)_3C:CH.C(N.OH).CH_3$ . *D.* Man versetzt eine alkoholische Lösung von Mesityloxyd mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und dann mit konzentrierter Sodalösung. lässt die klare Lösung acht Tage lang stehen, destilliert dann den Alkohol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus (NÄGELI, *B.* 16, 495). — Nicht ganz unzerstört destillierbares Öl (Siedep.: 180—190°). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$ , Benzol und Ligoïn. Löslich in Natronlauge und in viel  $NH_3$ .

2. **Allylacetonketoxim**  $CH_3.C(N.OH).CH_2.C_3H_5$ . *B.* Aus Allylaceton und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 496). — Durchdringend, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 187,5° (kor.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w. Löslich in Alkalien und Säuren. Nimmt direkt Brom auf, unter Bildung eines nicht destillierbaren, zähen Oeles.

3. **Methyltetramethylenketoxim**  $CH_3.C(N.OH).\dot{C}H.\dot{C}H_2$ . Dicke Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 60—61° (PERKIN, SINCLAIR, *Soc.* 61, 50). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligoïn.

4. **1-Methyl-3-Ketopentamethylenoxim**  $\begin{smallmatrix} CH_3.CH.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} \rangle C:N.OH$ . *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-3-Ketopentamethylen mit  $NH_3O.HCl$  und Soda entstehen zwei isomere Oxime, die man durch fraktionierte Krystallisation aus Ligoïn trennt. Zuerst scheidet sich das α-Derivat aus (SEMMLER, *B.* 25, 3518).

a. **α-Derivat**. Schmelzp.: 81,5°. Für eine 33procentige alkoholische Lösung ist  $\alpha = +10^\circ$ .

b. **β-Derivat**. Das Gemisch des α- und β-Derivats schmilzt bei 60° und siedet bei 98—99° bei 12 mm.

## 3. Ketoxime $C_8H_{13}NO$ .

1. **Aethyltetramethylenketoxim**  $C_2H_5.C(N.OH).\dot{C}H.\dot{C}H_2$ . Flüssig. Siedep.: 208 bis 209° bei 750 mm.

2. **Suberoxim**  $C_8H_{13}N.OH$ . *B.* Aus Suberon und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 497). — Pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Nicht destillierbar. Unlöslich in Wasser.

## 4. Ketoxim $C_9H_{17}NO$ s. S. 1010.

## C. Derivate der Ketone $C_nH_{2n-4}O$ .

1. **Methyldihydropentenmethylketoxim**  $C_8H_{13}NO = \begin{smallmatrix} C(CH_3)=C.C(N.OH).CH_3 \\ CH_2.CH_2.\dot{C}H_2 \end{smallmatrix}$ . Dicke Prismen (aus Ligoïn). Schmelzp.: 85° (PERKIN, *Soc.* 57, 237). Reichlich löslich in Alkohol u. s. w. Wandelt sich, beim Erhitzen mit einem Gemisch aus Eisessig und Essigsäureanhydrid, das mit  $HCl$  gesättigt ist, in das Acetylderivat  $C_8H_9.NH.C_2H_3O$  um.

**2. Oxime**  $C_9H_{15}NO$ .

1. **Phoronoxim**  $C_9H_{14}N.OH$ . *B.* Aus Phoron und Hydroxylamin (NÄGELI, *B.* 16, 496). — Tafeln. Schmelzp.: 48°. Siedep.: 218°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin,  $CS_2$ , Säuren und Alkalien.

2. **Ditetramethylenketoxim**  $(C_4H_7)_2C:N.OH$ . *B.* Bei 8tägigem Stehen einer Lösung von Ditetramethylenketon  $C_9H_{14}O$  mit überschüssiger Hydroxylaminlösung (COLMAN, PERKIN, *B.* 19, 3113). — Syrup.

3. **o-Methyltetrahydrobenzol-Methylketoxim**  $CH_3.C(N.OH).C \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3).CH_2 \\ \diagdown CH_2 . \dot{C}H_2 \end{smallmatrix} CH_2$ .  
Dickflüssig (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 19).

4. **Methyldimethyldihydropentenketoxim**  $CH_3.C(N.OH).C \begin{smallmatrix} \diagup (CH_3).C \\ \diagdown CH_2 . CH(CH_3). \dot{C}H_2 \end{smallmatrix}$ .  
Flüssig. Siedep.: 175° bei 100 mm (PERKIN, STENHOUSE, *Soc.* 61, 79).

**3. Methyläthylmethyldihydropentenketoxim**  $C_{10}H_{17}NO = CH_3.C(N.OH).$ 

$\begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ \diagup \\ C_2H_4.CH.C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . Flüssig (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* 57, 253).

**D. Derivate der Ketone**  $C_nH_{2n-2}O_2$ .

$\beta$ -Diketone  $R.CO.CH_2.CO.R_1$  und  $\mu$ -alkylierte  $\beta$ -Diketone  $R.CO.CHR_{11}.CO.R_1$  verbinden sich mit einem Mol. Hydroxylamin zu  $\alpha\gamma$ - oder  $\alpha\beta\gamma$ -Isoxazolen  $\begin{smallmatrix} CH_\beta.C.R_{11} \\ \diagup \\ R_\alpha\dot{C}.O.\ddot{N} \end{smallmatrix}$  (CLAISEN, *B.* 24, 3907).  $\alpha$ -Alkylisoxazole entstehen auch aus Ketoaldehyden  $R.CO.CH_2.CHO$ ; dieselben sind sehr unbeständig und wandeln sich leicht in Cyanketone um.  $\gamma$ -Alkylisoxazole sind sehr beständig. In gleicher Weise verhalten sich analog konstruierte Ketoncarbonsäuren gegen  $NH_3O$ .

1. **Diacetyldioxim**  $C_6H_9N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von Isonitrosomethylacetone  $CH_3.CO.C(N.OH).CH_3$  mit salzsaurem Hydroxylamin (SCHRAMM, *B.* 16, 180). Aus Dichlormethyläthylketon  $CH_3.CO.CCl_2.CH_3$  und  $NH_3O$  bei 100° (VLADESCO, *Bl.* [3] 6, 830). Aus Diacetyl,  $NH_3O.HCl$  und Soda (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* 249, 204). — Krystalle. Schmelzp.: 234,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

2. **Derivate des Acetylacetons.** 1. Verbindung  $C_5H_7NO = \begin{smallmatrix} O-N \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3.\dot{C}:CH.\dot{C}.CH_3 \end{smallmatrix}$ .  
Entsteht, neben dem Körper  $C_6H_{10}N_2O_2$ , aus Acetylacetone und Hydroxylamin (COMBES, *A. ch.* [6] 12, 215; ZEDEL, *B.* 21, 2178). Man schüttelt die Lösung mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und destilliert den Rückstand, wobei der Körper  $C_6H_{10}N_2O_2$  zurück bleibt. — Flüssig. Siedep.: 141–142°; spec. Gew. = 0,985 bei 15° (Z.).

2. Verbindung  $C_6H_{10}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CH_2.C(N.OH).CH_3$ . *B.* Siehe die Verbindung  $C_5H_9NO_2$  (COMBES). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 149–150°. Nicht sehr leicht löslich in Aether.

3. **Acetonylacetoxim**  $C_6H_{12}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CH_2.CH_2.C(N.OH).CH_3$ . *B.* Beim Vermischen von Acetonylacetone mit (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.)  $K_2CO_3$  (PAAL, *B.* 18, 59). Beim Kochen von 2,5-Dimethylpyrrol mit Hydroxylaminlösung (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 22, 3177).  $(CH_3)_2C_4H_2.NH + 2NH_3O = C_6H_{12}N_2O_2 + NH_3$ . — Atlasglänzende Blätter (aus Benzol). Schmelzp.: 134–135°. Sehr schwer löslich in heißem Benzol, leicht in Säuren, Alkalien und in heißem Wasser, Alkohol und Aether.

4. **Methylisobutyldiketondioxim**  $C_7H_{14}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).CH_2.CH(CH_3)_2$ . Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 170–172° (OTTE, PECHMANN, *B.* 22, 2122).

5. **Methylamylketon.** Monoxim  $C_8H_{15}NO_2 = CH_3.C(N.OH).CO.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . Krystalle (aus Ligroin) (OTTE, PECHMANN, *B.* 22, 2123).



**Dioxim**  $C_8H_{16}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).C_5H_{11}$ . Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 172—173° (OTTE, PECHMANN).

**6.  $\alpha\omega$ -Diacetylpentandioxim**  $C_9H_{18}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C_5H_{10}.C(N.OH).CH_3$ . Krystallpulver (aus Benzol + Lignoïn). Schmelzp.: 84—85° (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 55, 338). Mäßig löslich in Wasser, leicht in Holzgeist, Aceton, fast unlöslich in kaltem Lignoïn.

**7. 1, 5-Dimethyl-1, 5-Diacetylpentandioxim**  $C_{11}H_{22}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CH(CH_3)[CH_2]_3.CH(CH_3).C(N.OH).CH_3$ . Mikroskopische Krystalle (aus Benzol + Lignoïn). Schmelzpunkt: 95—96° (KIPPING, MACKENZIE, *Soc.* 59, 589). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol; unlöslich in Lignoïn.

**8.  $\alpha\omega$ -Diacetyl- $\alpha\omega$ -Diäthylpentandioxim**  $C_{13}H_{26}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).CH(C_2H_5).C_3H_6.CH(C_2H_5).C(N.OH).CH_3$ . Mikroskopische Krystalle (aus Benzol + Lignoïn). Schmelzpunkt: 110—111° (KIPPING, PERKIN, *Soc.* 57, 34). Leicht löslich in Alkohol u. s. w., sehr schwer in Lignoïn.

## E. Derivate der Diketone $C_nH_{2n-4}O_2$ und Triketone.

**1. Dichlormethylchlorvinyl-o-Diketonmonoxim**  $C_5H_4Cl_3NO_2 = CHCl_2.C(N.OH).CO.CH:CHCl(?)$ . Prismen (aus Benzol). Schmelzp.: 110° (ZINCKE, *B.* 23, 3782). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

## 2. Derivate der Ketone $C_6H_8O_2$ .

**1. Methylallyldiketonmonoxim**  $C_6H_9NO_2 = CH_3.C(N.OH).CO.C_3H_5$ . *B.* Aus Nitrosoallylacetessigester (OTTE, PECHMANN, *B.* 22, 2124). — Blättchen (aus Lignoïn). Schmelzp.: 46°. Leicht löslich.

**Dioxim**  $C_6H_{10}N_2O_2 = CH_3.C(N.OH).C(N.OH).C_3H_5$ . *B.* Aus dem Monoxim mit salzsaurem Hydroxylamin, in der Wärme (OTTE, PECHMANN). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 153°.

**2. p-Diketoexamethylendioxim**  $C_6H_{10}N_2O_2 = C_6H_8(N.OH)_2$ . Kleine Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 200°, langsam erhitzt, bei 192°, unter geringer Zersetzung (BAEYER, NOYES, *B.* 22, 2170). Ziemlich löslich in Wasser. Wird, in alkoholischer Lösung, von Natrium zu p-Diamidohexamethylen  $C_6H_{14}N_2$  reducirt.

**3. Trichlortriketopentamethylenoxim**  $C_5H_4Cl_3NO_2$ . *B.* Durch Vermischen des Ammoniumsalzes des Trichlortriketopentamethylens mit (1 Mol.)  $NH_3O.HCl$  (HANTZSCH, *B.* 21, 2436). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 123—125°.

## XXXII. Zuckerarten und Kohlehydrate.

(SACHSSE, *Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen*. Leipzig 1877).

Die Zuckerarten schliessen sich an die mehratomigen Alkohole an und können als Derivate mehratomiger Alkohole betrachtet werden. Der süsse Geschmack ist fast allen mehratomigen Alkoholen (Mannit, Pinitt, Erythrit u. s. w.) eigen. Selbst das Glycerin schmeckt süs. Während aber Letzteres, im völlig reinen Zustande, unzersetzt verdampft, zerlegen sich alle übrigen mehratomigen Alkohole und Zuckerarten in der Hitze, unter Abgabe der Elemente des Wassers. Die Zuckerarten bieten zahlreiche Isomerieverhältnisse und unterscheiden sich hauptsächlich durch ihr Verhalten gegen eine Reihe gewisser Reagenzien.

**1. Verhalten gegen polarisirtes Licht.** Die meisten Zuckerarten drehen die Polarisationsebene des Lichtes. Man bezeichnet die Zuckerarten, je nach ihrem Drehungsvermögen, durch die Buchstaben d (dextro), — l (laevo), — i (inaktiv) (E. FISCHER, *B.* 23, 371). Folgende sind:

## Optisch-inaktiv (i):

Dulcit,	Inosit,
Erythrit,	Lävulin,
Dambrose.	

## Rechtsdrehend (d):

Pinit	Glykose	Rohrzucker
Quereit	Galaktose	Trehalose,
Isodulcit	Dextrin	Melezitose,
Maltose	Arabinose	Milchzucker,
Raffinose	Xylose	Melitose.

## Linksdrehend (l):

Mannit	Sorbin	Inulin,
	Fruchtzucker	Gummi arabicum.

2. *Verhalten gegen Fehling'sche Lösung.* Glykose, Fruchtzucker . . . scheiden in der Hitze, aus alkalischer Kupferlösung, Kupferoxydul aus. Andere Zuckerarten, (Rohrzucker . . .) zeigen diese Eigenschaften erst nach dem Behandeln mit Säuren. Koncentrirte Lösungen von Glykose u. s. w. reduzieren, besonders neutrale, Kupferoxydlösungen zu metallischem Kupfer.

3. *Verhalten gegen Alkalien.* Einige Zuckerarten (z. B. Glykose, Milchzucker . . .) bräunen sich beim Kochen mit Kalilauge oder Aetzbaryt, indem — unter Wasseraustritt — Salze gefärbter Säuren entstehen. Andere Zuckerarten erlangen diese Eigenschaft erst nach dem Erwärmen mit verdünnten Säuren.

4. *Verhalten gegen verdünnte Säuren* (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Bei kurzem Erwärmen mit verdünnten Säuren werden die Zuckerarten C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> in ihren Eigenschaften nicht verändert. Die Zuckerarten C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> zerfallen aber, bei dieser Behandlung, in zwei Moleküle der Zuckerarten C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Sie zeigen daher, nach dem Erwärmen mit verdünnten Säuren, ein anderes Verhalten gegen Reagenzien: sie sind modificirt.

Mit verdünnter HCl (spec. Gew. = 1,1) (oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) anhaltend gekocht, geben die Zuckerarten und Kohlehydrate mit Ausnahme von Inosit, Isosaccharin, Methylenitan und Karminzucker, Laevulinsäure (WEHMER, TOLLENS, A. 243, 333).

5. *Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure.* Concentrirte Salpetersäure greift die Zuckerarten, schon in der Kälte, lebhaft an. Auser Oxalsäure und kleinen Mengen Weinsäure oder Traubensäure entstehen hierbei hauptsächlich zwei isomere Säuren: Zuckersäure und Schleimsäure, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit im Wasser sehr auffallend unterscheiden. Zuckersäure ist in Wasser sehr leicht löslich, Schleimsäure sehr schwer. Uebergießt man daher (1 Thl.) einer Zuckerart mit (4 Thln.) roher Salpetersäure, so erfolgt, bei Gegenwart von Zuckersäure, eine klare Lösung, während bei Gegenwart von Schleimsäure ein sandiges Pulver zurückbleibt. Es ist sehr bemerkenswerth, dass die Zuckerarten bei dieser Reaktion entweder bloß Zuckersäure oder bloß Schleimsäure liefern. Nur der Milchzucker macht hiervon eine Ausnahme: er liefert sowohl Zuckersäure wie Schleimsäure. Behufs quantitativer Bestimmung der gebildeten Schleimsäure verdunstet man 5 g des Zuckers mit 60 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) auf dem Wasserbade bis auf  $\frac{1}{8}$  des Volumens, rührt den Rückstand mit 10 ccm Wasser an, lässt 24 Stunden lang stehen, filtrirt dann auf einem gewogenen Filter ab und wäscht mit 25 ccm Wasser aus (TOLLENS, A. 227, 223; 232, 186). Es geben mit Salpetersäure:

Zuckersäure		Schleimsäure
Mannit	Trehalose	Milchzucker
Rohrzucker	Melezitose	Galaktose
Glykose	Dextrin	Sorbin
Milchzucker	Lävulin	Lävulose
Raffinose	Stärke	Dulcit
		Melitose
		Gummi arabicum
		Pflanzenschleim.

6. *Verhalten gegen Oxalsäure* (LORIN, Bl. 25, 389, 517; 27, 548; Fr. 18, 106). Die fünf- und sechsatomigen Alkohole entwickeln, beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure, CO<sub>2</sub> und Ameisensäure. Die Zuckerarten C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> und C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> schwärzen sich bei dieser Reaktion bloß mehr oder weniger, entwickeln aber keine CO<sub>2</sub> oder Ameisensäure.



7. *Verhalten gegen Phenylhydrazin.* Aus dem Verhalten der Zuckerarten gegen Phenylhydrazin folgt, dass zu den „Zuckerarten“ Körper von verschiedener Konstitution gerechnet werden. Von den Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$  verbinden sich Glykose, Lävulose, Galaktose und Sorbin mit Phenylhydrazin zu krystallisirten Verbindungen  $C_{18}H_{22}N_4O_4$ , die in heißem Wasser sehr schwer löslich sind und sich fast gar nicht in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol lösen. Von den Zuckerarten  $C_{12}H_{22}O_{11}$  geben Maltose und Milchkucker mit Phenylhydrazin ähnliche Verbindungen, denen aber die Formel  $C_{24}H_{36}N_4O_8$  zukommt. Mit Rohrzucker entsteht dieselbe Verbindung  $C_{18}H_{22}N_4O_4$ , welche auch aus Glykose enthalten wird. Inosit und Trehalose verbinden sich nicht mit Phenylhydrazin (E. FISCHER, B. 17, 579; 20, 833).

Bestimmung der Zuckerarten durch Phenylhydrazin: MAQUENNE, B. 24 [2] 554.

8. *Verhalten gegen Hefe.* Bierhefe bewirkt in der wässrigen Lösung einiger Zuckerarten sofort eine alkoholische Gährung. Rohrzucker wird zwar, nach einiger Zeit, durch Hefe auch in Gährung versetzt, aber nur, weil er inzwischen in Glykose und Lävulose zerlegt worden ist. Behandelt man den Rohrzucker erst mit Säuren, so tritt die Alkoholgährung durch Hefe sofort ein. — Die fünfatomigen und sechsatomigen Alkohole werden durch Hefe überhaupt nicht angegriffen.

9. *Verhalten gegen Aldehyde und Ketone.* In Gegenwart von Essigsäure verbinden sich die Zuckerarten direkt mit Aldehyden und Ketonen (H. SCHIFF, A. 244, 19). Die Verbindungen mit Aldehyden sind beständiger als jene mit Ketonen. Es sind amorphe, zerfließliche Verbindungen, unlöslich in absol. Alkohol und Aether. Von Wasser werden sie in ihre Komponenten zerlegt.

Nachweis von Kohlehydraten. Durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (von 10%) stellt man einen Benzoëster dar, vertheilt das erhaltene, unlösliche Benzoat in wenig Wasser, fügt Vitriolöl und einige Tropfen einer alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Naphтол hinzu. Die Lösung färbt sich roth und zeigt einen Absorptionsstreifen im Grünen (UDRÁNSZKY, BAUMANN, B. 21, 2744).

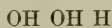
Nomenklatur: SCHEIBLER (B. 18, 647) schlägt vor, die Endung ose für alle Zuckerarten einzuhalten, dabei aber die invertirbaren Zuckerarten  $C_{12}H_{22}O_{11}$  durch die Endung biose zu bezeichnen. Rohrzucker = Saccharbiose, Milchkucker = Laktobiose; Eucalose statt Eucalyn, Sorbinose statt Sorbin u. s. w. Je nach der Anzahl von Kohlenstoffatomen bezeichnet man dann die Zuckerarten als Pentose  $C_5H_{10}O_5$ , Hexose  $C_6H_{12}O_6$ , Heptose, Oktose u. s. w. und unterscheidet die isomeren Formen, nach ihrer Abstammung, als Mannohexose u. s. w. (E. FISCHER, B. 23, 934).

## A. Tetrose und Pentosen (Pentaglykosen) $C_5H_{10}O_5$ .

Die Zuckerarten  $C_5H_{10}O_5$  (Arabinose, Xylose) finden sich nicht in der Natur, sondern entstehen aus Gummiarten durch Einwirkung von verd. Mineralsäuren. Sie schmecken süß, sind rechtsdrehend, reduciren FEHLING'sche Lösung, gähren aber nicht mit Hefe. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,254) liefern sie viel Furfurol.

*Bestimmung der Pentosen:* Man führt die Pentosen durch Destillation mit HCl (spec. Gew. = 1,06) in Furfurol über und bestimmt dieses durch Phenylhydrazin (STONE, B. 24, 3019; Verfahren von TOLLENS u. a. B. 24, 3577; 25, 2915).

1. **Tetrose**  $C_4H_8O_4 = OH.CH_2.CH(OH).CH(OH).CHO$ . B. Man versetzt eine wässrige Lösung von Glykolaldehyd bei 0° mit so viel Natronlauge, dass die Lösung 1% NaOH enthält, und lässt 15 Stunden lang bei 0° stehen (E. FISCHER, LANDSTEINER, B. 25, 2553).



2. **Arabinose**  $C_5H_{10}O_5 = OH.CH_2.\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}.CHO$ . B. Entsteht, neben einer organi-

schen Säure, beim Kochen von linksdrehendem, arabischem Gummi mit verdünnter  $H_2SO_4$  (SCHEIBLER, B. 1, 58, 108; 6, 612; MARTIN, *Sachsse, Phytochemische Untersuchungen* [1880], S. 76; KILIANI, B. 13, 2304; 15, 37). Nur jene Sorten Gummi arabicum liefern Arabinose, aus welchen durch  $HNO_3$  keine Schleimsäure entsteht (CLAESON, B. 14, 1271). Beim Erhitzen von Biertrebern mit verdünnter Schwefelsäure (STONE, TOLLENS, A. 249, 244). — D. Man erhitzt 1 Kilo Kirschgummi mit 8 Litern Schwefelsäure (von 2%) 18 Stunden lang auf dem Wasserbade, unter Ersatz des verdampften Wassers (KILIANI, B. 19, 3030; vgl. R. BAUER, J. pr. [2] 34, 47). Die Lösung wird durch heiß gesättigtes Barytwasser neutralisirt und, ohne zu filtriren, stark eingedampft. Den Rückstand versetzt man mit dem mehrfachen Vol. Alkohol (von 96%), verdunstet die abgehobene Lösung zum dünnen

Syrup und versetzt diesen mit Alkohol. Die alkoholische Lösung wird zur Krystallisation verdunstet, die ausgeschiedenen Krystalle abgesogen und aus 6—7 Thln. Alkohol (spec. Gew. = 0,825) umkrystallisiert. — Glänzende trimetrische Prismen. Schmelzp.: 160°. Molekulare Verbrennungswärme = 557,1 Cal. (BERTHELOT, MATIGNAN, *Bl.* [3] 4, 249); 558,3 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Weniger süß als Rohrzucker, aber viel süßer als Galaktose. Für die wässrige Lösung bei  $p = 10$  und  $t = 18^\circ$  ist  $[\alpha]_D = +104,4^\circ$  (SCHEIBLER, *B.* 17, 1731);  $105,4^\circ$  (LIPPMAN, *B.* 17, 2239). Eine höchstens einprocentige Lösung von Arabinose scheidet aus FEHLING'scher Lösung auf 1 Thl. Arabinose 1,9—2 Thle. Kupfer aus (STONE, *B.* 23, 3795). Aus Kupfer-Kaliumcarbonatlösung scheiden 0,0493 g Arabinose 0,150 g Kupfer aus (Ost, *Fr.* 29, 654). Beim Erwärmen mit Phloroglucin (und verd. HCl) entsteht eine kirschrothe Färbung, und die Lösung zeigt dann einen Absorptionsstreifen zwischen D und E. Liefert, beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure, keine Lävulinsäure; beim Destilliren mit verd. Schwefelsäure entsteht viel Furfuröl. Bei der Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) entstehen Arabonsäure und Trihydroxyglutarsäure  $C_5H_8O_7$ . Mit Natriumamalgam entsteht Arabit  $C_5H_{12}O_5$ . Liefert mit Brom Arabonsäure  $C_5H_{10}O_6$ . Arabinose (10,5 g) liefert, bei 17 stündigem Kochen mit 50 cem Salzsäure (enthaltend 4,84 g HCl), mehr Huminsäure (4,3 g), weniger  $\beta$ -Acetopropionsäure (1,24 g) und Ameisensäure (0,42 g) als Galaktose (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 18, 2907). Wird von  $SO_3HCl$  leicht zersetzt (CLAESSON). Liefert mit Phenylhydrazin eine Verbindung  $C_{17}H_{20}N_4O_3$ . Gährt nicht mit einer Reinkultur von Bierhefe (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 267), unreine Hefe bewirkt sehr unvollkommene Gährung. Bei der Gährung durch den *Bacillus ethaceticus* (in Gegenwart von Nährsalzen) entstehen Wasserstoff,  $CO_2$ , Aethylalkohol und Essigsäure; taucht, während der Gährung, das Entwicklungsrohr unter Quecksilber, so wird daneben noch Ameisensäure gebildet (BAILEY, LAMB, *Soc.* 61, 737).

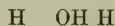
*Bestimmung der Arabinose:* CHALMOT, TOLLENS, *B.* 24, 694.

Nach O'SULLIVAN (*Soc.* 45, 41) sollen, beim Erwärmen von Arabinsäure ( $\alpha_j = -27^\circ$ ) mit verdünnter Schwefelsäure, verschiedene isomere Arabinosen entstehen. Die  $\alpha$ -Arabinose besitzt das Drehungsvermögen  $\alpha_j = +140^\circ$ . Die  $\beta$ -Arabinose krystallisiert in monoklinen Prismen;  $\alpha_j = +111^\circ$ . Die  $\gamma$ -Arabinose krystallisiert in rhombischen Prismen;  $\alpha_j = +91^\circ$ . (Ist wahrscheinlich Galaktose) (SCHEIBLER, *B.* 17, 1732).

**Arabinon**  $C_{10}H_{18}O_9$ . *B.* Entsteht, neben Arabinose, bei  $\frac{1}{4}$  stündigem Kochen von Arabinsäure mit schwefelsäurehaltigem Wasser (enthaltend  $\frac{1}{2}\%$   $H_2SO_4$ ) (O'SULLIVAN, *Soc.* 57, 59). Man entfernt die Schwefelsäure durch Baryt, engt die Flüssigkeit ein und füllt, durch Alkohol, Arabinose. Das Filtrat davon wird durch Aether gefällt. — Syrup. Löst sich leicht in wasserfreiem Methylalkohol und wird daraus durch Weingeist (spec. Gew. = 0,82) theilweise gefällt, aber von überschüssigem Alkohol wieder gelöst. Wird durch Aether völlig ausgefällt.  $[\alpha] = +202^\circ$ . Schmeckt deutlich süß. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird von verd.  $H_2SO_4$  leicht in Arabinose umgewandelt.

**3. Carminzucker**  $C_6H_{10}O_5$  (bei  $50^\circ$ ),  $C_6H_8O_4$  (bei  $100^\circ$ ). *B.* Beim Kochen von Carminsäure mit verdünnter Schwefelsäure (HLASIWETZ, GRABOWSKI, *A.* 141, 338).  $C_{17}H_{18}O_{10}$  (Carminsäure) +  $2H_2O = C_6H_{10}O_5$  (Carminzucker) +  $C_{11}H_{12}O_7$  (Carminroth). — Amorph, weich, hygroskopisch. Optisch-inaktiv. In Alkohol nur spurenweise löslich. Reducirt sehr leicht FEHLING'sche Lösung. Nicht gährungsfähig.

**4. Ribose**  $C_5H_{10}O_5$ . *B.* Man schüttelt eine durch verd.  $H_2SO_4$  sauer gehaltene wässrige Lösung von Ribonsäure bei  $0^\circ$  mit Natriumamalgam (von  $2\frac{1}{2}\%$ ) (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 24, 4220). — Syrup. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt bei  $154$ — $155^\circ$ , unter partieller Zersetzung (E. F., P.).



**5. Xylose**  $C_5H_{10}O_5 = OH \cdot CH_2 \cdot \dot{C} \cdot \dot{C} \cdot \dot{C} \cdot CHO$ . *B.* Bei 11—12 stündigem Kochen von

50 g Holzgummi mit 400 cem Wasser und 20 g Vitriolöl (WHEELER, TOLLENS, *A.* 254, 308). Man kocht mit warmem Wasser vorher macerires) Haferstroh einige Stunden lang mit 10 Thln. verd. Schwefelsäure (von 1—2%), stumpft die meiste Säure durch Baryt ab und verdunstet die stets schwach sauer gehaltene Lösung auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung abdestillirt und der Rückstand mit einer Spur Xylose versetzt (HÉBERT, *C. r.* 110, 969; BERTRAND, *Bl.* [3] 5, 555). Maiskolben eignen sich zur Darstellung von Xylose (STONE, LOTZ, *B.* 24, 1657). Darstellung aus Weizenstroh: SCHULZE, TOLLENS, *A.* 271, 40. — Nadeln oder orthorhombische



Prismen (BERTRAND, *Bl.* [3] 7, 499). Schmelzp.: 144–145°. 100 Thle. Wasser lösen bei 20,3° 117,05 Thle. (B.). Drehungsvermögen (bei 15–20°) für Lösungen bis zu 34% Xylose enthaltend:  $[\alpha]_D = 18,095 + 0,06986.p$  und für Lösungen mit mehr als 34% Xylose:  $= 23,089 - 0,1827.p + 0,00312.p^2$  (SCHULZE, TOLLENS, *A.* 271, 44). Gährt nicht mit Bierhefe. 109,6 Thle. Xylose reduciren ebenso viel FEHLING'sche Lösung wie 100 Thle. Glykose. Eine höchstens einprocentige Lösung von Xylose scheidet aus FEHLING'scher Lösung auf 1 Thl. Xylose 1,86–1,96 Thle. Kupfer aus (STONE, *B.* 23, 3796). Molek. Verbrennungswärme = 560,7 Cal. (BERTHELOT, MATIONAN, *Bl.* [3] 4, 249); 561,9 Cal. (STOHMANN, LANGEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Bei der Oxydation durch Salpetersäure entstehen Trioxobuttersäure und i-Trioxylglutarsäure  $C_6H_8O_7$ , aber keine Schleimsäure. Bromwasser erzeugt Xylonsäure  $C_6H_{10}O_6$ . Beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  entsteht Furfurol. Beim Erwärmen mit Phloroglucin und verd. HCl tritt allmählich eine kirschrothe Färbung ein; die Lösung zeigt dann einen Absorptionsstreifen zwischen D und E (ALLEN, TOLLENS, *A.* 260, 304). Gährt nicht mit Hefe. —  $C_6H_9O_6.CdBr + H_2O$ . Prismatische Nadeln (BERTRAND, *Bl.* [3] 7, 501). Unlöslich in Alkohol. 10 ccm der wässrigen Lösung halten bei 22° 0,1456 g.

*Bestimmung der Xylose:* CHALMOT, TOLLENS, *B.* 24, 694.

## B. Glykosegruppe $C_6H_{12}O_6$ .

Die Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$  verhalten sich zu den sechsatomigen Alkoholen  $C_6H_{14}O_6$  wie Aldehyde (oder Ketone) zu den Alkoholen, und wirklich erinnert das Verhalten des Traubenzuckers  $C_6H_{12}O_6$  in mancher Hinsicht an das der Aldehyde. So geht er, beim Behandeln mit Natriumamalgam, unter Wasserstoffaufnahme, in Mannit  $C_6H_{14}O_6$  über; er reducirt Silberlösung mit Spiegelbildung; nimmt bei der Oxydation ein Atom Sauerstoff auf und geht in Glykonsäure über u. s. w. Allein der Traubenzucker giebt nicht die für Aldehyde charakteristische Reaktion mit Fuchsin und  $SO_2$ .

Die Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$  finden sich zum Theil in der Natur fertig gebildet oder entstehen durch Wasseraufnahme aus den Zuckerarten  $C_{12}H_{22}O_{11}$  oder den Kohlehydraten  $C_6H_{10}O_5$ . Sie enthalten bis zu 5 Hydroxylgruppen und verbinden sich daher mit Säuren unter Wasseraustritt. Auch mit einigen Basen, namentlich den Erden, gehen sie Verbindungen ein. Von den Alkoholen  $C_6H_{14}O_6$  unterscheiden sich die Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$  durch eine viel geringere Beständigkeit. Sie verlieren, meist schon weit unter 200°. Wasser und bräunen sich. Von Reagenzien werden sie leichter angegriffen.

### Uebersicht der Zuckerarten $C_6H_{12}O_6$ .

Glykose	Reduciren alkalische	Gähren mit	Geben mit Salpetersäure: Zuckersäure.
Lävulose	Kupferlösung;	Hefe.	
Sorbin	wird durch Alkalien	—	Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure.
	gebräunt; reducirt	Gähren	
Inosit	Kupferoxyd.	nicht	mit
	Reduciren nicht Kupfer-	Hefe.	
Scyllit	oxyd, bräunen sich nicht		
Dambose	mit Alkalien.		

*Konfiguration der Zuckerarten:* E. FISCHER, *B.* 24, 2684.

Die Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$  und die dieselben liefernden Substanzen (Holzgummi, Gummi arabicum, Kirschgummi u. s. w.) färben sich, beim Erwärmen mit einem Gemisch aus (etwas überschüssigem) Phloroglucin und Salzsäure (1 Vol. reiner, salpetersäurefreier Säure vom spec. Gew. = 1,19 und 1 Vol. Wasser [WHEELER, TOLLENS, *A.* 254, 329]), allmählich kirschroth.

**I.  $\alpha$ -Akrose (i-Lävulose)  $C_6H_{12}O_6$ .** *B.* Beim Behandeln von  $\alpha$ -Akrosen  $C_6H_{10}O_6$  (s. S. 1039) mit Zinkstaub und Essigsäure (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 22, 100). Bei der Behandlung von Formaldehyd mit Kalkwasser (E. FISCHER, PASSMORE, *B.* 22, 359), oder besser mit einem Gemenge von Magnesia, Magnesiumsulfat und gekörntem Blei (LÖW, *B.* 22, 475). — Flocken, die bald zu einem Syrup zerfliessen. Schmeckt süß. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Beim Erwärmen mit essigsauerm Phenylhydrazin entsteht  $\alpha$ -Akrosazon. Wird von Natriumamalgam in inaktiven Mannit umgewandelt. Gährt leicht mit Hefe, wobei aber zunächst Spaltung in l- und d-Lävulose erfolgt, und l-Lävulose unvergohren zurückbleibt (E. FISCHER, *B.* 23, 3889).

Akrosamin  $C_6H_{13}NO_6$  siehe  $\alpha$ -Glykose S. 1046.

**$\alpha$ -Akroson**  $C_6H_{10}O_6$ . *B.* Beim Behandeln von  $\alpha$ -Akrosazon mit konzentrierter Salzsäure (E. FISCHER, TAFEL, *B.* 22, 98). — Darstellung wie bei Glykosen. — Syrup, der in der Kälte amorph erstarrt. Löslich in heißem absol. Alkohol. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $140^\circ$  entsteht Furfurol. Wird von Alkalien, schon in der Kälte, verändert. Beim Erhitzen mit verd. HCl entsteht etwas Lävulinsäure. Liefert mit essigsäurem Phenylhydrazin i-Phenylglykosazon. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu  $\alpha$ -Akrose reducirt.

Akrose siehe S. 967.

**2. Cerasinose**  $C_6H_{12}O_6$  (?). *B.* Ist das erste Umwandlungsprodukt der Arabinsäure  $C_{12}H_{22}O_{11}$  aus Kirschgummi durch verdünnte  $H_2SO_4$  (MARTIN, *Sachsse, Phytochem. Unters.*, Leipzig 1880, S. 78). — *D.* Man erwärmt 10 Thle. Kirschgummi mit 40 Thln. Wasser und 1 Thle.  $H_2SO_4$  kurze Zeit auf dem Wasserbade, bis eine Probe nicht mehr durch Alkohol gefällt wird, neutralisirt dann mit  $BaCO_3$ , verdampft die Lösung zum Syrup und fällt mit Alkohol von 90% unzersetztes Gummi aus. Die vom Niederschlag abfiltrirte Lösung wird mit absolutem Alkohol bis zur Trübung versetzt. — Krystalle. Erweicht und bräunt sich schon unter  $100^\circ$ . Aeulserst hygroskopisch. 100 Thle. Cerasinose reduciren 200 Thle. CuO (100 Thle. Arabinose reduciren 225 Thle. CuO).  $[\alpha]_D = +89,09^\circ$ . Die feste Cerasinose geht bei längerem Aufbewahren ( $1\frac{1}{2}$  Jahre) vollständig in Arabinose über. Dieselbe Umwandlung erfolgt schon in zwei Stunden beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf  $100^\circ$ .

Identisch mit polymerem Trioxymethylen  $C_6H_4O_6$  (?) (S. 912).

**3. Formose**  $C_6H_{12}O_6$  (bei  $90^\circ$ ). *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln einer  $3\frac{1}{2}$ –4procentigen, wässrigen Lösung von Formaldehyd mit überschüssigem Kalkhydrat (Löw, *J. pr.* [2] 33, 329). Man filtrirt, lässt das Filtrat 5–6 Tage lang stehen, neutralisirt dann mit Oxalsäure, verdunstet zum dünnen Syrup und fällt, durch das gleiche Volumen starken Alkohols, das beigemengte Calciumformiat. Das Filtrat hiervon wird in gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand in dem mehrfachen Volumen starken Alkohols gelöst und durch Aether gefällt. Den Niederschlag löst man in Wasser, entfernt den gelösten Kalk durch Oxalsäure, verdunstet die Lösung im Vakuum, in der Kälte, und fällt mit Aether-Alkohol. — Gummiartig. Schmeckt intensiv süß. Wenig löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. Inaktiv. Reducirt FEHLING'sche Lösung ( $\frac{1}{10}$  so stark wie Glykose). Geht bei  $120^\circ$  in das bitter schmeckende Anhydrid (Methylenitan)  $C_6H_{10}O_5$  über (vgl. BUTLEROW, A. 120, 296). Wird durch Alkalien gebräunt. Beim Erhitzen mit Barytwasser entstehen Milchsäure und Methylenitan. Beim Erwärmen mit konc. HCl werden Huminsubstanzen gebildet, aber keine Lävulinsäure. Bleiessig fällt eine Formoselösung erst nach Zusatz von  $NH_3$ . Verhindert die Fällung von CuO durch Alkalien. Beim Behandeln mit  $HNO_3$  wird Oxalsäure gebildet. Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht ein Körper  $C_6H_{11}O_5$  (?). Gährt nicht mit Bierhefe. Durch Spaltpilze (und  $CaCO_3$ ) entstehen Milchsäure und Bernsteinsäure. —  $BaO.C_6H_{12}O_6$ . Flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Formoselösung mit alkoholischem Baryt (Löw).

Nach E. FISCHER (*B.* 21, 989; vgl. WEHMER, TOLLENS, A. 243, 336) ist die sogen. Formose ein Gemenge von mindestens zwei Körpern. Einer davon hat die Formel  $C_6H_{12}O_6$  und giebt mit Phenylhydrazin eine Verbindung  $C_{18}H_{22}N_4O_4$ , die auch aus Methylenitan und Phenylhydrazin entsteht.

**Methylenitan**  $C_6H_{10}O_5$ . *B.* Beim Kochen von Trioxymethylen  $C_3H_6O_3$  mit Kalkwasser (BUTLEROW, A. 120, 296; TOLLENS, *B.* 16, 919). Man sättigt das Produkt mit  $CO_2$ , verdunstet zum Syrup und nimmt den Rückstand in absolutem Alkohol auf. Beim Erhitzen von Formose mit Barytwasser (Löw, *J. pr.* [2] 33, 343). — Zum Gummi austrocknender, gelber Syrup. Löslich in absolutem Alkohol, zum Theil auch in Aether. Reducirt nur  $\frac{1}{4}$  soviel CuO, wie eine äquivalente Menge Glykose; die Reduktionskraft wird durch Erhitzen mit Säuren nicht vermehrt (TOLLENS, *B.* 16, 920). Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$  entsteht etwas Milchsäure, aber keine Lävulinsäure. Optisch-inaktiv. Liefert mit HJ ein hochsiedendes Jodid, aber kein Methylenjodid (KABLUKOW, *Z.* 14, 195). Zerlegt, in der Kälte, nicht  $CaCO_3$ ; bei Siedehitze wird aber daraus  $CO_2$  entwickelt. Nicht gährungsfähig.

**4. Isoformose**  $C_6H_{12}O_6$  (bei  $70^\circ$ ). *B.* Bei 15stündigem Kochen einer  $\frac{1}{2}$ procentigen, wässrigen Lösung von Formaldehyd mit viel granulirtem Zinn (Löw, *J. pr.* [2] 34, 51). — Gummiartig. Schmeckt intensiv süß. Wird durch konc. Kalilauge gelb gefärbt. Inaktiv. Reducirt leicht CuO-, Au- und Ag-Lösungen. Unterscheidet sich von der Formose durch einige Reaktionen. So wird eine mit etwas konc. HCl versetzte, alkoholische Resorcinlösung durch Isoformose gelbroth, durch Formose violettroth gefärbt. Scheidet mit



Phenylhydrazin sehr rasch (Formose nicht) eine Verbindung aus. Gährt nicht mit Hefe.  
—  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{BaO}$ .

**5. Methose**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . *B.* Bei 12stündigem Erwärmen auf  $60^\circ$  von 40 g Formaldehyd, gelöst in 4 l Wasser, mit 0,5 g Magnesia, 2–3 g Magnesiumsulfat und 350–400 g granuliertem Blei (Löw, *B.* 22, 475). — Syrup. Gährt mit Bierhefe. Liefert mit Phenylhydrazin eine Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_5$ , die (aus absol. Alkohol) in gelben Nadeln krystallisiert und bei  $205$ – $206^\circ$  schmilzt. 10 cem kalter, absoluter Alkohol lösen 0,0107 g dieser Verbindung.

**6. Galaktose**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot[(\text{CH}\cdot\text{OH})_4]\cdot\text{CHO}$ .

1. *i-Galaktose*. *B.* Durch Reduktion von i-Galaktonsäureanhydrid mit Natriumamalgam (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1255). — Krystallkrusten (aus Alkohol). Schmelzp.:  $140$ – $142^\circ$ . Bei der Gährung durch Bierhefe hinterbleibt i-Galaktose.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei  $158$ – $160^\circ$  (E. F., H.); das Phenylsazon schmilzt gegen  $206^\circ$ , unter Zersetzung.

2. *l-Galaktose*. *B.* Bei der Gährung von i-Galaktose durch Bierhefe (E. FISCHER, HERTZ, *B.* 25, 1259). — Krystallkrusten (aus Alkohol). Schmelzp.:  $162$ – $163^\circ$ . Für eine 10procentige Lösung ist  $(\alpha)_D$  schliesslich =  $-73,6^\circ$ .  $\text{HNO}_3$  oxydirt zu Schleimsäure. Wird von Natriumamalgam zu Dulcit reducirt.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei  $158$ – $160^\circ$  (E. F., H.); das Phenylsazon schmilzt bei  $192$ – $195^\circ$  unter Zersetzung (E. F., H.).

3. *d-Galaktose*. *B.* Entsteht, neben Glykose, bei einstündigem Kochen von Milchsucker mit einem Gemisch von 1 Vol. verdünnter Schwefelsäure (1:5) und 2 Vol. Wasser (FUDAKOWSKY, *B.* 8, 599; 9, 42; 11, 1069; vgl. ERDMANN, *J.* 1855, 673; DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 644; PASTEUR, *J.* 1856, 645; KENT, TOLLENS, *A.* 227, 224). Entsteht, neben einer anderen Zuckerart, beim Kochen von Laktosin  $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{O}_{31}$  (A. MEYER, *B.* 17, 690), von Agar-Agar (R. BAUER, *J. pr.* [2] 30, 375), von Carrageenschleim  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (HÄDICKE, TOLLENS, *A.* 238, 303), von Galaktin (MÜNTZ, *Bl.* 37, 409), von Para-Galaktan  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (H. SCHULZE, STEIGER, *H.* 14, 234) mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Raffinose zerfällt, beim Erwärmen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in Glykose und Galaktose (HÄDICKE, TOLLENS, *A.* 238, 309). Wie es scheint, entsteht Galaktose auch beim Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solcher Sorten Gummi arabicum, welche, bei Behandlung mit verdünnter  $\text{HNO}_3$ , keine Schleimsäure liefern (CLAESSON, 14, 1271; KILIANI, *B.* 15, 37). Beim Erhitzen von Cerebrin (Phrenosin) mit Schwefelsäure (von  $2\%$ ) auf  $120^\circ$  (THUDICHUM, *J. pr.* [2] 25, 22; THIERFELDER, *H.* 14, 211; BROWN, MORRIS, *Soc.* 57, 57). — *D.* Man kocht 500 g Milchsucker mit 2 l zweiprocentiger Schwefelsäure 6 Stunden lang, sättigt die Flüssigkeit mit  $\text{CaCO}_3$  und verdunstet. Erst krystallisiert Galaktose, deren Abscheidung man durch Zusatz von Alkohol befördert. Zur Trennung der Galaktose von Glykose benutzt man die grössere Löslichkeit der Glykose in absolutem Alkohol (FUDAKOWSKY; vgl. SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 269).

Tabellen zur quantitativen Bestimmung der Galaktose durch FEHLING'sche Lösung: STEIGER, *Fr.* 28, 449.

Krystallkörner. Schmelzp.:  $168^\circ$  (LIPPMANN, *B.* 18, 3335);  $161$ – $162^\circ$  (MÜNTZ, *J.* 1882, 1125). Spec. Gew. der wässrigen Lösungen: MEISSL, *J. pr.* [2] 22, 99. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder Erden. Für eine wässrige Lösung, die p Gewichtsprocente (5–35%) Galaktose enthält, ist bei  $t^\circ$  ( $10$ – $30^\circ$ ):  $[\alpha]_D = 83,883 + 0,0785\cdot p - 0,209\cdot t$  (MEISSL, *J. pr.* [2] 22, 100). Bei  $p = 11$ – $20$  und  $t = 4$ – $40^\circ$  giebt RINDELL (*B.* 21, 202) die Formel  $[\alpha]_D = 83,037 + 0,199\cdot p - (0,276 - 0,0025\cdot p)\cdot t$ . In einer frisch bereiteten, zehnprocentigen wässrigen Lösung ist bei  $20^\circ$   $[\alpha]_D = -134,5^\circ$ ; dann sinkt das Drehungsvermögen langsam bis auf  $81,5^\circ$  (LIPPMANN). Für eine 10–15procentige wässrige Lösung ist  $[\alpha]_D = 81,4$ – $81,7^\circ$  (K., T.). Mol.-Verbrennungswärme = 669,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Reducirt, in einprocentiger Lösung, 4,9 Mol. CuO aus unverdünnter FEHLING'scher Lösung und 4,7 Mol. CuO und aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET). Aus Kupferkaliumcarbonatlösung scheiden 0,050 g Galaktose 0,1446 g Kupfer aus (OST, *Fr.* 29, 652). Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) zu Schleimsäure oxydirt, dabei entsteht keine Zuckersäure. Bei der Oxydation mit Kupferoxydhydrat, in neutraler oder alkalischer Lösung, entstehen  $\text{CO}_2$ , Ameisensäure, Milchsäure und wenig Glykolsäure (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 209). Mit Brom und Silberoxyd entsteht Laktonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ . Verhält sich gegen Silber-, Wismuth- und Indigolösung ganz wie Glykose. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht Dulcit (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 79). Sehr resistent gegen  $\text{SO}_2\text{HCl}$  (CLAESSON). Verhält sich gegen kaltes Vitriolöl wie Glykose. Auch hier entstehen Sulfonsäuren, die, beim Kochen mit Alkohol, in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und einen Körper

$C_6H_{10}O_5$  zerfallen (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 6, 747). Liefert, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, Ameisensäure, Lävulinsäure (KENT, TOLLENS, *A.* 227, 228) und Huminsubstanzen; quantitat. Bestimm. der gebildeten Produkte: CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 18, 2906. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung nur unvollständig gefällt. Kann aus einer siedend gesättigten Lösung in Alkohol (von 90%) durch alkoholisches Kali völlig ausgefällt werden. Verbindet sich mit Kochsalz. Liefert mit HCN u. s. w. Galaktosecarbonsäure  $C_7H_{14}O_8$  (KILLIAN, *B.* 21, 916). Verbindet sich mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin (Nachweis von Galaktose). Vergährt mit Bierhefe langsamer als Dextrose, aber fast vollständig (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 260); nach BOURQUELOT (*Bl.* 49, 976) geschieht dies nur, wenn gleichzeitig Glykose vorhanden ist.

$2(C_6H_{11}O_6)_2Ba.BaO$ . Wird durch Füllen einer Lösung von Galaktose in verdünntem Holzgeist mit alkoholischer Barytlösung erhalten (FUDAKOWSKY, *B.* 11, 1072). Amorph.

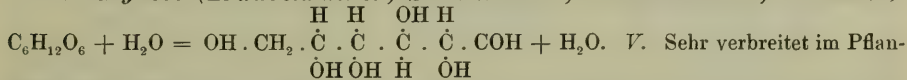
**Galaktoseoxim**  $C_6H_{13}NO_6$ . *B.* Bei 24 stündigem Stehen von 1 g Galaktose mit 0,4 g  $NH_3O.HCl$  und 0,65 g  $Na_2CO_3$  (RISCHBIETH, *B.* 20, 2674). — Schmilzt unter Bräunung bei 175–176°. Unlöslich in absol. Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in warmem Wasser. Für eine 5,1 procentige wässrige Lösung ist  $[\alpha]_D = +14,8^\circ$  (JACOBI, *B.* 24, 698).

**Galaktosetetraschwefelsäure**  $C_6H_6O_2(HSO_4)_4$ . *B.* Entsteht, neben Glykosetetraschwefelsäure, beim Lösen von Milchzucker in  $SO_3HCl$  (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 29).

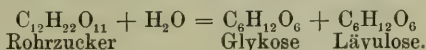
**Galaktosepentaacetat**  $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7(C_2H_3O_2)_5O_6$ . *B.* Aus 20 g Galaktose mit 100 cem Essigsäureanhydrid (FUDAKOWSKY, *B.* 11, 1071) und 10 g geschmolzenem Natriumacetat (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 2207). — Glänzende, rhombische Tafeln (MUTHMANN, *B.* 22, 2209). Schmelzp.:  $142^\circ$  (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 2208). Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$ , Benzol und Essigäther, ziemlich leicht in Aether, heissem Alkohol und kochendem Wasser. Rechtsdrehend. Reducirt, in der Wärme, FEHLING'sche Lösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird von Brom, in der Kälte, nicht angegriffen.

## 7. Glykose.

### 1. d-Glykose (Traubenzucker, Stärkezucker, Krümelzucker, Dextrose).

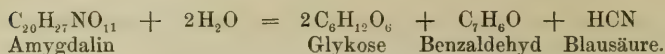


ze nreiche, besonders in den süßen Früchten. Glykose findet sich in den Früchten stets neben einer äquivalenten Menge Lävulose und zuweilen neben (etwas) Rohrzucker. Im Honig ist, neben Rohrzucker, mehr Glykose als Lävulose enthalten (DUBRUNFAUT, SOUBEIRAN, *J.* 1849, 464). Nach RÖDERS (*J.* 1863, 574) ist im Heidehonig und Cubahonig kein Rohrzucker enthalten; ersterer besteht aus dem äquivalenten Gemisch von Glykose und Lävulose, letzterer hält überschüssige Glykose. Glykose findet sich im Thierreich: in der Leber, dem Chylus, Blut, Darminhalt u. s. w.; in kleiner Menge im Harn (?) (vgl. dagegen FLÜCKIGER, *H.* 9, 348). Bei Diabetes mellitus steigt der Glykosegehalt des Harns bis auf 8–10%. — *B.* Glykose bildet sich aus mehreren Zuckerarten  $C_{12}H_{22}O_{11}$  durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei der Einwirkung von Fermenten. So zerfällt der Rohrzucker beim Behandeln mit Säuren in Glykose und Lävulose:



Die Kohlehydrate  $C_6H_{10}O_5$  lassen sich zum grössten Theil in Glykose überführen. Besonders leicht gelingt dieses mit Stärke, Glykogen, Dextrin. Stärke und Glykogen erleiden diese Umwandlung nicht blos durch verdünnte Mineralsäuren, sondern auch durch Fermente (Diasase). Die widerstandsfähigere Cellulose  $C_6H_{10}O_5$  kann, durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Chlorzinklösung, ebenfalls in Glykose übergeführt werden. Eine fast vollständige Umwandlung der Cellulose lässt sich bewirken, wenn man 250 g lufttrockene, entfettete Watte in ein kaltes Gemisch aus 1250 g Schwefelsäure (mit 75%  $SO_3$ ) und 420 g Wasser allmählich einträgt, eine Stunde stehen lässt, dann mit  $\frac{2}{3}$  des Volumens Wasser verdünnt, wieder einen Tag stehen lässt, hierauf filtrirt und das Filtrat auf  $2\frac{1}{2}$  l bringt. Von dieser Lösung werden nun jedesmal 50 cem mit 850 cem Wasser versetzt und 5–6 Stunden lang am Kühler zum lebhaften Kochen erhitzt (FLECHSIG, *H.* 7, 536). Hierdurch ist die Möglichkeit angedeutet, Traubenzucker aus Holz darzustellen. Endlich findet sich Glykose mit organischen Körpern der verschiedensten Konstitution verbunden im Pflanzenreiche. Diese Verbindungen, Glykoside genannt, werden, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Behandeln mit Fermenten (Emulsin), gespalten in Glykose und einen oder mehrere andere Körper. Bei diesen Zerlegungen nimmt das Glykosid meist Wasser auf.





Glykonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$  wird bei  $0^\circ$ , in stets sauer gehaltener Lösung, von Natrium-amalgam zu Glykose reducirt (E. FISCHER, B. 23, 804).

D. Im Großen. Die technische Darstellung der Glykose (Stärkezucker, Kartoffelzucker) geschieht fast ausschließlich durch Kochen von Stärke mit Wasser und etwas Schwefelsäure unter erhöhtem Druck, um die Ueberführung des zunächst gebildeten Dextrins in Glykose zu befördern. Die saure Flüssigkeit wird mit Calciumcarbonat neutralisirt und die Glykoselösung zur Trockene verdampft. Die große Menge rechtsdrehender, nicht gährungsfähiger Substanzen im käuflichen Traubenzucker gestattet, durch eine einfache Beobachtung im Polarisationsapparat, zu erkennen, ob ein Wein mit Stärkezucker gallisirt ist (NEUBAUER, Fr. 15, 183). Die größte Ausbeute an Glykose — entsprechend 90% der angewandten Stärke — erhält man durch vierstündiges Erwärmen der Stärke mit einprocentiger Schwefelsäure auf  $108^\circ$  oder durch dreistündiges Erwärmen mit derselben Säure auf  $114^\circ$  (ALLIEN, J. pr. [2] 22, 94). Die Verzuckerung der Stärke durch verdünnte Schwefelsäure geht um so rascher und vollständiger vor sich, je concentrirter die Säure, je länger die Einwirkungsdauer, und je höher die Temperatur ist. Die Menge der verzuckerten Stärke ist bis zu einer Umsetzung von 40–50% der Einwirkungsdauer proportional. In den späteren Stadien verläuft der Process immer langsamer, infolge der Widerstandsfähigkeit der Dextrine gegen verdünnte Säuren.

Im Kleinen. In ein auf  $45^\circ$  erwärmtes Gemisch von 500 ccm 90procentigen Alkohols mit 20 ccm rauchender Salzsäure trägt man, in vier bis fünf Portionen, 160 g pulverisirten Rohrzucker ein und rührt um, bis sich alles gelöst hat. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich etwa 10 g wasserfreie Glykose ab. Nun werden in ein  $45^\circ$  warmes Gemisch von 12 l Alkohol (90%) und 480 ccm rauchender Salzsäure 4 kg gepulverten Rohrzuckers allmählich eingetragen, so dass die Temperatur nicht viel über  $50^\circ$  steigt. In die klare und erkaltete Flüssigkeit rührt man die zuerst dargestellten 10 g wasserfreien Traubenzuckers ein und saugt nach 36 Stunden alle ausgeschiedene wasserfreie Glykose ab. Dieselbe wird zunächst mit Alkohol (von 90%), dann mit absolutem Alkohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Schliesslich kocht man sie 5–10 Minuten lang mit Holzgeist (spec. Gew. = 0,810 bei  $20^\circ$ ) und kühlt die filtrirte Lösung rasch ab. Größere Krystalle werden erhalten, wenn man die wasserfreie Glykose 10 bis 15 Minuten lang mit Methylalkohol (spec. Gew. = 0,825 bei  $20^\circ$ ) kocht und die filtrirte Lösung fünf bis sechs Wochen im Kolben stehen lässt (SOXHLET, J. pr. [2] 21, 244). — In ein Gemisch aus 600 ccm Alkohol (von 80%) und 30–40 ccm rauchender Salzsäure wird, im Laufe von drei bis vier Wochen, so viel fein pulverisirter Rohrzucker eingetragen als sich löst. Man filtrirt und lässt das Filtrat, im Dunkeln, an einem kühlen Orte vier bis sechs Wochen lang stehen, bis sich nicht mehr Krystalle ausscheiden. Man gießt nun die Flüssigkeit ab, übergießt die Krystalle mit Alkohol von 90%, lässt 24 Stunden lang stehen und saugt dann die Krystalle ab. Die Krystalle werden hierauf, unter absolutem Alkohol zerrieben, der Alkohol nach 24 Stunden abgossen und das Waschen mit absolutem Alkohol in derselben Weise wiederholt, bis alle Salzsäure entfernt ist. Schliesslich werden die Krystalle getrocknet, erst bei  $30\text{--}40^\circ$  und allmählich bei  $100^\circ$  (WORM MÜLLER, J. pr. [2] 26, 83). In gleicher Weise verfährt J. OTTO (J. pr. [2] 26, 91), nur verwendet er auf 600 ccm Alkohol (von 80%) blos 20 ccm rauchender Salzsäure, löst darin etwa 300 g Rohrzucker und hält, während des Lösens, die Temperatur der Lösung auf  $25^\circ$ . Um Glykose aus absolutem Alkohol umzukrystallisiren, kocht man sie mit etwas weniger Alkohol, als zum völligen Lösen erforderlich ist, filtrirt durch einen Wasserbadtrichter in einen Kolben, welcher sofort in kaltes Wasser getaucht wird.

Warzenförmige, krystallinische Massen, aus mikroskopischen, sechsseitigen Tafeln bestehend (PASTEUR, J. 1856, 638). Krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei in mikroskopischen Nadeln. Aus Holzgeist werden trikline Zwillingsskrystalle erhalten (BREZINA, J. pr. [2] 21, 248). Wasserfreie Glykose krystallisirt rhombisch-hemiëdrisch, wasserhaltige monoklin (BECKE, M. 10, 232). Scheidet sich auch aus concentrirter wässriger Lösung in wasserfreien Krystallen ab, besonders wenn reine Glykose angewendet wird (BEHR, B. 15, 1104; vgl. HESSE, A. 192, 172). Spec. Gew. = 1,54–1,57 (BOEDEKER, J. 1860, 17). Zweimal weniger süß als Rohrzucker. Verbrennungswärme für 1 Mol. = 677,2 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, A. ch. [6] 13, 308); 673,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 45, 305). Rechtsdrehend; das Drehungsvermögen ist von der Concentration der (wässrigen) Lösungen abhängig. Enthalten 100 g Lösung p g wasserhaltiger Glykose, so ist bei  $17,0^\circ$ :  $[\alpha]_D = 47,43^\circ + 0,015\,534.p + 0,03883.p^2$  und für wasserfreie Glykose:  $= 52,50^\circ + 0,018\,796.p + 0,0351683.p^2$  (TOLLENS, B. 17, 2238; vgl. B. 9, 487 u.





Dextrinschwefelsäure (PELIGOT, *A.* 30, 79; HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 7, 474); erwärmt man das Gemisch auf 60°, so entsteht „künstliches Dextrin“, welches auch durch Destillation von Glykose mit verd. HCl, im Vakuum, bei 100° gebildet wird. Beim Kochen von Dextrinschwefelsäure (durch Zusammenreiben von Glykose mit Vitriolöl, in der Kälte, bereitet) mit Alkohol, scheidet sich ein Dextrin  $C_6H_{10}O_5$  aus, das sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol löst und rechtsdrehend ist ( $\alpha_D = +123^\circ$ ) (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 6, 746). Glykose verkohlt beim Erwärmen mit konc. Schwefelsäure, wobei CO und CO<sub>2</sub> entweichen. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure entstehen dunkelgefärbte Huminsubstanzen (MALAGUTI, *A.* 17, 61), sehr wenig Lävulinsäure und Ameisensäure. Größere Mengen an diesen beiden Produkten erhält man durch Kochen von Glykose mit verd. Salzsäure. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Glykose in absolutem Alkohol entsteht Diglykose  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Glykose bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder mit Baryt. In letzterem Falle entstehen Saccharumsäure  $C_{14}H_{18}O_{11}$  und Glycinsäure  $C_{12}H_{22}O_{12}$  (REICHARDT, *J.* 1870, 843). Beim Erhitzen mit Barythydrat, im Rohr auf 240°, werden Essig-, Ameisen- und Oxalsäure gebildet, sowie in kleiner Menge Brenzkatechin und Protokatechusäure (GAUTIER, *Bl.* 31, 530). Entwickelt, beim Destillieren mit Kalkhydrat, Phoron und Metacetone (LIÈS, *A.* 100, 353). Beim Kochen mit Kalkhydrat und Wasser entsteht Saccharinsäure  $C_6H_{12}O_6$ . Beim Erhitzen von Glykose mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak auf 100° entstehen, neben anderen Produkten,  $\alpha$ -Glykosin  $C_6H_8N_2$  und  $\beta$ -Glykosin  $C_7H_{10}N_2$ . Bei Gegenwart von Glykose werden Eisenoxyd, Kupferoxyd und andere Metalloxyde nicht durch Alkalien gefällt. 1 Mol. Glykose vermag 5 At. Kupfer in Lösung zu halten (SALKOWSKI, *J. Th.* 1872, 24). Verhalten von Glykose gegen Cu(OH)<sub>2</sub> und Kupfersalze: WORM MÜLLER, HAGEN, *J. Th.* 1880, 62–65. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Glykoselösungen entstehen: Mannit, Weingeist, Isopropylalkohol, Hexylalkohol und Milchsäure (BOUCHARDET, *A. ch.* [4] 27, 88). Die Milchsäure wird durch die Wirkung des Alkalis hervorgebracht, denn nach HORPE (*B.* 4, 346) erhält man Milchsäure, neben wenig Brenzkatechin, Ameisensäure u. a., beim Erhitzen von 500 g Glykose mit  $\frac{1}{2}$  l Natronlauge (gleiche Vol. Lauge vom spec. Gew. = 1,34 und Wasser) auf 96°. Bei 24 stündigem Stehen eines Gemisches von 20 g Glykose, 200 ccm H<sub>2</sub>O und 40 g KOH bei 35–40° geht die Hälfte der Glykose in Milchsäure über, die andere Hälfte in eine nicht flüchtige, in Aether unlösliche Säure, die sich in Alkohol löst und ein amorphes, in Wasser lösliches, in Alkohol unlösliches Baryumsalz liefert (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 498). Dem Kali analog wirken Natron, Tetramethylumhydrat und Neurin, aber nicht NH<sub>3</sub> und auch nicht Alkalicarbonate. Eine alkalische Glykoselösung zersetzt sich, bei Luftzutritt, an der Sonne in Alkohol, CO<sub>2</sub>, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure (DUCLAUX, *Bl.* 47, 385). Beim Eintragen von KOH in geschmolzene Glykose entsteht Acetol  $CH_3.CO.CH_2(OH)$ . Glykose liefert mit Chloral zwei Verbindungen  $C_6H_7Cl_2O_6$  (S. 1049). Glykose verbindet sich, unter Wasseraustritt, mit Anilin. Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure die Aldehydreaktion, nicht aber die Reaktion mit Fuchsin und schwefriger Säure. — Wird durch Hefe in Alkoholgährung versetzt. Hierbei zerfällt die Hauptmenge der Glykose in CO<sub>2</sub> und Alkohol. Daneben entstehen Fuselöl (Isoamylalkohol und Homologe), Bernsteinsäure und Glycerin (PASTEUR, *A. ch.* [3] 58, 323). In Gegenwart von faulem Käse und einer Base (Kreide, Zinkweiss, Eisenfeile), welche die freiwerdende Säure abstumpft, unterliegt Glykose der Milchsäuregährung, die schliesslich in Buttersäuregährung übergeht. In Gegenwart von Kreide und Hefewasser bewirkt der Pilz *Mycoderma aceti* die Bildung von Glykonsäure.

*Nachweis und Bestimmung der Glykose.* 1. Mit Kupferoxyd. 1 Mol. wasserfreier Glykose reducirt, in einprocentiger Lösung, 5,26 Mol. Kupferoxyd aus unverdünnter FEHLING'scher Lösung und 5,055 Mol. CuO bei Anwendung vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 255). Um daher zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, muss stets möglichst die gleiche Concentration eingehalten werden. Die Lösung der Glykose sei eine einprocentige. (FAULENBACH [*H.* 7, 515] empfiehlt eine Glykoselösung von 0,1–0,2%). In einer Schale mischt man gleiche Volume Kupfervitriollösung (= 35,244 g Kupfer in 2 l) und frisch bereitete, alkalische Seignettesalzlösung (173 g Salz, 400 ccm Wasser, 100 ccm Natronlauge, enthaltend 516 g NaOH im Liter), erhitzt zum Kochen, gießt 50 ccm Glykoselösung hinzu, kocht zwei Minuten lang und filtrirt durch ein großes Faltenfilter. Das Filtrat wird mit Essigsäure angesäuert und mit Blutlaugensalz auf Kupfer geprüft. Der Versuch wird nun so oft, in immer engeren Grenzen, wiederholt, bis bei einem Versuche ein kupferfreies, bei dem anderen ein eben noch kupferhaltiges Filtrat resultirt (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 254). H. SCHIFF (*A.* 112, 369) empfiehlt, die Lösungen von Kupfervitriol und Seignettesalz heiss zu vermischen und das ausgefallene Kupfertartrat mit kaltem Wasser zu waschen und dann bei 100° zu trocknen. Durch Auflösen von jedesmal x g dieses Salzes in  $34\frac{1}{2} \cdot x$  ccm Natronlauge (spec. Gew. = 1,006) erhält man eine Lösung, von der 1 ccm = 5 mg Glykose ist. Nach ALLIEN (*J. pr.*

[2] 22, 55; *Fr.* 22, 451) bereitet man eine Kupferlösung mit 34,6 g Kupfervitriol in 500 ccm  $H_2O$  und eine Weinsäurelösung durch Auflösen von 173 g Seignettesalz, 125 g KOH und Wasser bis zu 500 ccm. Je 30 ccm Kupferlösung und Seignettesalzlösung werden gemischt, zum Kochen erhitzt und 25 ccm der (höchstens einprocentigen) Zuckerlösung zugesetzt. Man kocht auf, filtrirt das Kupferoxydul auf einem Asbestfilter, glüht es im Wasserstoffstrom und wägt das Kupfer. Beträgt die gefundene Kupfermenge  $x$  mg, so ist das Gewicht der Glykose  $Y = -2,5647 + 2,0522x - 0,0,7576x^2$ . Tabellen zur Ermittlung des Glykosegehaltes aus dem Gewichte des erhaltenen Kupfers: *Fr.* 22, 449. Für die Bestimmung von Glykose, in Gegenwart von Rohrzucker, empfiehlt Ost (*Fr.* 29, 638) eine Lösung von 23,5 Kupfervitriol, 100 g  $KHCO_3$  und 250 g  $K_2CO_3$  in 1 l Wasser. Mit dieser Lösung muss die Glykoselösung 10 Min. lang gekocht werden; 0,050 g wasserfreier Glykose scheiden dann 0,1655 g Kupfer aus.

Verhalten von Glykose gegen Kupferatrat + Natron: DEGENER, *Fr.* 22, 444.

2. Mit Quecksilbersalzen. Eine mit Natronlauge versetzte Cyanquecksilberlösung (KNAPP'sche Lösung wird, beim Kochen mit Glykose, zu metallischem Quecksilber reducirt. 1 Thl. wasserfreie Glykose reducirt 4 Thle. Cyanquecksilber (KNAPP, A. 154, 252). Statt  $Hg(CN)_2$ , wendet man besser Jodquecksilber an. 18 g  $HgJ_2$  werden in 25 g KJ und Wasser gelöst, 80 g KHO hinzugegeben und mit Wasser auf 1 l verdünnt. 40 ccm dieser (SACHSSE'schen) Lösung (= 0,1342 g Glykose; SACHSSE, J. 1877, 1087) erhitzt man in einer Schale zum Kochen und lässt, aus einer Burette, die Glykoselösung zutropfen, bis alles Quecksilber reducirt ist. Um dies zu erkennen, bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung zu einer Lösung von  $SnCl_2$  in Natronlauge. Solange noch gelöstes Quecksilbersalz vorhanden ist, entsteht ein schwarzer oder brauner Niederschlag (SACHSSE, *Fr.* 16, 121). Um genaue Resultate zu erhalten, verdünnt man die Cyanquecksilberlösung so weit, dass 100 ccm derselben 50 mg Glykose entsprechen, und gießt die Glykoselösung, welche 0,1–1% Glykose enthalten darf, allmählich in die Cyanquecksilberlösung (WORM MÜLLER, Otto, J. pr. [2] 26, 85, 95). SOXHLET (J. pr. [2] 21, 300) ermittelte die Bedingungen, unter welchen die Titration mit Quecksilberlösung zuverlässige Resultate liefert. HAGEN (*Fr.* 17, 381) empfiehlt, eine mit NaCl versetzte Lösung von Quecksilberoxydacetat mit Glykose zu kochen und den Niederschlag von Calomel zu wägen. 2 Mol. Glykose reduciren 9 Mol.  $HgO$ , oder 1 g Glykose reducirt 5,4 g  $HgO$  und liefert 5,88 g  $Hg_2Cl_2$ . Zur Bestimmung von Glykose in rohem Stärkezucker und im Wein ist diese Methode ungeeignet, weil jene Stoffe Beimengungen enthalten, welche auch reducirend wirken. In solchen Fällen kann nur FEHLING'sche Lösung angewendet werden (HAAS, *Fr.* 22, 220).

3. Mit Wismuthoxyd. Kocht man Glykose mit Sodalösung und setzt etwas basisches Wismuthnitrat hinzu, so erfolgt eine Ausscheidung von schwarzem Wismuth (BÜTGER, J. 1857, 609; BRUECKE, *Fr.* 15, 101). Verfahren von MASCHKE, *Fr.* 16, 425; NYLANDER, *Fr.* 23, 440; vgl. FRANCQUI, VYVERE, *Fr.* 5, 263.

4. Erwärmt man eine mit etwas Natron versetzte Glykoselösung auf  $90^\circ$ , giebt ein paar Tropfen Pikrinsäurelösung (1:250) hinzu und erhitzt zum Kochen, so entsteht eine rothe Färbung (Bildung von Pikraminsäure) (BRAUN, *Fr.* 4, 187). Lävulose und Milhzucker geben die gleiche Reaction, nicht aber Rohrzucker und Mannit.

5. Eine durch Soda schwach alkalisch gemachte Indigolösung wird, beim Kochen mit Glykose, entfärbt (MULDER). Die Reaction ist weniger empfindlich, als jene mit FEHLING'scher Lösung (NEUBAUER, *Fr.* 1, 378).

6. Eine alkalische (intensiv grüngelb gefärbt) Lösung von rothem Blutlaugensalz wird, beim Kochen mit Glykose, entfärbt, weil sich gelbes Blutlaugensalz bildet (GENTELE, J. 1859, 698; STAHLSCHEIDT, B. 1, 141).

7. Eine wässrige Glykoselösung scheidet, beim Erwärmen mit einer schwach essigsauren Lösung von Phenylhydrazin, das in Wasser fast unlösliche Phenylglykosazon aus (E. FISCHER, B. 17, 580; vgl. übrigens JAKSCH, *Fr.* 24, 478; GROCCO, *Fr.* 24, 478). Diese Reaction ist besonders geeignet zum Nachweise von Glykose im Harn. 10 ccm Harn werden mit 2 Messerspitzen voll salzsauren Phenylhydrazins und 3 Messerspitzen Natriumacetat 1 Stunde lang ins Wasserbad gestellt, und der erhaltene Niederschlag unter dem Mikroskope untersucht. Bei Gegenwart von Glykose entdeckt man darin die gelben Nadeln des Phenylglykosazons (JAKSCH, H. 14, 379; HIRSCHL, H. 14, 383).

Charakteristisch ist das Diphenylhydrazon, das sich bildet bei zweistündigem Kochen (oder 2–3tägigem Stehen) von Glykose mit Diphenylhydrazin und Alkohol. Man fällt das Hydrazon durch Aether (STAHEL, A. 258, 245).

8. Eine alkalische Lösung von p-Diazobenzolsulfonsäure wird durch Glykose ebenso roth gefärbt wie durch Aldehyde (s. S. 910) (PENZOLDT, E. FISCHER, B. 17, 657). Absorptionsspektrum dieser rothen Lösung: PETRI, H. 8, 293.



9. Man übergießt  $\frac{1}{2}$ —1 ccm der Glykoselösung mit zwei Tropfen einer alkoholischen  $\alpha$ -Naphthollösung (von 15—20 %), schüttelt und gießt das einfache bis doppelte Vol. Vitriolöl hinzu und schüttelt um. Die Lösung färbt sich dann tief violett. Empfindliche Reaktion, die auch in Gegenwart von Rohrzucker, Fruchtzucker, Milchzucker und Maltose eintritt, nicht aber mit Inosit, Mannit, Melampyrit und Quercit. Glykoside zeigen die Reaktion nach einiger Zeit, weil das Vitriolöl aus ihnen Glykose abspaltet und daher auch die Kohlehydrate (Stärke, Dextrin, Cellulose u. s. w.) (MOLISCH, M. 7, 198).

10. Versetzt man eine Zuckerlösung mit zwei Tropfen einer alkoholischen Thymol-lösung (von 15—20 %) und dann mit überschüssigem Vitriolöl, so färbt sich die Lösung zinnober-rubinkarminroth und, nach dem Verdünnen mit Wasser, karminroth (MOLISCH). Die Reaktion tritt in allen denselben Fällen, wie in jener mit  $\alpha$ -Naphtol auf.

11. Man schüttelt die Glykoselösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge, wobei Benzoësäureester entstehen (BAUMANN, B. 19, 3219).

12. Nachweis von Glykose mit Bleizucker und  $\text{NH}_3$ : RUBNER, Fr. 24, 477, 603.

*Reaktion auf Dextrose und Dextrose liefernde Kohlehydrate.* Dieselben liefern, beim Eindampfen mit 4—5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) Zuckersäure (vgl. GANS, TOLLENS, A. 249, 224).

*Quantitative Bestimmung durch Gährung* (Bestimmung der  $\text{CO}_2$ ): JODLBAUER, Fr. 28, 625.

Bestimmungen von Zucker und Säure in Früchten: FRESENIUS, A. 101, 219; BUIGNET, A. ch. [3] 61, 233, in 43 verschiedenen Aepfelsorten: TRUELLE, Bl. 27, 401.

*Verbindungen der Glykose:* Natriumglykosat  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$ . D. Durch Fällen einer Lösung von Glykose in absolutem Alkohol mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, B. 10, 1871). — Aeusserst hygroskopisches Pulver. Verliert bereits unter  $100^\circ$  2 Mol. Wasser und hinterlässt braunes, amorphes  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{Na}$ . —  $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Verdunsten einer Lösung von (1 Mol.) NaCl und (2 Mol.) Glykose (CALLOUD; BRUNNER, A. 14, 316; 31, 195; ERDMANN, A. 28, 334; PELIGOT, A. 30, 72). Beim Verdunsten von diabetischem Harn. — Krystallisiert, bei gewöhnlicher Temperatur, in grossen Krystallen des rhombischen (PASTEUR, J. 1850, 534; J. 1856, 641), des hexagonalen Systems (KOBELL, J. pr. 28, 489; J. 1856, 642; SCHABUS, J. 1854, 620). Spec. Gew. = 1,56—1,58 (HUNT, J. 1855, 672), = 1,55—1,59 (BOEDECKER, J. 1860, 17). 1 Thl. löst sich in 0,66 Thln. Wasser von  $20^\circ$ ; Kochsalz vermindert die Löslichkeit in Wasser (ANTHON, J. 1862, 472). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{NaCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Bei langsamem Verdunsten eines mit NaCl gesättigten, diabetischen Harns erhielt STÄDELER (J. 1854, 621) verschiedene Doppelsalze, am meisten die Verbindung aus gleichen Molekülen. Doch scheint auch eine Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{NaCl}$  zu existiren. —  $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{NaBr}$ . Rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol) (STENHOUSE, A. 129, 286). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{NaBr}$ . B. Beim Zersetzen von Natriumglykosat mit alkoholischer Bromlösung (HÖNIG, ROSENFELD, B. 10, 872). — Blätterige Krystalle. —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{CaO}$ . D. Durch Fällen einer Lösung von Aetzkalk in Glykose mit Alkohol (SOUBEIRAN, Gm. 7, 761). Man versetzt 500 g einer Invertzuckerlösung (spec. Gew. = 1,035) bei  $20$ — $25^\circ$  mit 12—15 g gelöschtem Kalk, filtrirt rasch und kühlt das Filtrat auf  $0^\circ$  ab (PELIGOT, J. 1880, 1018). Formel:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$  (P.). 100 Thle. Wasser von  $15^\circ$  lösen 0,73 Thle. (P.). —  $4\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 3\text{BaO}$ . D. Wie die Kalkverbindung (PELIGOT, A. 30, 73; SOUBEIRAN). —  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{Ba}$ . In Wasser leicht lösliches Pulver (MAYER, A. 83, 138). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 2\text{ZnO} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Amorph. Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird von Wasser in seine Komponenten zerlegt (CHAPMAN, Soc. 55, 577). —  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \cdot \text{Pb}$ . B. Beim Fällen von Glykose mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung (SOUBEIRAN). Ist  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6)_2\text{Pb} \cdot 2\text{PbO}$  zusammengesetzt (PELIGOT, A. 30, 73; STEIN, A. 30, 84). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Amorph; unlöslich in Wasser und Alkohol (CHAPMAN, Soc. 59, 324). —  $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Orangerother, amorpher Niederschlag (CHAPMAN). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 2\text{NiO} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Hellgrüner, amorpher Niederschlag (Ch.). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 5\text{CuO}$ . Mengt man ein Gemisch von 10 Mol. Glykose, 5 Mol. Kupfersulfat und 10 Mol. NaOH, so entsteht ein Niederschlag, der alles Kupfer und alle Glykose der Lösung enthält. Der Niederschlag löst sich in Natronlauge und scheidet, beim Erwärmen, alles Kupfer als  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus (SALKOWSKI, Fr. 12, 98). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 4\text{CuO}$  (SALKOWSKI, H. 3, 79). —  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cu}_5\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . D. Man löst 2 Thle. Glykose und 6 Thle. Aetzkali in Wasser, fügt Kupferacetat hinzu, solange der Niederschlag sich löst, filtrirt und fällt das Filtrat mit 200 g starken Alkohols (FILETI, B. 8, 441). — Blaue Flocken, löslich in Wasser und Alkalien.

*Glykose und Ammoniak.* 1.  $\alpha$ -Glykosin  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ . B. Entsteht, neben  $\beta$ -Glykosin, bei 30—40stündigem Erhitzen, im Rohr, auf  $100^\circ$  von 3 Thln. Glykose mit 5 Thln. wässrigem Ammoniak (von 25 %) (TANRET, Bl. 44, 103). Man schüttelt den gebildeten Syrup mit  $\text{CHCl}_3$  und dann das Chloroform mit Schwefelsäure (von 10 %), bis die wässe-

rige Schicht, nach dem Schütteln mit dem Chloroform, kräftig sauer reagirt. Man verdunstet nun die Chloroformlösung im Wasserbade und fraktionirt den Rückstand. — Flüssig. Siedep.:  $136^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,038 bei  $0^{\circ}$ . Dampfdichte = 3,8. Schwache Base; wird der sauren Lösung durch  $\text{CHCl}_3$  entzogen. —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ . Sehr zerfließliche Krystalle. —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{AuCl}_3$ , Kanariengelber Niederschlag.

Jodäthylat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Perlmutterglänzende Krystalle (TANRET).

2.  $\beta$ -Glykosin  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$ . B. Siehe  $\alpha$ -Glykosin (TANRET, *Bl.* 44, 104). — Flüssig. Siedep.:  $160^{\circ}$ ; spec. Gew. = 1,012 bei  $0^{\circ}$ . Verhält sich wie  $\alpha$ -Glykosin.

Eine bei  $170$ — $171^{\circ}$  siedende giftige Base  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2$  (identisch mit  $\beta$ -Glykosin) findet sich im Fuselöle aus Melassen (MORIN, *Fr.* 29, 351).

3. Basen  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5$ . a. **Glykosamin**  $\text{CHO}\cdot\text{CH}(\text{NH})_2\cdot[\text{CH}\cdot\text{OH}]_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . B. Beim Kochen von Chitin mit konc.  $\text{HCl}$  (LEDDEHROSE, *H.* 2, 214).  $2\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5 + 3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  (Essigsäure). — D. Man kocht die mit konzentrierter Salzsäure, in der Kälte, behandelten Hummerscheeren und Hummerpanzer mit konzentrierter Salzsäure, bis sich Krystalle von salzsaurem Glykosamin bilden, kühlt rasch ab, bringt die Krystalle auf die Filterpumpe und krystallisiert sie aus Wasser um (LEDDEHROSE, *H.* 4, 141; TIEMANN, *B.* 17, 213). Dem Präparat haftet zuweilen noch Gyps an. — Das freie Glykosamin wird durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, die wässrige Lösung reagirt neutral. Sie wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt. Gährt nicht mit Hefe. Reducirt Silber-, Kupfer- und Wismuthlösungen ganz wie Glykose, und zwar reducirt 1 Mol. Glykosamin genau so viel  $\text{Cu}$  wie 1 Mol. Glykose. Liefert, beim Behandeln mit salpetriger Säure, einen Körper  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (?), der kaum süß schmeckt, Kupferoxyd reducirt, aber nicht mit Hefe gährt. Derselbe wird aus der alkoholischen Lösung durch alkalisches Kali gefällt. Beim Kochen von Glykosamin mit Kaliäuge entstehen  $\text{NH}_3$ , etwas Milchsäure und Brenzkatechin. Liefert, beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, Isozuckersäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ . Mit Phenylhydrazin entsteht Phenylglykosazon  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ . — Verbindet sich mit Basen; aus der konzentrierten, wässrigen Lösung wird durch alkalisches Kali ein Kalisalz gefällt. —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5\cdot\text{HCl}$ . Monokline Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol; die wässrige Lösung ist stark rechtsdrehend; das Drehungsvermögen wächst mit steigender Konzentration der Lösung.  $[\alpha]_D = 67,6$ — $70,2^{\circ}$  (L.);  $70,6$ — $74,6^{\circ}$  (T., *B.* 19, 52). —  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5\cdot\text{HBr}$ . Glänzende, monokline (FOCK, *B.* 19, 156) Prismen (TIEMANN, *B.* 19, 51). Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, unlöslich in Aether.  $[\alpha]_D = 55,21 + 0,053\,053\,q$  ( $q$  = Procentmenge an Wasser) (LANDOLT, *B.* 19, 156).

b. **Isoglykosamin**  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot[\text{CH}\cdot\text{OH}]_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . B. 1 Thl. Phenylglykosazon, suspendirt in einem Gemisch aus 6 Thln. absolutem Alkohol und 2 Thln. Wasser, zerfällt, beim allmählichen Eintragen von  $2\frac{1}{2}$  Thln. Zinkstaub und 1 Thl. Eisessig, in Isoglykosamin,  $\text{NH}_3$  und Anilin (E. FISCHER, *B.* 19, 1921).  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_8 = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5 + \text{NH}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ . Man hält die Temperatur des Gemisches auf  $40$ — $50^{\circ}$ , fällt, nach beendeter Reaktion, das Zink durch  $\text{H}_2\text{S}$  und verdunstet das Filtrat im Vakuum bei höchstens  $50^{\circ}$ . Der erhaltene Syrup wird in Alkohol gelöst und, durch Aether, Isoglykosaminacetat gefällt. Man wandelt das Acetat in das Oxalat um und zerlegt dieses durch Kalk. — Syrup. Wird aus der Lösung in Alkohol, durch Aether, gefällt. Reducirt FEHLING'sche Lösung u. s. w. wie Glykose. Die Lösung der Salze färbt sich, beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien, sehr rasch gelb und entwickelt  $\text{NH}_3$ . Verbindet sich sehr leicht mit Phenylhydrazin zu Phenylglykosazon. Wird von salpetriger Säure in Lävulose übergeführt. Die Lösungen der Salze sind linksdrehend.

Acetat  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Feine Nadeln. Bräunt sich bei  $135^{\circ}$  und schmilzt unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. — Oxalat  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Wird aus der wässrigen Lösung des Acetats, durch Oxalsäure und Alkohol, gefällt. Krystallinisch. Schmilzt unter Gasentwicklung bei  $140$ — $145^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol.

c.  $\alpha$ -Akrosamin. B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Phenylakrosazon mit Zinkstaub und Essigsäure (E. FISCHER, *TAFEL*, *B.* 20, 2573). — Gleicht dem Glykosamin. Optisch inaktiv. Reducirt, in der Hitze, FEHLING'sche Lösung. Bräunt sich, beim Kochen mit Alkalien, unter Abgabe von  $\text{NH}_3$ . Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu  $\alpha$ -Phenylakrosazon. Mit  $\text{HNO}_2$  entsteht ein syrupförmiger Zucker. — Oxalat  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_5)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ .

Glykosoxim  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ . B. Bei dreitägigem Stehen einer alkoholischen Lösung von Glykose und reinem  $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$  (dargestellt aus Hydroxylaminsulfat und Baryt) (JACOBI, *B.* 24, 697). — Mikroskopische Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.:  $136$ — $137^{\circ}$  (JACOBI);  $135^{\circ}$  (WOHL, 24, 995). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlös-



lich in Aether. Für eine 9,37procentige Lösung ist  $[\alpha]_D = 2,2^\circ$ . Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Schmeckt schwach süß. Beim Abdampfen mit konc. Kalilauge wird Blausäure abgespalten.

**Nitroglykose.** *B.* Beim Behandeln von Glykose mit Salpeterschwefelsäure (LEA, *Z.* 1868, 532). — Fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Aetheralkohol.

**Glykoseschwefelsäure**  $(C_6H_{12}O_6)_4 \cdot SO_3$  (?). *B.* Beim Lösen von 1 Thl. wasserfreier Glykose in  $1\frac{1}{2}$  Thln. kaltem Vitriolöl (PELIGOT, *A.* 30, 79). — Sehr unbeständig; zerfällt, beim Erwärmen, leicht in Glykose und Schwefelsäure. Die Salze sind fast alle in Wasser löslich. —  $(C_6H_{12}O_6)_4 \cdot SO_3 \cdot 4PbO$  (?). *B.* Beim Füllen der Lösung eines löslichen Salzes mit Bleiessig.

**Glykosetrischwefelsäure**  $C_6H_{12}S_3O_{15} = C_6H_9O_3(HSO_4)_3$ . *B.* Bei 24stündigem Stehen einer wässerigen Lösung von Glykosetetraschwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 26). — Die Salze gleichen ganz denen der Tetrasäure, haben aber ein geringeres Drehungsvermögen. —  $Ba_3(C_6H_9S_3O_{15})_2 + 2H_2O$ .

**Glykosetetraschwefelsäure**  $C_6H_{12}S_4O_{16} = C_6H_6O_2(HSO_4)_4$ . *B.* Das Chlorid dieser Säure  $C_6H_{11}S_4O_{17}Cl$  scheidet sich bei einigem Stehen einer Lösung von Glykose, Dextrin, Stärke, Cellulose oder Milchzucker in  $OH \cdot SO_2Cl$  aus (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 18). Entsteht auch bei der Einwirkung von  $ClSO_3H$  auf Gallisin (?) (SCHMITT, ROSENHEK, *B.* 17, 2457). — Dieses Chlorid bildet viereckige Prismen. Es ist stark rechtsdrehend, sehr zerfließlich und löst sich, unter Wärmeentwicklung und Abscheidung von  $HCl$  und  $H_2SO_4$ , in Wasser. Beim Erwärmen mit Wasser wird Glykose regenerirt. Behandelt man das Chlorid mit kaltem Wasser, so entsteht die sehr unbeständige Glykosetetraschwefelsäure, deren Salze amorph, in Wasser äußerst leicht löslich und in Alkohol unlöslich sind.

**Glykosephosphorsäure**  $C_6H_{12}O_6 \cdot HPO_3$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $POCl_3$  auf Helicin (AMATO, *B.* 4, 413). —  $Na_2C_6H_{11}PO_3$ . Sehr hygroskopisch, leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether —  $Pb_2C_6H_9PO_3$ . —  $PbO(C_6H_{11}PO_3)_2$ .

**Glykosediacetat**  $C_{10}H_{16}O_8 = C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$ . *B.* Beim Erhitzen von Glykose mit Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). Das in Benzol unlösliche Reaktionsprodukt (siehe Triacetat) ist Diacetat. — Hellgelb, amorph. Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser.

**Triacetat**  $C_{12}H_{18}O_9 = C_6H_8(C_2H_3O)_3O_6$ . *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Glykose mit  $2\frac{1}{2}$  Thln. Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). Das Produkt wird im Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit Benzol ausgekocht. Hierbei löst sich nur das Triacetat. — Amorph, bitter schmeckend. Löslich in Wasser, Alkohol, Benzol. Gibt, beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf  $160^\circ$ , eine feste, amorphe Masse von Oktacetylidyglykose  $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$  (s. unten).

**Pentacetat**  $C_{16}H_{22}O_{11} = C_6H_7O_5(C_2H_3O)_5$ . *B.* Man trägt 5 g pulverisirte Glykose in ein fast kochend heißes Gemisch von 20 ccm Essigsäureanhydrid und einem erbsengroßen Stückchen  $ZnCl_2$  ein und kocht 10 Minuten lang (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 1464). Man verjagt das Essigsäureanhydrid, verdunstet den Rückstand zweimal mit Alkohol und krystallisirt ihn dann aus wenig heißem Alkohol um. Die erhaltenen Krystalle werden mit Wasser, dann mit Essigsäure gewaschen und endlich viermal aus kochendem, zers. Alkohol umkrystallisirt. — Feine Nadelchen (aus Ligroïn). Schmelzp.:  $111-112^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Wasser,  $CS_2$  und Ligroïn, leicht in Aether,  $CHCl_3$ , Benzol und Eisessig. Die Lösung in  $CHCl_3$  ist stark rechtsdrehend.

**Acetochlorhydrase**  $C_{14}H_{19}ClO_9 = C_6H_7(C_2H_3O)_4O_5Cl$ . *B.* Beim Uebergießen von (1 Mol.) wasserfreier, fein gepulverter Glykose mit (5 Mol.) Acetylchlorid. Das Produkt wird in  $CHCl_3$  aufgenommen, die Lösung mit Soda geschüttelt und dann verdampft (COLLEY, *A. ch.* [4] 21, 363). Bei Anwendung von 10 g Glykose ist eine 48stündige Einwirkung erforderlich (MICHAEL, *Am.* 1, 306). — Halbflüssig. Krystallisirt zuweilen. Destillirt im Vakuum theilweise unzersetzt. Bitter schmeckend. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, wenig löslich in  $CS_2$ , leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Rechtsdrehend. Gibt an alkoholische Silberlösung alles Chlor ab. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Regenerirt, beim Erhitzen mit Wasser, Glykose. Liefert mit Kaliumsalicylaldehyd Helicin. Verhalten gegen  $NH_3$ , Natriumalkoholat u. s. w.: MICHAEL, *Am.* 1, 311.

**Acetonitrose**  $C_{14}H_{19}NO_{12} = C_6H_7(C_2H_3O)_4(NO_3)_2O_5$ . *B.* Beim Eintragen von Acetochlorhydrase in 15–20 Thln. kalter, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung nach mehreren Stunden, mit Eiswasser (COLLEY, *J.* 1873, 833). — Schiefe Prismen oder große, rhombische Tafeln (aus Aether und Alkohol). Schmelzp.:  $145^\circ$ . Spec. Gew. = 1,3478 bei  $18^\circ$ . Rechtsdrehend. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

**Dibutyrat**  $C_{14}H_{22}O_7 = C_6H_8(C_4H_7O_2)_2O_5$ . *B.* Aus Glykose oder Rohrzucker und Buttersäure bei 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 96). — Sehr bittere Flüssigkeit. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

**Distearat**  $C_{42}H_{78}O_7 = C_6H_8(C_{18}H_{35}O_2)_2O_5$ . *B.* Aus wasserfreier Glykose und Stearinsäure bei 120° (BERTHELOT). — Wachsaartig. Löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

**Acetessigesterglykose**  $C_6H_{10}O_3 \cdot C_5H_{12}O_6$ . *B.* Beim Eintragen von Acetessigsäure-äthylester in eine kalte, concentrirte, eisessigsäure Glykoselösung (H. SCHIFF, *A.* 244, 27). — Gleicht der Acetaldehydglykose.

**Glykosediweinsäure**  $C_{14}H_{18}O_{15}$ . *B.* Aus Rohrzucker und Weinsäure (BERTHELOT, *Chim. organ. synth.* 2, 295). —  $C_{14}H_{18}O_{15} \cdot Ca + H_2O$ .

**Glykosetetraweinsäure**  $C_{22}H_{26}O_{25}$ . *V.* In den reifen Trauben (?) (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 54, 78). — *D.* Durch ein- bis zweitägiges Erhitzen gleicher Theile Glykose und Weinsäure auf 120°. —  $C_{22}H_{26}O_{25} \cdot Mg_2 + 2MgO + 5H_2O$  (bei 110°). —  $C_{22}H_{22}O_{26} \cdot Ca_2 + 2H_2O$  (bei 110°). —  $C_{22}H_{24}O_{25} \cdot Pb$  (bei 110°).

**Glykosan**  $C_6H_{10}O_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Glykose auf 170° (GÉLIS, *J.* 1860, 510). — Farblos. Kaum süß schmeckend. Löslich in Wasser und Alkohol (*J.* 1862, 472). Nicht gährungsfähig. Geht, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Glykose über.

**Glykosandiäthyläther**  $C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_8(C_2H_5)_2O_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Rohrzucker mit Aethylbromid und Kali auf 100° (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 103). — Flüssig, fast unlöslich in Wasser. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Weingeist.

**Diglykose**  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . *B.* Beim Sättigen einer durch Eis gekühlten Lösung von Glykose in absolutem Alkohol mit trockenem Chlorwasserstoffgase. Die Lösung wird erhitzt, dann im Vakuum über  $H_2SO_4$  verdunstet, der Rückstand mit etwas Baryt gesättigt, wiederholt in Alkohol (94%) aufgenommen und in der Kälte verdunstet, endlich mit Aether gewaschen (GAUTIER, *J.* 1874, 883). — Sehr hygroskopisches Gummi, leicht löslich in Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; nicht gährungsfähig. Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf 160°, in einen Zucker  $C_6H_{12}O_6$  über, der sehr süß schmeckt,  $CuO$  reducirt, aber nur sehr schwer gährt.

**Oktacetyl diglykose**  $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ . *B.* Aus Glykosetriacetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 160° (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 204). — Schmelzp.: 39–40°; spec. Gew. = 1,27 bei 16° (DEMOLE, *B.* 12, 1936). Fast unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,95) lösen bei 8° 0,870 und bei 10° 0,946 Thle. (*D.*). Giebt beim Verseifen Diglykose. — Durch Erwärmen von Glykose mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 100° erhielt (FRANCHIMONT, *B.* 12, 1940):

Oktacetyl diglykose, die in blumenkohlartigen Gruppen (aus Aether) krystallisirte, stark rechtsdrehend war und sich leicht in Aether löste. Schmelzp.: 134° (HERZFELD, *B.* 13, 266; ERWIG, KÖNIGS, *B.* 22, 1466).

Verbindungen von Glykose mit Aldehyden und Ketonen (H. SCHIFF, *A.* 244, 22).

**Acetaldehydglykose**  $C_2H_4O \cdot C_6H_{12}O_6$ . *B.* Beim Eintragen von Paraldehyd in eine kalte, concentrirte, eisessigsäure Lösung von Glykose. — Amorph, zerfließlich. Unlöslich in absol. Alkohol und Aether. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt.

**Verbindungen**  $C_8H_{11}Cl_3O_6$ . *B.* Bei zweistündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von gleichen Theilen Chloral und wasserfreier Glykose entstehen zwei isomere Körper  $C_8H_{11}Cl_3O_6$ , die beide rechtsdrehend sind und FEHLING'sche Lösung reduciren (HEFFTER, *B.* 22, 1051). Man löst in heissem Alkohol, fällt durch viel heißes Wasser harzige Beimengungen und verdunstet die filtrirte Lösung. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt und zum Krystallisiren gestellt. Zuerst krystallisirt die  $\alpha$ -Verbindung aus. Die beiden Verbindungen können auch durch Aether getrennt werden (HANRIOT, RICHET, *Bl.* [3] 9, 17).

a.  $\alpha$ -**Verbindung**. Dünne, perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 230°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol und Eisessig. Unlöslich in Aether. Sublimirbar. Das Acetylderivat schmilzt bei 81°. Mit rauch. Schwefelsäure entsteht eine Sulfonsäure. Wird von heißer konc. Salpetersäure nicht angegriffen. Nicht giftig.

b.  $\beta$ -**Verbindung**. Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 168° (H.); 185° (H., R.). 100 Thle. Wasser von 18,6° lösen 0,65 Thle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Schmeckt bitter. Liefert ein bei 145° schmelzendes Acetylderivat. Giftig.

**Furfurolyglykose**  $C_5H_4O_2 \cdot C_6H_{12}O_6$ . Bildung und Verhalten wie bei Acetaldehydglykose.



**Rautenölglykose**  $C_{11}H_{22}O.C_6H_{12}O_6$ . *B.* Wie bei Acetaldehydglykose.

**Glykosen**  $C_6H_{10}O_6$ . *B.* Beim Eintragen von 10 g Phenylglykosazon in 100 g Salzsäure (spcc. Gew. = 1,19) (E. FISCHER, *B.* 22, 88).  $C_{18}H_{22}N_4O_4 + 2H_2O = C_6H_{10}O_6 + 2C_6H_5.N_2H_3$ . Man erwärmt rasch auf 40°, erhitzt 1 Minute lang auf 40°, kühlt dann auf 25° ab und filtrirt nach 5–10 Minuten ab, bis eine Probe sich in viel Wasser bis auf einige Flocken löst. Man bringt nun das Produkt in ein Kältegemisch, saugt nach  $\frac{1}{4}$  Stunde das gefällte Phenylhydrazinsalz ab, wäscht den Niederschlag mit wenig konc. HCl und verdünnt das Filtrat mit 1 l Wasser. Man neutralisirt die Lösung, in der Kälte, mit  $PbCO_3$ , kühlt die Lösung auf 0° ab und versetzt mit Barytwasser, bis die Lösung auch nach  $\frac{1}{4}$  Stunde deutlich alkalisch reagirt. Man filtrirt, zerlegt den gewaschenen Niederschlag durch  $H_2SO_4$ . Die überschüssige Schwefelsäure wird durch  $BaCO_3$  entfernt, die Lösung verdunstet und der Rückstand mit absol. Alkohol ausgezogen. — Syrup, der in der Kälte amorph erstarrt. Löst sich in absol. Alkohol und wird daraus, durch Aether, in Flocken gefällt. Schwach linksdrehend. Wird durch Alkalien sehr leicht zersetzt. Reducirt FERLING'sche Lösung. Verbindet sich mit Blausäure und mit Phenylhydrazin. Beim Kochen mit HCl entstehen  $CO_2$  und eine kleine Menge Lävulinsäure. Wird von Zinkstaub und Essigsäure zu Lävulose reducirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 140° entsteht Furfurol. Gährt nicht mit Hefe.



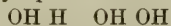
*B.* Durch Reduktion einer heissen,  $\begin{array}{ccccccc} OH & OH & H & OH \end{array}$

stets sauer gehaltenen, Lösung von l-Glykonsäureanhydrid mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *B.* 23, 2618). — Zu Warzen vereinigte Prismen (aus Holzgeist + Alkohol). Schmelztp.: 141–143°.  $[\alpha]_D = -51,4^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. Vergährt nicht mit Bierhefe.

3. *i-Glykose*  $C_6H_{12}O_6$ . *B.* Aus d- + l-Glykose oder durch Reduktion von i-Glykonsäure mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *B.* 23, 2660). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol. Vergährt mit Bierhefe zur Hälfte.

**8. Gulose**  $CHO[CH.OH]_4.CH_2.OH$ .

$\begin{array}{ccccccc} OH & H & OH & OH \end{array}$   
 tenen Lösung des Anhydrides der d-Gulonsäure  $C_6H_{12}O_7$  mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *PILOTY*, *B.* 24, 526). — Syrup. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol.



$\begin{array}{ccccccc} H & OH & H & H \end{array}$   
 gehaltenen Lösung von l-Gulonsäureanhydrid mit Natriumamalgam (E. FISCHER, *B.* 24, 532). — Syrup. Schmeckt süß. Nicht gährungsfähig. Geht durch Reduktion in l-Sorbit über.

**9. Inosit**  $C_6H_8(OH)_6$ .

1. *i-Inosit* (*Phasaeomannit*, *Hexaoxyhexahydrobenzol*, *Dambose*)  $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O = C_6H_8(OH)_6 + 2H_2O$ . *V.* Im Muskelfleische (SCHERER, *A.* 73, 322), namentlich im Herzmuskel (SOKOLOW, *A.* 81, 375), in der Lunge, den Nieren, der Leber und Milz des Ochsen (CLOËTTA, *A.* 99, 289). Im Ochsengehirn (10 g aus 50 Pfund Gehirn) (MÜLLER, *A.* 103, 140). Vorkommen in Vögeln, Cephalopoden u. s. w.: KRUKENBERG, *J. Th.* 1881, 343. Im Menschenbarn bei Morbus Brightii (CLOËTTA) und im Harn Gesunder bei übermäßiger Wasserzufuhr (STRAUSS, KÜLZ, *Fr.* 16, 135). In den grünen Schnittbohnen (unreife Früchte von *Phaseolus vulgaris*) (VOHL, *A.* 99, 125); in den grünen Schoten und unreifen Samen der Gartenerbse, in den unreifen Früchten der Linse und Acacie, in den Sprossen der Kartoffeln, in dem grünen Kraut und den unreifen Beeren des Spargels u. s. w. (MARMÉ, *A.* 129, 222). In den Blättern von *Fraxinus excelsior* (GINTL, *J.* 1868, 800; 50 Pfund Blätter liefern 10 g Inosit). Im Traubensaft (HILGER, *A.* 160, 334). Im jungen Weinlaub, aber nicht in den während des Herbstes gesammelten Blättern (NEUBAUER, *Fr.* 12, 45). In den Walnussblättern (TANRET, VILLIERS, *A. ch.* [5] 23, 389). Als Monomethyläther im Borneo-Kautschuk und als Dimethyläther im Gabon-Kautschuk (GIRARD, *Z.* 1869, 66; *J.* 1873, 834; MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12, 570). — *D.* Aus Fleisch. Man erschöpft Herzmuskel, Ochsenlunge u. s. w. mit Wasser, setzt etwas Essigsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Bleizucker, filtrirt und fällt nun

den Inosit durch Bleiessig aus. Der Niederschlag wird unter Wasser mit  $H_2S$  zerlegt, die wässrige Lösung konzentriert und mit Alkohol versetzt (CLOËTTA). — Aus Bohnen, Traubensaft u. s. w. Man kocht getrocknete Walnussblätter zweimal  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang mit 5–6 Thln. Wasser aus, fällt die Lösung kochend heiss mit überschüssigem Kalk, filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleizucker und das Filtrat vom Bleiniederschlag durch Bleiessig und Ammoniak. Dieser Niederschlag wird, in Gegenwart von  $H_2O$ , durch  $H_2S$  zerlegt und die wässrige Lösung zum Syrup verdunstet und noch heiss allmählich mit 7–8 Volumproc. starker Salpetersäure versetzt. Man lässt erkalten, fällt mit dem vier- bis fünffachen Vol. Alkohol (von 90%) und Aether, filtrirt nach 24 Stunden den Inosit ab, löst ihn wieder in wenig kochendem Wasser, giebt 5% reine Salpetersäure hinzu und fällt dann mit Alkohol und Aether. Der gefällte Inosit wird in Wasser gelöst, die Lösung bei Siedehitze mit Baryt gefällt, die filtrirte Lösung vom Baryt durch kohlensaures Ammoniak befreit und dann eingedampft. Man krystallisirt den Inosit aus Essigsäure (von 50%) um (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12, 89). Ausbeute: 0,3%. — Monokline Krystalle (ZEPHAROVICH, *J.* 1868, 800) (aus Wasser). Krystallisirt aus heisser Essigsäure oder Wasser, oberhalb 50°, wasserfrei aus. Der wasserhaltige Inosit verwittert an der Luft. Spec. Gew. = 1,524 bei 15°; im wasserfreien Zustande = 1,752 (TANRET, VILLIERS). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Schmilzt bei 217–218° (225° kor.) (MAQUENNE). Siedet im Vakuum bei 319°. Verkohlt beim Erhitzen an der Luft. Optisch-inaktiv. Mol. Verbrennungswärme (wasserfrei) = 662,3 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Verbrennungswärme für 1 g (wasserfrei) = 3,703 Cal. (BERTHELOT, RECOURA, *A. ch.* [6] 13, 342). 100 Thle. der gesättigten wässrigen Lösung halten bei 19° 1429 Thle. krystallisirten Inosit (spec. Gew. dieser Lösung = 1,0548) (VOHL, *A.* 105, 330). Spec. Gew. der gesättigten wässrigen Lösung bei 10,5° = 1,028; dieselbe hält 6,35% wasserfreien Inosit (GINTL). 1 Thl. wasserhaltiger Inosit löst sich bei 12° in 10 Thln. Wasser (T., V.) und bei 23,6° in 5,7 Thln. (MAQUENNE). Wenig löslich in kaltem Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Schmeckt süß. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung; bräunt sich nicht beim Kochen mit Alkalien; wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,85) auf 170° entstehen Phenol, Trijodphenol und eine Spur Benzol (M.). Chlor und Brom sind, in der Kälte, ohne Einwirkung. Beim Kochen mit konc. Salpetersäure entstehen Tetraoxychinon  $C_6H_4O_6$  und schliesslich Oxalsäure. Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht ein. Mit  $CrO_3$  entstehen, in der Kälte,  $CO_2$  und Ameisensäure. Beim Schmelzen mit Kali wird Oxalsäure gebildet. Reducirt eine kochende, ammoniakalische, mit etwas NaOH versetzte Silberlösung mit Spiegelbildung. Wird von *Penicillium glaucum* nicht verändert. Gährt nicht mit Hefe. Mit faulem Käse oder Fleisch und Kreide in Berührung geht es aber in Buttersäure und gewöhnliche Milchsäure über (SCHERER; HILGER; VOHL, *B.* 9, 984). — Wird von Bleizucker nicht gefällt; mit Bleiessig erfolgt aber die Ausscheidung einer durchsichtigen Gallerte, die nach wenigen Augenblicken kleisterartig wird und, nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum, der Formel  $2C_6H_{12}O_6 \cdot 5PbO$  (?) entspricht (CLOËTTA).

$C_6H_{12}O_6 \cdot BaO$  (bei 110°). *B.* Beim Füllen einer wässrigen Inositlösung mit einer Lösung von Baryt in Holzgeist (GIRARD, *Z.* 1869, 68). — Leicht veränderlicher Niederschlag. —  $(C_6H_{11}O_6)_2Pb \cdot PbO$  (bei 120°). *B.* Durch Füllen mit alkoholischer, mit  $NH_3$  versetzter, Bleizuckerlösung (G.). — In Wasser löslicher Niederschlag.

*Reaktionen auf Inosit.* Man verdampft ein Gemisch von Inosit und Salpetersäure auf dem Platinbleche fast bis zur Trockene, übergießt den Rückstand mit  $NH_3$  und etwas  $CaCl_2$  und verdunstet abermals vorsichtig zur Trockene. Es hinterbleibt ein rosenrother Fleck (SCHERER, *A.* 81, 375). — Man verdunstet eine (wässrige) Inositlösung in einer Porzellanschale bis auf wenige Tropfen und setzt einen Tropfen Quecksilbernitratlösung (wie sie bei der LIEBIG'schen Harnstofftitrirung benutzt wird) hinzu. Es entsteht ein gelber Niederschlag, den man auf der Schalenwand ausbreitet, und der, bei weiterem vorsichtigen Erwärmen, roth wird. Beim Erkalten verschwindet die Färbung, kehrt aber bei gelindem Erwärmen wieder. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit (z. B. Harn) Albuminate, so sind diese zunächst durch Essigsäure auszufällen, dann schlägt man den Inosit durch Bleiessig nieder (GALLOIS, *Fr.* 4, 264).

**Monomethyläther (Bornesit)**  $C_6H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_6 \cdot CH_3$ . *V.* Im Kautschuk von Borneo (GIRARD, *Z.* 1871, 335). — *D.* Der Kautschuk wird in Cylindern ausgepresst und die erhaltene salzige und zuckerige Flüssigkeit verdunstet. — Vierseitige rhombische Prismen. Schmelzp.: 175°. Sublimirt bei 205° unter geringer Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol. Rechtsdrehend.

**Dimethyläther (Dambonit)**  $C_6H_{16}O_6 + 3H_2O = C_6H_{10}O_6(CH_3)_2 + 3H_2O$ . *V.* Im Kautschuk von Gabon, der von Lianen stammt und von den Eingeborenen n'dambo ge-



nannt wird (GIRARD). — *D.* Der Kautschuk schließt eine wässrige Flüssigkeit ein, die man durch Auspressen des Kautschuks gewinnt. Dieselbe wird in gelinder Wärme verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. — Schiefe Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 195°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen auf 200—210° unzersetzt in langen Nadeln. Optisch-inaktiv.

**Trinitrat**  $C_6H_9N_3O_{12} = C_6H_5(NO_3)_3O_6$ . *B.* Siehe Darstellung des Hexanitrat. — Nadeln (VOHL).

**Hexanitrat**  $C_6H_6N_6O_{18} = C_6H_6(NO_3)_6$ . *D.* Man trägt wasserfreien Inosit in gut gekühlte Salpetersäure (Monohydrat) oder in ein Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Schwefelsäure ein und fällt hierauf mit Wasser. Den Niederschlag krystallisirt man aus Alkohol und erhält zunächst Krystalle des Hexanitrat, während das Trinitrat gelöst bleibt (VOHL, *A.* 101, 55; *B.* 7, 106). — Rhombische Tafeln und Säulen. Schmilzt unter Zersetzung gegen 120° (MAQUENNE, *Bl.* 48, 61). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Explodirt heftig unter dem Hammer. Mit alkoholischem Kali entsteht  $KNO_3$ , aber kein  $NH_3$  (M.). Mit Essigsäure und Eisen wird  $NH_3$  gebildet. Beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol wird Inosit regenerirt.

**Inositschwefelsäure**  $C_6H_8SO_7$  (?). *B.* Beim Zusammenreiben von Inosit mit kaltem Vitriolöl (GIRARD, *Z.* 1869, 68). — Dicker Syrup, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Abgabe von Inosit. Reducirt sofort FEHLING'sche Lösung. — Die Salze sind gummiartig, leicht löslich in Wasser und werden aus dieser Lösung durch Alkohol gefällt. Sie zersetzen sich nicht bei 150°. —  $(C_6H_7SO_7)_2Ba$ .

**Dimethyläthertetracetat**  $C_{16}H_{24}O_{10} = (CH_3O)_2.C_6H_6(C_2H_3O_2)_4$ . *B.* Aus Inositdimethylether, Essigsäureanhydrid und etwas  $ZnCl_2$  (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12, 567). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.: 193°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 335—340°. Unlöslich in Wasser.

**Hexaacetat**  $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$ . *B.* Beim Aufkochen von Inosit und Essigsäureanhydrid mit etwas  $ZnCl_2$  (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 12, 571). — Kleine, fettglänzende Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 211—212°. Sublimirt von 200° an. Destillirt im Vakuum unzersetzt bei 234°. Unlöslich in Wasser; löslich in kochendem Alkohol und Eisessig.

**2. d-Inosit.** *B.* Beim Kochen von Pinit mit Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 29, 271). — Krystalle (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 247 bis 248° (kor.). 1 Thl. löst sich bei 11° in 1,5 Thln. Wasser. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Für eine 12procentige, wässrige Lösung ist  $[\alpha]_D = 65^\circ$ . Giebt (mit  $HNO_3$ ) dieselbe Reaktion wie der inaktive Inosit. Mit rauchender HJ entsteht bei 170° Trijodphenol.

**Pinit (Matezit)**  $C_7H_{14}O_6 = (OH)_5.C_6H_6.OCH_3$ . *V.* Im Saft von *Pinus lambertiana* (Californien). Sammelt sich in, durch die Wirkung von Feuer gebildeten, Höhlungen am Fusse der Bäume an (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 76). In den Sennesblättern (DRAGENDORFF, KUBLY, *Z.* 1886, 413). Findet sich, in wässriger Lösung, in den Poren des Kautschuks von Madagaskar, der von einer Liane stammt und von den Eingeborenen Mateza roritina genannt wird (GIRARD, *Bl.* 21, 220). — Krystallisirt sehr langsam in Warzen, aus mikroskopischen, undeutlichen Krystallen bestehend. Schmelzp.: 186° (kor.) (MAQUENNE, *A. ch.* [6] 22, 267). Aeußerst löslich in Wasser (Unterschied von Quercit), fast unlöslich in absol. Alkohol, etwas löslich in kochendem, gewöhnlichem Alkohol. Fast so süß wie Rohrucker. Spec. Gew. = 1,52. Für eine 8procentige Lösung ist  $[\alpha]_D = +65,51^\circ$  (M.). Wird von verdünnten Mineralsäuren oder Alkalien nicht angegriffen. Rauchende Salzsäure ist selbst bei 100° ohne Wirkung. Wird von HJ in  $CH_3J$  und Rechts-Inosit zerlegt. —  $C_7H_{14}O_6 \cdot 2PbO$  (?). Käsiges Niederschlag, der beim Versetzen von Pinitlösung mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung entsteht.

**Hexaacetat**  $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$ . Amorph; für eine 6,2procentige Lösung in Alkohol ist  $[\alpha]_D = 9,75^\circ$  (MAQUENNE).

**3. l-Inosit**  $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$ . *B.* Beim Kochen von Quebrachit (s. u.) mit HJ (TANRET, *B.* 23 [2] 26). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 238°. Siedet im Vakuum gegen 250°. Löst sich bei 12° in 2,3 Thln. Wasser. Wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.  $[\alpha]_D = -55^\circ$ . Giebt (mit  $HNO_3$ ) die Inositreaktion.

**Methyläther (Quebrachit)**  $C_7H_{14}O_6 = C_6H_{11}O_6.OCH_3$ . *V.* In der Quebrachorinde (TANRET). — Sublimirt in Nadeln. Schmelzp.: 186—187°. Siedet im Vakuum gegen 210°. Spec. Gew. = 1,54 bei 0°.  $[\alpha]_D = -80^\circ$ . Löst sich bei 10° in 1,7 Thln. Wasser, nicht in Aether.

$\begin{array}{ccccccc} & & & & \text{H} & \text{H} & \text{OH} \\ & & & & | & | & | \\ 10. & \text{Lävulose (Fruchtzucker, Fruktose)} & \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} & \text{V.} \\ & & & & | & | & | \\ & & & & \text{OH} & \text{OH} & \text{H} \end{array}$

Sehr verbreitet im Pflanzenreich, namentlich in Früchten, stets neben Glykose und zuweilen neben Rohrzucker. Im Honig. — B. Rohrzucker zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in ein äquivalentes Gemisch von Glykose und Lävulose (DUBRUNFAUT, *J.* 1847/48, 792; 1849, 464). Man kann daher annehmen, dass in den Früchten der Rohrzucker die Muttersubstanz ist, aus welcher Glykose und Lävulose entstehen. Der primitiv gebildete Rohrzucker würde, beim Reifen, in Glykose und Lävulose zerfallen (BUIGNET, *A. ch.* [3] 61, 233). Allein in den Orangen (Früchte mit saurem Saft) nimmt die Menge des Rohrzuckers beim Reifen zu und jene des Invertzuckers ab (BERTHELOT, BUIGNET, *J.* 1860, 539). Die Umwandlung des Rohrzuckers in Invertzucker in den Früchten ist jedenfalls unabhängig von dem Säuregehalte der Früchte: in den Trauben, mit geringem Säuregehalt, überwiegt der Invertzucker, und selbst in der sauersten Frucht, der Citrone, besteht  $\frac{1}{4}$  des Gesamtzuckers aus Rohrzucker (BUIGNET). — Lävulose entsteht, neben einer inaktiven Zuckerart, beim Behandeln von Sinistrin  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  mit verdünnter Schwefelsäure. Inulin  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  wird von verdünnter Schwefelsäure vollständig in Lävulose übergeführt (DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 673). Bei der Oxydation von Mannit mit Platinmohr (GORUP, *A.* 118, 273) oder mit verd. Salpetersäure (DAFERT, *B.* 17, 228; 20, 833; E. FISCHER, 20, 834). Bei der Gährung einer wässrigen Mannitlösung durch *Bacterium aceti* (BROWN, *Soc.* 49, 183). Bei der Gährung von Mannit durch thierische Gewebe (Testikel, Pankreas) erhielt BERTHELOT (*J.* 1856, 665) gährungsfähigen, Kupferoxyd reducirenden, Zucker (Lävulose?). — D. Zur Darstellung der Lävulose und Trennung von der Glykose benutzt man die Fähigkeit der Lävulose, mit Kalk eine unlösliche Verbindung zu bilden. Man löst 10 Thle. Invertzucker in 100 Thln. Wasser und setzt allmählich, unter Eiskühlung, 6 Thle. gepulvertes Kalkhydrat hinzu. Den ausgeschiedenen Niederschlag presst man ab und zerlegt ihn durch  $\text{CO}_2$  (Schwefelsäure oder Oxalsäure) (DUBRUNFAUT, *Bl.* 13, 350). — Darstellung nach GIRARD, *Bl.* 33, 154. — Der aus Rohrzucker bereitete Invertzucker, und ebenso Honig, bleiben beim Aufbewahren im Dunkeln sehr lange flüssig, am Lichte erfolgt aber rasch die Ausscheidung von Glykose, und zwar um so schneller, je intensiver das Licht ist (SCHEIBLER, *J.* 1863, 574). — Man trägt 100 g Inulin in salzsäurehaltiges Wasser ein (250 cem  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 g  $\text{HCl}$  für 1 % Asche im Inulin), erhitzt das Gemisch (im verstöpselten Kolben), unter Umschütteln,  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in siedendem Wasser. Man fügt dann 1,5 g  $\text{NaHCO}_3$  hinzu, verdunstet erst bei  $60^\circ$  und dann über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zum dicken Syrup, den man mit absol. Alkohol auszieht. Nach 24 Stunden gießt man die alkoholische Lösung ab und lässt sie, nach dem Einrühren einiger Lävulosekrystalle, 3–4 Tage stehen. Man löst die erstarrte Masse in 3–4 Thln. absol. Alkohols, giebt einige Lävulosekrystalle hinzu und lässt einige Tage stehen (WOHL, *B.* 23, 2108; OST, *Fr.* 29, 648; vgl. JUNGFLIECH, LEFRANC, *J. Th.* 1887, 67; P. LEHMANN, *J. Th.* 1884, 532; HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 8, 554; HERZFELD, *A.* 244, 277; WINTER, *A.* 244, 302; HÖNIG, JESSER, *M.* 9, 562).

Syrup erstarrt, im reinen Zustande, bei niederer Temperatur krystallinisch und scheidet sich auch aus einer heißen, übersättigten Lösung in absolutem Alkohol in kugelförmig vereinigten, sehr zerfließlichen, trimetrischen (SCHUSTER, *M.* 8, 555) Nadeln ab. Schmeckt ebenso süß wie Rohrzucker. Schmelzp.:  $95^\circ$  (JUNGFLIECH, LEFRANC). Krystallisiert, aus Wasser, mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in mikroskopischen Nadeln (HÖNIG, JESSER, *M.* 9, 563). Spec. Gewicht der wasserfreien Lävulose = 1,6691 bei  $17,5^\circ$  (HÖNIG, JESSER).

Spec. Gewicht der wässrigen Lösung bei  $17,5^\circ$  HÖNIG, JESSER):

%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.
6	1,02150	14	1,05620	22	1,09137
8	1,03012	16	1,06503	24	1,10030
10	1,03870	18	1,07380	25	1,10488
12	1,04747	20	1,08253		

Spec. Gewicht der wässrigen Lösung bei  $20/4 = 1,01838$  ( $p = 5,22$ ),  $1,03373$  ( $p = 8,51$ ) (HERZFELD, *A.* 244, 285). Verliert schon bei  $60^\circ$  Wasser (HERZFELD). — In Alkohol leichter löslich als Glykose; löslich in Aether und Alkohol (Unterschied von Glykose). 1 Thl. löst sich bei  $17-18^\circ$  in 4,8 Thln. absol. Alkohol (WINTER, *A.* 244, 312). Stark linksdrehend; das Drehungsvermögen nimmt mit steigender Temperatur ab (DUBRUNFAUT, *C. r.* 42, 901). Für  $p = 3,655$  und bei  $t = 22^\circ$  ist  $\alpha_j = -89,74^\circ$  (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 8, 559). Bezeichnet  $q$  = die Procentmenge an Wasser, so ist für die wässrige Lösung bei  $20^\circ$   $[\alpha]_D = -113,9635 + 0,25831 \cdot q$  (HÖNIG, JESSER, *M.* 9, 570). In absolut alkoholischer Lösung ist  $[\alpha]_D = 46,98$  (WINTER). Geht beim Erhitzen auf  $170^\circ$  in Lävulosan  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ .



über. Giebt, bei der Oxydation mit Salpetersäure, Glykolsäure und inaktive Weinsäure (KILIANI, *B.* 14, 2530; vgl. HORNEMANN, *J.* 1863, 381), aber keine Zuckersäure (Unterschied von Glykose). Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd entsteht Glykolsäure (HLASIWEZ, HABERMANN, *A.* 155, 130). Bei der Oxydation der wässrigen Lösung mit Brom entsteht wenig Trioxybuttersäure. Verhält sich gegen  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  wie Glykose, wird aber dabei viel rascher oxydirt (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 3, 665). Für  $p$  = Gramme Lävulose in 100 g wässriger Lösung ist bei  $20^\circ$  (und bei  $p = 3-30$ )  $[\alpha]_D = -(91,90 + 0,111 \cdot p)$  (OST, *B.* 21, 1638; vgl. LANDOLT, *B.* 21, 200; JUNGFEISCH, GRIMBERT, *J.* 1888, 2319; HERZFELD, *A.* 244, 288; WINTER, *A.* 244, 309). Aus FEHLING'scher Lösung werden durch x Thle. wasserfreier Lävulose y Thle. Kupfer reducirt  $y = -5,372 + 1,91856 \cdot x - 0,0,760 \cdot x^2$  (HÖNIG, JESSER, *M.* 9, 573). Bei einem Procentgehalt von 10–40% und bei 20–40° nimmt  $[\alpha]_D$  um je 0,5 ab für jede Temperaturzunahme von  $1^\circ$  (HERZFELD, *B.* 21, 200). Aus der Kupferkalkcarbonatlösung scheiden 0,050 g Lävulose 0,1747 bis 0,1777 g Cu ab (OST, *Fr.* 29, 649). Beim Erwärmen mit  $\text{HgO}$  und Baryt entstehen Ameisensäure, Glykolsäure und Trioxybuttersäure (BÖRNSTEIN, HERZFELD, *B.* 18, 3354). Verbindet sich mit Blausäure zu dem Nitril der Lävulosecarbonsäure  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \cdot [\text{CH}(\text{OH})_2]_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . Wird von Natriumamalgam in Mannit und Sorbit übergeführt. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Lävulinsäure und beim Kochen mit Kalk und Wasser viel Saccharinsäure  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$  gebildet. Durch Natron oder Baryt wird Milchsäure gebildet. Lävulose verbindet sich mit Phenylhydrazin. Eine wässrige Lävuloselösung löst basisches Wismuthnitrat (Unterschied von Glykose). Gährt mit Bierhefe (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 269). Wird durch den Pilz *Bacterium aceti* nicht verändert (Unterschied von Glykose) (BROWN).

*Nachweis der Lävulose.* Man stellt das Hydrocyanid dar (s. Nitril der Säure  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_8$ ). Eine kalt bereitete wässrige Lösung von 2 Thln. Lävulose (oder Rohrzucker) und 1 Thl. Resorcin färbt sich, beim Erwärmen mit konc. HCl, roth (SELIWANOW, *B.* 20, 181).

*Indirekte Bestimmung der Lävulose und Glykose.* Man bestimmt den Gesamtzuckergehalt mit FEHLING'scher Lösung und beobachtet hierauf das optische Drehungsvermögen des Gemenges. Für gelbes Licht (und bei  $14^\circ$ ) ist das Drehungsvermögen der Glykose =  $+53,1^\circ$  und jenes der Lävulose =  $-100^\circ$  (NEUBAUER, *B.* 10, 827; Tabellen zur Berechnung: daselbst).

#### *Verbindungen der Lävulose.*

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6 \cdot \text{Na}$ . *D.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lävuloselösung mit Natriumalkoholat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 12, 46). — Zerfließlich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. —  $\text{CaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man schüttelt 12–15 g gepulverten Kalkhydrats mit  $\frac{1}{2}$  l einer Lösung von Invertzucker (spec. Gew. = 1,035) bei 20–25°. Man filtrirt rasch in einen durch Eis gekühlten Kolben (PÉLIGOT, *Bl.* 36, 224). — Krystalle. Verliert im Vakuum erst  $1\text{H}_2\text{O}$  und dann noch 1 Mol. Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  0,73 Thle.; diese Lösung ist sehr unbeständig. —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende Nadeln (WINTER, *A.* 244, 317). Wird beim Stehen über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kanariengelb und entspricht dann der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Diese Verbindung löst sich in einem Gemisch von gleichen Volumen Glycerin und  $\text{H}_2\text{O}$ . 1 Thl. des getrockneten Kalksalzes löst sich bei  $17^\circ$  in 118 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$  (W.). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 3\text{CaO}$  (DUBRUNFAUT, *J.* 1849, 464). Nadelartige Prismen. Wasser löst davon weniger als 0,003. Leicht zersetzbar durch heisses Wasser (DUBRUNFAUT, *J.* 1869, 745). —  $(\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Niederschlag erhalten aus Lävulose und ammoniakalischem Bleiessig. Entsteht auch beim Lösen von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  in wässriger Lävuloselösung und Füllen der Lösung mit absol. Alkohol (W.). —  $(\text{PbCl}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (bei  $60^\circ$ ). Man löst frisch gefälltes  $\text{PbCl}_2$  in Lävuloselösung (von 40%) und fällt die Lösung mit Alkohol (W.). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Braunes Pulver (W.).

*Aethyläther*  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ . Entsteht beim Eindampfen der Lösung im absol. Alkohol (WINTER).

*Verbindung mit Glykose*  $5\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (Glykose) +  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (Lävulose) +  $6\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle, erhalten bei 30jährigem Stehen von Invertzucker (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 19, 502). Zerfällt, beim Auflösen in Wasser, in seine Komponenten.

*Pentaacetylävulose*  $\text{C}_6\text{H}_{22}\text{O}_{11} = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5$ . *B.* Man fügt eine Lösung von (3 g) Lävulose in (3 ccm) warmem Eisessig in kleinen Portionen zu einer nahezu siedend heißen Lösung von (0,1–0,2 g)  $\text{ZnCl}_2$  in (9 ccm) Essigsäureanhydrid und erhitzt die Lösung zuletzt fünf Minuten lang zum Sieden (ERWIG, KÖNIGS, *B.* 23, 672). — Zähes Harz. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Eisessig und Benzol, schwer in  $\text{CS}_2$  und Ligroin. Löslich in warmem Wasser. Die Lösung in  $\text{CHCl}_3$  ist schwach rechtsdrehend. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin.

**Lävulose**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . *B.* Beim Lösen von Inulin in  $\text{SO}_3\text{HCl}$  (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 27). — Die freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Lävulose.

**Lävuloseoxim**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_6 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5(\text{N.OH})$ . Kleine Krystalle. Schmelzp.:  $118^\circ$  (WOHL, *B.* 24, 995). Beim Abdampfen mit konzentrierter Natronlauge wird Blausäure abgespalten.

**Lävulosan**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ . *B.* Entsteht, neben Glykose, bei raschem Erhitzen von Rohrzucker auf  $160^\circ$  (GÉLIS, *J.* 1859, 547).  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ . Löst man das geschmolzene Produkt in Wasser, so wird durch Hefe nur die Glykose in Gährung versetzt, und das Lävulosan bleibt unverändert zurück. — Syrup. Inaktiv (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 8, 546). Geht, beim Kochen mit Wasser, rascher mit verdünnten Säuren, in Lävulose über.

*i-Lävulose* s.  $\alpha$ -Akrose S. 1038.

**II. Lokaose.** *B.* Entsteht, neben Lokansäure, beim Kochen von Lokaonsäure mit Schwefelsäure von 10% (KAYSER, *B.* 18, 3424).  $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{O}_{27} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_{21}$ . — Nadeln. Optisch-inaktiv. Reducirt nur halb so viel  $\text{CuO}$  wie Glykose.

**12. Mannose (Seminose)**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{CHO}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{OH}$ .

OH OH H H  
1. *d-Mannose* OH. $\text{CH}_2$ . $\dot{\text{C}}$ . $\dot{\text{C}}$ . $\dot{\text{C}}$ . $\dot{\text{C}}$ . $\dot{\text{C}}$ .CHO. *V.* In der Steinnuss (E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 3218). — *B.* Bei der Oxydation von Mannit mit Salpetersäure (FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 21, 1806). Beim Behandeln von verschiedenen Samen (z. B. zerkleinerten Steinnüssen) mit verd. Schwefelsäure (REISS, *B.* 22, 609). — *D.* Aus Mannit: E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 366. Darstellung aus der Steinnuss: FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 3218. — Flocken. Für eine 8,5procentige Lösung in Wasser ist  $[\alpha]_D = +12,96^\circ$ . Aeufserst löslich in Wasser, recht schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süß. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Mit Natriumamalgam entsteht Mannit. Bräunt sich beim Erhitzen mit Alkalien. Liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf  $140^\circ$ , Furfural. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure entsteht Lävulinsäure. Mit HCN entstehen das Amid und Ammoniumsalz der Mannosecarbonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_8$ . Brom oxydirt zu Mannonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ . Mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht Phenylglykosazon. Liefert ein schwer lösliches Hydrizon (charakteristisch). Gährt leicht mit Bierhefe. —  $\text{PbO}.\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Füllen mit Bleiessig (R.; E. FISCHER, HIRSCHBERGER, *B.* 22, 1155).

**Hydroxylaminderivat**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_6 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N.OH}$ . Krystalle. Schmilzt, unter Bräunung, bei  $176-184^\circ$  (REISS; FISCHER, HIRSCHBERGER). Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. Für eine 4,8procentige wässrige Lösung ist  $[\alpha]_D = +3,1^\circ$  (JACOBI, *B.* 24, 699).

H H OH OH  
2. *l-Mannose* OH. $\text{CH}_2$ . $\dot{\text{C}}$ . $\dot{\text{C}}$ . $\dot{\text{C}}$ . $\dot{\text{C}}$ .CHO. *B.* Man trägt allmählich 15 Thle.  
OH OH H H

Natriumamalgam (mit 2,5% Na) in eine, im Kältgemisch bis zur beginnenden Eisbildung abgekühlte, Lösung von 1 Thl. Arabinosecarbonsäurelaktan in 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , unter fortwährendem Schütteln, ein, indem gleichzeitig, durch allmählichen Zusatz von 1,3 Thln. Schwefelsäure (von 20%), die Lösung schwach sauer gehalten wird (E. FISCHER, *B.* 23, 373). Man neutralisirt die filtrirte, alkalische Lösung durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , verdampft bis zur beginnenden Krystallisation des Glaubersalzes und fällt dieses dann aus durch Eingießen in das 20fache Vol. kochenden Alkohols. — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Holzgeist, recht schwer in absol. Alkohol. Wird von Natriumamalgam langsam in *l*-Mannit umgewandelt. Gährt nicht mit Hefe. Das charakteristische Hydrizon schmilzt bei  $195^\circ$ .

3. *i-Mannose.* *B.* Bei der Reduktion von *i*-Mannonsäureanhydrid mit Natriumamalgam, wie bei *l*-Mannose (E. FISCHER, *B.* 23, 381). Bei der Oxydation von *i*-Mannit durch verd.  $\text{HNO}_3$  (F., *B.* 23, 390). — Syrup. Gleicht ganz der *l*-Mannose. Gährt leicht mit Hefe, doch erfolgt hierbei zunächst Spaltung in *l*- und *d*-Mannose, wobei nur die *d*-Mannose vergäht. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Phenylakrosazon  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ .

**13. Phenose.** *B.* Benzol verbindet sich mit unterchloriger Säure zu dem Trichlorhydrin  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3$  (s. u.), das, beim Behandeln mit Soda, in Kochsalz und Phenose



zerfällt (CARIUS, *A.* 136, 323).  $C_6H_5Cl_3O_3 + 3H_2O = C_6H_5O_6 + 3HCl$ . Bei der Elektrolyse von Toluol, das mit Alkohol und verdünnter  $H_2SO_4$  versetzt ist (RENARD, *J.* 1881, 353). — *D.* Man löst (1 Mol.) Trichlorhydrin  $C_6H_5Cl_3O_3$  in etwas Alkohol, verdünnt mit Wasser, bis eine einprocentige Lösung entsteht, setzt dann (3 Mol.) Soda hinzu und erhitzt sechs bis acht Stunden lang im Wasserbade. Dann neutralisirt man genau mit Salzsäure, schüttelt die Flüssigkeit (zur Entfernung von Benzoësäure u. s. w.) mit Aether aus und verdunstet vorsichtig fast zur Trockene. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, verdunstet zur Trockene und behandelt den Rückstand mit starkem Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung entfernt man zunächst das Chlor durch Bleizucker und fällt dann mit Bleiessig die Phenose aus.

**Amorph.** Zerfließt an der Luft. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süß. Zersetzt sich schon etwas über  $100^\circ$ . Wird von Alkalien und Säuren leicht gebräunt. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Gährt nicht mit Hefe oder mit faulem Käse. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Giebt bei der Destillation mit Jodwasserstoffsäure (sekundäres?) Hexyljodid. Verhindert die Fällung des Kupferoxydes durch Aetzkali. Löst Kalk- und Barythydrat. Giebt, beim Füllen mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung, einen flockigen Niederschlag  $C_6H_5Pb_3O_6$  (bei  $60^\circ$ ). Verbindet sich mit  $NaCl$  (?). — Erhitzt man Phenose mit überschüssigem Barythydrat auf  $100^\circ$ , so geht sie in eine amorphe, zerfließliche Säure  $C_6H_{12}O_6$  (?) über, deren amorphe Salze in Wasser leicht löslich sind. Ihr Silbersalz wird erst bei längerem Kochen reducirt, und die Alkalisalze geben schon mit Bleizucker einen Niederschlag. Die Säure reducirt nicht FEHLING'sche Lösung und wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt.

**Trichlorhydrin**  $C_6H_5Cl_3O_3$ . *D.* Man bereitet sich unterchlorige Säure durch Behandeln von je 216 g  $HgO$  und 1 l Wasser mit Chlor, fügt je 26 g Benzol hinzu, lässt zwei Tage lang im Dunkeln kalt stehen und fällt dann das gelöste Quecksilber durch  $H_2S$  aus. Die wässrige Flüssigkeit sättigt man mit  $NaCl$  und schüttelt hierauf mit Aether aus (CARIUS, *A.* 136, 324). — Sehr dünne Blättchen. Schmelzpt.:  $10^\circ$ . Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, wenig in Wasser. Wird von Alkalien sehr leicht zersetzt unter Abgabe sämtlichen Chlors. Aetzende Alkalien bewirken totale Zerlegung; mit sehr verdünnter Sodalösung kann Phenose erhalten werden. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entsteht Hexyljodid.

**14. Quercin.** *V.* In den Eicheln (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 48, 113). Findet sich in den Mutterlaugen von der Darstellung des Quercits. — Scheidet sich aus heißen Lösungen in wasserfreien monoklinen Krystallen aus, die bei  $340^\circ$  schmelzen. Krystallisirt aus kalten, wässrigen Lösungen in wasserhaltigen, hexagonalen Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  1,51 Thle. Unlöslich in Alkohol. Inaktiv. Bräunt sich nicht beim Kochen mit verd. Natronlauge. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, auch nicht nach dem Kochen mit verd. Säuren. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Wird durch Bleiessig gefällt, nicht aber durch Bleizucker. Gährt nicht mit Hefe. Giebt mit  $HNO_3$ ,  $NH_3$  und  $CaCl_2$  dieselbe Reaktion wie Inosit.

**Hexacetat**  $C_{18}H_{24}O_{12} = C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$ . Lange Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). Schmelzpt.:  $301^\circ$  (kor.) (VINCENT, DELACHANAL). Leicht flüchtig; sublimirt in Nadeln. Unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol, sehr leicht in heißem Essigsäureanhydrid.

**15. Scyllit.** *V.* In den Organen der Plagiostomen; am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hais, außerdem in der Leber u. s. w. dieser Thiere (STAEDELER, FRERICHS, *J.* 1858, 550). — *D.* Wie bei Inosit. — Monokline Prismen. Wasserfrei. Schmeckt schwach süßlich. In Wasser schwerer löslich als Inosit, unlöslich in absolutem Alkohol. Wird durch Alkalien nicht gebräunt, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt nicht die Inositreaktion mit  $HNO_3$ ,  $NH_3$  und  $CaCl_2$ . Wird durch Bleiessig kleisterartig gefällt.

**16. Sorbin (Sorbinose, Sorbose)**  $OH.CH_2[CH.OH]_3CO.CH_2OH$ . *B.* Bei der Gährung von Vogelbeerensaft (*Sorbus aucuparia*) (PELOUZE, *A.* 83, 47). Ist im Saft reifer Vogelbeeren nicht enthalten (BYSCHL, *J.* 1854, 664; vgl. DELEFS, *J.* 1871, 799). — *D.* Der im September gesammelte Vogelbeerensaft wird mit Wasser bis zum spec. Gew. 1,09 bis 1,06 verdünnt und dann 13–14 Monate hindurch, in Schüsseln, sich selbst überlassen. Dann presst man die gebildeten Krystalle, zuletzt unter starkem Druck, ab (FREUND, *M.* 11, 566; vgl. PELOUZE). — Rhombische Krystalle. Spec. Gew. = 1,654 bei  $15^\circ$ . Schmeckt so süß wie Rohrzucker. Löslich in  $\frac{1}{2}$  Thl. Wasser; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Molek. Verbrennungswärme = 668,6 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45,

305). Linksdrehend. Bräunt sich beim Erhitzen mit Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Liefert bei der Oxydation mit  $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_2$ , Ameisensäure und Glycerinsäure (?) (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 213). Von Salpetersäure wird Sorbin zu Oxalsäure (PELOUZE), Weinsäure und Traubensäure (DESSAIGNES, *A. Spl.* 2, 242) oxydirt, dabei entsteht keine Zuckersäure. Mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,39 entsteht bei 35° Trihydroxyglutarsäure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$ . Wird von Bromwasserstoff, in der Kälte, nicht angegriffen. Wird von Natriumamalgam zu Sorbit reducirt. Bei der Oxydation mit Chlor und Silberoxyd wird Glykolsäure gebildet (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 155, 129). Verbindet sich mit Kochsalz. Wird von Bleiessig nicht gefällt, wohl aber nach dem Zusatz von Ammoniak. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Vergährt mit gewöhnlicher Bierhefe nur unvollständig (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 265). Bei der Gährung mit faulem Käse und Kreide entstehen Alkohol, Milchsäure und Buttersäure (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 50, 350).

Erhitzt man Sorbin einige Zeit auf 150—180°, so bleibt ein dunkelrother Rückstand von Sorbinsäure  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{15}$  (?). Diese Säure ist amorph, dunkelroth, unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Alkalien. Letztere Lösungen geben mit den meisten Metallsalzen gefärbte Niederschläge, z. B.  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{15} \cdot 3\text{PbO}$ .

Der bei der Spaltung von „Glykosiden“ erhaltene Zucker wurde meist mit Glykose identificirt. In einigen Fällen scheinen aber blos isomere Modifikationen erhalten worden zu sein. So ist die Glykose aus Aesculin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (bei 100°) zusammengesetzt (ROCHLEDER, SCHWARZ, *A.* 87, 186). — Aus Robinin erhielten ZWENGER und DRONKE (*A. Spl.* 1, 270) einen amorphen, nicht gährungsfähigen, aber CuO reducirenden Zucker  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . — Ganz ebenso verhält sich der Zucker aus Rutin (ZWENGER, DRONKE, *A.* 123, 145).

## C. Zuckerarten mit 7, 8 und 9 Atomen Kohlenstoff.

**1. Rhamnohexose**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6 = \text{CH}_2(\text{CH.OH})_5\text{CHO}$ . *B.* Man bringt in eine bis zum Gefrieren abgekühlte Lösung von (20 g) Rhamnohexonsäureanhydrid in (200 g) Wasser allmählich (320 g) Natriumamalgam (mit 2½% Na) (E. FISCHER, PILOTY, *B.* 23, 3104). Man hält die Reaktion, durch zeitweiligen Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , stark sauer. — Kurze Säulen oder dicke Tafeln (aus heißem Holzgeist). Schmelzp.: 180—181°.  $[\alpha]_D = -61,4^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in absol. Alkohol, leichter in heißem Holzgeist. Wird von Natriumamalgam zu Rhamnohexit reducirt. Schmeckt süß. Gährt nicht mit Bierhefe.

**2. Zuckerarten**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$ . 1.  $\alpha$ -Glykoheptose  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot \text{CHO}$ .

*B.* Man versetzt 50 g des Anhydrids der  $\alpha$ -Glykoheptonsäure, gelöst in 500 g Wasser, im Kältegemisch, mit 4 ccm verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und dann mit 250 g Natriumamalgam (mit 2½% Na). Man hält die Lösung (durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) fortwährend sauer und trägt noch zweimal je 250 g Natriumamalgam ein. Dann übersättigt man schwach mit Natron, neutralisirt nach ½ Stunde die noch immer alkalische Lösung genau durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und fällt ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  u. s. w.) durch das 8fache Vol. heißen Alkohols (von 96°/o). Nach zwölf Stunden wird filtrirt und das Filtrat verdunstet. Die auskrystallisirte Glykoheptose wäscht man mit Alkohol (von 50°/o), dann mit 80 procentigem und schließlicb mit absol. Alkohol (E. FISCHER, *A.* 270, 73). — Trimetrische (HAUSHOFER, *A.* 270, 74) Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 180—190° unter Zersetzung. Schmeckt schwach süß. 1 Thl. löst sich bei 14° in 10,5 Thln. Wasser. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol.  $[\alpha]_D = -19,7^\circ$ . Molek. Verbrennungswärme = 783,9 Cal. (FOGH, *Bl.* [3] 7, 395). Reducirt FEHLING'sche Lösung. Beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht sehr wenig Furfurol. Beim Erwärmen mit Bromwasser entsteht  $\alpha$ -Glykoheptonsäure. Natriumamalgam erzeugt  $\alpha$ -Glykoheptit. Gährt nicht mit Hefe.

**Hexacetylderivat**  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_{13} = \text{C}_7\text{H}_8\text{O}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_6$ . *B.* Bei 15 Min. langem Kochen von 3 g  $\alpha$ -Glykoheptose mit 12 ccm Essigsäureanhydrid und einem Stückchen  $\text{ZnCl}_2$  (FISCHER, *A.* 270, 78). — Schmelzp.: 156°.

**Dekaacetylderivat**  $\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_{23}$ . *B.* Bei 15 Min. langem Kochen von 1 Thl.  $\alpha$ -Glykoheptose mit 4 Thln. Essigsäureanhydrid und 1 Thl. Natriumacetat (FISCHER). — Schmelzp.: 131—132°.

2.  $\beta$ -Glykoheptose  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot \overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \cdot \text{CHO}$ . *B.* Beim Behandeln von



1 Thl. des Anhydrids der  $\beta$ -Glykoheptonsäure, gelöst in 10 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ , mit 12 Thln. Natriumamalgam (mit  $2\frac{1}{2}\%$  Na) und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (E. FISCHER, A. 270, 87). — Syrup.

3. **d-Mannoheptose.** B. Entsteht, neben Mannoheptonsäure, bei allmählichem Eintragen von (120 g) Natriumamalgam (mit  $2,5\%$  Na) in eine, stets sauer gehaltene, Lösung von (10 g) reinem Mannoheptonsäureanhydrid in (100 cem) Wasser, dem (1 cem) Schwefelsäure (von  $20\%$ ) hinzugefügt ist (E. FISCHER, PASSMORE, B. 23, 2228). Man versetzt die vom Quecksilber abgegosene Lösung mit Natron bis zur bleibenden alkalischen Reaktion, filtrirt, neutralisirt das Filtrat genau mit Schwefelsäure, dampft es bis zur beginnenden Krystallisation ein und gießt es in die zehnfache Menge siedenden absol. Alkohols. Den Niederschlag löst man in wenig heissem Wasser und trägt die Lösung wieder in siedenden Alkohol ein. Man filtrirt das gefällte Natriumsalz ab, verdampft das Filtrat zum Syrup und fügt dann absol. Alkohol hinzu. Nach einigen Tagen krystallisirt die Mannoheptose heraus, die man in das Phenylhydrazon umwandelt. Das aus heissem Wasser umkrystallisirte Phenylhydrazon zersetzt man durch rauchende Salzsäure, kühlt die salzsaure Lösung stark ab und filtrirt. Das Filtrat verdünnt man mit Wasser, neutralisirt es mit  $\text{PbCO}_3$ , filtrirt, versetzt das Filtrat mit Barytwasser und schüttelt es mit Aether aus. Die wässrige Lösung säuert man mit Schwefelsäure an, entfernt die Salzsäure durch  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , überschüssiges Silber genau durch Salzsäure und die Schwefelsäure genau durch Barytwasser. Man dampft die, mit Thierkohle entfärbte, Lösung im Vakuum zum Syrup ein, der, nach dem Uebergießen mit absol. Alkohol, erstarrt. Entsteht auch bei der Oxydation von Perseit  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_7$  durch verd.  $\text{HNO}_3$  (FISCHER, PASSMORE). — Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $134-135^\circ$  (kor.). Schmeckt süß. Für eine frisch bereitete Lösung von 1,7317 g in 16 g Wasser ist  $[\alpha]_D = +85,05$  bei  $20^\circ$ ; nach 24stündigem Stehen beträgt  $[\alpha]_D = +68,64^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung durch Bleiessig gefällt. Wird von Natriumamalgam zu Heptit  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_7$  reducirt. Nicht gährungsfähig.

4. **l-Mannoheptose.** B. Durch Reduktion einer schwach sauren Lösung von 10 g l-Mannoheptonsäureanhydrid in 100 cem Wasser mit 140 g Natriumamalgam (von  $2\frac{1}{2}\%$ ) bei  $0^\circ$ , wie bei d-Mannoheptose (SMITH, A. 272, 186). — Amorphes Pulver. Gährt nicht mit Bierhefe.

Das Phenylhydrazon schmilzt gegen  $196^\circ$ , unter völliger Zersetzung (SM.).

5. **i-Mannoheptose.** B. Aus i-Mannoheptonsäureanhydrid, wie bei d-Mannoheptose (SMITH, A. 272, 188). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. Gährt nicht mit Bierhefe.

Das Phenylhydrazon schmilzt, bei raschem Erhitzen, bei  $175-177^\circ$ , unter Zersetzung (SM.).

3. **Rhamnoheptose**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_7 = \text{CH}_3(\text{CH.OH})_6\text{CHO}$ . B. Man versetzt eine stets schwach sauer gehaltene Lösung von Rhamnoheptonsäureanhydrid, rasch nach einander, mit kleinen Portionen Natriumamalgam (E. FISCHER, PILOTY, B. 23, 3107). — Syrup.  $[\alpha]_D^{20} = +8,4^\circ$ . Außerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

#### 4. Zuckerarten $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8$ .

1.  **$\alpha$ -Glykooktose**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Behandeln von 50 g  $\alpha$ -Glykooktonsäureanhydrid, gelöst in 500 g  $\text{H}_2\text{O}$ , mit 625 g Natriumamalgam (mit  $2\frac{1}{2}\%$  Na) und verd. dünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , im Kältegemisch (E. FISCHER, A. 270, 95). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $93^\circ$ . Schwer löslich in absol. Alkohol. Schmeckt süß.  $[\alpha]_D = -50,5^\circ$  (für die wasserfreie Substanz).

2. **d-Mannooktose.** B. Durch Reduktion von Mannooktonsäureanhydrid  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_8$  mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PASSMORE, B. 23, 2234). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. Wird von Natriumamalgam zu Mannooktit reducirt. Schmeckt süß. Vergährt nicht mit Bierhefe.

#### 5. Zuckerarten $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_9$ .

1. **Glykononose.** B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Glykonononsäure mit Natriumamalgam (und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), in der Kälte (E. FISCHER, A. 270, 104). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. Gährt nicht mit Hefe.

2. **Mannononose.** B. Durch Reduktion von Mannonononsäureanhydrid mit Natriumamalgam (E. FISCHER, PASSMORE, B. 23, 2237). — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen  $130^\circ$ . Rechtsdrehend. Vergährt mit Hefe eben so leicht wie Traubenzucker.

### D. Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$ .

Die Zuckerarten  $C_{12}H_{22}O_{11}$  unterscheiden sich von den Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$  durch ein halbes Molekül Wasser. Sie können als Doppeläther der letzteren betrachtet werden. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren zerfallen sie in der That, unter Wasseraufnahme, in 2 Mol. der Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$ .  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ . Eine Synthese der Zuckerarten  $C_{12}H_{22}O_{11}$  aus den Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$  ist bis jetzt nur beim Milhzucker und Traubenzucker gelungen.

		Zerfällt, beim Behandeln	
Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	} werden durch Alkalien nicht gebräunt; reduciren kein Kupferoxyd	} gähren nicht mit Hefe.	} mit $H_2SO_4$ , in Glykose u. Lävulose. bloß Glykose (?)
Trehalose $C_{12}H_{22}O_{11} + 2 H_2O$			
Melitose $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$	} werden durch Alkalien gebräunt; reduciren Kupferoxyd	} gähren mit Hefe, gährt nicht mit Hefe	} Lävulose u. Melibiose. Glykose. Glykose u. Galaktose.
Maltose $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$			
Milhzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$			

Bei der Oxydation mit Salpetersäure geben nur Milhzucker und Melitose Schleimsäure.

Mit den Zuckerarten  $C_{12}H_{22}O_{11}$  isomer sind einige Gummiarten (Triticin, Hydrocellulose, Diglykose).

**1. Agavose.** *V.* In *Agave americana* (MICAUD, TRISTAN, *Ann.* 14, 548). — Krystallisiert. Inaktiv. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

**2. Cyclamose.** *V.* In den Wurzeln von *Cyclamen europaeum* (MICAUD, *Bl.* 46, 305). — *D.* Man digerirt einige Tage lang die zerriebenen, frischen Wurzeln mit Alkohol von 80%, concentrirt den alkoholischen Auszug und versetzt die noch warme Lösung allmählich mit kleinen Mengen absol. Alkohols. Sobald ein Niederschlag zu entstehen anfängt, fällt man durch überschüssigen, absol. Alkohol, löst den abfiltrirten Niederschlag in Wasser, sättigt die Lösung mit Kalkhydrat und fällt dann mit Alkohol. Das mit Alkohol gewaschene Kalksalz wird in Wasser gelöst und durch  $CO_2$  zerlegt. — Linksdrehend ( $[\alpha]_D = -11,4^\circ$ ). Wird durch verd. Mineralsäuren zerlegt.

**3. Lupeose ( $\beta$ -Galakton).** *V.* In den Samen von *Lupinus luteus* (STEIGER, *H.* 11, 372; E. SCHULZE, *B.* 25, 2213). — *D.* Man kocht 7 Thle. gepulverte Lupinensamen mit 40 Thln. Alkohol (von 80%), fällt die Lösung durch  $Pb(OH)_2$ , filtrirt und destillirt das Filtrat. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt, die Lösung durch Gerbsäure gefällt und die überschüssige Gerbsäure, ohne zu filtriren, durch Bleizucker entfernt. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch  $H_2S$ , neutralisirt genau mit verd.  $NaOH$ , verdampft zum Syrup und fällt durch Alkohol (von 95%). Den erhaltenen Niederschlag löst man in Wasser, fällt durch Phosphorwolframsäure Beimengungen und befreit das Filtrat, durch Baryt, von der Phosphorwolframsäure. Der überschüssige Baryt wird durch  $CO_2$  gefällt, die filtrirte Lösung zum Syrup eingedampft und durch Alkohol (von 95%) gefällt (Str.). — Amorphes Pulver. Zerfällt allmählich an der Luft. In Wasser in allen Verhältnissen löslich. Unlöslich in absol. Alkohol und Aether. Für eine 10 procentige Lösung ist  $[\alpha]_D = +148,75^\circ$ . Die wässrige Lösung wird durch Jod nicht gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird durch Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  in Fruchtzucker und Galaktose gespalten. Wird von Diastase nicht angegriffen.

Triacetylderivat  $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$ . Amorphes Pulver. Schmelzpz.: 101–102° (STEIGER, *H.* 11, 378). Leicht löslich in Aether und  $CHCl_3$ .

**4. Maltose**  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ . *V.* Im Dünndarminhalte (PHILIPS, *J. Th.* 1881, 61). — *B.* Bei der Einwirkung von Malz auf Stärke, neben Dextrin (DUBRUNFAUT, *J.* 1847/48, 793; SULLIVAN, *J.* 1872, 771; SCHULZE, *B.* 7, 1047). Entsteht auch bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke (DUBRUNFAUT; MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 182). Bei der Einwirkung von Speichel oder Diastase auf Glykogen (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 413) und auf eins von den Dextrinen, welche beim Behandeln von Stärke mit Diastase oder Speichel entstehen (MERING, *H.* 5, 197). Bei Temperaturen unter 63° erhält man aus Stärke (mit Malz) auf 2 Thle. Maltose etwa 1 Thl. Dextrin.  $3 C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$



+  $C_6H_{10}O_5$ . Bei  $64^\circ$  bis  $68-70^\circ$  entsteht 1 Thl. Maltose auf 2 Thle. Dextrin:  $6C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5$ . Oberhalb  $68-70^\circ$  entstehen etwa 17,4 Thle. Maltose auf 82,6 Thle. Dextrin (SULLIVAN, B. 9, 949). Nach BROWN, HERON (A. 199, 221) rühren diese Verschiedenheiten ausschliesslich von den Veränderungen her, welche der Malzauszug (die Diastase) durch die Wärme erleidet. Unter  $60^\circ$  findet (nach BR., H.) stets folgende Reaktion statt:  $5C_6H_{10}O_5 + 2H_2O = 2C_{12}H_{22}O_{11} + C_6H_{10}O_5$ . Nach BROWN, MORRIS (A. 231, 89) wirkt Malzextrakt bei  $50-60^\circ$  nach der Gleichung:  $10C_{12}H_{22}O_{11} + 8H_2O = 8C_{12}H_{22}O_{11} + 2C_{12}H_{22}O_{10}$  (Dextrin). — D. 2 kg Stärke reibt man mit 9 l Wasser kalt an, verkleistert im Wasserbade und setzt, sobald die Temperatur auf  $60-65^\circ$  gesunken ist, den bei  $40^\circ$  bereiteten Aufguss von 120–140 g lufttrockenem Malz ein. Das Gemenge bleibt eine Stunde lang bei  $60-65^\circ$  stehen, wird dann zum Kochen erhitzt, heiss filtrirt und das Filtrat in flachen Schalen zum Syrup verdunstet. Den Syrup kocht man mehrere Male mit Alkohol (90%) und einmal mit absolutem Alkohol aus. Der letztere Auszug wird zum dünnen Syrup verdampft und setzt bald braune Maltose ab. Die Auszüge mit Alkohol (von 90%) werden zum dicken Syrup verdampft und, nach dem Erkalten, mit der vorher erhaltenen, braunen Maltose versetzt. Nach 3–5 Tagen ist alles zum steifen Brei erstarrt, den man mit Methylalkohol anreibt, absaugt, einmal mit Methylalkohol wäscht und abpresst. Je 100 g trocken gepresster Maltose werden in 30 ccm heissem Wasser gelöst und mit 260 ccm Alkohol (90%) zum Kochen erhitzt und filtrirt, oder: man löst je 100 g der Maltose in 24 ccm kochendem Wasser, setzt 600 ccm Methylalkohol hinzu, kocht auf und filtrirt. Aus 80 procentigem Weingeist werden schönere Krystalle erhalten, als aus Holzgeist (SOXHLET, J. pr. [2] 21, 276). Verarbeitung der Maltosemutterlauge: HERZFELD, A. 220, 211. Krystallisirt erheblich leichter, wenn die Lösung in heissem Alkohol (von  $80-85\%$ ) einige Zeit kalt, im verschlossenen Gefässe, stehen bleibt und dann erst verdunstet wird (HERZFELD, B. 12, 2120).

*Quantitative Bestimmung* mit Kupferkaliumcarbonatlösung: OST, B. 24, 1634.

Sehr feine Nadeln. Verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$ . Die entwässerte Maltose ist äusserst hygroskopisch. In Alkohol schwerer löslich als Glykose (SULLIVAN, J. 1874, 884). Specifisches Gewicht der wässrigen Maltoselösungen bei  $17,5^\circ$  (SALOMON, J. pr. [2] 28, 107). a = Anzahl Gramme wasserfreier Maltose in 100 ccm Lösung:

a	Spec. Gew.	a	Spec. Gew.	a	Spec. Gew.
1	1,00393	15	1,05827	30	1,1155
5	1,01953	20	1,0774	35	1,1344
10	1,03900	25	1,0965	40	1,1532

Spec. Gew. einer wässrigen Lösung 5,0655 g wasserfreier Maltose in 100 ccm enthaltend = 1,01992 bei  $15,5^\circ$  (BROWN, HERON, A. 199, 201).

Rechtsdrehend; in einer Lösung, die P Gewichtsprocente wasserfreier Maltose enthält, ist bei  $T^\circ$ :  $[\alpha]_D = 140,375 - 0,01837.P - 0,095.T$  (MEISSL, J. pr. [2] 25, 120). Die Concentration, d. i. die Gramme wasserfreier Maltose in 100 ccm Lösung erhält man durch Multiplikation der unter Anwendung einer 200 mm langen Beobachtungsröhre bei  $17,5^\circ$  abgelesenen Drehungsgrade mit 0,362 (MEISSL). Das Drehungsvermögen einer frisch bereiteten Lösung ist um etwa  $15-20^\circ$  schwächer als das einer Lösung, die einige Stunden gestanden hat oder zum Kochen erhitzt wurde (MEISSL). Mol.-Verbrennungswärme (kryst.) = 1339,8 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 45, 305). Eine  $\frac{1}{2}$ –1 procentige Maltoselösung reducirt aus verdünnter und selbst überschüssiger FEHLING'scher Lösung, bei vier Minuten langem Kochen, konstant 6,08 Mol. Kupferoxyd; aus vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung wird mehr Kupferoxyd (6,4–6,5 Mol.) reducirt, und zwar um so mehr, je grösser der Ueberschuss an FEHLING'scher Lösung war (SOXHLET; vgl. WEIN, Fr. 26, 255). Beim Kochen von Maltose mit FEHLING'scher Lösung wird Arabinsäure gebildet (?) (HERZFELD, A. 220, 220). Liefert, bei der Oxydation mit  $Cu(OH)_2$ , dieselben Produkte wie Glykose, offenbar weil zunächst Umwandlung der Maltose in Glykose erfolgt (HABERMANN, HÖNIG, M. 5, 212). Reducirt nicht eine schwache essigsäure Lösung von Kupferacetat (Unterschied von Glykose) (MUSCULUS, MERING). Liefert, bei der Oxydation mit  $HNO_3$ , Zuckersäure und mit Chlor Glykonsäure (YOSHIDA, Fr. 22, 115). Beim Behandeln von Maltose mit Brom und dann mit  $Ag_2O$  entstehen Glykonsäure und Zuckersäure (HERZFELD, A. 220, 347). Liefert mit Brom Maltobionsäure  $C_{12}H_{22}O_{12}$ . Wird durch Alkalien gebräunt; gährt mit Hefe. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure in Glykose über; diese Umwandlung erfolgt auch bei längerer Einwirkung von Diastase und Speichel auf Maltose, nicht aber bei der Fäulniss oder Gährung der Maltose (MERING, H. 5, 196). Die Umwandlung der Maltose durch Säuren erfolgt viel langsamer als jene des Rohrzuckers. Sie gelingt am besten durch dreistündiges Erhitzen mit 3 procentiger Schwefelsäure, doch geben dann 100 Thle. kry-

stallisirte Maltose nur 98,6 Thle. wasserfreie Glykose, weil ein Theil der Glykose, durch das Kochen mit der Säure, zerstört wird (MEISSL).

In den Organismus eingeführte Maltose geht in den Harn als Glykose über (PHILIPS, *J. Th.* 1881, 62). — Verhalten der Maltose gegen Fermente: BOURQUELOT, *J. Th.* 1883, 52.

Salze: HERZFELD, *A.* 220, 214. —  $Na.C_{12}H_{21}O_{11} + H_2O$ . —  $Ca.C_{12}H_{20}O_{11} + H_2O$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). *D.* Man fällt ein äquivalentes Gemisch von Maltose und Aetzkalk mit Alkohol. —  $Sr.C_{12}H_{20}O_{11} + H_2O$ . —  $Ba.C_{12}H_{20}O_{11} + H_2O$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). — Maltose verbindet sich nicht mit  $NaCl$ ,  $KCl$  oder  $NaBr$  (H.).

**Monoacetylmaltose**  $C_{14}H_{24}O_{12} = C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$ . *B.* Aus Maltose und Eisessig (YOSHIDA, *J.* 1881, 984).

**Oktaacetylmaltose**  $C_{28}H_{48}O_{18} = C_{12}H_4(C_2H_3O)_8O_{11}$ . *B.* Beim Kochen von Maltose mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267; *A.* 220, 215). — Kleine, dünne Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 150–155°. Unlöslich in kaltem Wasser,  $CS_2$  und  $CHCl_3$ , schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether, heißem Alkohol, Eisessig und Benzol.  $[\alpha]_D = 81,18^\circ$ .

**5. Isomaltose (Gallisin).** *B.* Beim Gähren des Traubenzuckers durch Hefe (C. SCHMITT, COBENZL, *B.* 17, 1000). Bei 15 stündigem Stehen einer Lösung von (100 g) Glykose in (400 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) bei +15 bis +10° (E. FISCHER, *B.* 23, 3689). Man versetzt die Lösung mit (4 kg) absol. Alkohol, filtrirt und fällt das Filtrat durch Zusatz von viel Aether. Den Niederschlag saugt man ab, löst ihn in (150 g) Wasser, neutralisirt die Lösung mit Soda und erhitzt sie dann  $1\frac{1}{4}$  Stunde mit (30 g) Phenylhydrazin und (20 g) Essigsäure (von 50%). Man filtrirt heiß, saugt den beim Erkalten sich ausscheidenden, aus Isomaltosazon und Glykosazon bestehenden Niederschlag ab und streicht ihn auf Thonplatten. Die vereinigten Osazone kocht man mit (100 ccm) Wasser und filtrirt heiß; beim Erkalten scheidet sich Isomaltosazon aus. Entsteht auch beim Kochen von (1 Thl.) Glykose mit (10 Thln.) Schwefelsäure (von  $2\frac{1}{2}\%$ ) auf dem Wasserbade (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 24, 304). — Amorph. Äußerst zerfließlich. Unlöslich in Kohlenwasserstoffen,  $CHCl_3$  und absolutem Aether, äußerst schwer löslich in absolutem Alkohol, etwas leichter in Holzgeist und Eisessig. Rechtsdrehend; enthält eine wässrige Gallisinlösung in 100 g Lösung q g Wasser, so ist  $[\alpha]_D = 68,036 + 0,171481 \cdot q$  (SCHMITT, ROSENHEK, *B.* 17, 2464). 11 Thle. Gallisin reduciren ebensoviel FEHLING'sche Lösung wie 5 Thle. Glykose. Geht, beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren oder mit Oxalsäure, in Glykose über. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Zuckersäure. Mit  $ClSO_3H$  entsteht Glykose-tetrachwefelsäure (?). Beim Glühen mit Kalk werden Aceton, Essigsäure u. a. Produkte gebildet (SCHMITT, ROSENHEK, *B.* 17, 2461). Reagirt deutlich sauer. Wird nicht gefällt durch Bleiessig. Gährt nicht mit Hefe. Bleibt Gallisin längere Zeit mit Pankreas in Berührung, so wird Aethylalkohol gebildet.

Salze: SCHMITT, COBENZL. —  $K.C_{12}H_{19}O_{10}$ . Hygroskopisches Pulver. Leicht löslich in Wasser. —  $Ba.C_{12}H_{18}O_{10} + 3H_2O$ . Wird durch Fällen einer Gallisinlösung mit Barytwasser und Alkohol als flockiger Niederschlag erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser. Zieht  $CO_2$  an. —  $Pb.C_{12}H_{18}O_{10} + PbO$ . Wird durch Fällen einer wässrigen Lösung des Kaliumsalzes mit alkoholischer Bleizuckerlösung und Alkohol als flockiger Niederschlag erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Hexaacetylgallisin**  $C_{24}H_{34}O_{17} = C_{12}H_{16}O_{11}(C_2H_3O)_6$ . *D.* Man erhitzt 1 Thl. Gallisin mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid auf 130–140°, übergießt das Produkt mit Alkohol und verdunstet die filtrirte alkoholische Lösung (SCHMITT, COBENZL, *B.* 17, 1008). — Glasartige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Benzol.

**6. Melibiose.** Entsteht, neben Lävulose, beim Behandeln von Melitriose mit verd. Schwefelsäure (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 22, 1681). *D.* Man versetzt Melitriose durch Hefe in Gähre, filtrirt, sobald alle entstandene Lävulose vergohren ist, und kocht das eingedampfte Filtrat wiederholt mit Alkohol aus. Der größte Theil der Melibiose bleibt hierbei ungelöst, ein anderer Theil fällt beim Erkalten der alkoholischen Lösung aus (SCH., *M.* *B.* 22, 3122; 23, 1438). — Pulver.  $[\alpha]_D = +127^\circ$  (SCH., *M.* *B.* 23, 1439).

**Oktoacetylderivat**  $C_{28}H_{38}O_{18} = C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$ . Feine Nadelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 170–171°;  $[\alpha]_D = +94,2^\circ$  (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 23, 1441). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, in  $CHCl_3$ , Eisessig und Benzol, schwerer in Aether, schwer in  $CS_2$  und Ligroin.

**7. Milchzucker (Laktose)**  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ . *V.* In der Milch der Säugethiere. Im Harne der Wöchnerinnen bei Glykosurie (richtiger Laktosurie) und Milchstauung (Hof-



MEISTER, H. 1, 101). Nach BOUCHARDAT (*A. ch.* [4] 27, 84) in der reifen Frucht von *Achras sapota* (aus Kairo), neben Rohrzucker. — *B.* Oktacetylmilchzucker (s. d.) entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Glykose und Galaktose mit Essigsäureanhydrid. — *D.* Wird als Nebenprodukt bei der Käsebereitung gewonnen. Aus der Milch wird das Casein durch Lab gefällt und das Filtrat, die Molken, zum Syrup verdunstet. Man reinigt den ausgeschiedenen Milchzucker durch Umkrystallisieren aus Wasser, zuletzt durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Der käufliche Milchzucker ist durch Krystallisation an Schnüren oder Holzstäben bereitet.

Bei raschem Einkochen einer wässerigen Lösung scheidet sich der Milchzucker wasserfrei in kleinen Krystallen aus, die sich schon in 3 Thln. kalten Wassers unter Temperaturerniedrigung lösen. Der bei 130° entwässerte Milchzucker löst sich in Wasser unter Temperaturerhöhung. Beim Stehen einer solchen Lösung scheidet sich bald wasserhaltiger Milchzucker aus. Rhombische Krystalle (SCHABUS, *J.* 1854, 620). Beginnt bei 87° theilweise zu schmelzen, verliert bei 100° langsam das Krystallwasser und ist bei 110° wasserfrei. Verliert bei 140—145° das Krystallwasser (STAEDELER, KRAUSE, *J.* 1854, 746); färbt sich bei 150—165° gelblich und geht bei 170—180° in Laktocaramel  $C_6H_{10}O_5$  über (LIEBEN, *J.* 1856, 646). Schmelzp.: 203,5° (LIEBEN). Schwach süß schmeckend. Spec. Gew. bei 3,9° = 1,534; kubische Ausdehnung zwischen 0—100° = 0,00911 (JOULE, PLAYFAIR, *J.* 1847/48, 59). Spec. Gew. = 1,525 bei Zimmertemperatur (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Mol.-Verbrennungswärme des wasserhaltigen Milchzuckers = 1345,2 Cal. und des wasserfreien Milchzuckers = 1351,4 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305; vgl. BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [6] 10, 457). Die bei 10° gesättigte, wässrige Lösung hält 14,55% Milchzucker und besitzt ein spec. Gew. = 1,055 (DUBRUNFAUT, *J.* 1856, 643). Unlöslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Methylalkohol lösen bei 19,5° 0,084 Thle. (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784).

Spec. Gewicht der wässerigen Milchzuckerlösungen bei 20°/4° (SCHMÖGER, *B.* 13, 1925):

Procente	Spec. Gew.	Procente	Spec. Gew.	Procente	Spec. Gew.
2,3554	1,0072	14,8548	1,0566	25,6825	1,1033
4,5820	1,0157	15,9500	1,0611	30,1814	1,1233
5,0949	1,0173	17,2680	1,0666	32,4619	1,1341
8,3068	1,0301	20,0506	1,0783	35,7690	1,1492
10,1650	1,0373	23,6354	1,0939	36,0776	1,1513
11,2220	1,0418				

Rechtsdrehend;  $[\alpha]_D = 52,5^\circ$ . Das Drehungsvermögen des wasserfreien Milchzuckers ist anfangs gering, steigt dann fortwährend und wird, beim Erwärmen der Lösung auf 100°, sofort konstant und dem des gewöhnlichen Milchzuckers gleich. Der krystallisierte Milchzucker zeigt, beim Lösen in  $H_2O$ , anfangs ein stärkeres Drehungsvermögen, das abnimmt und mit der Zeit konstant wird (E. ERDMANN, *B.* 13, 2180; vgl. SCHMÖGER, *B.* 13, 1915; URECH, *B.* 15, 2132).

Milchzucker steht, seinem Verhalten gegen Reagenzien nach, in der Mitte zwischen Glykose und Rohrzucker. Er bräunt sich mit Alkalien und reducirt FEHLING'sche Lösung. Milchzucker zersetzt sich bereits beim Erhitzen mit Wasser auf 105—110° (HOPPE, *J.* 1859, 629). Bei 170° entstehen  $CO_2$  und Ameisensäure unter Abscheidung von Kohle (LOEW, *Z.* 1867, 510). Bei der Oxydation mit  $K_2Cr_2O_7$  und verdünnter Schwefelsäure entsteht Aldehyd (GUCKELBERGER, *A.* 64, 98). Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 100° entsteht wahrscheinlich zunächst ein Additionsprodukt  $C_{12}H_{22}O_{11}Br_3$ ; bei der darauf folgenden Behandlung des Produkts mit Silberoxyd wird Laktonsäure  $C_6H_{10}O_6$  gebildet (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 122, 296).  $C_{12}H_{22}O_{11}Br_3 + H_2O = 2C_6H_{10}O_6 + 4HBr$ . Liefert, bei der Oxydation durch Bromwasser, Laktobionsäure  $C_{12}H_{22}O_{12}$ . Bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Zuckersäure,  $CO_2$ , Oxalsäure, Weinsäure (LIEBIG, *A.* 113, 1) und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Mit Salpeterschwefelsäure entstehen Milchzuckertri- und -pentanitrat. Beim Kochen von Milchzucker mit überschüssigem Kupferoxyd (d. h. Kupfervitriol und Natron) entsteht Galaktinsäure  $C_{12}H_{10}O_9$ , bei weniger Kupferoxyd erhält man daneben Pektolaktinsäure  $C_8H_8O_8$  (BOEDEKER, STRUCKMANN, *A.* 100, 264). Liefert, bei der Oxydation mit  $Cu(OH)_2$ , dieselben Produkte wie Galaktose (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 5, 212). Milchzucker reducirt, in der Wärme, Silberlösungen. Mit Kaliumpermanganat und wenig Milchzucker tritt fast vollständige Oxydation zu  $CO_2$  und Wasser ein. Vermindert man die Menge  $KMnO_4$ , so erhält man daneben Oxalsäure und syrupförmige Säuren (vielleicht Galaktinsäure u. s. w.) (LAUBENHEIMER, *A.* 164, 283). Beim Kochen von Milchzucker mit Natronlauge entstehen Milchsäure und Ameisensäure (HOPPE, *B.* 4, 346). Bei 4 tägigen Stehen einer Lösung von (10 g) Milchzucker in (500 g)

Kalilauge (von 5%) bei 35—40° wird Milchsäure gebildet (Rohrzucker, Mannit und Inosit bleiben unter diesen Verhältnissen unverändert) (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 502). Bei mehrwöchentlichem Stehen mit Kalkhydrat entsteht Iso- und Metasaccharinsäure  $C_6H_{12}O_6$ . Beim Schmelzen mit Aetzkali wird Bernsteinsäure gebildet (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76). Milchsäure zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose und Galaktose  $C_6H_{12}O_6$ . Bei längerem Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$  oder verd. HCl entstehen Lävulinsäure und Ameisensäure.  $SO_3HCl$  erzeugt Arabinose-tetrachwefelsäure und Glykose-tetrachwefelsäurechlorid (S. 1048).

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Milchsäure entstehen Mannit, Dulcitol, Milchsäure, Weingeist, Isopropylalkohol und Hexylalkohol (BOUCHARDAT, *A. ch.* [4] 27, 75 und 95). Milchsäure verbindet sich mit Basen. Er löst Kalk, Baryt, Bleioxyd und 5 Atome Kupferoxyd (HOFMEISTER, *A.* 189, 28). Er verhindert daher die Fällung von Kupferoxyd u. s. w. durch Alkalien. Milchsäure und Ammoniak: THÉNARD, *J.* 1861, 910 und 913. Mit Anilin liefert Milchsäure die Verbindungen  $C_{30}H_{49}NO_{21}$  und  $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$ . Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Beim Erhitzen mit einbasischen, organischen Säuren auf 100° entstehen, unter Wasseraustritt, zusammengesetzte Aether, welche von der Glykose, resp. Galaktose deriviren (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 98. Nur mit Essigsäure, anhydrid können Milchsäurederivate erhalten werden. Milchsäure schwärzt sich nicht beim Erhitzen mit entwässerter Oxalsäure auf 100° (Unterschied von Rohrzucker; Nachweis von Rohrzucker im Milchsäure) (LORIN, *Fr.* 18, 107).

Von reiner Hefe wird Milchsäure nicht in Gährung versetzt (PASTEUR, *Études sur la bière*, p. 257). Bierhefe wächst zwar in Milchsäurelösung, erregt aber keine Gährung und keine Inversion (STONE, TOLLENS, *A.* 249, 264). Auch der Pilz *mucor racemosus* bewirkt weder Gährung, noch Inversion des Milchsäures (FITZ, *B.* 9, 1352). Von Schizomyceten wird Milchsäure leicht in Alkoholgährung versetzt (FITZ, *B.* 11, 45); hieraus erklärt sich die Gährung der Milch und der Molken (LUBOLDT, *J.* 1859, 556; REICHARDT, *J.* 1874, 950). Bei diesen Gährungen entstehen stets Alkohol und Milchsäure. Aus Stutenmilch wird ein alkoholisches Getränk (Kumys) bereitet. Aus Kuhmilch bereitet man, in analoger Weise, Kephir. Beim Sauerwerden der Milch geht ein Theil des Milchsäures in Milchsäure über, und diese Säure bewirkt dann die Gerinnung des Caseins in der Milch. Liefert, bei der Gährung durch das *Bacterium lactis aërogenes* Escherich (= *B. aceticum* Baginsky), hauptsächlich Essigsäure, daneben  $CO_2$ , Methan, Wasserstoff, sehr wenig Milchsäure und Aceton (BAGINSKY, *H.* 12, 461).

*Reaktion auf Milchsäure mit Bleizucker und  $NH_3$ :* RUBNER, *Fr.* 24, 477.

*Bestimmung des Milchsäures in der Milch.* 1. *Mit Kupferoxyd.* 1 Mol. wasserfreier Milchsäure reducirt in  $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$  procentiger Lösung und bei hinreichend langem (6 Minuten) Kochen 7,4 Mol. Kupferoxyd. Die Konzentration der angewandten FEHLING'schen Lösung ist dabei von sehr geringem Einflusse (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 261). — 25 ccm Milch werden mit 400 ccm Wasser verdünnt, mit 10 ccm Kupfervitriollösung (69,28 g im Liter) und mit 6,5—7,5 ccm Kalilauge (die so gestellt ist, dass 1 Vol. derselben das Kupfer aus 1 Vol. der Kupfervitriollösung genau ausfällt) versetzt. Die Flüssigkeit muss, nach dem Zusatze der Kalilauge, noch sauer reagieren und darf etwas Kupfer gelöst enthalten. Man füllt auf 500 ccm auf, filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter, mischt 100 ccm des Filtrates mit 500 ccm FEHLING'scher Lösung und kocht 6 Minuten lang. Das gefällte Kupferoxydul wird auf einem Asbestfilter gesammelt und als metallisches Kupfer gewogen (SOXHLET; vgl. TOLLENS, RODEWALD, *B.* 11, 2076).

2. *Auf optischem Wege.* Man versetzt 60 ccm Milch (spec. Gew. = 1,030; beim spec. Gew. = 1,026 wendet man 60,5 ccm und beim spec. Gew. = 1,034 59,5 ccm an) mit 30 ccm Quecksilberjodidlösung (33,2 g KJ; 13,5 g  $HgCl_2$ ; 640 ccm  $H_2O$ ; 20 ccm concentrirte Essigsäure), füllt bis zu 102,4 ccm auf, schüttelt gut um, filtrirt und beobachtet das Filtrat im Polarisationsapparat (WILEY, *Am.* 6, 301).

3. *Auf colorimetrischem Wege.* Man kocht die Milchsäurelösung mit Natronlauge und bestimmt die eingetretene Färbung colorimetrisch (GSCHIEDLEN, *Fr.* 17, 506).

$C_{12}H_{21}O_{11}.Na$ . B. Beim Fällen einer Lösung von Milchsäure in Alkohol (98—99%) mit Natriumäthylat (HÖNIG, ROSENFELD, *B.* 12, 47). — Bräunliche, amorphe Masse. Sehr zerfließlich. — Aus der Lösung von Kalk und Baryt in Milchsäure werden durch Alkohol Verbindungen gefällt.

*Milchsäuretrinitrat*  $C_{12}H_{19}N_3O_{17} = C_{12}H_{19}(NO_3)_3O_8$ . D. Man trägt allmählich 1 Thl. entwässerten und gepulverten Milchsäure in 5 Thle. durch Eis gekühlte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) ein, giebt dann das doppelte Volumen eiskalten Vitriolöls hinzu, hebt die nach einiger Zeit aufschwimmende Schicht ab und zerreibt sie im Mörser. Die Masse kommt dann wieder in das abgekühlte Säuregemisch, wird wieder zerrieben und diese Operationen noch zweimal wiederholt. Hierauf wäscht man das Produkt mit Wasser,



presst ab, trocknet an der Luft und behandelt es mit kaltem Alkohol von 80%, welcher das Trinitrat löst und das Pentanitrat hinterlässt. Die alkoholische Lösung wird konzentriert und dann mit Wasser gefällt (GE, *J.* 14, 257). — Gummartig. Schmelzp.: 36,8°. Spec. Gew. = 1,479 bei 0°. Fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältnisse löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Behandeln mit Salpeter- und Schwefelsäure, ein bei 80–81° schmelzendes Pulver (Milchzuckertetranitrat?), das sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in Alkohol und Aether löst.

**Milchzuckerpentanitrat**  $C_{12}H_{17}N_5O_{21} = C_{12}H_{17}(NO_3)_5O_6$ . *D.* Siehe das Trinitrat. Das im kalten Alkohol unlösliche Produkt wird aus heissem Alkohol umkristallisiert (GE). — Blättchen. Spec. Gew. = 1,6844 bei 0°. Fängt bei 83,6° an, sich zu zersetzen, und schmilzt bei 139°. Unlöslich in Wasser, löslich in Aether. 1 Thl. löst sich in 63,35 Thln. kaltem Alkohol und in 6,9 Thln. kochendem Alkohol. Explodiert durch den Schlag.

**Tetracetylmilchzucker**  $C_{20}H_{30}O_{15} = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$ . *B.* Siehe Oktacetylmilchzucker. — Körnig, zerflüsslich. Sehr leicht löslich. Rechtsdrehend.

**Oktacetylmilchzucker**  $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ . *B.* Man erwärmt Milchzucker mit geschmolzenem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 100° (HERZFELD, *B.* 13, 266; *A.* 220, 218). — Rechtwinklige Täfelchen (aus einem Gemisch von Alkohol und  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 95–100° (SCHMÖGER, *B.* 25, 1453). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Aether. Außerst löslich in  $CHCl_3$ . Rechtsdrehend,  $[\alpha]_D = 31^\circ$ . Reducirt FEHLING'sche Lösung.

**Milchzuckerweinsäure.** Unter nicht genau festgestellten Umständen erhielt BERTHELOT (*A. ch.* [3] 54, 82) zwei verschiedene Säuren. Dieselben entsprechen wohl nicht dem Milchzucker, sondern dessen Umwandlungsprodukten (Glykose oder Galaktose).

1.  $C_{22}H_{36}O_{28} \cdot Ca_3 + 4H_2O$  (bei 110°). — 2.  $C_{17}H_{24}O_{19} \cdot Ca + H_2O$  (bei 110°). Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt.

**Oxylaktose.** *B.* Bei 1½ stündigem Stehen von 1 Thl. Phenyllaktosazon mit 5 Thln. rauchender Salzsäure (E. FISCHER, *B.* 21, 2633). — Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. Säuren, in Galaktose und Oxyglykose. Verbindet sich leicht mit Phenylhydrazin zu Phenyllaktosazon.

**8. Rohrzucker (Saccharose)**  $C_{12}H_{22}O_{11} = OH \cdot CH_2 \cdot (CH \cdot OH)_3 \cdot \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} CH \cdot CH \cdot \overset{O}{\underset{O}{\parallel}} CH \cdot C(OH)(CH_2OH)CH(OH)CH_2OH$  (?). *V.* Sehr verbreitet im Pflanzenreiche, nach JODIN (*Bl.* 31, 137) vorzugsweise in solchen Pflanzentheilen, die kein Chlorophyll enthalten. Am meisten im Zuckerrohr (*Saccharum officinarum*), welches 16–18% Rohrzucker enthält (POPP, *Z.* 1870, 329). Die Zuckerhirse (*Sorghum saccharatum*) hält zur Zeit der Reife etwa 9% Zucker (GOESSMANN, *A.* 104, 335). Nach LEPLAY und JACKSON (*J.* 1858, 486) enthält die Zuckerhirse („der Sorgho“) in der ersten Vegetationszeit nur Glykose. Die Stämme einiger Palmen (Javapalme: *Saguerus Rumphii* BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 286; Arenpalme: *Arenga saccharifera*) enthalten so viel Rohrzucker, dass sich seine Gewinnung daraus lohnt (z. B. auf Java). Im Zuckerahorn (*Acer saccharinum*) (BERTHELOT). Wurde von MARGRAFF (in Berlin, 1747) in der Runkelrübe entdeckt. Runkelrüben (*Beta vulgaris*) enthalten bis zu 14% Rohrzucker. In der Mohrrübe (*Daucus Carota*) (SCHMIDT, *A.* 83, 326). Die Krappwurzel (*Rubia tinctorum*) hält etwa 14–15% Zucker (STEIN, *J.* 1869, 798). Die Kaffeebohnen halten 6–7% Zucker (STENHOUSE, GRAHAM, CAMPBELL, *J.* 1856, 814). In frischer Gerste (O'SULLIVAN, *Soc.* 49, 58); in gekeimter Gerste und Weizen (KÜHNEMANN, *B.* 8, 202). Beim Keimen der Gerste wächst der Gehalt an Rohrzucker bedeutend (SULLIVAN). In den Wallnüssen, Haselnüssen, süßen und bitteren Mandeln ist nur Rohrzucker enthalten (PELOUZE, *J.* 1855, 530). In den Früchten des Johannisbrotbaumes (*Ceratonia siliqua*) (BERTHELOT). Vorkommen in andern Früchten: siehe Lävulose. In den Nektarien einiger Blüten (eine einzige Blumenkrone von *Cactus Ackermanni* liefert 0,1 g Zucker) (BRACONNOT, *Berz. Jahresh.* 24, 454); in den Blüten von *Rhododendron ponticum* (BRACONNOT; STAMER, *J.* 1849, 464). Im Honig; die Bienen sammeln nur den Honig, vermögen aber nicht Zucker zu modificiren. Dem Honig kommt daher eine wechselnde Zusammensetzung zu. Der Honig, von ausschliesslich mit Glykose gefütterten Bienen, enthält nur Glykose (RÖDERS, *J.* 1863, 574).

*Darstellung im Kleinen.* (Abscheidung von Rohrzucker aus Pflanzensäften. Man löst Kalkhydrat in der Zuckerlösung, erhitzt die Lösung zum Kochen und filtrirt den Niederschlag  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3CaO$  heiss ab. Das Filtrat sättigt man wieder mit  $Ca(OH)_2$ , erhitzt zum Kochen u. s. w. Die gesammelten Niederschläge werden durch  $CO_2$  zerlegt (PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 379). Oder man ermittelt den Zuckergehalt und fügt auf 1 Mol. Rohrzucker 3 Mol. Kalkhydrat hinzu. Man lässt einige Zeit stehen, verdunstet zur Trockne, erhitzt den Rückstand von Kalksaccharat auf 110° und wäscht

ihn mit 10procentigem Alkohol aus (SCHEIBLER's *Elutionsverfahren*, WAGNER's *Jahresb.* 1866, 393).

Monokline Krystalle. Spec. Gew. = 1,593 bei  $3,9^{\circ}$  (JOULE, PLAYFAIR, *J.* 1847/48, 59); 1,588 bei Zimmertemperatur (SCHRÖDER, *B.* 12, 562); 1,5951 bei  $15^{\circ}$  (MAUMENÉ, *J.* 1874, 882); 1,5813 bei  $17,5^{\circ}$  (GERLACH, *Jahresb. der chem. Technol.* 1864, 408). Kubische Ausdehnung bei  $0-100^{\circ} = 0,01116$  (JOULE, PLAYFAIR). Mol. Verbrennungswärme = 1352,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305; vgl. STOHMANN, *J. pr.* [2] 31, 288; BERTHELOT, VIELLE, *A. ch.* [6] 10, 458); spec. Wärme = 0,2387 + 0,00173.t (HESS, *P.* [2] 35, 425). Mol.-Brechungsvermögen = 119,93 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 348, 356). Das Drehungsvermögen hängt von der Koncentration der Lösungen ab. Enthalten  $100^{\circ}$  einer wässerigen Lösung von  $17,5^{\circ}$  (die spec. Gew. und Volume auf Wasser von  $17,5^{\circ}$  bezogen) p g Rohrzucker, so ist:

$$\begin{aligned} \text{wenn } p &= 5-18 [\alpha]_D = 66,7268 - 0,015\,534 \cdot p - 0,000\,052\,396 \cdot p^2, \\ p &= 18-69 [\alpha]_D = 66,3031 + 0,015\,016 \cdot p - 0,000\,3981 \cdot p^2 \end{aligned}$$

(TOLLENS, *B.* 10, 1411).

Enthalten 100 ccm Lösung bei  $17,5^{\circ}$  (alle Volumina auf Wasser von  $17,5^{\circ}$  bezogen) c g Zucker, so ist, wenn

$$\begin{aligned} c < 10,4 [\alpha]_D &= 66,639 - 0,020\,8195 \cdot c + 0,000\,346\,03 \cdot c^2, \\ c &= 10,4-85,7 [\alpha]_D = 66,453 - 0,001\,236\,21 \cdot c - 0,000\,117\,037 \cdot c^2 \end{aligned}$$

oder allgemein und abgekürzt:  $[\alpha]_D = 66,541 - 0,008\,415\,32 \cdot c$ .

(SCHMITZ, *B.* 10, 1420; vgl. TH. THOMSEN, *B.* 14, 1651). Nach TOLLENS (*B.* 17, 1757) genügt die Formel  $[\alpha]_D = 66,386 + 0,015\,035 \cdot p - 0,000\,3986 \cdot p^2$  für jede beliebige Koncentration der wässerigen Rohrzuckerlösung. Nach LANDOLT (*B.* 21, 197) genügt die abgekürzte Formel bei  $20^{\circ} = 66,67 - 0,0095 \cdot c$ , unter Benutzung von wahren Kubikcentimetern (d. h. 100 ccm = 99,72 g Wasser von  $20^{\circ}$ ). Für verdünnte Lösungen geben NASINI und VILLAVECCHIA (*G.* 22 [1] 103) die Formel:  $[\alpha]_D = 69,962 - 4,86958 \cdot p + 1,86145 \cdot p^2$ . Alkalien (SOSTMANN, *J.* 1866, 666) und Erden (BODENBENDER, *J.* 1865, 601) schwächen das Drehungsvermögen des Zuckers, besonders in concentrirten Lösungen (PELLET, *J.* 1877, 188). Einfluss von Natronlauge: TH. THOMSEN, *B.* 14, 1647, anorganischer Salze auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers: FARNSTEINER, *B.* 23, 3570. In anderen Lösungsmitteln ist das Drehungsvermögen ein etwas größeres. Dasselbe beträgt für 10procentige Lösungen: in Wasser = 66,667 $^{\circ}$ ; in Weingeist und Wasser = 66,827 $^{\circ}$ ; in Aceton und Wasser = 67,396, in Holzgeist und Wasser = 68,628 $^{\circ}$  (TOLLENS, *B.* 13, 2303).

*Löslichkeit des Rohrzuckers.* 11 der bei  $15^{\circ}$  gesättigten wässerigen Lösung hält 910,819 g Zucker und 434,263 g Wasser und besitzt ein spec. Gew. = 1,345 082 (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296). 100 Thle. Wasser lösen bei  $12,5^{\circ}$  198,6 g und bei  $45^{\circ}$  245,0 g Zucker; 100 Thle. Lösung enthalten bei  $12,5^{\circ}$  66,5 Thle. und bei  $45^{\circ}$  71 Thle. Zucker (COURTONE, *A. ch.* [5] 12, 569).

Nach SCHEIBLER (*Zeitschr. des Ver. f. Rübsnzuckerindustrie des Deutschen Reiches*, 22, 246) löst Wasser

bei $0^{\circ}$	65	% Zucker,	bei $20^{\circ}$	67,0%	Zucker,	bei $40^{\circ}$	75,8%	Zucker,
„ $5^{\circ}$	65,2	„	„ $25^{\circ}$	68,2	„	„ $45^{\circ}$	79,2	„
„ $10^{\circ}$	65,6	„	„ $30^{\circ}$	69,8	„	„ $50^{\circ}$	82,7	„
„ $15^{\circ}$	66,1	„	„ $35^{\circ}$	72,4	„			

#### Spec. Gew. der wässerigen Zuckerlösungen.

GERLACH (*Fr.* 8, 295; *Jahresb. d. chem. Techn.* 1864, 407) bestimmte das specifische Gewicht wässeriger Rohrzuckerlösungen bei  $17,5^{\circ}$ . Danach berechnete SCHEIBLER (*Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie* 25, S. 37) die folgende Tabelle für  $15^{\circ}$ . Bezeichnet x den Procentgehalt, so ist das spec. Gew. =  $1 + 0,003\,884\,496 \cdot x + 0,0,13\,939\,92 \cdot x^2 + 0,0,33\,805\,6 \cdot x^3$ .

% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.	% Zucker	Spec. Gew.
5	1,019 775	25	1,106 353	45	1,206 111	65	1,320 673
10	1,040 273	30	1,129 994	50	1,233 300	70	1,351 816
15	1,061 518	35	1,154 483	55	1,261 440	75	1,384 012
20	1,083 536	40	1,179 847	60	1,290 555		



Spec. Gew. von Rohrzuckerlösungen (gegen Wasser von 17,5°)  
(GERLACH, D. 172, 38).

Temp.	15% Zucker	30% Zucker	45% Zucker	60% Zucker	75% Zucker
0°	1,0636	1,1337	1,2113	1,2972	1,3916
20°	1,0606	1,1288	1,2046	1,2889	1,3822
40°	1,0504	1,1212	1,1958	1,2794	1,3722
60°	1,0448	1,0881	1,1851	1,2683	1,3610
80°	1,0336	1,0768	1,1729	1,2562	1,3488
100°	1,0202	1,0634	1,1597	1,2427	1,3356

Siedepunkte der wässrigen Zuckerlösungen (GERLACH, *Wagner's Jahresb. d. chem. Technol.* 1864, 406): für eine zehnprocentige Lösung: 100,4°; 20% — 100,6°; 30% — 101°; 40% — 101,5°; 50% — 102°; 60% — 103°; 70% — 106,5°. Nach FLOURENS (*C. r.* 83, 150) ist der Siedepunkt bei 67,25% — 105°; 79,5° — 110°; 85% — 115°; 88,5% — 120°; 91,2% — 125°; 92,25% — 130°.

Dampfension der wässrigen Zuckerlösungen: WÜLLNER, *J.* 1858, 45.

Specifische Wärme der wässrigen Zuckerlösungen: MARGNAC, *A. Spl.* 8, 355. Die specifische Wärme des krystallisirten Rohrzuckers ist = 0,300 und die des amorphen (geschmolzenen) = 0,342 (KOPP, *A. Spl.* 3, 123).

Brechungsvermögen der wässrigen Zuckerlösungen.

Gew.-Proc. Zucker	Spec. Gew. bei 17,5°	Brechungsexp. $n_D$ bei 17,5°	Gew.-Proc. Zucker	Spec. Gew. bei 17,5°	Brechungsexp. $n_D$ bei 17,5°
1	1,0040	1,3355	27	1,1153	1,3719
3	1,0120	1,3381	29	1,1247	1,3750
5	1,0200	1,3407	31	1,1343	1,3781
7	1,0281	1,3433	33	1,1440	1,3812
9	1,0363	1,3460	35	1,1540	1,3845
11	1,0446	1,3487	37	1,1641	1,3878
13	1,0530	1,3515	39	1,1743	1,3912
15	1,0614	1,3542	41	1,1846	1,3946
17	1,0700	1,3571	43	1,1951	1,3980
19	1,0788	1,3599	45	1,2057	1,4015
21	1,0877	1,3628	47	1,2165	1,4050
23	1,0967	1,3658	49	1,2274	1,4086
25	1,1059	1,3688	50	1,2329	1,4105

(STROHMER, *Fr.* 24, 113).

Löslichkeit des Zuckers in wässrigem Weingeist.

Volum-procente Alkohol	Temperatur	Spec. Gew. d. Lösung bei 17,5°	100 cem Lös. halten g Zucker	Volum-procente Alkohol	Temperatur	Spec. Gew. d. Lösung bei 17,5°	100 cem Lös. halten g Zucker
10	0	1,2991	80,7	60	0	1,0500	32,9
	14	1,3000	81,5		14	1,0582	33,9
	40	—	95,4		40	—	49,9
20	0	1,2360	74,2	70	0	0,9721	18,2
	14	1,2662	74,5		14	0,9746	18,8
	40	—	90,0		40	—	31,4
30	0	1,2293	65,5	80	0	0,8931	6,4
	14	1,2327	67,9		14	0,8953	6,6
	40	—	82,2		40	—	13,3
40	0	1,1823	56,7	90	0	0,8369	0,7
	14	1,1848	58,0		14	0,8376	0,9
	40	—	74,9		40	—	2,3
50	0	1,1294	45,9	97,4	0	0,8062	0,1
	14	1,1305	47,1		14	0,8082	0,4
	40	—	63,4		40	—	0,5

Diese Zahlen bedeuten also z. B., dass das spec. Gewicht einer bei 0° gesättigten Zuckerlösung in 10procentigem Alkohol = 1,2991 bei 17,5° beträgt und jenes der bei

14° gesättigten Lösung in Alkohol von derselben Stärke = 1,3000 bei 17,5° ist (SCHEIBLER, B. 5, 343).

100 ccm kalter, absoluter Methylalkohol lösen 0,4 g Rohrzucker (SCHEIBLER, B. 19, 2872). 100 Thle. Methylalkohol lösen bei 19° 1,18 Thle. (LOBRY, Ph. Ch. 10, 784).

Rohrzucker schmilzt bei 160° (BERZELIUS), bei 180° (PELGOT, A. 30, 81). Wird der Zucker langsam auf 160° erhitzt, so schmilzt er unzersetzt und erstarrt zu einem amorphen Glase, das allmählich undurchsichtig und krystallinisch wird. Erhitzt man den Zucker rasch auf 160° und erhält ihn, nach dem Schmelzen, einige Zeit in der Wärme, so verwandelt er sich, ohne Gewichtsverlust, in ein Gemenge von Glykose und Lävulose. Durch Hefe vergährt aus diesem Gemenge nur die Glykose; auch wird FEHLING'sche Lösung nur durch die darin vorhande Glykose reducirt. Behandelt man das Gemenge mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es in Invertzucker über (GÉLIS, A. ch. [3] 57, 234). Bei längerem Erhitzen auf 160°, rascher bei 210–220°, verliert der Rohrzucker Wasser und geht in mehr oder weniger gefärbten Caramel über. Bei der trockenen Destillation von Zucker entstehen Essigsäure, wenig Acetaldehyd, Aceton und brenzliche Produkte (VÖLCKEL, A. 85, 59; KAISER, J. 1862, 472). Daneben entweichen viel  $CO_2$ , CO und etwas  $CH_4$  (VÖLCKEL, A. 86, 63). Bei der Destillation von Zucker mit Kalk werden Essigsäure, Aceton, Propionaldehyd, Dimethylfurfuran, Ketone  $C_5H_{10}O$ ,  $C_6H_{12}O$ , ein Diketon  $C_7H_{12}O_2$  (E. FISCHER, LAYCOCK, B. 22, 105; A. 258, 230; vgl. FREMY, Berz. Jahresb. 16, 332; GOTTLIEB, A. 52, 127; SCHWARZ, A. 76, 292), Phoron  $C_9H_4O$  (BENEDIKT, A. 162, 304), Acetaldehyd, eine Säure  $C_6H_{10}O_3$  (PINNER, B. 16, 1730) u. s. w. gebildet. In den entweichenden Gasen lassen sich Aethylen, Propylen und Butylen nachweisen (BERTHELOT, J. 1858, 220).

Völlig reiner Zucker bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert, sind ihm aber Säuren u. a. Körper beigemengt, so geht er allmählich in Invertzucker über (MONIER, J. 1863, 766). Beim Erhitzen von Zucker mit Wasser im Rohr auf 160° wird Kohlenstoff abgeschieden und  $CO_2$  und Ameisensäure gebildet. Mit Alkohol findet bei 160° keine Zersetzung statt (LOEW, Z. 1867, 510). Erhitzt man den Zucker mit Wasser auf 280°, so erhält man, neben Kohle und viel  $CO_2$ , etwas Brenzkatechin (HOPPE, B. 4, 16).

Ozon wirkt auf Rohrzucker nur bei Gegenwart von ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien und erzeugt  $CO_2$  und Ameisensäure (GORUP, A. 110, 103; 125, 211). Bei Gegenwart von etwas Kalkhydrat wird Rohrzucker durch lufthaltiges Terpentinöl allmählich zu Oxalsäure oxydirt (BERTHELOT, J. 1859, 59). Rohrzucker entzündet sich beim Zusammenreiben mit (8 Thln.) Bleisuperoxyd (BÖTTGER, A. 30, 88). Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entstehen  $CO_2$  und Ameisensäure (STÜRENBURG, A. 29, 291). Dieselben Produkte erhält man bei der Destillation von Zucker mit Braunstein und Schwefelsäure (DÖBEREINER, A. 14, 186) oder mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Kaliumpermanganatlösung erzeugt Oxalsäure, dann  $CO_2$  (LIEBIG, PELOUZE, A. 19, 282) und nach MAUMENÉ (Bl. 30, 99) noch andere Säuren (Glyoxylsäure?). Bei der Behandlung mit Chlor und dann mit Silberoxyd entsteht Glykonsäure  $C_6H_{12}O_7$ . Beim Eintragen von Brom in eine wässrige Rohrzuckerlösung und Entfernen des gebildeten Bromwasserstoffes durch  $Ag_2O$  entstehen Glykonsäure, Lävulose (?) und ein in Wasser lösliches, in Aetheralkohol unlösliches, linksdrehendes Gummi, das durch verdünnte Schwefelsäure in Lävulose übergeht (GRIESSHAMMER, J. 1879, 852). Mit Jod und  $KHCO_3$  entsteht Jodoform (MILLON, J. pr. 37, 53). Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden Zuckersäure, Oxalsäure, Cassonsäure  $C_5H_8O_7$ , Weinsäure und Traubensäure (HORNEMANN, J. 1863, 381) gebildet. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht Nitrorohrzucker  $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$  (?) (SOBRERO, A. 64, 398; SCHÖNBEIN, J. 1847/48, 1146; REINSCH, J. 1849, 469; A. und W. KNOP, J. 1855, 657; ELLIOT, Am. Soc. 4, 147).

Ammoniak verbindet sich bei 100–150° (SCHÜTZENBERGER, J. 1861, 910; LABORDE, J. 1874, 883), bei 180° (THÉNARD, J. 1861, 909 u. 911) mit Rohrzucker unter Bildung stickstoffhaltiger Produkte. Noch leichter wirkt Ammoniumphosphat ein (THÉNARD, J. 1861, 913; SCHOENBRODT, J. 1861, 721). Rohrzucker und  $(NH_4)HS$ : THÉNARD, J. 1863, 761. — Rohrzucker verbindet sich mit Erden und einigen Metalloxyden, mit Alkalisalzen. Er bräunt sich nicht beim Kochen mit Alkalien; beim Kochen mit starker Natronlauge entstehen Ameisensäure und Milchsäure (HOPPE, B. 4, 346); liefert beim Schmelzen mit Aetzkali:  $CO_2$ , Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Aceton und Metaceton (GOTTLIEB, A. 52, 121). Beim Eintragen von KOH in geschmolzenen Rohrzucker wird Aethanolon  $CH_3.CO.CH_2(OH)$  gebildet. Beim Erhitzen mit Barythydrat auf 150° entsteht viel Milchsäure, neben etwas  $CO_2$  und Oxalsäure (SCHÜTZENBERGER, B. 9, 448). Bei mehrtägigem Kochen mit Barythydrat oder Strontiumhydrat entsteht wenig Milchsäure (BEYTHIEN, PARCUS, TOLLENS, A. 255, 222). — Rohrzucker reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Giebt mit  $Cu(OH)_2$  dieselben Produkte wie Glykose, offenbar infolge vorhergegangener



Inversion (HABERMANN, HÖNIG, *M.* 3, 664). Rohrzucker scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung, nur auf Zusatz von Natronlauge, in der Wärme, einen Silberspiegel ab (E. SALKOWSKI, *H.* 4, 133). Rohrzucker löst sich ohne Schwärzung in Vitriolöl; beim Erwärmen tritt aber Verkohlung ein, und es entweicht ein Gemenge von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$ , in welchem das Kohlenoxyd überwiegt (FILHOL, *A.* 56, 219; MARCHAND, *A.* 60, 262). Beim Behandeln mit  $\text{HCl}$  und absolutem Alkohol, in der Kälte, geht Rohrzucker in die isomere Diglykose über. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (Salzsäure oder Oxalsäure) wird Rohrzucker invertirt, d. h. er geht in Invertzucker über, ein Gemenge von Glykose und Lävulose. Dieselbe Umwandlung bewirkt wässrige Kohlensäure, in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen. Je konzentrierter die Zuckerlösung ist, um so weniger braucht man Säure; für 80 g Rohrzucker und 20 g  $\text{H}_2\text{O}$  genügen 0,004 Thle.  $\text{HCl}$ , um bei einständigem Erhitzen auf  $100^\circ$  allen Rohrzucker zu invertiren (WOHL, *B.* 23, 2086). Mit  $\text{CO}_2$  gesättigte Zuckerlösung wird durch einstündiges Erwärmen, im Rohr auf  $100^\circ$ , völlig in Invertzucker verwandelt (LIPPMANN, *B.* 13, 1823). Kocht man Rohrzucker anhaltend mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so wandelt sich die Lävulose weiter in Lävulinsäure, Ameisensäure und Gummisubstanzen um. Bei dieser Reaktion, und ebenso beim Behandeln mit Alkalien, treten flüchtige, aldehydartige Körper auf. Ausbeute an Lävulinsäure u. s. w. beim Kochen mit verdünnter  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 18, 439. In  $\text{SO}_3\text{HCl}$  löst sich Rohrzucker unter Bildung von Glykose- und Lävulose-tetrachwefelsäure (CLAESSON, *J. pr.* [2] 20, 28). — Mit organischen Säuren (Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure . . .) verbindet sich Rohrzucker bei  $120^\circ$ , unter Wasseraustritt, und Bildung von Glykoseestern. Selbst bei der Einwirkung eines Gemenges von Aethylbromid und Kali auf Rohrzucker entsteht ein Glykoseäthyläther. Mit Essigsäureanhydrid können aber Rohrzuckerester dargestellt werden.

Rohrzucker unterliegt nicht direkt der Alkoholgährung. Lange mit Hefe in Berührung, tritt allerdings Gährung ein, aber nur, weil der Rohrzucker durch die Hefe zunächst in Invertzucker übergeführt wird. Wit faulem Käse und Basen (oder Eisen u. s. w.) in Berührung, welche die freie Säure sättigen, unterliegt der Zucker der Milchsäure- und dann der Buttersäuregährung. Bei der durch den *Bacillus butyricus* bewirkten Gährung, in Gegenwart von Nährsalzen und  $\text{CaCO}_3$ , liefern 100 Thle. Rohrzucker 0,5 Thle. Butylalkohol, 0,3 Thle. Milchsäure und 42,5 Thle. Buttersäure (FRZ, *B.* 15, 876). Der *Bacillus* producirt hierbei ein Enzym („ungeformtes Ferment“), das den Rohrzucker invertirt. Durch die Bakterie *Leuconostoc mesenteroides* (TIEGHEM, *Jahresb. d. Agrikulturchemie* 1879, 544) wird eine Gährung bewirkt, durch welche Dextran  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  und Lävulose gebildet werden. DURIN (*J.* 1876, 947) beobachtete diese Gährung am Runkelrübensafte; dieselbe kann aber auch durch Rapssamen hervorgerufen werden. — Zucker wirkt fäulnishemmend (Einmachen der Früchte in Zucker).

*Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers.* 1. Auf optischem Wege. Löst man 26,068 g Rohrzucker zu 100 ccm wässriger Lösung bei  $17,5^\circ$  (gegen Wasser von derselben Temperatur), so entspricht, bei Beobachtungsröhren von 200 mm, jeder Grad des Saccharimeters (mit Quarzkeilkompensation von VENTZKY-SOLEIL u. s. w.) 1% Zucker in der angewandten Substanz (TOLLENS, *B.* 11, 1800). Diese Bestimmungsweise ist natürlich nur möglich, wenn die Zuckerlösung keine anderen, optisch-wirksamen Bestandtheile enthält. Doch wirken auch inaktive Substanzen (Alkalien und Erden) etwas auf das Drehungsvermögen des Zuckers ein. Mineralsäuren verändern das Drehungsvermögen des Invertzuckers, Oxalsäure aber nicht (GUBBE, *B.* 18, 2212). Die Inversionsmethode zur Bestimmung von Rohrzucker ist nur anwendbar bei verhältnissmässig reinen Produkten. Elimination des Einflusses der Koncentration der Rohrzuckerlösungen hierbei: GUBBE, *B.* 18, 2218.

2. Auf chemischem Wege. Man führt den Rohrzucker in Invertzucker über und bestimmt diesen mit FEHLING'scher Lösung. Es werden zu diesem Zweck 1,25 g Zucker zu 200 ccm gelöst, 10 Tropfen Salzsäure (spec. Gew. = 1,11) zugegeben und das Gemenge  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf  $100^\circ$  (im Wasserbade) erhitzt. Die freie Säure wird, vor dem Zusatz der Kupferlösung, durch Soda abgestumpft (NICOL, *Fr.* 14, 180). Bei Anwendung von Schwefelsäure sind 2 g Zucker mit 30 ccm Säure (2 ccm Schwefelsäure vom spec. Gew. = 1,160 in 11 Wasser) drei Stunden lang im Rohr auf  $130^\circ$  zu erhitzen (NICOL). 2 Mol. Invertzucker (360) in einprocentiger Lösung reduciren 10,1 Mol. Kupferoxyd in unverdünnter und 9,7 Mol.  $\text{CuO}$  bei Anwendung vierfach verdünnter FEHLING'scher Lösung (SOXHLET, *J. pr.* [2] 21, 234). Invertzucker reducirt genau ebenso viel Kupferoxyd wie Glykose, nur muss das Kochen mit der alkalischen Kupferlösung  $\frac{1}{2}$  Stunde lang fortgesetzt werden (ALLIHN, *J. pr.* [2] 22, 70). Bestimmung des Rohrzuckers, neben anderen Kohlehydraten (in Gerste und Malz): KJELDAHL, *J. Th.* 1881, 83.

SCHIEBLER. Die Gehaltsermittlung der Zuckerlösungen durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes derselben bei 15°. Berlin 1891.

Verbindungen des Rohrzuckers.  $C_{12}H_{21}O_{11}\cdot Na$ . *B.* Beim Fällen einer alkoholischen Zuckerlösung mit konzentrierter Natronlauge (SOUBEIRAN, *A.* 43, 230; PFEIFFER, TOLLENS, *A.* 210, 297). —  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot NaCl$ . Kleine Krystalle (PELIGOT, *A.* 30, 71). Hält  $2H_2O$  (MAUMENÉ, *Bl.* 15, 1). —  $2C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 3NaCl + 4H_2O$ . Zufällig erhalten (GILL, *B.* 4, 417; meist krystallisiert nur das Salz  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot NaCl + 2H_2O$ . —  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot NaBr + 1\frac{1}{2}H_2O$  (GILL, *B.* 4, 418). —  $2C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 3NaJ + 3H_2O$ . Große Krystalle (GILL). —  $C_{12}H_{21}O_{11}\cdot K$  (SOUBEIRAN). —  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot KCl$ . Monokline Krystalle (VIOLETTE, *Bl.* 19, 407). —  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot KCl + 2H_2O$ . Orthorhombische Krystalle (MAUMENÉ, *Bl.* 19, 289).

$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot CaO + 2H_2O$ . *B.* Beim Auflösen von (1 Mol.) Kalkhydrat in Zuckerlösung (1 Mol.) und Fällen der Lösung mit Alkohol (PELIGOT, *A.* 30, 71; SOUBEIRAN, *A.* 43, 229; PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 378; BENEDIKT, *B.* 6, 414). — Amorph. Leicht löslich in kaltem Wasser. Die Lösung trübt sich, beim Kochen, unter Abscheidung des dreibasischen Salzes. —  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 2CaO$ . Beim Fällen einer Lösung von 6—12 Thln. Kalk in 1 Thl. Zucker durch Alkohol (PELOUZE, *J.* 1864, 572; BOIVIN, LOISEAU, *A. ch.* [4] 6, 203). Löslich in 33 Thln. kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in das dreibasische Saccharat und freien Zucker. —  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 3CaO$  (bei 110°). *B.* Beim Kochen der gesättigten Lösungen von Kalkhydrat in Zucker (PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 379). — *D.* Man trägt in die Lösung des Salzes  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 2CaO$  (mit 6—12% Zucker) (1 Mol.) Kalk ein (LIPPMANN, *J.* 1883, 736). — Körnig-krystallinisch; sehr löslich in Zuckerwasser. Hält  $3H_2O$  und löst sich in 200 Thln. kalten Wassers (LIPPMANN). Wird die wässrige Lösung über 35° erwärmt, so zerfällt sie um so leichter in  $Ca(OH)_2$  und das einbasische Saccharat, je konzentrierter sie ist. —  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 6CaO$ . *B.* Beim Kochen des Tricalciumsaccharates mit Alkohol (DÉON, *Bl.* 17, 155). Verhalten der Zuckerlösung gegen Kalk: DÉON, *Bl.* 16, 26. — Kalkhydrat löst sich in Zuckerwasser bedeutend leichter als in Wasser. Tabellen der Löslichkeit: BERTHELOT, *J.* 1856, 636; PELIGOT, *A. ch.* [3] 54, 383. Je konzentrierter die Zuckerlösung ist, um so mehr nimmt sie Kalk auf, annähernd dem Verhältniss  $2C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 3CaO$  entsprechend. Zuckerkalk löst Calciumcarbonat (BARRESWILL, DUBRUNFAUT, *J.* 1851, 550), Calciumphosphat (BOBIERRE, *J.* 1851, 550) und viele Metalloxyde ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$  . . .). (Tabellen der Löslichkeit: BODENBENDER, *J.* 1865, 600). Aus den Lösungen von Zuckerkalk wird durch  $CO_2$  aller Kalk gefällt. Verhalten der Kalksaccharate gegen  $CO_2$ : LOISEAU, *Bl.* 42, 290. —  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot SrO + 5H_2O$ . Wird durch Vermischen der kalten Lösungen von 1 Mol. Zucker und 1 Mol. Strontian erhalten (SCHIEBLER, *Jahresb. d. chem. Technol.* 1883, 752). Tabellen der Löslichkeit in Wasser: daselbst S. 754. —  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot 2SrO$ . Wird durch Eintragen von (2—3 Mol.) Strontian in eine kochende, 15 procentige Zuckerlösung als körniger Niederschlag erhalten (SCHIEBLER, *Jahresb. d. chem. Technol.* 1881, 700; 1882, 751). Vertheilt man den Niederschlag in siedendem Wasser und lässt erkalten, so zersetzt er sich unter Abgabe von (1 Mol.) freiem Strontian. —  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot BaO$ . *D.* Man kocht die Lösung von 1 Thl. Aetzbaryt in 3 Thln. Wasser mit einer Zuckerlösung (1 Thl. Zucker, 2 Thle.  $H_2O$ ) (PELIGOT, *A.* 30, 70). — Blättchen. Verliert bei 200° kein Wasser. 100 Thle. Wasser von 15° lösen 2,1 Thl.; bei 100° 2,3 Thle. Salz (PELIGOT, *A. ch.* [3] 154, 379). Unlöslich in Alkohol.

$C_{12}H_{18}O_{11}\cdot Pb_2$  (bei 106°). *B.* Beim Lösen von Bleiglätte in Zuckerwasser (BERZELIUS). — *D.* Man fällt Zuckerlösung durch ammoniakalisches Bleiacetat und krystallisiert den Niederschlag aus Wasser um (PELIGOT, *A.* 30, 93). Man versetzt Bleizucker mit Zuckerkalk, so lange der Niederschlag noch verschwindet (SOUBEIRAN, *A.* 43, 230). —  $C_{12}H_{16}O_{11}\cdot Pb_2$ . *B.* Beim Fällen von Bleizucker mit Zucker und Natronlauge; beim Versetzen von Zuckerlösung mit ammoniakalischem Bleiacetat, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet u. s. w. (BOIVIN, LOISEAU, *J.* 1865, 599). — Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, sehr leicht in Zuckerwasser, dabei in das zweibasische Salz übergehend.

$C_{12}H_{22}O_{11}\cdot FeO$  (?). *B.* Bei längerer Berührung von Eisen mit Zuckerwasser, namentlich in Gegenwart von Salzen ( $NaCl$ ,  $KNO_3$  . . .) (GLADSTONE, *J.* 1854, 619). Frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat löst sich nicht in Zuckerlösung. — Kupferoxydulhydrat löst sich in alkalischen Zuckerlösungen (zu bestimmten Verbindungen? vgl. HUNTON, *Berz. Jahresb.* 18, 322; LASSAIGNE, *Berz. Jahresb.* 23, 380). —  $C_{12}H_{22}O_{11}\cdot CuSO_4 + 4H_2O$  (BARRESWILL, *J. pr.* 33, 253). — Bei Gegenwart von Zucker werden viele Metalloxyde ( $CuO$ ,  $Fe_2O_3$  u. s. w.) nicht durch Alkalien gefällt.

**Monoacetat**  $C_{14}H_{24}O_{12} = C_{12}H_{21}(C_2H_3O)O_{11}$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Thln. Essigsäureanhydrid und Fällen der Lösung mit Aether (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Bl.* 12, 206). — Amorph, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

**Tetracetat**  $C_{20}H_{30}O_{16} = C_{12}H_{18}(C_2H_3O)_4O_{11}$ . *B.* Entsteht, neben dem Monoacetat,



beim Kochen von Rohrzucker mit ( $\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$  Thln.) Essigsäureanhydrid und bleibt, beim Füllen des Monacetates durch Aether, gelöst (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Amorph. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

**Heptacetat**  $C_{26}H_{36}O_{18} = C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_8O_{11}$ . *B.* Beim Erhitzen von Rohrzucker mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Gummiartig, unlöslich.

**Okacetat**  $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$ . *B.* Wie das Heptacetat (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — *D.* Durch Erwärmen von Rohrzucker mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267). — Krystallisirt (aus Alkohol von 96% in Nadeln, die bei 67° schmelzen (HERZFELD, *J.* 1887, 2260). Spec. Gew. = 1,27 bei 16° (DEMOLE, *B.* 12, 1936).  $[\alpha]_D = +38,36^\circ$  (D.). Unlöslich in Wasser. 100 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,95) lösen bei 8° 0,623 Thle. und bei 10° 0,878 Thle. (D.). Giebt, beim Verseifen, Rohrzucker. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (H.).

**Oenantholsaccharose**  $C_8H_{14}O.C_{12}H_{22}O_{11}$ . Bildung und Verhalten wie bei Acetaldehydglykose (SCHIFF, *A.* 244, 23).

**9. Trehalose (Mykose)**  $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$ . *V.* Im Mutterkorn (*Claviceps purpurea* Tub.) (WIGGERS, *A.* 1, 129; MITSCHERLICH, *A.* 106, 15) und anderen Pilzen (*Fungus Sambuci*, *Agaricus muscarum*), zum Theil neben Mannit (in *Boletus cyanescens*) (MÜNTZ, *J.* 1873, 829). In der Trehala (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 272), einer aus Syrien stammenden Konkretion, welche dadurch entsteht, dass ein Rüsselkäfer (*Larinus nidificans*) die Zweige einer Echinopsart verzehrt und mittelst der verzehrten Substanzen sich mit einer Hülle umgiebt (GUIBOURT, *J.* 1858, 485). — *D.* Aus Pilzen (Fung.; Agar.), die bis zu 10% der Trockensubstanz an Trehalose enthalten (MÜNTZ). Die Pilze werden mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch  $H_2S$  entbleit und dann im Wasserbade zum Syrup eingedampft. — Die Trehala wird mit Alkohol ausgekocht. — Rhombische Krystalle. Schmeckt süß. Schmilzt bei raschem Erhitzen auf 100°, wird bei 130° wasserfrei und fest und schmilzt dann wieder bei 210° (M.). Mol.-Verbrennungswärme = 1345,3 Cal. (krystallisirt) = 1349,9 Cal. (wasserfrei) (bei konst. Vol.) (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Rechtsdrehend:  $[\alpha]_D = 199^\circ$  (B.) (für wasserfreie Substanz). Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Wird von Alkalien nicht gebräunt, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Geht, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, langsam (B.) in Glykose über (M.). Gährt nur sehr langsam mit Hefe (wahrscheinlich infolge vorübergehender Modifikation).

**Okacetylderivat**  $C_{28}H_{38}O_{19} = C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$ . Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 97–98° (MAQUENNE, *B.* 24 [2] 554).

**10. Turanose.** *B.* Entsteht, neben Glykose, beim Erwärmen von Melezitose mit verd. Säuren (ALECHIN, *Ж.* 21, 415). — *D.* Man erhitzt (5,5 g) wasserfreier Melezitose mit (100 ccm) einer einprocentigen Schwefelsäure, bis der optische Drehungswinkel 63° beträgt, und neutralisirt dann mit  $BaCO_3$ . Das Filtrat vom  $BaSO_4$  versetzt man mit heissem Alkohol bis zur beginnenden Trübung; beim Erkalten scheidet sich die Turanose aus. Man reinigt den Niederschlag durch Lösen in Wasser, Versetzen mit heissem Alkohol und Auskochen der erhaltenen Krystalle mit absol. Alkohol (A.). — Zerfließliche, amorphe Masse. Schmelzp.: 65–70°. Rechtsdrehend. Unlöslich in kaltem absol. Alkohol, mischbar mit Wasser und Holzgeist. Reducirt halbsoviel Kupferoxyd wie Glykose. Wird durch verd. Säuren schwierig in Glykose umgewandelt. —  $Na.C_{12}H_{21}O_{11}$ . Hellgelbes, äußerst hygroskopisches Pulver.

## E. Einzelne Zuckerarten.

**1. Fukose**  $C_6H_{12}O_5$ . *B.* Man extrahirt *Fucus*-Arten, 2 Tage lang, kalt mit HCl (von 4%), wäscht den Rückstand mit Wasser und kocht ihn dann 12 Stunden lang mit  $H_2SO_4$  (von 3%) (GÜNTHER, TOLLENS, *A.* 271, 87). Die abgepresste Lösung wird mit  $BaCO_3$  neutralisirt, dann auf  $\frac{1}{3}$  im Wasserbade eingedunstet und mit dem gleichen Vol. Alkohol (von 93%) gefällt. Man filtrirt, engt das Filtrat zum Syrup ein und versetzt diesen (2 Thle.) mit (1 Thl.)  $H_2O$  und (1 Thl.) Phenylhydrazin. Das gefällte Hydrazon wird abgesogen, mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. 18 g des Hydrazons trägt man in 72 g auf 10° abgekühlte Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) ein, kühlt weiter ab, saugt das gefällte salzsaure Phenylhydrazin ab und neutralisirt das, mit dem gleichen Vol. Wasser versetzte, Filtrat durch 70 g  $PbCO_3$ . Das Filtrat vom  $PbCl_2$  wird mit Baryt alkalisch gemacht, dann mit Aether ausgeschüttelt und hierauf mit  $CO_2$  gesättigt. Man engt ein

und fällt durch absol. Alkohol und etwas Aether. — Krystallisiert (aus absol. Alkohol) sehr langsam in mikroskopischen Nadeln. Sehr stark linksdrehend. Bräunt sich mit Natronlauge. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Beim Destilliren mit HCl entsteht Methylfurfur. Mol.-Verbrennungswärme = 711,9 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Das Hydrazon schmilzt bei 172–173°, — das Dihydrazon bei 158–159°.

**2. Gentianose**  $C_{36}H_{66}O_{81}$  (?) (bei 100°). V. In der Wurzel von *Gentiana lutea* (A. MEYER, *H.* 6, 135). — D. Der ausgespreste Saft der Wurzel wird mit  $\frac{2}{3}$  Vol. Alkohol (von 95%) gefällt und das Filtrat mit Aether partiell gefällt. Die ersten, gummhaltigen Aetherfällungen beseitigt man, die späteren kocht man mit Alkohol von 95% und verdunstet die alkoholische Lösung über Kalk. — Täfelchen. Schmelzp.: 210°. Die Lösung von 1 g Gentianose in 2 cm Wasser wird durch 20 cm absoluten Alkohol getrübt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Rechtsdrehend. Liefert, beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, Glykose und Lävulose (?). Gährt mit Hefe sofort.

**3. Indiglycin**  $C_6H_{10}O_6$ . B. Bei der Spaltung von Indikan durch verdünnte Schwefelsäure oder Alkalien (SCHUNCK, *J.* 1858, 470).  $C_{26}H_{31}NO_{17}$  (Indikan) +  $2H_2O = 3C_6H_{10}O_6$  (Indiglycin) +  $C_6H_5NO$  (Indigblau). — Syrup. Nicht gährungsfähig.  $C_6H_{10}O_6 \cdot 2PbO$  (im Vakuum getrocknet). B. Beim Füllen von Indiglycin mit ammoniakalischem Bleiacetat.

**4. Melezitose**  $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$ . V. In der Manna von Briançon, die sich als Ausschwitzung auf den jungen Zweigen des Lärchenbaumes (*mélèze* = *Pinus larix* L.) bildet (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 55, 282). Neben Rohrzucker und einer syrupförmigen Zuckerart im Turanjin, einem Exsudat von *Alhagi Maurorum*, das in Persien als Abführungsmittel und Nahrungsmittel benutzt wird (VILLIERS, *Bl.* 27, 98; ALECHIN, *Ж.* 21, 420). — D. Man übergießt das Turanjin mit (4 Thln.) heißem Wasser und dampft die filtrirte Lösung auf die Hälfte ein. Nach 3–4 Tagen ist sämtliche Melezitose auskrystallisiert. Man krystallisiert dieselbe aus heißem Alkohol von 50% um (ALECHIN). — Monokline Krystalle (aus Alkohol von 60%) (V.). Rhombische (?) Säulen (aus Wasser) (A.). Verliert das Krystallwasser leicht bei 100°. Wird aus der konc. wässrigen Lösung durch Alkohol wasserfrei gefällt. Die wasserfreie Melezitose schmilzt bei 147–148° und hat das spec. Gew. = 1,540 bei 17,5°/4°. 100 Thle. der wässrigen Lösung enthalten bei 17,4° 28,3 Thle., bei 25° 36,3 Thle. und bei 100° 79,8 Thle. wasserhaltige Melezitose (A.). Molek.-Verbrennungswärme (für  $C_{18}H_{30}O_{16} + H_2O$ ) = 2043,0 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Etwa so süß wie Glykose. Kaum löslich in kaltem Alkohol, wenig in kochendem. Für eine p-procentige wässrige Lösung der wasserhaltigen Melezitose ist  $[\alpha]_D = 83^\circ + 0,07014 \cdot p$ . Für die wasserfreie Substanz ist  $[\alpha]_D = 88,51^\circ$  (V.). Bräunt sich nicht mit Alkalien, reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, gährt nicht mit Hefe. Zerfällt, beim Kochen mit verd. Säuren, in Glykose und Turanose  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. — Das Phenylhydrazinderivat schmilzt gegen 172°.

Henekacetylderivat  $C_{40}H_{54}O_{27} = C_{18}H_{21}O_{16}(C_2H_3O)_{11}$ . Grofse, glänzende, monokline Prismen (aus Alkohol + Essigäther). Schmelzp.: 117° (ALECHIN). Spec. Gew. = 1,32 bei 0°/4°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Benzol. Für eine Lösung von 0,6243 g in 10 cm Benzol ist bei 20°  $[\alpha]_D = 110,44^\circ$ .

**5. Raffinose (Melitose, Gossypose, Melitriose)**  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ . V. In der australischen Manna (von van Diemensland), die von verschiedenen Eucalyptusarten abstammt (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 46, 66). In der Manna von *Eucalyptus viminalis* (Australien) (TOLLENS, RISCHBIET, *B.* 18, 2616; A. 232, 201). In der Melasse des Rübenzuckers (LOISEAU, *Bl.* 26, 365; TOLLENS, RISCHBIET, A. 232, 172) und in Runkelrüben (LIPPMANN, *B.* 18, 3087). In den Baumwollensamen (RITTHAUSEN, *J. pr.* [2] 29, 351; RISCHBIET, TOLLENS, A. 232, 177). Findet sich in sehr kleiner Menge in der Gerste (O'SULLIVAN, *Soc.* 49, 70). — D. Die vom Oel, durch Abpressen, befreiten Baumwollensamen werden bei 60–70° mit Alkohol (von 80%) ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand, durch Schütteln mit Aether, von Fett befreit. Die wässrige Lösung fällt man durch wenig Bleiessig und etwas  $NH_3$ , entfernt das gelöste Blei durch  $H_2S$  und dampft stark ein. Nach zehn- bis zwölfstündigem Stehen bei 0–3° scheidet sich Raffinose ab, die man mit Alkohol wäscht (RITTHAUSEN). — Man versetzt Rohrzucker mit 1 Mol. Strontian und lässt stehen zur Abscheidung des Rohrzuckers. Das Filtrat wird mit überschüssigem Strontian gekocht und heiß filtrirt. Den Niederschlag wäscht man mit kochender Strontianlösung (von 10%) und zerlegt ihn dann durch  $CO_2$ . Man verdunstet die filtrirte Lösung, löst den Rückstand in wenig Wasser und fällt mit absolutem Alkohol. Das Reinigen



durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol wird wiederholt (SCHEIBLER, *B.* 18, 1412, 1779). Darstellung aus Melasse: LINDET, *Bl.* [3] 3, 683.

*Bestimmung von Raffinose neben Rohrzucker:* SCHEIBLER, *B.* 19, 2872; GUNNING, *Fr.* 28, 56; Bestimmung durch Polarisation (oder durch Umwandlung in Schleimsäure): CREYDT, *B.* 19, 3115; LINDET, *Bl.* [3] 2, 330; *Fr.* 29, 615.

Krystalle, ohne süßen Geschmack. Krystallisiert auch (langsam, aus wässrigem Alkohol) mit  $6\text{H}_2\text{O}$  (BERTHELOT, *A. ch.* [6] 19, 510). Molekulare Verbrennungswärme = 2026,1 Cal. (BERTHELOT, MATIGNAN, *Bl.* [3] 4, 249; STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). 1 Thl. löst sich bei  $16^\circ$  in 6 Thln. Wasser (RITTHAUSEN). 1 Thl. löst sich in 7 Thln. Wasser von  $20^\circ$ ; in jedem Verhältniss in kochendem Wasser (LOISEAU). 1 l Alkohol (von  $90\%$ ) löst bei  $20^\circ$  1 g Raffinose (L.). 100 cem absoluten Methylalkohols lösen 9,5 g wasserfreie Raffinose (Unterschied von Rohrzucker). Sehr wenig löslich, selbst bei Siedehitze, in absolutem Alkohol. Löslich in 70 Thln. Alkohol (von  $80\%$ ) und bedeutend leichter darin bei  $60^\circ$  (R.). Beginnt bei  $87^\circ$  theilweise zu schmelzen, verliert bei  $100^\circ$  langsam das Krystallwasser und ist bei  $110^\circ$  wasserfrei. Die entwässerte Raffinose schmilzt bei  $118\text{--}119^\circ$  (SCHEIBLER, *B.* 19, 2871). Bräunt sich bei  $130^\circ$  unter Zersetzung. Verliert das Krystallwasser zum grössten Theile über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum. Rechtsdrehend;  $[\alpha]_D = 104,5^\circ$  bei  $20^\circ$ . Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Liefert, mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15), 22–23% ihres Gewichtes an Schleimsäure (TOLLENS, RISCBIET). Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,15) Zuckersäure (GANS, TOLLENS, *A.* 249, 225). Zerfällt, beim Erhitzen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zunächst in Lävulose und Melibiose (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 22, 1682, 3118), die dann weiter in Glykose und Galaktose zerfällt. Liefert, bei mehrtägigem Kochen mit wässrigem Strontian oder Baryt, wenig Milchsäure. Gährt sehr leicht mit Hefe, vergäht aber nicht vollständig.

*Verbindungen mit Basen:* BERTHIEU, TOLLENS, *A.* 255, 198.

$\text{Na.C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_{16}$ . *B.* Aus konc. Raffinoselösung und Natriumäthylat (*B.*, *T.*). —  $\text{Na}_2\text{O.C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ . Pulver. —  $3\text{CaO.C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Feines Pulver. Löst sich in starkem Alkohol viel schwerer als die Kalkverbindung des Rohrzuckers (Trennung von Raffinose und Rohrzucker) (LINDET, *Bl.* [3] 3, 413). —  $2\text{SrO.C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16} + \text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Amorphes Pulver. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{BaO.C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$  (bei  $100^\circ$ ). Amorphes Pulver. —  $2\text{BaO.C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$  (bei  $100^\circ$ ). —  $3\text{PbO.C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$ . Niederschlag, erhalten durch Fällen mit Bleiessig + Alkohol.

*Hendekaacetylderivat*  $\text{C}_{40}\text{H}_{54}\text{O}_{27} = \text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_{16}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_{11}$ . Kleine Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.:  $99\text{--}101^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +92,2^\circ$  (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 23, 1443). Leicht löslich in absol. Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol, Anilin und Phenylhydrazin, schwer in  $\text{CS}_2$  und Ligroin. Schmeckt äusserst bitter. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

**6. Inaktive Raffinose.** *V.* Im Rohrzucker; in der Melasse des Rübenzuckers (MÜNTZ; GIRARD, LABORDE, *B.* 9, 350). — Nicht krystallisirbar. Optisch-inaktiv. Reducirt FEHLING'sche Lösung. — Durch Vermischen von 500 g weissem Honig mit 1 l Alkohol (von  $90\%$ ) und Abkühlen auf  $0^\circ$  erhielt MAUMENÉ (*J.* 1874, 794) einen Niederschlag, der sich in Wasser fast vollkommen löste und optisch-inaktiv war.

**7. Zucker aus Oxaläther (?).** Unter den Produkten der Einwirkung von Natrium-amalgam auf Oxalsäurediäthylester soll sich nach LÖWIG (*J.* 1861, 600) gährungsfähiger Zucker befinden, was BRUNNER (*B.* 12, 549) bestreitet.

## F. Kohlehydrate $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

Als Kohlehydrate bezeichnet man meist speciell die Körper der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Dieselben sind fest, nicht flüchtig und gehen, beim Behandeln mit Mineralsäuren, in Zuckerarten  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  und  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , besonders in Glykose, über. Da bei diesen Umwandlungen häufig mehr als ein Körper entsteht, so dürfte die Formel der Kohlehydrate eine complicirtere sein als  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Diese ist nur der einfachste Ausdruck der Analyse.

Die Kohlehydrate  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  sind indifferenten als die Zuckerarten. Mit Basen verbinden sie sich viel schwerer. Dagegen gelingt es leicht, Verbindungen mit Säuren darzustellen, z. B. beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid. Aus der Zusammensetzung der gebildeten Verbindungen folgt, dass in den Kohlehydraten  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  drei Hydroxyle vorhanden sind.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3(\text{OH})_3$ . Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefern die Kohlehydrate  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ : Oxalsäure, Zuckersäure und Schleimsäure.

**I. Cellulose.** V. Ueberall im Pflanzenreiche verbreitet: die Membran der Pflanzenzellen besteht wesentlich nur aus Cellulose. Die Form, das äußere Ansehen der Cellulose verschiedenen Ursprunges, ist ein verschiedenes (z. B. Flachs, Hanf, Baumwolle, Hollundermark), chemisch hat man es aber immer mit einer und derselben Substanz zu thun. Die natürlich vorkommende Cellulose ist fast nie rein, sie ist vermengt mit ihren eigenen Umwandlungsprodukten in der Pflanze, mit Stoffen, welche aus dem Zellinhalt in die Membranen einwandern, ferner mit stickstoffhaltigen Stoffen und ganz besonders mit Aschenbestandtheilen. Im Holz ist die Cellulose innig gemengt mit Lignin. — Vorkommen von Cellulose im Thierreich: siehe Tunicin. — *B.* Drupose liefert, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, neben anderen Stoffen, Cellulose (ERDMANN, *A.* 138, 10). Ebenso entsteht Cellulose aus Lignose (s. d.). Cellulose entsteht, durch Gährung, aus Mannit, Rohrzucker und Glykose, durch Vermittelung eines in der sogen. „Essigmutter“ enthaltenen Pilzes *Bacterium xylinum* (BROWN, *Soc.* 49, 439; 51 643). — *D.* Man behandelt Pflanzenstoffe, wie Baumwolle, Flachs, Hanf, Pflanzenmark u. s. w. nach einander mit Aether, Alkohol, Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Es bleibt dann eine mehr oder weniger aschehaltige Cellulose zurück. — Behandelt man sogen. schwedisches Filtrirpapier mit verdünnter Flusssäure, so hinterbleibt aschenfreie Cellulose (FELLENBERG, *J.* 1854, 648). Zur Reindarstellung der Rohcellulose benutzt man ihre Beständigkeit gegen ein Gemenge von Kaliumchlorat und verdünnter Salpetersäure, welches die beigemengte Lignose zerstört (SCHULZE, *J.* 1857, 491). 1 Thl. (vorher mit Aether und Alkohol extrahirte) Cellulose bleibt 12–14 Tage lang, bei höchstens  $15^\circ$ , mit 0,8 Thln.  $KClO_3$  und 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,10), im verstöpselten Glase stehen. Dann verdünnt man mit Wasser, wäscht erst mit kaltem und hierauf mit heißem Wasser aus und digerirt die Cellulose  $\frac{3}{4}$  Stunden lang mit verdünntem Ammoniak (1 Thl. käuflichen Ammoniaks, 50 Thle.  $H_2O$ ) bei  $60^\circ$ . Man wäscht endlich mit Wasser, Alkohol und Aether (HENNEBERG, *A.* 146, 130). Oder: man verfährt wie bei der quantitativen Bestimmung der Cellulose, durch Brom (s. S. 1074), nach H. MÜLLER. Durch 14–16 stündiges Erwärmen auf  $45$ – $50^\circ$  von zerkleinertem Holz (1 Thl.) mit (10–15 Thln. eines Gemisches aus 1 Vol. Vitriolöl und 3 Vol. Salpetersäure von 25–30%) lässt sich Cellulose reinigen (LIESCHÜTZ, *B.* 24, 1188).

Amorph. Spec. Gew. der Baumwolle = 1,27, des Flachses = 1,45 (KOPF, *A.* 35, 39). Verbrennungswärme (für  $C_6H_{10}O_5$ ) = 678,0 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Kupferoxydammoniak (SCHWEIZER's Reagenz) (SCHWEIZER, *J.* 1857, 247); diese Lösung ist linksdrehend (LEVALLOIS, *Bl.* 43, 83). Die Löslichkeit wird durch die Gegenwart von Salzen vermindert. Zur Bereitung von SCHWEIZER's Reagenz fällt man eine mit Salmiak versetzte Kupfervitriollösung mit Natronlauge und trägt das gefällte und sorgfältig ausgewaschene Kupferoxydhydrat so lange in Ammoniak ein, als sich ersteres noch löst (NEUBAUER, *Fr.* 14, 196). Baumwolle u. s. w. löst sich ziemlich leicht in einer solchen Kupferlösung; die Lösung kann mit Wasser verdünnt und filtrirt werden. Aus ihr wird die Cellulose durch Säuren (selbst  $CO_2$ ), Salze ( $NaCl$  . .), Zucker und sehr viel Wasser ausgefällt, doch geht dabei ein Theil der Cellulose in Oxycellulose über. Die natürlich vorkommenden Pflanzenmembranen widerstehen oft hartnäckig der Wirkung des Kupferoxydammoniaks, infolge ansehnlicher Beimengungen. Erst nach dem Entfernen der Letzteren löst sich die Membran in Kupferoxydammoniak. Cellulose löst sich in einem Gemisch aus 1 Thl. konc.  $HCl$  und 1 Thl.  $ZnCl_2$  (CROSS, BEVAN, *B.* 24 [2] 401). Cellulose löst sich nicht in Nickeloxydulammoniak (Unterschied der Cellulose von der in Nickeloxydulammoniak löslichen Seide) (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 21).

Die Cellulose ist sehr widerstandsfähig gegen Reagenzien. Schwedisches Filtrirpapier bräunt sich bei  $210^\circ$  nur sehr langsam. Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, wird es aber schon bei  $200^\circ$  stark gebräunt, indem gleichzeitig  $CO_2$ , Ameisensäure (HOPPE, *B.* 4, 15) etwas Glykose (MULDER, *J.* 1863, 567) und, durch Einwirkung gelöster Alkalien aus dem Glasrohr, Brenzkatechin und etwas Protokatechusäure (HOPPE, *H.* 13, 73) gebildet werden. Im Platinrohr entsteht bei  $200^\circ$  weder Brenzkatechin, noch Protokatechusäure. Beim Erhitzen mit Aetzkali auf  $240^\circ$  entstehen Oxalsäure, Protokatechusäure und etwas Brenzkatechin, dann Ameisensäure, Essigsäure und Wasserstoff (HOPPE, *H.* 13, 78). Von concentrirten Mineralsäuren wird Cellulose, in der Kälte, in Hydrocellulose  $C_{12}H_{22}O_{11}$  übergeführt (siehe Hydrocellulose). Cellulose löst sich in concentrirter Schwefelsäure; wird die mit Wasser verdünnte Lösung zum Kochen erhitzt, so bilden sich Dextrin und schließlich Glykose (BRACONNOT; FLECHSIG, *H.* 7, 528). (Darstellung von Weingeist aus Holz) (BÉCHAMP, *A.* 100, 367). In Vitriolöl, das mit  $\frac{1}{9}$  seines Gewichtes Wasser versetzt ist, löst sich Cellulose ohne Schwärzung; bleibt die Lösung einige Zeit stehen, so hält sie Amyloid und Celluloseschwefelsäure. In ähnlicher Weise wie Vitriolöl wirken concentrirte, heiße Chlorzinklösung (BARRESWIL, RILLIET, *J.* 1852, 657) und concentrirte



Salzsäure (BECHAMP) auf Cellulose. Bei der Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  entstehen Oxycellulose und Oxalsäure. Chlorkalklösung (von 4%) erzeugt eine Oxycellulose  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$  (?) (WITZ, J. 1883, 1782; NASTJUKOW, *J.* 24, 271). Trockenes Brom ist auf trockene Cellulose ohne Wirkung (FRANCHIMONT, *R.* 2, 91). Ein Faulen der Cellulose (z. B. im Holz) wird nur hervorgerufen durch die Beimengungen an stickstoffhaltigen organischen Substanzen u. s. w. Bei der äußerst langsam verlaufenden Fäulniß von Cellulose (Filtrirpapier) (MITSCHERLICH, *Monatsber. d. Berliner Akad. d. W.* 1850, S. 104; Popow, *Pflüger's Archiv*, 10, 113) durch den Schläm aus Teichen (TAPPEINER, *B.* 16, 1734), im Darmkanale der Thiere (TAPPEINER, *J. Th.* 1884, 314) oder durch Kloakenschläm (Hoppe, *B.* 16, 122) wird viel  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  und nur sehr wenig Wasserstoff gebildet. Die Gährung der Cellulose wird hervorgerufen durch den Spaltpilz *Amylobacter* (VAN TIEGHEM, *C. r.* 88, 205; 89, 5; Hoppe, *H.* 10, 409).  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{CO}_2 + 3\text{CH}_4$ . In Gegenwart von Gyps und Eisenoxyd entweicht aber, bei der Gährung, auf je 10 Vol.  $\text{CO}_2$  nur 1 Vol.  $\text{CH}_4$  (Hoppe). In Gegenwart von etwas Fleischextrakt, kann Cellulose (Baumwolle, Papier) durch kleine Mengen vom Inhalte des ersten Magens der Wiederkäuer in Gährung versetzt werden. Es entstehen dabei:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , Essigsäure, etwas Isobuttersäure (?) und Aldehyd. Fügt man dem Gemisch außerdem etwas NÄGELI'sche Nährsalzlösung (enthaltend  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) hinzu, so verläuft die Gährung in gleicher Weise, nur wird, statt des Sumpfgases, Wasserstoff entwickelt (TAPPEINER, *B.* 16, 1734).

*Nachweis der Cellulose.* 1. Dieselbe ist durch ihre Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln charakterisirt; 2. durch ihr Verhalten gegen  $\text{KClO}_3$  und Salpetersäure; 3. durch die Löslichkeit in Kupferoxydammoniak (Unterschied von Stärke). 4. Man versetzt 100 Thle. einer wässrigen Chlorzinklösung (spec. Gew. = 1,8) mit 6 Thln.  $\text{KJ}$  und so viel Jod, als sich zu lösen vermag. Die Pflanzenmembranen färben sich mit diesem Reagenz sofort blau oder violett. Stark verholzte oder verkorkte Membranen müssen erst, durch Kochen mit Salpetersäure und mit Kali, gereinigt werden (RADKOFER, *A.* 94, 332).

*Quantitative Bestimmung.* 1 g der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz wird mit 40 ccm sehr verdünnter Schwefelsäure (3 ccm Schwefelsäure von 1,16 spec. Gewicht zu 1 l verdünnt) sieben bis acht Stunden lang im Rohr auf  $140\text{--}145^\circ$  erhitzt. Das Unge löste wäscht man mit Wasser, Alkohol und zuletzt mit Aether. Es enthält dann noch Aschenbestandtheile beigemengt (PILURZ, *Fr.* 11, 57). — 2 g bei  $110\text{--}115^\circ$  getrockneter Substanz werden mit einem Gemisch von Benzol und starkem Alkohol ausgezogen und dann mit Wasser oder sehr verdünntem Ammoniak ausgekocht. Man übergießt nun die Substanz mit 100 ccm Wasser und setzt solange je 5–10 ccm Bromwasser (4 ccm Brom in 1 l Wasser) hinzu, bis die Flüssigkeit, nach 12–24 stündigem Stehen, noch gelb erscheint. Dann wäscht man mit Wasser und erwärmt mit einem Gemisch aus 500 ccm Wasser und 2 ccm  $\text{NH}_3$  fast zum Sieden. Die filtrirte und gewaschene Masse wird aufs neue mit Bromwasser behandelt, wieder mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen u. s. w., bis Bromwasser und Ammoniak keine Färbung der Flüssigkeit mehr hervorbringen (HUGO MÜLLER, *Hofmann's Bericht über d. Entwickel. d. chem. Ind.* 2, 27). — Man erhitzt in einer Retorte je 10 g Substanz mit 30–40 g Aetzkali und 30–40 ccm Wasser auf  $140^\circ$ , dann allmählich bis auf  $180^\circ$  und unterhält diese Temperatur 1 Stunde lang. Der etwa noch  $80^\circ$  warme Retorteninhalte wird mit heißem Wasser in ein Becherglas gespült, das Gemisch mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übersättigt und dann mit sehr verd. Kalilauge schwach alkalisch gemacht. Man saugt den Niederschlag auf einem Platinokonus ab und wäscht ihn nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether. Der getrocknete Niederschlag wird gewogen und dann darin, durch Verbrennen, die Asche bestimmt (LANGE, *H.* 14, 286). — Man erhitzt 2 g Substanz mit 60 ccm Glycerinkali (33 g KOH gelöst in 1 l Glycerin), im Kolben, auf  $180^\circ$ , läßt, nach beendeter Einwirkung, auf  $140^\circ$  erkalten und gießt in 200 ccm siedendes Wasser. Man läßt absitzen, dekantirt, kocht den Niederschlag noch einmal mit 200 ccm Wasser aus, und dann mit 200 ccm Wasser + 5 ccm  $\text{HCl}$  von (25%). Der Niederschlag wird schließlich nacheinander mit Wasser, heißem Alkohol und Aether gewaschen und gewogen (GABRIEL, *H.* 16, 375).

*Verbindungen der Cellulose.* Baumwolle in Natronlauge (spec. Gew. = 1,342) eingetaucht, nimmt konstant etwa 10% Natron auf, entsprechend der Formel  $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{NaOH}$ . — Ebenso werden aus koncentrirter Kalilauge 15%  $\text{K}_2\text{O}$  aufgenommen =  $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{KHO}$ . Die Verbindungen werden schon durch  $\text{CO}_2$  zerlegt (GLADSTONE, *J.* 1852, 823).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{PbO}$ . B. Entsteht langsam bei der Einwirkung von  $\text{PbO}$  auf eine Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak. — Beim Fällen dieser Lösung mit Bleizucker erhält man verschiedene Verbindungen von Cellulose mit Bleioxyd (MULDER, *J.* 1863, 566). — Filtrirpapier quillt in Bleiessiglösung auf und bildet  $8\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot 3\text{PbO}$  (VOGEL, *J.* 1858, 481). Man kann daher concentrirte Bleiessiglösung nicht durch Papier filtriren.

**Salpetersaure Cellulose (Schiefsbaumwolle, Pyroxylin).** *B.* Beim Behandeln von Cellulose (Baumwolle) mit Salpetersäure, unter verschiedenen Umständen, entstehen salpetersaure Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung und Eigenschaften. Das säurereichste Produkt ist  $C_6H_7(NO_3)_5O_5$  zusammengesetzt. Es ist sehr explosiv und unlöslich in Alkohol oder Aether. (Anwendung in der Sprengtechnik). Bei schwächerer Nitrirung entsteht ein weniger explosives Präparat, das sich aber leicht in Aetheralkohol löst (Colloxylin; Darstellung von Collodium). Die Schiefsbaumwolle wurde 1846 von SCHÖNBEIN entdeckt (*Phil. Mag.* [3] 31, 7).

Verhalten von Cellulose gegen Salpetersäure verschiedener Stärke: VIEILLE, *B.* 39, 527. Dem säurereichsten Präparate giebt VIEILLE die Formel  $C_{24}H_{29}(NO_3)_{11}O_{20}$ .

Allen Cellulosenitrat sind folgende Eigenschaften gemeinsam (EDER, *B.* 13, 175; vgl. S. 1076): 1. Sie geben an Alkalien wechselnde Mengen Salpetersäure ab. 2. Beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure wird, schon in der Kälte, fast alle Salpetersäure ausgetrieben. 3. Beim Kochen mit Eisenvitriol und Salzsäure wird aller Stickstoff als Stickoxyd entwickelt. (Stickstoffbestimmung im Pyroxylin.) 4. Durch Kaliumsulfhydrat, Zinnoxidulnatron, essigsäures Eisenoxydul wird Pyroxylin in gewöhnliche Cellulose übergeführt.

**Cellulosenitrate:** EDER.

**Dinitrat**  $C_{12}H_{18}N_2O_{14} = C_{15}H_{18}(NO_3)_2O_8$ . *B.* Bei der Einwirkung sehr verdünnter, heißer Salpeterschwefelsäure auf Cellulose; beim Behandeln der höheren Nitrate mit Kalilauge oder Ammoniak (EDER; BÉCHAMP, *J.* 1852, 659; 1855, 684). — *D.* Man löst 2—4 g Collodiumwolle in 100 cem Aetheralkohol und setzt zwei- bis dreimal soviel Kali, in Alkohol gelöst, hinzu, als zur Bindung aller Salpetersäure erforderlich ist. Nach ein bis zwei Stunden wird filtrirt, mit Wasser verdünnt und die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. — Flockiges Pulver, das zu einem gelblichen Gummi eintrocknet. Verpufft bei 175°. Schwer entzündlich. Leicht löslich in absolutem Alkohol, Aetheralkohol, Eisessig, Holzgeist, Essigäther, Aceton, sehr schwer in reinem Aether. Löslich in Kalilauge, unter theilweiser Zersetzung und Bildung einer braunschwarzen, gummosen Masse. Die ätherisch-alkoholische Lösung hinterläßt, beim Verdunsten auf einer Glasplatte, eine opake, milchig-trübe, mürbe Collodiumhaut. (Charakteristisch; Nachweis von Dinitrat im Pyroxylin.)

**Trinitrat**  $C_{12}H_{17}(NO_3)_3O_7$  und **Tetranitrat**  $C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$  entstehen neben einander bei kurzer Behandlung (5—15 Minuten) von Baumwolle mit (gleichen Volumen) Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,845) und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4). Eine Trennung der beiden Nitrate gelang nicht (EDER). Tri- und Tetranitrat werden von Kalilauge oder Ammoniak in Dinitrat verwandelt.

Das **Trinitrat** löst sich nicht in Essigäther, Holzgeist und kochendem Eisessig. Es löst sich langsam in kaltem, absolutem Alkohol (Trinitrat nach GLADSTONE: *J.* 1852, 660; BÉCHAMP, *J.* 1855, 683).

Das **Tetranitrat** ist in Alkohol oder Aether unlöslich, löst sich aber leicht in Aetheralkohol, Essigäther, Holzgeist, in einem Gemenge von Essigsäure und Alkohol oder Essigsäure und Aether. Langsam löslich in kochendem Eisessig.

**Pentanitrat**  $C_{12}H_{15}N_5O_{20} = C_{15}H_{15}(NO_3)_5O_6$ . *B.* Entsteht, neben wechselnden Mengen von Tetra- oder Hexanitrat, beim Behandeln von Baumwolle mit Schwefelsäure und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4), in der Kälte. Rein erhält man dasselbe durch Zerlegen des Hexanitrates mit Schwefelsäure (EDER). — *D.* Man löst Cellulosehexanitrat in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) bei 40—60°, kühlt auf 0° ab und fällt die filtrirte Lösung mit dem vierfachen Volumen Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,840) bei 0°. Das Gemenge wird in viel Wasser gegossen, der Niederschlag mit Wasser und schließlich einmal mit Alkohol gewaschen. Er wird dann in Aetheralkohol gelöst und mit Wasser gefällt (EDER). — Unlöslich in Alkohol oder Aether, leicht löslich in Aetheralkohol und in Essigäther. Wenig löslich in kalter Essigsäure. Wird von Kalilauge in Dinitrat  $C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_3$  übergeführt.

**Hexanitrat**  $C_{12}H_{14}N_6O_{22} = C_{15}H_{14}(NO_3)_6O_4$ . *D.* Bei 100° getrocknete Baumwolle bleibt 24 Stunden lang in einem auf 10° abgekühlten Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 3 Vol. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,845) liegen. Sie wird dann mit Wasser gewaschen und zuletzt mit einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol (von 95%) und 3 Thln. Aether, solange noch niedrigere Nitrate ausgezogen werden (EDER; vgl. ABEL, *J.* 1876, 1111; CRUM; KERCKHOFF, REUTER u. A., *J.* 1847/48, 1133). — Der Baumwolle ähnliche Masse. Entzündet sich bei 160—170°. Explosiv. Unlöslich in Aether, absol. Alkohol, Eisessig, Essigäther. Löst sich langsam in sehr viel Aceton. Völlig säurefreies Hexanitrat zersetzt sich nur spurenweise bei 100°. Wird es mit Sodalösung gewaschen, so ist es jahrelang haltbar (EDER; ABEL, *J.* 1867, 913; auch *J.* 1866, 861).



**Käufliches Pyroxylin.** Die eigentliche Schiefsbaumwolle (zu Explosionen) besteht aus Cellulosehexanitrat. Die käuflichen Colloxyline (zur Photographie) bestehen aus den niedrigeren Nitraten (meist Tetra- und Pentranitrat). Das durch bloßes Nitriren von Baumwolle bereitete Pyroxylin ist nicht sehr haltbar. Es zersetzt sich, bei längerem Aufbewahren, freiwillig unter Entwicklung salpetriger Dämpfe, besonders im Sonnenlichte (GLADSTONE, *J.* 1852, 660; HOFMANN, *A.* 115, 283). Wiederholt sind freiwillige Explosionen des aufbewahrten Pyroxylins vorgekommen (MAUREY, *J.* 1849, 471). Unter den Produkten der Selbstzersetzung von Pyroxylin sind  $\text{CO}_2$ , Ameisensäure (BONET, *J.* 1861, 713), Oxalsäure und Gummi (HOFMANN; LUCA, *J.* 1861, 713) nachgewiesen worden.

**Pyroxylin nach LENK:** *J.* 1864, 796. Komprimirtes Pyroxylin nach ABEL (*J.* 1871, 1030). Dieses sehr haltbare Präparat wird bereitet durch 24stündiges Eintauchen von 1 Thl. sorgfältig getrockneter Baumwolle in 10 Thln. eines Gemisches aus 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 3 Thln. Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,85). Die Masse wird gewaschen, im Holländer wie Papiermasse zerkleinert, hierauf mit heissem Wasser gewaschen und durch hydraulische Pressen in cylindrische Stücke geformt. Angezündet brennt das gepresste Pyroxylin ruhig ab, wie Zunder. Es explodirt nur bei der Entzündung durch Knallquecksilber. (Anwendung in Torpedos u. s. w.).

**Colloxylin.** Das für die Zwecke der Photographie (zu Collodium) bestimmte Pyroxylin bereitet man nach MANN (*J.* 1853, 547) durch Eintragen von 1 Thl. Baumwolle in ein höchstens 50° warmes Gemisch von 20 Thln. pulverisirtem Kalisalpetern und 31 Thln. Schwefelsäure (1,830–1,835). Das Gemenge bleibt 24 Stunden lang bei 28–30° stehen, und wird hierauf mit Wasser gewaschen. Es löst sich in einer Mischung von 7–8 Thln. gewöhnlichem, wasserhaltigem Aether und 1 Thl. Alkohol leicht auf. Nach HADOW (*J.* 1854, 626) ist ein solches Colloxylin Tetranitrocellulose  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}(\text{NO}_3)_4\text{O}_6$ . — Vorschrift von LUCHS: *J.* 1862, 467. — Nach SUTTON (*J.* 1862, 468) gewinnt man ein in absolutem Alkohol (ohne Aetherzusatz) lösliches Präparat durch fünf Minuten langes Eintauchen von Baumwolle in ein 80° warmes Gemisch von 4 Thln. Schwefelsäure (1,83) und 3 Thln. Salpetersäure (1,4).

Pyroxylin explodirt beim Schlag mit dem Hammer oder beim Erhitzen auf etwa 150° (ABEL). Die lockere Schiefsbaumwolle brennt angezündet ohne Explosion ab. Man kann sie gefahrlos auf der Hand abbrennen; sie verbrennt auf Schiefspulver, ohne dieses zu entzünden. Verbrennungsprodukte des Pyroxylins in verschlossenen: KAROLYI, *J.* 1863, 745, in luftverdünnten Räumen: ABEL, *J.* 1864, 801. Beim Verbrennen unter sehr schwachem Druck erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung:  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}(\text{NO}_3)_4\text{O}_6 = 4\text{CO}_2 + 8\text{CO} + 5\text{N} + 4\text{H}_2\text{O}$ ; bei sehr starkem Druck wird eine größere Menge  $\text{CO}$  gebildet (SARRAU, VIEILLE, *J.* 1879, 1116). Entzündet man, mit  $\text{CS}_2$ , Aether, Benzol ... getränktes, Pyroxylin, so brennen nur die Flüssigkeiten ab, ohne dass das Pyroxylin explodirt (BLEEKRODE, *J.* 1871, 1030). Ein Stück Phosphor schmilzt und siedet in dem brennenden, mit  $\text{CS}_2$  angefeuchteten Pyroxylin, ohne selbst zu verbrennen (ABEL, *J.* 1871, 1020). 1 kg Schiefsbaumwolle entwickelt beim Verbrennen 0,853 kg Gase (= 720 l bei 0° und 760 mm) und entwickelt 1056,3 Cal. (ROUX, SARRAU, *J.* 1873, 1030; vgl. HECKER, SCHMIDT und TESCHEMACHER, PORRET, *J.* 1847/48, 1141). Pyroxylin (Hexanitrat) löst sich nicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Kupferoxydammoniak (SCHLOSSBERGER, *A.* 107, 26); löst sich in Essigäther (SCHÖNBEIN, BÖTTGER, *J.* 1847/48, 1134), in Holzgeist (PLESSY, SCHLUMBERGER, *J.* 1853, 550). Löst sich bei 80–90° in konzentrirter Salpetersäure (VRIJ, *J.* 1847/48, 1139; PORRET, *J.* 1847/48, 1138); in konzentrirter Salzsäure, in der Wärme, unter Zersetzung (BÉCHAMP, *J.* 1855, 684). Löst sich leicht in konzentrirter Schwefelsäure und selbst in Säure vom spec. Gew. = 1,5–1,7. Die Lösung entwickelt bei 100° viel  $\text{CO}_2$  und  $\text{NO}$  (KERCKHOFF, REUTER, *J.* 1847/48, 1137). Bleibt die Lösung kalt stehen, so enthält sie nach einigen Stunden Celluloseschwefelsäure. Nach BÉCHAMP (*J.* 1855, 687) löst sich Pyroxylin nicht in Schwefelsäure von der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ; 24 Stunden damit in Berührung, wird aber Salpetersäure abgeschieden. Beim Schütteln mit viel konzentrirter Schwefelsäure und Quecksilber entweicht aller Stickstoff als  $\text{NO}$  (Analyse des Pyroxylins: CRUM, *J.* 1847/48, 997, vgl. Nitroglycerin). Von Eisenchlorür wird Pyroxylin in Cellulose übergeführt (BÉCHAMP, *J.* 1853, 550; 1855, 686); ebenso durch alkoholisches Kaliumsulfhydrat (HADOW, *J.* 1854, 626). Cellulose ist unlöslich in Zinnoxidulnatron, man kann also durch dieses Reagenz das Pyroxylin auf einen Gehalt an freier Cellulose prüfen (BÖTTGER, *Fr.* 13, 339). Pyroxylin löst sich beim Erwärmen in Kali- oder Natronlauge unter Bildung von salpetersaurem und salpetrigsaurem Alkali. Bei längerer Einwirkung entsteht Oxybrenztraubensäure  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ . Nach BLONDEAU (*J.* 1864, 569; 1865, 595) absorbirt Pyroxylin Ammoniakgas und erzeugt die Verbindungen  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}(\text{NO}_2)_5(\text{NH}_2)_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}(\text{NO}_2)_6(\text{NH}_2)_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}(\text{NO}_2)_7(\text{NH}_2)_1\text{O}_9$  (?) u. s. w. Nach PELLIZZARI (*G.* 14, 366) absorbirt Pyroxylin direkt Ammoniak, ohne hierbei Wasser auszuschcheiden.

**Celluloseschwefelsäure**  $C_{18}H_{20}O_{10}(SO_3)_2$  (?). *B.* Beim Auflösen von Baumwolle in konzentrierter Schwefelsäure, Verdünnen der Lösung mit Wasser und Sättigen mit  $PbCO_3$  u. s. w. (BLONDEAU, *Berz. Jahreshb.* 25, 582; MARCHAND, *Berz. Jahreshb.* 26, 615; vgl. FLECHSIG, *H.* 7, 528). — Pyroxylin löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Abgabe von Salpetersäure und Bildung einer Celluloseschwefelsäure (GINTI, *Z.* 1869, 703). Nach FEHLING (*A.* 53, 135) kommt der Celluloseschwefelsäure eine wechselnde Zusammensetzung zu.

Reibt man Cellulose (Baumwolle), in der Kälte, mit Vitriolöl zusammen, so entstehen verschiedene Sulfonsäuren, je nach der Menge des angewandten Vitriolöls, der Temperatur und der Dauer der Einwirkung. Diese Säuren entsprechen alle der Formel  $C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_3)_x$ . Zuweilen entstehen hierbei isomere Säuren von verschiedenem Drehungs- und Reduktionsvermögen. Je niedriger die Temperatur während der Einwirkung war, und je kürzer die Dauer der Einwirkung, um so schwächer ist das Drehungsvermögen (theils +, theils -). Mit steigender Temperatur und Dauer nimmt das Drehungsvermögen nach rechts zu, und wächst das Reduktionsvermögen.

Die freien Sulfonsäuren sind amorph, äulserst hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Kochen mit Wasser zersetzen sie sich ziemlich rasch in  $H_2SO_4$  und Glykose. Schneller als durch Wasser werden die freien Sulfonsäuren durch Alkohol zersetzt. Dieser entzieht ihnen, schon in der Kälte, Schwefelsäure und erzeugt Sulfonsäuren mit geringerem Schwefelsäuregehalt, die in Alkohol schwer löslich sind. Kocht man die Sulfonsäuren mit Alkohol, so verlieren sie alle Schwefelsäure und scheiden einen dextrinartigen Körper  $C_6H_{10}O_5$  (identisch mit Holzdextrin (?), ab.

Die Ca-, Ba- und Pb-Salze der Sulfonsäuren sind pulverförmig, leicht löslich in Wasser und werden, aus den wässrigen Lösungen, durch genügend Alkohol gefällt. Beim Kochen mit Wasser scheiden die Baryumsalze  $BaSO_4$  aus, und es bleiben Sulfonsäuren derselben Stammsubstanz, aber halb so viel Schwefelsäure enthaltend, übrig (HÖNIC, SCHUBERT, *M.* 6, 711; 7, 458).  $C_{6n}H_{10n-x}O_{5n-x}(SO_3H)_x + \frac{x}{2}H_2O = C_{6n}H_{10n}O_{5n-x}(SO_4H)_x + \frac{x}{2}H_2SO_4$ .

**Triacetylcellulose**  $C_{18}H_{24}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ . *B.* 1 Thl. Cellulose (Baumwolle, Filtrirpapier) wird mit 6–8 Thln. Essigsäureanhydrid auf  $180^\circ$  erhitzt (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Flocken. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in konzentrierter Essigsäure. Wird von Alkalien leicht zerlegt in Essigsäure und Cellulose. Essigsäureanhydrid ist ohne Wirkung. Lässt man kleinere Mengen (2 Thle.) Essigsäureanhydrid auf Cellulose einwirken, so erhält man Mono- und Diacetylcellulose.

**Pentacetylcellulose**  $C_{16}H_{20}O_{10} = C_6H_5(C_2H_3O)_5O_5$ . *B.* Bei 16stündigem Kochen von Baumwolle mit Essigsäureanhydrid und einer Spur  $ZnCl_2$  (CROSS, BEVAN, *Soc.* 57, 2). — Schmilzt ohne Zersetzung. Löslich in Essigsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. Die Lösung in kochendem Nitrobenzol gelatinirt beim Erkalten. Wird von Schwefelsäure zersetzt, löst sich aber unzersetzt in kalter Salpetersäure. Wird durch  $KMnO_4$  und durch Kochen mit verd. Mineralsäuren nicht verändert.

Durch Behandeln von Filtrirpapier mit Natriumacetat, Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure erhielt FRANCHIMONT (*B.* 12, 1941) **acetylirte Triglykose**  $C_{18}H_{21}(C_2H_3O)_{11}O_{16}$  (?), die aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisirte, bei  $212^\circ$  schmolz, sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und noch weniger in Aether löste. Charakteristisch für die Celluloseacetate ist, dass ihre Lösungen in heissem Nitrobenzol beim Erkalten gelatiniren.

**Oxycellulose**  $C_{18}H_{26}O_{16}$ . *B.* Beim Kochen von Cellulose mit Salpetersäure (von 60%) (CROSS, BEVAN, *Soc.* 43, 22). Man filtrirt, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser, wobei er gelatinös wird, und behandelt ihn dann mit verdünnter Natronlauge. Die alkalische Lösung fällt man durch eine Säure. — Amorph. Löslich in Alkalien. Wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren, Salze und Alkohol gefällt. Wird durch Jod nicht gefärbt. Reducirt FEHLING'sche Lösung beim Kochen (FLINT, TOLLENS, *A.* 272, 289). Löst sich in Vitriolöl, dabei in Dextrin übergehend. Wäscht man frisch gefällte Oxycellulose mit konzentrierter Salpetersäure und löst sie dann in einem Gemisch aus gleichen Raumtheilen Vitriolöl und konc.  $HNO_3$ , so entsteht **Trinitrooxycellulose**  $C_{18}H_{23}(NO_3)_3O_{16}$ , welche nach einstündigem Stehen der Lösung, durch Wasser, in Flocken ausgefällt wird.

LINDSEY und TOLLENS (*A.* 267, 368) ertheilen der Oxycellulose die Formel  $C_{36}H_{60}O_{31}$ .

**Hydrocellulose (Amyloid?)**  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . *B.* Bei 12stündigem Verweilen von Cellulose in Schwefelsäure von  $45^\circ$  (BAUMÉ) oder bei 24stündigem Verweilen in Salzsäure von  $21^\circ$  (B.). Entsteht auch bei der Einwirkung von gasförmigem  $HCl$ ,  $HBr$  und  $HJ$



auf Cellulose, doch ist hierbei die Gegenwart von Feuchtigkeit unbedingt erforderlich. Salpetersäure (von 43° B.) bewirkt gleichfalls die Umwandlung der Cellulose in Hydrocellulose, es werden aber gleichzeitig Salpetersäureverbindungen gebildet. Syrupförmige Phosphorsäure wirkt sehr langsam auf Cellulose ein, schweflige Säure gar nicht. Oxalsäurelösung wirkt bei 100°, in geschlossenen Gefäßen leicht ein, schwerer Wein- und Citronensäure. Ameisensäure und Essigsäure bewirken die Bildung von Hydrocellulose erst bei 110°. Auch Salzlösungen ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  . . .) bewirken die Bildung von Hydrocellulose, indem diese Salze leicht freie Säure abgeben (A. GIRARD, *A. ch.* [5] 24, 337). Auf der Bildung von Hydrocellulose beruht das Wegweizen von Cellulose aus der Wolle (bei der Tuchfabrikation), durch Behandeln des Tuches mit Schwefelsäure, Chloraluminium u. s. w. — D. Man taucht einige Minuten lang Baumwolle in dreiprocentige Schwefelsäure, presst sie dann aus, trocknet an der Luft und erhitzt sie drei Stunden lang, in geschlossenen Gefäßen, auf 70°. Hierauf wird die gebildete Hydrocellulose zerrieben und mit Wasser gewaschen (GIRARD). — Gleicht im Aeußeren der angewendeten Cellulose, ist aber sehr leicht zerreiblich. Löst sich in Säuren und geht dabei viel schneller in Glykose über als Cellulose. Löst sich fast momentan in Kupferoxydammoniaklösung. Sehr oxydirbar; absorbiert schon bei 50° allmählich Sauerstoff. Schwärzt sich bei mehrstündigem Erwärmen auf 80–100° unter Bildung von in Wasser löslichen Huminsubstanzen, die FEHLING'sche Lösung reduciren und durch Bleiessig gefällt werden. Die gleichen Substanzen entstehen beim Erhitzen von Hydrocellulose mit 10 Thln. einprocentiger Kalilauge auf 160°, wobei fast völlige Lösung erfolgt. In Kalilauge von 40° B. quillt Hydrocellulose auf und schrumpft zusammen; unter dem Mikroskop bemerkt man hierbei ein charakteristisches Zersprengen der einzelnen Stücke. Liefert mit Salpeterschwefelsäure dieselbe Reihe von Pyroxylinen wie Cellulose.

Mit Hydrocellulose wahrscheinlich identisch ist das Amyloid, welches man durch Lösen von 1 Thl. Baumwolle in 8–10 Thln. verdünnter Schwefelsäure (3 Thle.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$ ) und Füllen der Lösung mit Wasser erhält (FLECHSIG, *H.* 7, 526; FERWER, *D.* 159, 218). Es quillt in Wasser auf, löst sich in ammoniakalischer Kupferoxydlösung, färbt sich mit Jodlösung, auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, wie Stärke, blau (Reaktion auf Cellulose). Die Blaufärbung verschwindet durch Wasserzusatz. In reinem Wasser ist Amyloid etwas löslich. Es wird von verdünnten Mineralsäuren, schon in der Kälte, in Dextrin umgewandelt (Unterschied von Cellulose).

Auf der Entstehung von Amyloid beruht die Darstellung des Pergamentpapiers. Die äußerste Celluloseschicht des Papiers wird hierdurch in Amyloid umgewandelt.

**Colloïdale Cellulose.** B. Beim Behandeln von Cellulose mit Schwefelsäure von 50° B. (GUIGNET, *B.* 22 [2] 574). — Gelatinös, durchsichtig. Bildet mit Wasser eine milchähnliche Lösung, welche durch  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Alkohol u. s. w. gefällt wird. Geht, durch Eintauchen in Schwefelsäure von 60° B., in unlösliche Cellulose über. Rechtsdrehend. Wird durch Jod nicht gefärbt.

**Lignin (Holzsubstanz)**  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$  (?). Das Holz besteht zu etwa gleichen Theilen aus Cellulose und Lignin. Letzteres ist kohlenstoffreicher als Cellulose und wird von Reagenzien viel leichter angegriffen. Durch Behandeln von Holz mit Kaliumchlorat und Salpetersäure (oder mit Brom) wird das Lignin zerstört, und es bleibt Cellulose rein zurück.

In dieser Weise fand SCHULZE (*SACHSSE, Farbstoffe, Kohlehydrate* . . . S. 145), dass 100 Thle. Holz bestehen aus:

	Cellulose	Lignin
Steineiche	45,87	54,13
Erle	47,97	52,03
Hainbuche	48,41	51,59
Akacie	52,94	47,06
Kiefer	58,11	41,89

Da nun nach CHEVANDIER (*A. ch.* [3] 10, 129; vgl. *J.* 1847/48, 1098) das getrocknete Holz, nach Abzug der Asche, besteht aus:

	C	H	N	O	Asche
Hainbuche	49,48	6,08	0,84	43,60	1,62
Rothbuche	49,89	6,07	0,93	43,11	1,06
Pappel	50,31	6,32	0,98	42,39	—
Birke	50,61	6,23	1,12	42,04	0,85
Eiche	50,64	6,03	1,28	42,05	1,65
Weide	51,75	6,19	0,98	41,08	2,00

so lässt sich die Zusammensetzung des Lignins annähernd zu  $C_{18}H_{24}O_{10}$  berechnen (SCHULZE).

Das durch Wasser, verd. Säuren und Alkalien, Alkohol und Aether gereinigte Lignin (Buchen- und Eichenholz) enthält nur Spuren freier Cellulose. Beim Erhitzen von Lignin mit HJ entsteht viel  $CH_3J$  (BENEDIKT, BAMBERGER, *M.* 11, 260). Beim Erhitzen von 1 Thl. Lignin mit 4–5 Thln. KOH und 1 Thl. Wasser auf  $185^\circ$  erfolgt Spaltung in (61–64%) Cellulose und (12–14%) zwei Ligninsäuren. Daneben entstehen Essigsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Protokatechusäure, Brenzkatechin und  $NH_3$  (LANGE, *H.* 14, 30). Die Ligninsäuren sind hellbraune, amorphe Pulver, unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkalien; sie sind stickstofffrei. Die eine Ligninsäure löst sich in Alkohol und hält C = 61,5%; H = 5,5%; die andere Ligninsäure ist in Alkohol unlöslich und hält C = 58,9%; H = 5,3% (L.). Lignin wird durch Kochen mit Schwefelsäure (von 50%) nicht verändert (Unterschied vom Holzgummi). Durch ein Gemisch aus Phloroglucin und verd. HCl wird es, schon in der Kälte, roth gefärbt. Das Lignin aus Tannenholz verhält sich wie jenes aus Buchen- oder Eichenholz (LANGE, *H.* 14, 217).

**Nachweis von Lignin** (im Papier). Lignin wird durch Anilinsulfat gelb gefärbt (SCHAFRINGER, *Fr.* 4, 250). — Noch empfindlicher ist die Reaktion mit Phloroglucin (WIESNER, *Fr.* 17, 511). Man befeuchtet die Substanz mit einer  $\frac{1}{2}$  procentigen Phloroglucinlösung und fügt einen Tropfen Salzsäure hinzu. Es tritt eine Rothfärbung ein. Mit gebleichten Papieren gelingt die Reaktion nicht, weil durch das Bleichen das Lignin gerade zerstört wird.

In der Holzsubstanz hat SINGER (*M.* 3, 409) aufgefunden: Vanillin, Coniferin, Holzgummi und einen in Wasser löslichen Körper, welcher durch HCl gelb gefärbt wird. — Durch abwechselndes Behandeln von Pflanzengewebe mit Säuren (verdünnter und concentrirter Salzsäure,  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ , Kupferoxydammoniak, Kalilauge u. s. w.) hat FREMY (*Fr.* 18, 354) das Pflanzengewebe in eine Reihe von Bestandtheilen getrennt, die er als Cellulose, Paracellulose (nach dem Behandeln mit Säuren in Kupferoxydammoniak löslich), Metacellulose (in  $CuO \cdot NH_3$  überhaupt nicht löslich), Vaskulose und Cutose (die feine durchsichtige Aussenhaut der Pflanzen, die sich ganz wie Vaskulose verhält, aber in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien leicht löslich ist) bezeichnet. Salpetersäure oxydirt die Cutose zu Korksäure (FREMY, URBAIN, *J.* 1885, 1802). Beim Kochen der Cutose mit Kalilauge entstehen Stearocutinsäure  $C_{28}H_{48}O_4$  und flüssige Oleocutinsäure  $C_{14}H_{20}O_4$  (Fr., Ur.). Zusammensetzung des Pflanzengewebes: FREMY, *J.* 1859, 529; PAYEN daselbst, FREMY, TERREIL, *J.* 1868, 762; KABSCH in SACHSSE'S *Farbstoffe* u. s. w. p. 147.

**Vaskulose**  $C_{18}H_{18}O_7$ . *D.* Hollundermark wird nach einander mit indifferenten Lösungsmitteln, verdünnten Alkalien, verdünnten Säuren und Kupferoxydammoniak behandelt (FREMY, URBAIN, *Bl.* 37, 409). — Unlöslich in  $H_2SO_4 \cdot H_2O$ , Kupferoxydammoniak, löslich in Chlorwasser, Salpetersäure, in Alkalien (nur unter höherem Druck). Wird durch den Sauerstoff der Luft in harzige Säuren übergeführt, die sich in Alkalien lösen. Beim Behandeln mit Oxydationsmitteln entstehen harzige Säuren, zunächst eine Säure  $C_{18}H_{16}O_{10}$  (unlöslich in Alkohol), dann eine Säure  $C_{18}H_{14}O_{11}$  (löslich in Alkohol) und die Säure  $C_{18}H_{10}O_6$  (löslich in Aether). Vaskulose liefert, bei der trockenen Destillation, Holzgeist und Essigsäure. Mit Vitirolöl scheint ein Körper  $C_{18}H_{18}O_7$  gebildet zu werden. Beim Schmelzen mit Alkalien wird Ulminsäure gebildet.

**Kork und cuticularisirte Membranen.** Beide Substanzen sind als Umwandlungsprodukte der Cellulose zu betrachten. Sie sind ziemlich widerstandsfähig gegen Reagenzien. In den Pflanzen kommen sie stark gemengt mit stickstoffhaltigen Substanzen, Wachs u. s. w. vor. Analyse des Korkes (von *Quercus suber*): DÖPPING, *A.* 45, 291; MITSCHERLICH, *A.* 75, 311. Die Korksubstanz ist viel kohlenstoffreicher als Cellulose. Durch Behandeln derselben mit Säuren hinterlässt sie einen Rückstand von Cellulose (aus Kork 2,55%, MITSCHERLICH). Beim Behandeln von Korksubstanz mit Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Korksäure. Bestandtheile der Korksubstanz (Cutin u. s. w.): FREMY, *J.* 1859, 536; PAYEN, *J.* 1859, 537.

**Tunicin**  $C_6H_{10}O_6$ . *V.* Als Tunicin bezeichnet BERTHELOT (*A. ch.* [3] 56, 149) die Cellulose des Thierreichs. Sie findet sich im häutigen Sack von *Ascidia mammillaris* (SCHMIDT, *A.* 54, 318), im Mantel der Tunicaten (LÖWIG, KÖLLIKER, *J. pr.* 37, 439; BERTHELOT). Nach VIRCHOW (*J.* 1853, 592) findet sich im menschlichen Gehirn und in degenerirter menschlicher Milz ein „celluloseartiger“ Körper. — *D.* Man kocht den Mantel der Tunicaten (am besten frische *Phallusia mammillaris*) mit Wasser im PAPIN'schen Topf, kocht hierauf mit verdünnter Salzsäure (oder Salpetersäure) und endlich mit concentrirter Kalilauge. Man wäscht schliesslich mit Alkohol u. s. w. (SCHÄFER, *A.* 160, 323).

Nach BERTHELOT verhält sich Tunicin im Allgemeinen wie Cellulose, ist aber viel



widerstandsfähiger gegen Säuren. Es wird bei mehrwöchentlichem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht verändert, geht aber, beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Kochen der Lösung mit Wasser, in Glykose über (WINTERSTEIN, *B.* 26, 363; vgl. FRANCHIMONT, *B.* 12, 1939). Verbrennungswärme für 1 g = 4,1632 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *B.* [3] 4, 231). Von Fluorborgas wird Tunicin, in der Kälte, nicht verändert, während Cellulose dadurch verkohlt.

Nach SCHÄFER ist die Thiercellulose identisch mit der Pflanzencellulose. Sie löst sich in Kupferoxydammoniak, giebt mit konzentrierter Schwefelsäure und Jod dieselbe Blaufärbung wie Cellulose und wird von rauchender Salpetersäure in Colloxylin verwandelt. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung. — Nach LUCA ist in der Haut der Seidenraupen (*J.* 1861, 721) und der Schlangen (*J.* 1863, 651) Cellulose enthalten, welche aber, schon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Glykose übergeht.

**Lignose**  $C_{18}H_{26}O_{11}$ . *B.* Entsteht, neben Glykose, beim Kochen von Glykolignose (gereinigtes Tannenholz) mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure [spec. Gew. = 1,12] und 2 Vol. Wasser) (ERDMANN, *A. Spl.* 5, 224).  $C_{30}H_{46}O_{21}$  (Glykolignose) +  $2H_2O = 2C_6H_{12}O_6$  (Glykose) +  $C_{18}H_{26}O_{11}$  (Lignose). BENTE (*B.* 8, 476) erhielt, bei dieser Spaltung, nur halb so viel Glykose, als die Gleichung erfordert. — Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, wenig brenzkatechinartige Körper und außerdem Oxalsäure und Bernsteinsäure (BENTE, *B.* 8, 478). Hinterlässt, beim Kochen mit schwacher Salpetersäure, Cellulose.

**Drupose**  $C_{12}H_{20}O_8 = C_{18}H_{28}O_{12}$  (?). *B.* Entsteht, neben Glykose, beim Kochen von Glykodrupose (die gereinigten Concretionen der Birnen) mit verdünnter Salzsäure (ERDMANN, *A.* 138, 7).  $C_{24}H_{40}O_{16}$  (Glykodrupose) +  $4H_2O = 2C_6H_{12}O_6$  (Glykose) +  $C_{12}H_{20}O_8$  (Drupose). — Grauröthlich. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Kupferoxydammoniak. Hinterlässt, beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, Cellulose.

**Jute.** Die Jute hält, nach dem Waschen mit  $NH_3$ , 70% Cellulose und 30% inkrustierende und andere Substanzen (CROSS, BEVAN, *Soc.* 38, 667). Beim Erwärmen von Jute mit fünfprocentiger Schwefelsäure auf 80–90° wird ein Lignocellulose  $C_{11}H_{20}O_{10}$  (bei 90°  $C_{12}H_{18}O_9$  bei 105°) gebildet, eine zähe, braune, hygroskopische Masse, die sich in Alkohol löst, inaktiv ist und, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Essigsäure und viel Furfural liefert und einen unlöslichen Körper hinterlässt (CR., B., *Soc.* 41, 99). [Diese Produkte entstehen auch, wenn man Rohrzucker mit Vitriolöl behandelt, dann Wasser hinzugiebt und kocht.] Lignocellulose verbindet sich mit 3–4 Mol. Salpetersäure (CR., B., *Soc.* 55, 202). Die Cellulose der Jute wird aus der Lösung in Kupferoxydammoniak, durch Säuren, nur theilweise (zu  $\frac{4}{5}$ – $\frac{9}{10}$ ) ausgefällt; gelöst bleibt ein dextrinartiger Körper.

CROSS und BEVAN bezeichnen den Hauptbestandtheil der Jute als Bastose; derselbe zerfällt, bei verschiedenen Reaktionen, in Cellulose und Bastin  $C_{19}H_{24}O_9$ .

Mit Alkalilauge gereinigte Jute liefert, beim Behandeln mit feuchtem Chlorgase, einen Körper  $C_{19}H_{18}Cl_4O_9$ , der in Alkohol und Eisessig löslich ist und daraus durch Wasser in gelben Flocken gefällt wird. Dieser Körper riecht wie Chloranil, löst sich in  $NH_3$  mit Purpurfarbe und löst sich in Kaliumsulfidlösung mit Magentafarbe. Er löst sich in warmer Kalilauge, und Säuren fallen aus dieser Lösung eine in Alkohol lösliche Verbindung  $C_{18}H_{20}Cl_2O_8$  (bei 105°). Der Körper  $C_{19}H_{15}Cl_4O_9$  wird auch beim Chloriren von Hanf, Flachs und Manillahanf erhalten. Mit überschüssigem Chlor entsteht der Körper  $C_{38}H_{44}Cl_{11}O_{16}$  (CR., B., *Soc.* 43, 19; 55, 204).

Jute, die, in einem feuchten Schiffsraum lagernd, in Fäulniss übergegangen war, hielt 57–66% Cellulose und gab an Wasser eine Säure und einen in Alkohol löslichen Körper  $C_{26}H_{34}O_{16}$  ab (CR., B., *Soc.* 41, 92). Das Baryumsalz  $Ba.C_{26}H_{32}O_{16}$  der Säure war amorph, in Alkohol unlöslich. Der Körper  $C_{26}H_{34}O_{16}$  lieferte, beim Schmelzen mit Kali, Protokatechusäure.

**Esparto.** Aus dem Esparto wird durch Alkali ein Harz  $C_{21}H_{24}O_8$  ausgezogen, das aus der Alkalilösung, durch Säuren, flockig gefällt wird. Es löst sich in Essigsäure und liefert, beim Behandeln mit  $KClO_3$  und  $HCl$ , einen Körper  $C_{27}H_{33}Cl_4O_{10}$  (CROSS, BEVAN, *Soc.* 38, 668). Beim Erhitzen von Esparto in Chlorgas resultirt ein Körper  $C_{27}H_{33}Cl_4O_{12}$ . Beim Behandeln mit Brom liefert das Espartoharz die Verbindungen  $C_{17}H_{14}Br_4O_6$ ,  $C_{15}H_{12}Br_4O_5$ ,  $C_{27}H_{28}Br_4O_{10}$  (CR., B., *Soc.* 41, 94). Mit fünfprocentiger Salpetersäure liefert Esparto, in der Kälte, Cellulose und eine achtbasische Säure  $C_{25}H_{39}NO_{25}$ .

**2. Stärke (Amylum)**  $C_6H_{10}O_5$  (?). *V.* Allgemein verbreitet im Pflanzenreich. Die Stärke ist das Hauptprodukt der ersten Assimilationsthätigkeit der chlorophyllhaltigen

Pflanzenzelle. Sie findet sich daher in fast allen grünen beblätterten Pflanzen, während sie in den chlorophyllfreien Kryptogamen meist fehlt. Innerhalb der Pflanze entsteht die Stärke nur im Protoplasma. Sie häuft sich namentlich in Organen an, welche bestimmt sind, als Reservestoffbehälter für weiter sich entwickelnde Sprosse zu dienen. Daher sammelt sie sich im Herbste in den Markstrahlen des Holzes an, ebenso in Knollen und Wurzeln (Kartoffeln), in Früchten (Kastanien, Eicheln, Reis), in Samen (der Cerealien, Leguminosen). — D. (Stärkefabrikation.) In den Stämmen der Bäume ist meist zu wenig Stärke enthalten, als dass sich die Gewinnung derselben lohnte. Nur aus einigen Palmen stellt man Stärke dar. Die in Europa vorzugsweise zur Stärkefabrikation benutzten Rohstoffe (Kartoffel, Weizen, Mais) sind ärmer an Stärke als die Pflanzen der Tropengegenden (wie *Jatropha Manihot*, *Sagum Rumphii* u. s. w.).

1. Aus Kartoffeln. Die gewaschenen Kartoffeln werden zerrieben und der erhaltene Brei auf Sieben, bei stetem Zufluss von Wasser, ausgewaschen. Zur Entfernung der beigemengten Nebensstoffe wird die Stärke durch Schlämmen und Dekantiren von den sich leichter absetzenden Beimengungen befreit. Dem letzten Waschwasser wird meist etwas Schwefelsäure zugefügt, wodurch der hartnäckig anhängende Faserstoff zurückgehalten wird. Die gewaschene Stärke entwässert man in Centrifugen und trocknet sie bei nur allmählich gesteigerter Hitze, indem sonst Kleisterbildung eintreten würde.

2. Aus Weizen. Der Weizen wird in Wasser eingeweicht, dann zerrieben und hierauf mit Wasser der Gährung überlassen. Hierbei tritt Säurebildung ein, infolge dessen der Kleber zum Theil gelöst, zum Theil aufgelockert wird. Man wäscht nun die Stärke aus der vergährten Masse aus und lässt absitzen. Die reinen Stärkekörner setzen sich zunächst ab, auf ihnen lagert sich der (meist gefärbte) Kleber an. Man reinigt durch Schlämmen und trocknet wie bei Kartoffelstärke. — Da bei der Gährung der größte Theil des Weizenklebers verloren geht, so erscheint es viel rationeller, das Weizenmehl mit Wasser zum Teige anzurühren und dann auf Sieben, unter stetem Wasserzufluss, auszuwaschen. Man gewinnt hierbei den auch zur menschlichen Nahrung geeigneten Kleber (Gluten) als Nebenprodukt.

3. Die Gewinnung der Stärke aus Mais (Maizena) erfolgt ganz wie jene aus Weizen (England, Amerika). — Von allen Rohstoffen ist der Reis am reichsten an Stärke. Seine Verarbeitung erfordert aber zunächst eine Behandlung mit Aetznatron oder Sodalösung, da durch bloßes Quetschen die Trennung der Stärke von den übrigen Bestandtheilen nicht bewirkt werden kann. In der alkalischen Flüssigkeit löst sich ein Theil des Klebers. — Aus den Früchten der Rosskastanie lässt sich sehr leicht, ähnlich wie aus Kartoffeln, Stärke darstellen.

Arrow-root. a. Westindisches (Marantastärke). Aus den Knollen von *Maranta arundinacea* L., *M. indica* u. a. — b. Ostindisches von *Curcuma angustifolia* Roxb. und *C. leukorhiza* Roxb. — Tapioca wird aus den Knollen von *Manihot utilisima* Pohl und auch aus *M. Janipha* Pohl u. a. bereitet (Südamerika). Die Knollen werden geschält, gewaschen, getrocknet und pulverisirt und bilden dann das käufliche Manioc. Durch Schlämmen bereitet man daraus die Stärke (Cassavastärke, brasilianisches Arrow-root). Die feuchte Stärke wird mittelst Siebe gekörnt und die Körner auf erhitzten Metallplatten getrocknet. Hierdurch tritt eine partielle Verkleisterung ein. Das Produkt ist die Tapioca des Handels, welche zum Theil in Europa (Frankreich) aus Cassavemehl dargestellt wird. — Sago wird aus dem Marke einiger Palmen (*Sagum Rumphii* W., auch *S. laevis* R. und *S. farinifera* Lam . . .) bereitet (Ostindien, Westindien). In Europa bereitet man künstlichen Sago aus Kartoffelstärke.

Die Stärke bildet mehr oder weniger rundliche Körner, die geschichtet sind. In der Achse des Kornes befindet sich stets ein Kern, um welchen die Schichten gelagert sind. Die Schichtung lässt sich nicht immer unmittelbar erkennen. Durch verdünnte Säuren oder Alkalien oder noch besser durch Chromsäurelösung wird die Schichtung leichter sichtbar (bei Weizenstärke).

Die Größe der Stärkekörner schwankt sehr. Die großen, linsenförmigen Stärkekörner des Weizens haben (bei *Triticum vulgare*) einen Durchmesser von 0,0140 bis 0,0390 mm, im Mittel = 0,0282 mm (WIESNER, *Rohstoffe des Pflanzenreichs*, p. 263). Die kleinsten Stärkekörner (0,002—0,015 mm im Durchmesser) finden sich im Reis, Hafer, Buchweizen (WIESNER). — Die Stärkekörner polarisiren das Licht nach Art der sogenannten doppelt brechenden Krystalle.

Spec. Gew. der Stärke aus:

	lufttrocken	bei 100° getrocknet
Kartoffeln	1,5029	1,6330
Arrow-root	1,5045	1,5648



(FLÜCKIGER, *Fr.* 5, 305). Die Stärke ist sehr hygroskopisch (NOSSIAN, *J.* 1861, 714). Mol.-Verbrennungswärme (für  $C_6H_{10}O_5$ ) = 677,5 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305; vgl. *J. pr.* [2] 31, 291; BERTHELOT, VIELLE, *A. ch.* [6] 10, 459).

Die Stärke besteht aus einem innigen Gemenge zweier isomerer Körper, von denen die Hauptmasse, das eigentliche Amylum, als Granulose bezeichnet wird, während der andere ein celluloseartiger (?) Körper ist (NÄGELI, *J.* 1859, 544). Durch verdünnte Säuren und Fermente (Speichel) kann das Gemenge zerlegt werden: die Granulose löst sich, die Cellulose bleibt zurück. Die Trennung erfolgt in 2–4 Tagen, wenn man 1 Thl. Stärke mit 36–40 Thln. concentrirter Kochsalzlösung, die 1% wasserfreie Salzsäure enthält, bei 60° digerirt (SCHULZE, *Sachsse, Farbstoffe u. s. w.*, p. 123). Behandelt man Stärkekleister (5–6 g Stärke auf 100 ccm Wasser) 4–8 Minuten lang mit filtrirtem Malzauszug, in der Kälte, so löst sich die Granulose vollständig (BROWN, HERON, *A.* 199, 190). Die Stärkecellulose ist unlöslich in Wasser und wird von Malzextrakt nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit Wasser löst sich der grössere Theil der Stärkecellulose unter Bildung von löslicher Stärke. Der unlösliche Antheil löst sich leicht in Kalilauge und geht, beim Digeriren damit, in lösliche Stärke über (BROWN, HERON). Die Stärkecellulose färbt sich mit Jod schwach rothgelb oder bräunlich, mit Schwefelsäure und Jod aber blau. Die sogenannte Stärkecellulose ist jedenfalls mit der gewöhnlichen Cellulose der Pflanzen nicht identisch. Schon die leichte Umwandlung der Stärkecellulose in „lösliche Stärke“ spricht dagegen. Beim Verzuckern der Stärke durch verdünnte HCl wird (aus Kartoffelstärke) nur etwa 0,25% eines unlöslichen Rückstandes erhalten, der aber keine Cellulose ist, da er sich zum grössten Theile in Alkohol und Aether löst (SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 91). Wie es scheint, ist die Stärkecellulose nichts anderes als Amylodextrin (vgl. BRUKNER, *M.* 4, 912). Die Cellulose der Reisstärke hält SOSTEGNI (*G.* 15, 384) für ein Gemisch aus Cellulose und Cutose (s. S. 1079).

NÄGELI schlug für Stärke die Formel  $C_{36}H_{62}O_{31}$  vor, welche SACHSSE durch Bestimmung der aus (bei 100–110° getrockneter) Stärke gebildeten Glykosemenge bestätigen zu können glaubte (*Fr.* 17, 232). Genaue Glykosebestimmungen führten aber unzweifelhaft zur Formel  $(C_6H_{10}O_5)_x$  für wasserfreie Stärke (SALOMON, *J. pr.* [2] 25, 362; 28, 84; L. SCHULZE, *J. pr.* [2] 28, 314). Die lufttrockene Stärke hält durchschnittlich 17,7% Wasser, entsprechend der Formel  $6C_6H_{10}O_5 + 13H_2O$ . Dieses Wasser entweicht vollständig bei 120°.

**Löslichkeit der Stärke.** Unverletzte Stärkekörner lösen sich nicht in Wasser, wird aber Stärke mit kaltem Wasser abgerieben, so löst sich ein Theil derselben auf. Die Lösung lässt sich filtriren, giebt aber durch Dialyse keine Stärke ab. Die Stärkelösung wird durch Jod blau gefärbt und ist stark rechtsdrehend; durch Zusatz von Alkohol u. s. w. kann die gelöste Stärke gefällt werden (JESSEN, *J.* 1859, 544; DELFFS, *J.* 1859, 545; FLÜCKIGER, *J.* 1860, 500). In concentrirter Brom- und Jodkaliumlösung quillt Stärke sehr stark auf und löst sich dann in Wasser, unter Zurücklassung von etwas Cellulose (?) (PAYEN, *J.* 1865, 596). Aehnlich verhält sich Stärke gegen Chlorecalcium (FLÜCKIGER). Durch verdünnte Säuren kann Stärke ebenfalls löslich gemacht werden, am langsamsten durch Essigsäure (BÉCHAMP, *J.* 1856, 672), weit rascher durch Mineralsäuren, welche aber die gebildete, krystallisirte, lösliche Stärke (Amylodextrin) bald in Dextrin und Zucker überführen.

Krystallisirte, lösliche Stärke s. Amylodextrin.

Dieselbe (?) lösliche Stärke entsteht durch Behandeln von Stärke mit verdünnter Salpetersäure. Sie löst sich nach REICHARDT (*J.* 1875, 787) in 40 Thln. Wasser von 20°, und wird von Brom (und Silberoxyd) zu Dextronsäure oxydirt. Ferner entsteht lösliche Stärke bei der Einwirkung der Lösungen von Chlorzink (BÉCHAMP, *J.* 1856, 670; MOHA, *A.* 115, 211; nach BÉCHAMP entsteht durch  $ZnCl_2$  kein Dextrin), oder von Zinnchlorid (PATR, *J.* 1856, 672, giebt dem Produkte die Formel  $C_{34}H_{46}O_{23}$ ) auf Stärke und bei der Reduktion von Dinitrostärke  $C_6H_5(NO_2)_2O_5$  mit Eisenchlorür (BÉCHAMP, *J.* 1862, 470). Letztere ist in Wasser löslich, auch in Alkohol und zeigt dasselbe Drehungsvermögen wie die „lösliche Stärke“. Auch bei anhaltendem Erhitzen von Stärke mit Glycerin entsteht, durch Alkohol fällbare, lösliche Stärke (KABSCH, *Fr.* 2, 217).

Zur Darstellung von amorpher, „löslicher Stärke“ erhitzt man 1 Thl. Kartoffelstärke mit 16,7 Thln. Glycerin  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 190°, lässt auf 120° erkalten und gießt dann die Lösung allmählich in das 2–3 fache Volumen starken Alkohols (ZUKOWSKY, *B.* 13, 1396). Das so erhaltene Präparat löst sich sehr leicht in warmem Wasser. Die concentrirte wässrige Lösung gesteht nach einiger Zeit zur trüben Gallerte; sie wird durch Kalk und Barytwasser gefällt. Drehungsvermögen:  $[\alpha]_D = +206,8^\circ$ .

Nach SALOMON (*J. pr.* [2] 28, 111) gewinnt man lösliche Stärke durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Sieden von 100 g Kartoffelstärke mit 1 l Wasser und 5 g  $H_2SO_4$ . Die von der Schwefel-

säure durch  $BaCO_3$  befreite Lösung wird etwas eingengt und mit Alkohol gefällt, der Niederschlag in Wasser gelöst, wieder mit Alkohol gefällt und endlich abermals in Wasser gelöst. Man verdampft die wässrige Lösung bis zum Syrup und wäscht das beim Erkalten sich ausscheidende Pulver mit viel kaltem Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether. — Zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb  $105^\circ$ . Besitzt fast das gleiche Drehungsvermögen wie Dextrin.

Die amorphe, lösliche Stärke ist nach MUSCULUS (*J.* 1879, 835) in kaltem Wasser löslich; nach dem Eintrocknen wird sie unlöslich, selbst in kochendem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Jod intensiv blau gefärbt. Diffundirt nicht durch thierische Membran und reducirt nicht FEHLING'sche Lösung (Unterschied von Amylodextrin). Nach BROWN, MORRIS (*Soc.* 55, 450) ist „lösliche Stärke“ fast unlöslich in kaltem Wasser, löst sich aber bei  $60-70^\circ$  leicht in Wasser; rechtsdrehend.  $[\alpha]_D = 216^\circ$ .

Beim Erhitzen von Stärke mit Wasser tritt Kleisterbildung ein. Bei etwa  $50^\circ$  nimmt man ein deutliches Aufquellen wahr (bei Gerstenstärke schon bei  $37,5^\circ$ ), und die völlige Verkleisterung erfolgt bei  $55^\circ$  (Roggenstärke),  $61,3^\circ$  (Reisstärke),  $67,5^\circ$  (Weizenstärke),  $87,5^\circ$  (Eichelstärke) (LIPPMANN, *J.* 1861, 715). Der Kleister wird beim Stehen sauer, durch Bildung von Milchsäure (BRACONNOT). Beim Austrocknen wird der Kleister hornartig und quillt beim Erwärmen nicht mehr auf. Ebenso verhält er sich beim Gefrieren. — Physikalische Eigenschaften des Kleisters: BROWN, HERON, *A.* 199, 194. — Stärke ist unlöslich in Kupferoxydammoniak.

Die Stärke färbt sich, bei Gegenwart von Wasser, durch Jod blau (s. Jodstärke *S.* 1085). Je niedriger die Temperatur ist, um so empfindlicher ist die Jodstärkereaktion (FRESSENIUS, *A.* 102, 184). — Stärke färbt sich mit Brom gelb. Durch Versetzen einer Lösung von Stärke in konzentrierter Salzsäure mit Bromwasser wird ein pomeranzengelbes Pulver gefällt, das sehr leicht das Brom verliert (FRITZSCHE, *A.* 12, 291).

Durch die Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren, Fermenten, auch durch Temperaturerhöhung wird Stärke nach einander in lösliche Stärke, Maltodextrin, Dextrin und Glykose gespalten. Bei der Einwirkung von Malz (Diastase) oder Speichel auf zerriebene Stärke entstehen anfangs nur Dextrin und Maltose und dann, durch weitere Umwandlung der Maltose durch Fermente, Glykose (MERING, *H.* 5, 196; vgl. MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 181). Mit Diastase entsteht ausserdem, als Zwischenprodukt, Maltodextrin. Auf unverletzte Stärke wirkt Malz nicht ein (O'SULLIVAN). Die Menge der gebildeten Spaltungsprodukte hängt von der Temperatur ab: je höher dieselbe ist, um so mehr bildet sich Dextrin, und um so weniger Maltose (s. *S.* 1059). Vgl. PAYEN, *J.* 1865, 597; SCHWARZER, *J.* 1870, 854; SCHULZE, MÄRKER, *J.* 1872, 441; MUSCULUS, *A. ch.* [5] 2, 385; PETIT, *Bl.* 24, 519). Freie Kohlensäure beschleunigt den Prozess der Stärkeumbildung; ebenso wirken kleine Mengen Säure ( $\frac{1}{2}$ –5 mg Citronensäure auf 25 ccm einprocentigen Stärkekleisters und 5 ccm Malzauszug). Größere Mengen Säure machen die Diastase unwirksam. Schwach alkalische Reaktion verlangsamt die Stärkeumsetzung, bei stark alkalischer Reaktion hört sie ganz auf (DETMER, *H.* 7, 1). Durch Speichel und Pankreas entstehen etwa 70% Maltose, daneben Achroodextrin und etwa 1% Glykose (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 406). Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure entstehen nur lösliche Stärke, Dextrin und dann Glykose; dabei geht die Stärke vollständig in Glykose über. Mit mäfsig starker Salzsäure, in der Kälte, entsteht zunächst Amylodextrin, dann Achroodextrin und schliesslich Glykose (NÄGELI). Mischt man Stärke mit wässriger Salzsäure im Mörser, so entsteht ein so zäher Schleim, dass das Pistill am Mörser kleben bleibt (SCHARLING, *A.* 42, 272). Einfluss von verdünnter  $H_2SO_4$  von verschiedener Konzentration auf die Verzuckerung der Stärke: SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 122. Wendet man doppelt so starke Schwefelsäure an, so wird in derselben Zeit die doppelte Menge Stärke in Glykose umgewandelt. Stärke verbindet sich mit Vitriolöl, in der Kälte, zu verschiedenen Sulfonsäuren. Behandelt man Stärke (oder Dextrin) mit Vitriolöl bei  $70^\circ$ , so resultiren  $CO_2$ , Essigsäure, Furfural und ein schwarzer Körper, der, beim Behandeln mit  $HCl$  und  $KClO_3$ , ein Produkt  $C_{21}H_{16}Cl_4O_{10}$  liefert, das sich ganz so verhält, wie das Chlorirungsprodukt  $C_{19}H_{16}Cl_4O_8$  aus Jute (s. *S.* 1080). Organische Säuren (Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure) wirken weit schwächer auf Stärke als Mineralsäuren, doch werden dabei keine anderen Umwandlungsprodukte erhalten als mit verdünnter  $H_2SO_4$ . Erhitzt man Stärke mit Essigsäure (von 20%) vier Stunden lang, unter Druck im Kochsalzbade, so entsteht fast ausschliesslich  $\alpha$ -Dextrin. Erhitzt man länger, so wandelt sich das Dextrin weiter in Glykose um (L. SCHULZE, *J. pr.* [2] 28, 324). Bei  $180^\circ$  scheint mit Essigsäure sich eine Essigsäureverbindung (wahrscheinlich Glykoseacetat) zu bilden (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 60, 100). Mit Essigsäureanhydrid erhält man bei  $140^\circ$  Stärketriacetat. — Kali- und Natronlauge wirken, wahrscheinlich ähnlich wie Säuren, auf Stärke ein und erzeugen schliesslich Dextrin und Glykose (vgl. BÉCHAMP, *A.* 100, 365). Beim Schmelzen mit Kali (GOTTLIEB, *A.* 52, 122) oder Glühen mit Kalk (FRÉMY, *A.* 15,



278) entstehen dieselben Produkte wie aus Rohrzucker. Stärke verbindet sich mit Ammoniak bei 150° zu einem stickstoffhaltigen Körper (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [1861] 3, 16). Beim Erhitzen von Stärke auf 160–200° bildet sich zunächst lösliche Stärke und dann Dextrin. Erhitzt man Stärke mit Wasser im Rohr auf 150–160°, so erhält man Dextrin und Glykose. Bei 170° tritt aber bereits Abscheidung von Kohle ein, während zugleich CO<sub>2</sub> und Ameisensäure entstehen (LOEW, *Z.* 1867, 510). Mit reiner Stärke wird bei 150° keine Glykose gebildet; diese entsteht nur, wenn die Stärke Spuren von Säuren enthält (SOXHLET, *J. Th.* 1881, 87). Bei 200° wird etwas Brenzkatechin gebildet (HOPPE, *B.* 4, 15). Eine durch Kochen bereitete, einprocentige, mit NaCl gesättigte und filtrirte Stärkelösung hielt nach drei bis vier Jahren auf 1 Thl. Dextrin 9 Thle. Glykose (RIBAN, *Bl.* 31, 10).

Beim Destilliren mit Braunstein und Schwefelsäure liefert Stärke Ameisensäure; mit Braunstein und Salzsäure: Chloral, CO<sub>2</sub>, Ameisensäure und andere Produkte. Ozon ist ohne Wirkung auf Stärke (GORUP, *A.* 110, 103). Trockenes Brom ist auf trockene Stärke ohne Wirkung; in Gegenwart von etwas Feuchtigkeit entsteht eine orangefarbene Verbindung von Stärke mit HBr und Brom (FRANCHIMONT, *R.* 2, 92). Bromwasser erzeugt bei 100° CO<sub>2</sub> und etwas Bromoform; versetzt man das Reaktionsprodukt mit Silberoxyd, so wird Dextronsäure C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub> erhalten (HABERMANN, *A.* 172, 11). Kalte concentrirte Salpetersäure erzeugt Stärkemono- und -dinitrat; mit Salpeterschwefelsäure erhält man Tetranitrat; beim Kochen mit mäßig starker Salpetersäure werden Oxalsäure und Weinsäure (vielleicht auch Zuckersäure), aber keine Traubensäure gebildet (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Bei mehrtägigem Erwärmen von Stärke mit roher Salpetersäure auf 40° entsteht das Anhydrid C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>, einer Säure C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> (PETIT, *B.* 25 [2] 724). — Sät man in ein Gemenge von 100 g Stärke, 3 l Wasser, 40 g Kreide, 0,1 g Kaliumphosphat, 1,6 g Ammoniumphosphat und 0,02 g Magnesiumsulfat eine Spur eines Schizomyceten, so ist in vierzehn Tagen die eintretende Gährung beendet, und man erhält 2 g Alkohol (FITZ, *B.* 10, 282), 35 g Buttersäure (Darstellung dieser Säure), 9 g Essigsäure und 0,14 g Bernsteinsäure (FITZ, *B.* 11, 44). Bei der Gährung durch das *Bacterium lactis aërogenes* (Escherich) entsteht direkt Essigsäure (BAGINSKY, *H.* 12, 462).

*Quantitative Bestimmung der Stärke.* Die Stärke verliert erst bei 120° alles Wasser, bei 125° fängt sie an, sich gelb zu färben (SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 90). Bestimmung des Wassers in der Stärke: BONDONNEAU, *Bl.* 41, 169. Man trocknet neutral reagirende Stärke u. s. w., im Luftstrom, in einem Luftbade, das langsam auf 60° erhitzt wird, dann bei 100°. Sauer reagirende Stärke wird mit Wasser übergossen, mit NH<sub>3</sub> neutralisirt und langsam, anfangs bei höchstens 40°, getrocknet. Bestimmung des Wassergehaltes in der Stärke durch Schütteln mit Alkohol (90%) und Bestimmung des Wassers im filtrirten Alkohol: SCHEIBLER, *Fr.* 8, 473. — Bestimmung der Stärke. 2,5–3 g bei 120° getrockneter Stärke werden mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure (spec. Gew. = 1,125) drei Stunden lang, am Kühler, im Wasserbade erhitzt. Man filtrirt von der Cellulose ab, neutralisirt das Filtrat mit Kali, verdünnt auf 500 ccm und titirt die gebildete Glykose. 108 Thle. Glykose entsprechen 99 Thln. Stärke C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (SACHSE, *Phytochem. Untersuchungen I.* Leipzig 1880, S. 47). Giebt man der Stärke die Formel C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, so sind 100 Thle. Glykose = 90 Thln. Stärke. Nach ALLIHN (*Fr.* 24, 100) erhitzt man etwa 12 g lufttrockne Stärke mit 100 ccm zweiprocentiger Salzsäure 1½ Stunden lang zum Kochen. Verwendet man eine stärkere Säure und kocht länger, so wird die gebildete Glykose theilweise weiter zersetzt. — Man erhitzt Stärke drei bis vier Stunden lang mit ¼–½ procentiger Weinsäurelösung auf 115°, filtrirt die Lösung und kocht das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Apparate hierzu: REMPEL, *B.* 18, 621. — Zur Umwandlung von Stärke in Glykose eignet sich am besten Salpetersäure (von 10%); Korrekturen bei Gegenwart von Cellulose: GUICHARD, *Bl.* [3] 7, 555.

Die Umwandlung der Stärke durch verdünnte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vgl. PILLITZ, *Fr.* 11, 54) ist nicht so vollständig, wie jene durch verdünnte Salzsäure (ALLIHN, *J. Th.* 1880, 74; SALOMON, *J. pr.* [2] 28, 85). 100 Thle. wasserfreier Kartoffelstärke liefern 111,1 Thle. Glykose, 100 Thle. Reisstärke aber nur 107 Thle. Glykose (SALOMON).

Man erwärmt 2 g Stärke in einem 500 ccm Kolben mit 100 ccm Wasser, giebt dann fünfzehn Tropfen Diastaselösung (s. unten) hinzu und erwärmt zwei Stunden lang auf 50–60°. Dann füllt man bis zu 500 ccm auf, filtrirt und erwärmt 250 ccm des Filtrates mit 25 ccm concentrirter HCl drei Stunden lang auf dem Wasserbade. Die Lösung wird mit Natronlauge (unter Zusatz von Lackmustinktur) genau neutralisirt und mit Fehling'scher Lösung titirt (FAULENBACH, *H.* 7, 520). Die erforderliche Diastaselösung bereitet man durch Zerstoßen von 3½ kg Grünmalz, Zusatz von 2 l Wasser und 4 l Glycerin. Man lässt das Gemisch, unter Umrühren, acht Tage stehen und filtrirt dann (SRUTZER, *H.* 7, 512). — 5 g der in einer Kaffeemühle zerriebene Substanz durchtränkt man mit Alkohol (spec. Gew. = 0,82) und fügt 20–25 ccm Aether hinzu. Das häufig geschüttelte Gemisch wird dekantirt und der Rückstand drei- bis viermal mit Aether gewaschen und dann mit

80–90 cem Alkohol (spec. Gew. = 0,90) übergossen. Man hält das Gemisch, unter häufigem Schütteln, einige Stunden lang bei 35–38° und dekantirt dann durch dasselbe Filter. Der Rückstand wird einige Male mit Alkohol (spec. Gew. = 0,9) von derselben Temperatur gewaschen. Alle Substanz wird in ein Becherglas gespritzt und mit etwa  $\frac{1}{2}$  l Wasser übergossen, nach 24 Stunden abfiltrirt und wiederholt mit Wasser von 35–38° gewaschen. Man bringt nun den Niederschlag durch eine Bürste und eine Spritzflasche mit feinem Strahl in ein Becherglas, mit im Ganzen etwa 40–45 cem Wasser, erhitzt einige Minuten lang im Wasserbade, unter Umrühren, lässt auf 62–63° erkalten und giebt 0,025–0,035 g Diastase, gelöst in wenig Wasser, hinzu. Sobald die Lösung durch Jod nicht mehr gebläut wird, hält man das Gemisch noch eine Stunde lang bei 62–63°, kocht dann 8–10 Minuten lang, filtrirt und wäscht den Rückstand mit heissem Wasser. Das Filtrat wird auf 100 cem gebracht und darin die Maltose durch CuO und das Dextrin polarimetrisch bestimmt. Die erforderliche Diastase bereitet man durch Uebergießen von fein gemahlenem, hellem Gerstenmalz mit Wasser, mehrstündiges Stehenlassen und Auspressen. Die nöthigenfalls filtrirte Lösung wird solange mit Alkohol (spec. Gew. = 0,83) gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit milchig erscheint. Der Niederschlag wird abfiltrirt, erst mit Alkohol vom spec. Gew. = 0,86–0,88 und dann mit absolutem Alkohol gewaschen, scharf abgepresst und über  $H_2SO_4$  getrocknet (SULLIVAN, *Soc.* 45, 2). — Bestimmung der Stärke: MÄCKER, *Fr.* 24, 617; SOXHLET, *Fr.* 24, 618. Nach EFFRONT (*Bl.* 47, 6) wandelt man Stärke durch Malz um, polarisirt die Lösung, zerstört dann die Zuckerarten (Glykose, Maltose) durch aufeinander folgende Behandlung der Lösung mit  $NH_3$ , NaClO und HCl und polarisirt wieder. Dextrin wird durch die genannten Reagenzien nicht zerstört. — Verfahren von REINKE, *Fr.* 29, 473. — Bestimmung als  $BaO.(C_6H_{10}O_5)_4$ : ASBÖTH, *J.* 1887, 2464.

*Technische Bestimmung der Stärke* mittelst Bloch's Feculometer: *Fr.* 13, 337; BONDONNEAU, *Fr.* 13, 467. — Bestimmung der Stärke in den Kartoffeln durch Ermittlung des spec. Gew.: STOHMANN, *J.* 1870, 1188. Tabellen zur Berechnung des Stärkegehaltes aus dem spec. Gew. = HEIDEPRIEM, *Fr.* 17, 233; MÄCKER, *Fr.* 20, 573.

Zusammensetzung der käuflichen Stärke: WOLF, *J. pr.* 71, 86; SALOMON, *J. pr.* [2] 26, 326; 28, 94; *J. Th.* 1881, 86; L. SCHULZE, *J. pr.* [2] 28, 314.

*Verbindungen der Stärke.*  $C_{24}H_{40}O_{20}.NaOH$ . D. Man zerreibt 5 g Stärke mit 50 g  $H_2O$ , giebt die Lösung von 0,5 g Natrium in 10 cem Alkohol hinzu, fällt die Lösung mit Alkohol von 95% und reinigt den Niederschlag durch zweimaliges Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol (PFEIFFER, TOLLENS, *A.* 210, 289). — Amorphes Pulver. Zieht an der Luft rasch  $CO_2$  an. Verliert beim Kochen mit Wasser, Natron. —  $C_{24}H_{40}O_{20}.KOH$ . Gleicht der Natronverbindung und ist nur in kaltem Wasser etwas löslicher als diese. — Versetzt man eine Stärkelösung mit Chlorcalcium und dann mit Kali, so entsteht ein kalkhaltiger Niederschlag (SCHMIDT, *A.* 51, 31). — Dünner Stärkekleister giebt mit Baryt einen Niederschlag. —  $C_6H_{10}O_5.PbO$ . Durch Füllen von heiss bereiteter Stärkelösung mit ammoniakalischem Bleizucker (PAYEN, *Berx. Jahresh.* 18, 325; MULDER, BERZELIUS, *Berx. Jahresh.* 19, 436). —  $C_{30}H_{64}O_{32}.4SnO_2$  (?). Beim Zusammenreiben von Stärke mit Zinnchloridlösung und Füllen der Lösung mit absolutem Alkohol (PAYR, *J.* 1856, 672). Durch Schwefelwasserstoff zerfällt der Niederschlag in  $SnS_2$  und einen in Wasser leicht löslichen Körper (Dextrin?), der durch Jod nicht blau gefärbt wird. —  $C_{24}H_{56}O_{28}.7SnO_2$ . Durch Erhitzen von Stärke mit Zinnchloridlösung auf 100° und Füllen der Lösung mit Alkohol (PAYR).

**Jodstärke**  $4C_{24}H_{40}O_{20}J + HJ$ . B. Stärke wird durch eine Lösung von Jod in reinem Wasser nicht gebläut; dies erfolgt nur in Gegenwart von HJ (oder KJ u. s. w.) (empfindlicher Nachweis von HJ) (MYLIUS, *B.* 20, 691). Versetzt man eine wässrige Lösung von Stärke mit Jod (und KJ), so erhält man eine blaue Lösung von Jodstärke. Nur in Gegenwart von Säuren oder Salzen, die nicht auf Jod einwirken, tritt eine Fällung ein. Man kann daher Jodstärke darstellen durch Füllen einer Lösung von Stärke in konzentrirter Salzsäure mit Jodlösung (FRITZSCHE, *A.* 12, 287). MYLIUS fällt die blaue Lösung der Jodstärke durch starkes Ansäuern mit Schwefelsäure und wäscht den Niederschlag mit Wasser (vgl. BONDONNEAU, *Bl.* 28, 452; DUCLAUX, *Z.* 1871, 702). SEIFERT (*J. Th.* 1888, 21) giebt der Jodstärke die Formel  $(C_{24}H_{40}O_{20})_6J_7$  (vgl. auch ROUVIER, *B.* 25 [2] 501). Bei überschüssiger Stärke entsteht die Verbindung  $(C_6H_{10}O_5)_6J$  (ROUVIER, *Bl.* [3] 7, 678). Lufttrockene Stärke wird durch Joddampf nur oberflächlich gelb oder braun gefärbt, von einer Lösung von Jod in absolutem Alkohol, Aether oder Oelen fast gar nicht. Eine Nichtbläung tritt schon bei Alkohol (spec. Gew. = 0,880) ein (VOGLER, *J.* 1873, 829). Alle Substanzen, welche mit dem Jod in Wechselwirkung treten (Chlor, Alkalien, arsenige Säure, schweflige Säure, Zinnchlorür und selbst so schwache Agenzien, wie Schwefelwasserstoff, Natriumhyposulfit), zerstören die Farbe der Jodstärke sofort (Anwendung der



Stärke beim Titriren mit Jod und Natriumhyposulfit u. s. w.). Beim Erhitzen mit Wasser wird Jodstärke rasch entfärbt, die Färbung kehrt aber beim Erkalten wieder (POHL, *J.* 1861, 716; BRUCKNER, *M.* 4, 906). Mischt man gleiche Volume gelbbraunen Jodwassers und stark verdünnten Kleisters, beide Flüssigkeiten auf 100° erwärmt, so bleibt das Gemisch bräunlich, wird beim Abkühlen blan und färbt sich, beim Erwärmen auf 100°, wieder gelbbraun. Erhitzt man Jodstärke im zugeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 100°, so wird sie dauernd entfärbt (SCHÖNBEIN, *J.* 1861, 716; GUICHARD, *J.* 1863, 569). Beim Kochen der Jodstärke mit Wasser, an der Luft, entsteht etwas HJ (TOMLINSON, *Phil. Mag.* [1885] 20, 168). Verhalten der Jodstärke in der Wärme: PICKERING, *Fr.* 21, 125. Die Färbung der Jodstärke wird beeinflusst durch verschiedene Salze. So bewirken Jodwasserstoff und KJ eine Färbung gegen Roth oder Gelb hin (NÄGELI). Bei schwefelsauren Alkalien tritt die Bläuung merklich später ein; Bittersalz bedingt einen mehr röthlichen Ton, Kalialaun, bei grösserer Konzentration, nur röthliche Färbung (GOPPELSDÖDER, *J.* 1863, 670). — Stärkemehlhaltige Rohstoffe absorbiren verschiedene Mengen Jod (Kartoffelstärke z. B. dreimal mehr als Reisstärke); es lässt sich darauf eine Werthbestimmung jener Rohstoffe gründen (GIRARD, *A. ch.* [6] 12, 275).

**Nitrostärke**  $C_{12}H_{19}NO_{12} = C_{12}H_{19}(NO_3)_9$ . *B.* Entsteht, neben Dinitrostärke, beim Lösen von Stärke in kalter, rauchender Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Wasser (BRACONNOT, LIEBIG, *A.* 7, 249; PELOUZE, *A.* 29, 38; BUYS, *A.* 45, 47). — Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verpufft schwach beim Erhitzen, nicht durch Druck oder Stoss. Die Mononitrostärke ist bisher nur mit Dinitrostärke gemengt erhalten worden. Aus diesem Gemenge wird, durch schwache Kalilauge, ein Theil gelöst (BUYS).

**Dinitrostärke**  $C_{12}H_{18}N_2O_{14} = C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$ . Existirt in einer löslichen und unlöslichen Form (BÉCHAMP, *J.* 1862, 469).

*a. Unlösliche Form.* *D.* Man zerreibt einen Theil getrockneter Stärke mit 5 bis 8 Thln. rauchender Salpetersäure bei 20° und fügt zur halbfüssigen Masse 20–30 Thle. Wasser. Der Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, in einem Gemenge von 10 Thln. Eisessig und 1 Thle. Essigsäure (mit 3 Aeq. Wasser) gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt. — Unlöslich in Alkohol (von 95%), Aether, Aetheralkohol, wenig löslich in Holzgeist, leicht in Eisessig.

*b. Lösliche Form.* *B.* Bei der Einwirkung von 10–12 Thln. rauchender Salpetersäure auf 1 Thl. Stärke bei 20°. — Unlöslich in Alkohol (von 95%), löslich in Alkoholäther, Aceton, Holzgeist, Eisessig. — Beide Dinitrostärken explodiren bei 198–200°.

Als BÉCHAMP die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure bei 34°, statt bei 20°, vor sich gehen liess, erhielt er auch in Alkohol (95%) lösliche Dinitrostärke. Wahrscheinlich dasselbe Präparat stellte REICHARDT (*B.* 8, 1020) dar, durch Lösen von „löslicher Stärke“ (aus Stärke mit Salpetersäure bereitet) in rauchender Salpetersäure.

**Tetranitrostärke**  $C_{12}H_{16}N_4O_{18} = C_{12}H_{16}(NO_3)_4O_6$  entsteht gleichfalls in zwei isomeren Formen, durch Lösen von 1 Thl. Stärke in 12 Thln. rauchender Salpetersäure und Versetzen der filtrirten und abgekühlten Lösung mit 8 Thln. Vitriolöl (BÉCHAMP). Die eine Modifikation löst sich in Alkohol (von 95%), die andere in Aetheralkohol.

*a. α-Modifikation.* *D.* Man trägt 40 g bei 100° getrockneter Stärke innerhalb 1/2 Stunde in 400 g  $HNO_3$  (spec. Gew. = 1,501) ein und giest, nach mehreren Tagen, die klare Lösung in kaltes Wasser. Das gewaschene und getrocknete Präparat wird erst kalt und dann bei 40° mit Alkohol (von 96%) behandelt, wobei die β-Modifikation ungelöst bleibt (MÜHLHAUSER, *D.* 284, 140). — Pulver. Leicht löslich in Alkohol (von 96%), Essigäther, Aceton, Nitrobenzol und konc.  $HNO_3$ , unlöslich in Aether. Löst sich in Natronlauge unter Zerfall in  $CO_2$ ,  $N_2O_5$  und  $HNO_3$ .

*b. β-Modifikation.* Gleichet der α-Modifikation, ist jedoch unlöslich in Alkohol, aber löslich in Aether (BÉCHAMP).

**Pentanitrostärke**  $C_{12}H_{15}N_5O_{20} = C_{12}H_{15}O_5(O.NO_2)_5$ . *D.* Man trägt innerhalb 15 Min. 20 g bei 100° getrockneter Stärke in ein Gemisch aus (100 g)  $HNO_3$  (spec. Gew. = 1,501) und 300 g Vitriolöl ein und giest, nach einer Stunde, in viel Wasser (MÜHLHAUSER, *D.* 284, 141). Je 10 g des gewaschenen und getrockneten Pulvers erwärmt man mit 120 g Aetheralkohol (2 Thle. Aether, 1 Thl. Alkohol). Beim Abdestilliren des Aethers scheidet sich reine Pentanitrostärke aus. — Pulver. Unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Aetheralkohol, Essigäther, Aceton und Nitrobenzol.

Alle Salpetersäureverbindungen der Stärke werden durch Eisenchlorür in lösliche Stärke übergeführt (BÉCHAMP).

**Stärkeschwefelsäure.** *B.* Beim Mergen von Stärke mit concentrirter Schwefelsäure und Neutralisiren der mit Wasser verdünnten Lösung mit  $BaCO_3$  (BLONDEAU, *A.* 52, 416; FEHLING, *A.* 55, 13). Je nach der Dauer der Einwirkung besitzt die Stärkeschwefelsäure eine andere Zusammensetzung, FEHLING fand dieselbe =  $C_6H_{12}O_6(SO_3)$  (bei

zwölfstündiger Einwirkung),  $C_8H_{14}O_7(SO_3)$  (nach 24 Stunden),  $C_{10}H_{16}O_8(SO_3)$  (nach drei Stunden),  $C_{12}H_{20}O_{10}(SO_3)$  (nach 24 Stunden),  $C_{14}H_{24}O_{12}(SO_3)$  (nach 48 Stunden),  $C_{16}H_{28}O_{13}(SO_3)$  (nach 48 Stunden und mit mehr Schwefelsäure),  $C_{18}H_{30}O_{15}(SO_3)$  (nach 72 Stunden),  $C_{20}H_{32}O_{16}(SO_3)$  (nach 60 Stunden),  $C_{22}H_{38}O_{19}(SO_3)$  (nach  $1\frac{1}{2}$  Stunden). Die freie Säure krystallisiert nicht, ist sehr hygroskopisch und fällt weder Baryum-, noch Bleisalze. Die wässrige Lösung der freien Säure fängt schon bei  $20-25^\circ$  an, in Schwefelsäure, Dextrin und Glykose zu zerfallen. Die Salze krystallisieren nicht.

Die Stärke verhält sich, beim Behandeln mit Vitriolöl, ganz wie die Cellulose (siehe S. 1073) (HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 6, 728; 7, 468). Auch hier entstehen, je nach der Menge  $H_2SO_4$ , der Temperatur und der Dauer der Einwirkung, Sulfonsäuren von der Formel  $C_nH_{10n}O_{5n-x}(SO_3)_x$ . Nur sind in diesem Falle alle Sulfonsäuren rechtsdrehend, und zwar um so stärker, je niedriger die Temperatur war, und je kürzer die Dauer der Einwirkung. Die freien Säuren und ihre Salze zeigen gleiche Löslichkeit in Wasser und verhalten sich auch gegen Alkohol und beim Kochen mit Wasser auf gleiche Weise. Beim Kochen der freien Sulfonsäuren mit Alkohol wird aller Schwefel als  $H_2SO_4$  ausgeschieden und es fällt ein Dextrin  $C_6H_{10}O_5$  aus.

**Triacetylstärke**  $C_{15}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ . *B.* Aus Stärke und Essigsäureanhydrid bei  $140^\circ$  (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, Essigsäure. Färbt sich mit Jod nicht blau. Wird von Alkalien verseift, unter Regeneration von Stärke. Geht bei  $160^\circ$  in das isomere Triacetyldextrin über.

Stärke und Acetylchlorid: MICHAEL, *Am.* 5, 359.

### 3. Amylane.

1.  *$\alpha$ -Amylan.* *V.* Findet sich, neben  $\beta$ -Amylan, im Weizen, Roggen und in der Gerste (O'SULLIVAN, *Soc.* 41, 24). Gerste hält  $2\%$   $\alpha$ -Amylan und  $0,3\%$   $\beta$ -Amylan; Weizen und Roggen halten  $0,05-0,1\%$   $\alpha$ - und  $2-2,5\%$   $\beta$ -Amylan. — *D.* Fein gepulverte Gerste wird mit Alkohol (spec. Gew. = 0,9) bei  $40^\circ$  erschöpft, der Rückstand möglichst von Alkohol befreit und dann wiederholt mit (10–12 Thln.) Wasser bei  $35-38^\circ$  digerirt, so lange noch etwas ausgezogen wird. Die filtrirte wässrige Lösung wird eingedickt und, nach dem Erkalten, mit Alkohol (spec. Gew. = 0,83–0,84) ausgefällt. Den Niederschlag wäscht man mit schwachem Alkohol (spec. Gew. = 0,88), dann mit starkem (spec. Gew. = 0,82) und zuletzt mit absolutem und trocknet ihn über  $H_2SO_4$ . Durch kaltes Wasser wird ihm  $\beta$ -Amylan entzogen. Das ungelöste  $\alpha$ -Amylan lässt man einige Tage mit fünfprocentiger Salzsäure stehen, wäscht es dann mit kaltem Wasser und löst es in heißem Wasser. Die filtrirte Lösung wird concentrirt und dann mit Alkohol (spec. Gew. = 0,83), der 3–4% Salzsäure enthält, gefällt. Den Niederschlag wäscht man mit Alkohol vom spec. Gew. = 0,86 und dann mit absolutem Alkohol. Er wird dann noch einige Male der gleichen Behandlung mit kaltem Wasser, fünfprocentiger Salzsäure u. s. w. unterworfen.

$\alpha$ -Amylan ist, nach dem Trocknen, eine halbdurchsichtige, hornartige Masse, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmilzt und löst sich in heißem Wasser. Die Lösung ist linksdrehend;  $\alpha_j = -24^\circ$ . Geht, beim Erhitzen mit fünfprocentiger Schwefelsäure, direkt in Glykose über.

2.  *$\beta$ -Amylan.* *D.* Siehe  $\alpha$ -Amylan. Die Lösung des  $\beta$ -Amylans wird eingedampft, mit HCl übersättigt und mit Alkohol (spec. Gew. = 0,84) gefällt. Der Niederschlag wird mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser und endlich mit absolutem Alkohol gewaschen und über  $H_2SO_4$  getrocknet. Durch Lösen in Wasser wird dann noch etwas  $\alpha$ -Amylan abgeschieden. — Löslich in kaltem Wasser.  $\alpha_j = -73^\circ$ ; nach dem Kochen mit Kalkmilch ist  $\alpha_j = -144^\circ$ . Geht, beim Kochen mit verdünnter  $H_2SO_4$ , quantitativ in einen Zucker  $C_6H_{12}O_6$  über, der das gleiche Drehungsvermögen wie Glykose besitzt, aber nicht krystallisiert.

4. **Bassorin**  $C_6H_{10}O_5$  (bei  $110^\circ$ ). *V.* Im Traganth, dem freiwillig aus den Stämmen von *Astragalus creticus* Lam. und *Astr. Parnassii* Boiss. (Griechenland, Kreta), *Astr. versus* Oliv. (Kleinasien, Persien) ausfließenden Gummi (SCHMIDT, *A.* 51, 33). Der in Wasser lösliche Antheil des Traganthgummis ist Arabinsäure (SANDERLEBEN, *Sachsse, Phytochemische Untersuchungen, I., Leipzig* 1880, S. 90; vgl. dagegen FREMY, *J.* 1860, 504); hält kein Arabin (POHL, *H.* 14, 156). — Der in Wasser nicht lösliche Antheil des Traganthgummis besteht aus Pflanzenzellen (FRANK, *J. pr.* 95, 480). Der nur in viel Wasser lösliche Schleim wird durch Alkohol gefällt. Er geht, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in einen Zucker über. Mit Salpetersäure entstehen Schleimsäure und Oxalsäure. Der Schleim wird durch Eintragen von festem schwefelsauren Ammo-



niak in die wässrige Lösung gefällt [Unterschied von Arabin (POHL, *H.* 14, 156)]. Beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht viel Furfural.

**5. Carrageenschleim**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . *V.* In einer Seelge (*Fucus crispus* L.) (BLONDEAU, *J.* 1865, 659; FLÜCKIGER, OBERMAIER, *J.* 1868, 805). — Löslich in viel Wasser. Färbt sich mit Schwefelsäure und Jod nicht blau. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Gibt mit Salpetersäure Schleimsäure. Geht, beim Erwärmen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in Galaktose über. Bei anhaltendem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren entsteht Lävulinsäure (BENTE, *B.* 8, 417; 9, 1158). Eine konzentrierte, wässrige Lösung von Carrageenschleim wird gefällt durch Eintragen von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  oder Kaliumacetat (POHL, *H.* 14, 159). Wird von Bleizucker gefällt.

**6. Cellulose**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Entsteht, in kleiner Menge, neben Dextrin, beim Behandeln von Stärke mit dem Buttersäureferment (VILLIERS, *B.* 24 [2] 319). In Alkohol löslicher als Dextrin. — Krystalle. Krystallisiert aus Alkohol mit  $\frac{1}{6}$  Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  und  $\frac{5}{6}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Wasser löst bei  $15^\circ$  1,3% und bei  $70^\circ$  15,5%.  $[\alpha]_D = +159^\circ 42'$ . Reduciert nicht FEHLING'sche Lösung. Wird durch verd. Mineralsäuren sehr langsam in Glykose übergeführt.

**7. Dextrin**  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$  (?). *V.* Das Vorkommen von Dextrin im Pflanzenreiche (im Weizen, Gerste, viel (?) in der Manna [BUGNET, *J.* 1868, 763]) ist zweifelhaft. Es finden sich zwar in den Pflanzen Gummiarten, welche sich ähnlich wie Dextrin verhalten. Ob dieselben aber identisch sind mit Dextrin, ist nicht erwiesen. Noch zweifelhafter ist das Vorkommen von Dextrin im Tierreiche. LIMPRICH (A. 133, 294) isolierte zwar aus dem Pferdefleisch Dextrin; dasselbe ist aber wahrscheinlich erst während der Verarbeitung des Fleisches aus Glykogen gebildet worden (DEMANT, *H.* 3, 200). — *B.* Beim Erhitzen der Stärke auf  $200^\circ$  oder beim Behandeln derselben mit Diastase oder mit verdünnten Säuren. Dextrin ist das Zwischenprodukt der Umwandlung von Stärke in Glykose. Dextrin aus Glykose s. künstliches Dextrin; Dextrin aus Cellulose s. Holzdextrin S. 1091. — *D.* Man löst käufliches Dextrin in Wasser, entfärbt mit Thierkohle, konzentriert die Lösung durch Abdampfen und fällt mit absolutem Alkohol. Das Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol ist mehrere Male zu wiederholen (PAYEN, A. 28, 273). Das Dextrin hält hartnäckig Glykose zurück, welche durch Hefe oder durch Behandeln mit Phenylhydrazin oder durch Dialyse zu entfernen ist. — Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass unter Dextrin verschiedene Körper zu verstehen sind, und dass das käufliche Dextrin ein Gemenge ist von löslicher Stärke, Achroodextrin u. s. w. Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf das rohe Gemenge. Die Beschreibung der verschiedenen Formen des Dextrins folgt später (S. 1089).

Spröde durchsichtige Masse. Spec. Gew. = 1,03845 (SULLIVAN). Verbrennungswärme für 1 g = 4,1804 Cal. (BERTHELOT, VIEILLE, A. ch. [6] 10, 461). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Stark rechtsdrehend, daher von BIOT und PERSOZ (A. 6, 213) Dextrin genannt. Färbt sich mit Jod roth. Verhalten des Dextrins zu Jod: PICKERING, *Fr.* 21, 125. Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt; dabei entsteht keine Schleimsäure. Wird von verd. Schwefelsäure in Glykose übergeführt. Reducirt FEHLING'sche Lösung (SCHEIBLER, MITTELMEIER, *B.* 23, 3070); reducirt in der Kälte nicht Kupferacetat. Bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure wird, selbst bei Siedehitze, kein Kupferacetat reducirt (Unterschied von Glykose) (BARFOED, *Fr.* 12, 27). Bei der Oxydation mit wässrigem Brom und dann mit Silberoxyd entsteht D-xtronsäure  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$ . — Verbindet sich mit Basen; Bleiessig erzeugt nur in sehr concentrirter Lösung einen Niederschlag (STAEDELER, A. 111, 26). Dagegen wird Dextrin durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Gerbsäure fällt nicht das Dextrin (Unterschied von löslicher Stärke). Verbindet sich mit Phenylhydrazin; Natriumamalgam erzeugt Dextrin, welcher FEHLING'sche Lösung nicht reducirt (SCHEIBLER, MITTELMEIER). Wird durch Erhitzen mit Kalilauge gelb. — Durch überschüssige Diastase geht Dextrin in Maltose  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  über (SULLIVAN, *J.* 1876, 838). Die Wirkung der Diastase auf Dextrin wird geschwächt durch den gleichzeitig gebildeten Zucker. Wird Letzterer entfernt (etwa durch Gährung), so wirkt die Diastase aufs neue auf Dextrin ein. Diese Umwandlung des Dextrins erfolgt aber viel langsamer als die Gährung des Zuckers, und deshalb überwiegt in vergohrenen Flüssigkeiten das Dextrin den noch vorhandenen Zucker um das Mehrfache (SCHULZE, MÄRKER, *Jahresb. d. chem. Technol.* 1874, 759). Bei der durch Schizomyceten bewirkten Gährung wird Alkohol gebildet (FRZ, *B.* 10, 282).

Nach SALOMON (*J. pr.* [2] 28, 117) erhält man leicht reines Dextrin als Nebenprodukt bei der Darstellung der löslichen Stärke (s. S. 1082), aus Stärke und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Die wässrige Mutterlauge von der Darstellung der löslichen Stärke setzt beim Stehen noch etwas lösliche Stärke ab; das Filtrat von dieser wird mit Alkohol gefällt und der Niederschlag, durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser und partielles Füllen mit Alkohol, gereinigt. Dabei entfernt man die ersten, durch den Alkohol ausgefallten Antheile. — Hinterbleibt beim Eindampfen der wässrigen Lösung als zähe Masse, die, bei längerem Stehen über  $H_2SO_4$  im Vakuum, glasartig und brüchig wird. Leicht löslich in kaltem Wasser. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. In der wässrigen Lösung erzeugt wässrige Jodlösung eine rasch verschwindende bräunlichrothe Färbung, die erst nach wiederholtem Zusatz von Jodlösung beständig bleibt. Diese Färbung wird wahrscheinlich durch eine Spur nicht zu entfernender „löslicher Stärke“ hervorgerufen.  $\alpha_D = 216,5^\circ$ . Das Drehungsvermögen ist in saurer Lösung ein größeres als in neutraler; nach MUSCULUS (*J. pr.* [2] 28, 503) besitzt Dextrin in neutraler und saurer Lösung ein gleiches Drehungsvermögen.

*Verbindungen mit Basen:* PAYEN, A. 28, 273. —  $(C_6H_9O_5)_2Ba$ . B. Durch Füllen einer Lösung von Dextrin in wässrigem Alkohol mit alkoholischem Baryt. —  $(C_6H_9O_5)_2Pb$ . PbO. —  $(C_6H_9O_5)_2Pb$ .

*Dinitrat*  $C_6H_5N_2O_9 = C_6H_5(NO_2)_2O_5$ . B. Man löst 1 Thl. Dextrin in 5 Thln. rauchender Salpetersäure und fällt mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521). — Amorph. Löslich in Alkohol von 90%. Zersetzt sich leicht unter Entwicklung von Stickstoffoxyden. Löst sich in kaltem Schwefelammonium, dabei einen dextrinartigen Körper bildend (LUSTGARTEN, M. 2, 633).

*Triacetat*  $C_{12}H_{18}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O_2)_3O_5$ . B. Durch Erhitzen von Stärke mit Essigsäureanhydrid auf  $160^\circ$  (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, *Z.* 1869, 264). — Amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Eisessig.

Verschiedene Formen des Dextrins. Lässt man (1000 g) Stärke mit (6 l) verdünnter Salzsäure (in 100 Thln.: 12 Thle. HCl) längere Zeit stehen, so färben sich die Stärkekörner mit Jod zuletzt nur gelb. In der überstehenden Flüssigkeit bewirkt festes Jod dann einen blauen Niederschlag, aber nach längerem Stehen bewirkt Jod keine Fällung mehr. Den Körper, welcher ungelöst bleibt und sich mit Jod gelb färbt, nennt NÄGELI Amylodextrin I, den durch Jod als blauen Niederschlag fällbaren: Amylodextrin II (NÄGELI, Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe. Leipzig 1874).

*Amylodextrin (krystallisirte, lösliche Stärke; s. lösliche Stärke S. 1082)*  $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$  (über Schwefelsäure getrocknet). B. Bei der Einwirkung schwacher Salzsäure, in der Kälte, auf Stärke (NÄGELI). Beim Erhitzen von Stärke mit 90procentiger Essigsäure auf  $100^\circ$  (MUSCULUS, *Z.* 1869, 446) oder beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser (MUSCULUS, *Z.* 1870, 346; *J.* 1874, 881). Im letzteren Falle kocht man die Flüssigkeit solange, bis sie sich mit Jod violett färbt. Dann sättigt man mit Kreide, dampft zum Syrup ab und lässt in der Kälte stehen. Es bildet sich ein Niederschlag von „unlöslichem Dextrin“ (M.). — Das nach NÄGELI dargestellte Amylodextrin I reinigt man durch Abfiltriren, Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen. Es wird dann in kochendem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung durch Ausfrieren abgeschieden. — Die Lösung des Amylodextrins II fällt man mit dem vier- bis fünf-fachen Volumen Alkohol (von 93%) und wäscht den Niederschlag mit Alkohol. Es wird ebenfalls in kochendem Wasser gelöst und durch Ausfrieren abgeschieden.

Amylodextrin scheidet sich, beim Gefrieren seiner wässrigen Lösung, in flachen Scheibchen ab. Dieselben lösen sich nicht in kaltem Wasser, aber leicht in Wasser von  $50-60^\circ$ , und scheiden sich aus der Lösung, durch Alkohol oder durch Gefrieren, wieder ab (MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 188; vgl. MASCHKE, *J.* 1854, 622; BONDONNEAU, *J.* 1875, 787). Dreht viermal stärker (nach rechts) wie Glykose und wird von Diastase in Dextrin und Glykose übergeführt. In Wasser aufgeschlemmtes Amylodextrin färbt sich mit einem Jodkrystall gar nicht oder sehr schwach gelbroth; in einer warmen, wässrigen Lösung von Amylodextrin bewirkt ein Jodkrystall anfangs eine violette, zuletzt eine purpurothe Färbung. Amylodextrin hat zu Jod eine geringere Verwandtschaft als die Stärke: eine durch Jod gefärbte Amylodextrinlösung wird durch Stärkekörner entfärbt. Eine verdünnte wässrige Lösung wird durch Jod roth gefärbt, eine concentrirte rein blau (MUSCULUS, MEYER, *H.* 4, 452). Enthält die krystallisirte, lösliche Stärke geringe Mengen der amorphen löslichen Stärke, so wird ihre verdünnte wässrige Lösung durch Jod violett bis blau gefärbt. In Gegenwart von Dextrin wird selbst die concentrirte Lösung durch Jod roth gefärbt. Diffundirt sehr schwer durch eine thierische Membran. 100 Thle. Amylodextrin reduciren ebenso viel CuO wie 6 Thle. Glykose (MUSCULUS, *J. pr.* [2] 28, 497). Amylodextrin löst sich leicht in Alkalien; die Lösung geht beim Kochen langsam in Glykose über. Von verdünnten Säuren wird Amylodextrin rasch in Glykose übergeführt.



*Verbindung mit Natron:* PFEIFFER, TOLLENS, A. 210, 299.

Nach BROWN, MORRIS (*Soc.* 55, 452) ist Amylodextrin verschieden von „löslicher Stärke.“ Molekulargewicht (kryoskopisch bestimmt):  $C_{12}H_{22}O_{11} + 6C_{12}H_{20}O_{10}$ . Es wird durch Jod intensiv rothbraun gefärbt. Es gleicht äußerlich ganz dem Inulin. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Rechtsdrehend;  $[\alpha]_D = 206, 25$ . Gährt nicht mit Hefe. Wird von Diastase rasch in Maltose umgewandelt.

**Achroodextrin.** Unterscheidet sich vom Amylodextrin dadurch, dass es in kaltem Wasser völlig löslich ist und beim Gefrieren sich nicht ausscheidet.

**Achroodextrin**  $C_6H_{10}O_5$  oder  $C_{36}H_{62}O_{31}$  (?) (NÄGELI). Bleibt die mit salzsäurehaltigem Wasser übergossene Stärke lange stehen, so erzeugt Jod in der Flüssigkeit keinen blauen Niederschlag (Amylodextrin II) mehr. Die Lösung hält dann Achroodextrin, zu dessen Gewinnung man die Lösung mit  $CaCO_3$  neutralisirt, concentrirt und dann mit Alkohol fällt. Der Niederschlag wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol gereinigt (NÄGELI). — Amorphes Pulver. Wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol, aber nicht durch verdünnte Gerbsäure oder Barytwasser, gefällt. Stark rechtsdrehend. Färbt sich nicht mit Jod. Reducirt schwach alkalische Kupferlösung (MUSCULUS, MERINO, *H.* 2, 410).

MUSCULUS und GRUBER (*H.* 2, 188) unterscheiden drei Arten von Achroodextrin. Die  $\alpha$ -Modifikation hat ein Drehungsvermögen  $[\alpha] = +210^\circ$  und wird durch Diastase schwerer in Zucker übergeführt als Stärke oder Erythroextrin. 1 g reducirt ebenso viel FEHLING'sche Lösung wie 0,12 g Glykose. Man erhält sie durch Behandeln der Stärke mit Diastase bei  $70^\circ$ . — Die  $\beta$ -Modifikation wird erhalten, wenn Diastase bei  $50$ – $60^\circ$  auf Stärke einwirkt. Sie dreht  $[\alpha] = +190^\circ$ , wird durch Diastase nicht verändert und besitzt das gleiche Reduktionsvermögen wie die  $\alpha$ -Modifikation. — Die  $\gamma$ -Modifikation erhält man am leichtesten durch Erwärmen von Stärke mit zweiprocentiger Schwefelsäure, bis Alkohol in der Lösung keine Fällung mehr bewirkt. Durch weiteres Behandeln mit wässriger Schwefelsäure geht das  $\gamma$ -Achroodextrin langsam in Glykose über. Drehungsvermögen:  $[\alpha] = +150^\circ$ . Wird von Diastase nicht angegriffen. 1 g reducirt so viel FEHLING'sche Lösung wie 0,66 g Glykose.

Isomere Achroodextrine: BROWN, HERON, *B.* 12, 1477; BONDONNEAU, *Bl.* 25, 2.

O'SULLIVAN (*Bl.* 32, 494) unterscheidet vier Dextrine, welche sich unter vier verschiedenen Bedingungen (aus Stärke) bilden (*Soc.* [1876] 30, 125). Alle diese Dextrine und ebenso die lösliche Stärke zeigen das gleiche Rotationsvermögen (etwa  $[\alpha]_D = 220^\circ$ ) und reduciren nicht FEHLING'sche Lösung. Sie werden durch *Saccharomyces cerevisiae* nicht in Gährung versetzt. Mit aktiver Diastase, kalt bereitetem Malzauszug und Hefe gehen sie in Alkoholgährung über.

**$\alpha$ -Dextrin.** *B.* Beim Behandeln von Stärke mit Malzauszug oberhalb  $68^\circ$ . Ausbeute: 82,6% Dextrin, gemäß der Gleichung:  $12C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$  (Maltose) +  $10C_6H_{10}O_5$ . — Farblose, glasige Masse. Giebt mit Jodlösung eine braunrothe Färbung.

Nach L. SCHULZE (*J. pr.* [2] 28, 327) erhält man leicht reines  $\alpha$ -Dextrin durch vierstündiges Erhitzen von Stärke mit Essigsäure (von 20%), unter Druck, im Kochsalzbade. Man fällt mit Alkohol und reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol. — Wird durch Jod roth gefärbt. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.  $[\alpha]_D = 207,24^\circ$ ;  $[\alpha]_D = 186^\circ$ .

**Erythroextrin.** Mit diesem Namen bezeichnete BRÜCKE (*J. Th.* 1872, 25; vgl. MUSCULUS, GRUBER, *H.* 2, 189) ein in kaltem Wasser lösliches Dextrin, das sich mit Jod nur roth färbt (GRIESSMAYER, A. 160, 46; O'SULLIVAN, *Soc.* 25, 579; BONDONNEAU, *C. r.* 81, 972 und 1210). MUSCULUS und A. MEYER (*H.* 4, 451) wiesen nach, dass dasselbe nur ein Gemenge von löslicher Stärke und Achroodextrinen, namentlich  $\alpha$ -Dextrin, ist.

**$\beta$ -Dextrin I** (=  $\alpha$ -Achroodextrin). *B.* Beim Behandeln von Stärke mit Malz bei  $64$ – $70^\circ$ .  $6C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5$ . — Giebt mit Jod keine Färbung.  $[\alpha]_D = 216$ – $217,5^\circ$ . Wirkt auf FEHLING'sche Lösung nur wenig reducirend ein, infolge eines Gehaltes an Beimengungen.

**$\beta$ -Dextrin II.** Bildet sich, aus Stärke, nach folgender Gleichung:  $12C_6H_{10}O_5 + 3H_2O = 3C_{12}H_{22}O_{11} + 6C_6H_{10}O_5$ . — Stimmt ganz mit Dextrin  $\beta$  I überein.

**$\beta$ -Dextrin III** (=  $\beta$ -Achroodextrin von MUSCULUS, GRUBER?). *B.* Durch Lösen von Stärke in Malzlösungen bei Temperaturen unter  $63^\circ$ . —  $[\alpha]_D = 215$ – $217^\circ$ . Reducirt FEHLING'sche Lösung nur infolge von Beimengungen.

*Na.C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>10</sub>* (über  $H_2SO_4$  getrocknet). *D.* Durch Versetzen einer wässerigen Lösung von  $\beta$ -Dextrin mit Natriumalkoholat und Füllen der Lösung mit absolutem Alkohol (PFEIFFER, TOLLENS, A. 210, 302). Sehr leicht zersetzbar. —  $K.C_{12}H_{19}O_{10}$  (PF., T.).

**Acetyldextrin**  $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ . *B.* Beim Kochen von Achroodextrin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HERZFELD, *B.* 13, 267). — Pulver. Schmelzp.:

180°. Unlöslich in heißen Wasser, in verdünnter Essigsäure, Alkohol und Aether, löslich in einem heißem Gemisch von Alkohol und Essigäther.

Bei der Einwirkung von Diastase oder Speichel auf Stärke entstehen zwei Dextrine, von denen das eine durch die genannten Fermente angegriffen wird, das andere nicht. Das erstere Dextrin wird von den Fermenten erst in Maltose und dann in Glykose umgewandelt (MERING, *H.* 5, 197).

Nach BROWN, MORRIS (A. 231, 72) entstehen bei der Einwirkung von Malz auf Stärke nur zwei Dextrine, das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dextrin (O'SULLIVAN's). Das erstere wird durch Jod roth gefärbt, das zweite wird durch Jod nicht gefärbt. Beide Dextrine reduciren nicht FEHLING'sche Lösung. Sie werden, bei kurzer Behandlung mit Diastase bei 50–60°, nicht verändert. Zur Reindarstellung der Dextrine eignet sich das Digeriren mit einer Lösung aus gleichen Theilen NaOH und Cyanquecksilber, wodurch zuckerartige Beimengungen zerstört werden. Man filtrirt, säuert das Filtrat schwach mit HCl an, fällt mit  $H_2S$ , filtrirt und verdunstet das mit  $NH_3$  neutralisirte Filtrat zum Syrup. Diesen löst man in heißem Wasser und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol von 60% (BR., M., A. 231, 109). — Ein so gereinigtes Dextrin hat ein Drehungsvermögen  $\alpha_D = 216^\circ$ . Die Dextrine werden durch Oberhefe (*Saccharomyces cerevisiae*) nicht in Gährung versetzt. Sie werden aber durch Unterhefe (*Saccharomyces ellipticus* und *Sacch. Pastorianus*) umgewandelt und sind dann gährungsfähig.

**Maltodextrin.** B. Beim Behandeln von Stärkekleister mit Diastase oberhalb 65° (HERZFELD, B. 12, 2120). Das Produkt wird durch oft wiederholtes Lösen in wenig Wasser und Füllen mit Alkohol (von 90%) gereinigt. — Unkrystallisirbares Gummi. Löst sich rasch und sehr leicht in kaltem Wasser. In heißem Alkohol sehr wenig leichter löslich als in kaltem; unlöslich in Aether und absolutem Alkohol.  $[\alpha] = 164,2^\circ$  (BONDONNEAU, *Bl.* 25, 5), 169,9–173,4° (HERZFELD). Reducirt FEHLING'sche Lösung ( $\frac{1}{3}$  so stark wie Maltose). Das Acetylderivat ist in Alkohol leicht löslich (Unterschied von Achroodextrin). Schnellzp.: 98° (HERZFELD, B. 13, 267).

BROWN, MORRIS (A. 231, 124) ertheilen dem Maltodextrin die Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$ .  $2C_{12}H_{22}O_{11}$ . Sie stellen es dar durch Verzuckern der Stärke durch Diastase bei 60–65°, bis die Produkte ein Drehungsvermögen  $\alpha_D = 198^\circ$  zeigen. Dann kocht man die Flüssigkeit, verdampft sie bis zum spec. Gew. = 1,06 und versetzt sie mit etwas Hefe bei 28 bis 30°. Ist die Gährung beendet, so verdampft man die Lösung zum Syrup und versetzt diesen mit so viel absolutem Alkohol, dass das Gemisch Alkohol von 90% enthält. Man kocht das Gemisch einige Tage lang, bringt dann den Alkohol auf 85% und gießt die heisse Lösung ab. Sie enthält jetzt Maltodextrin, das man nochmals mit Alkohol reinigt. — In Alkohol löslicher als Achroodextrin oder  $\alpha$ -Dextrin.  $\alpha_D = 193,6^\circ$ . Gährt nicht mit Oberhefe. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird durch Diastase bei 50–60° völlig in Maltose übergeführt. Diffundirt unzersetzt bei der Dialyse, ist also kein Gemisch von Maltose und Dextrin.

**Künstliches Dextrin** ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>3</sub>. B. Durch Lösen von 1 Thl. wasserfreier Glykose in 1½ Thln. concentrirter Schwefelsäure und Versetzen der Lösung mit 40 Thln. absolutem Alkohol. Man filtrirt und lässt das Filtrat acht Tage stehen, wobei sich eine Alkoholverbindung des Dextrins absetzt (MUSCULUS, MEYER, *Bl.* 35, 368; vgl. *Bl.* 18, 68). — Die Alkoholverbindung  $C_{18}H_{38}O_{14}$ .  $C_6H_6O$  bildet ein amorphes, hygroskopisches Pulver; etwas löslich in kochendem, absolutem Alkohol. Verliert bei 110° oder beim Kochen mit Wasser den Alkohol. Die bei 110° hinterbleibende Verbindung  $C_{18}H_{38}O_{14}$  ist zerfließlich. Durch Kochen mit Wasser geht sie in den Körper  $C_{18}H_{30}O_{15}$  über, der gummiartig ist, sich in Wasser leicht löst zur klebenden Flüssigkeit, durch Alkohol gefällt wird und sich mit Jod nicht färbt. Das Dextrin  $C_{18}H_{30}O_{15}$  ist stark rechtsdrehend ( $[\alpha]_D = 131$ – $134^\circ$ ); wird von Diastase nicht angegriffen, gährt nicht mit Hefe und reducirt sehr wenig FEHLING'sche Lösung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es langsam, aber völlig, in Glykose umgewandelt. Es gleicht sehr dem  $\gamma$ -Achoodextrin (s. o.) und wird auch, ebenso wenig wie dieses, von Pankreassaft verändert.

Dasselbe (?) Dextrin  $C_{18}H_{30}O_{15}$  entsteht beim Destilliren einer Lösung von 1 Thl. Glykose mit 8 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,026) im Vakuum bei 100° (GRIMAU, LEFÈVRE, *J. Th.* 1886, 56). — Sehr hygroskopisches Pulver.  $[\alpha]_D = +97,48^\circ$ . Unlöslich in Alkohol. Wird durch Jod nicht gefärbt. Wird beim Erhitzen mit verd.  $H_2SO_4$  sehr langsam in Glykose umgewandelt, nicht aber durch Diastase.

**Holzextrin.** B. Beim Behandeln von Baumwolle mit concentrirten Säuren (HCl,  $H_2SO_4$ ) (BÉCHAMP, *J. pr.* 69, 449). Unterscheidet sich vom Dextrin durch ein geringeres Rotationsvermögen ( $= +88,9^\circ$ ) und dadurch, dass sein Dinitroderivat  $C_6H_8(NO_2)_2O_5$  sich in 90 procentigem Alkohol weniger löst, als die Dinitroverbindung des gewöhnlichen Dextrins (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521).



Nach HÖNIG und SCHUBERT (*M.* 7, 482) entsteht durch Behandeln von Stärke, Cellulose oder Glykose mit  $H_2SO_4$  schliesslich dasselbe Dextrin.

Dextrine aus Inulin: HÖNIG, SCHUBERT, *M.* 8, 544, 552.

**8. Gährungsgummi (Dextran, Viskose).**  $C_6H_{10}O_5$  (bei 130°). *V.* In den unreifen Runkelrüben (SCHEIBLER, *Wagner's Jahreshb. d. chem. Technol. f.* 1875, p. 790). — *B.* Bei der Milchsäuregährung des Rohrzuckers, neben Milchsäure und Mannit. Entsteht hierbei durch die Wirkung der Bakterie *Leuconostoc mesenteroïdes* (TIEGHEM, *Jahreshb. der Agrikulturchemie f.* 1879, S. 544). Entsteht nicht bei der schleimigen Gährung von Invertzucker, Glykose oder Lävulose (BÉCHAMP, *J. Th.* 1881, 85). — *D.* Bei der Darstellung von Milchsäure wird die vom Calciumlaktat abfiltrirte Lösung mit Schwefelsäure ausgefällt und das Filtrat vom Gyps mit Alkohol versetzt (BRÜNING, *A.* 104, 197). — Der bei der „schleimigen“ Gährung gebildete Spaltpilzschleim besteht aus den sehr weichen und schleimigen Membranen der Spaltpilze. Er ist vielleicht identisch mit Dextran (NÄGELI, *J. pr.* [2] 17, 409). — Aus Runkelrüben. Bei gewissen Saftgewinnungsmethoden (durch Maceration, Walzenpressarbeit) wird zuweilen eine froschlaichartige Gallerte abgeschieden, die sich beim Kochen mit Kalkmilch nur theilweise löst. Die Kalklösung wird, nach dem Sättigen mit  $CO_2$ , auf dem Wasserbade konzentriert, mit HCl angesäuert und mit Alkohol gefällt (SCHEIBLER). — Findet sich oft in grosser Menge in der Melasse und wird daraus gewonnen durch Versetzen von 200–300 Thln. Melasse mit 100 Thln. Wasser, Ansäuern mit HCl und Zumischen von Alkohol (SCHEIBLER). — Amorph; leicht löslich in Wasser zur klebrigen Flüssigkeit. Wird durch Alkohol als elastische, fadenziehende Masse gefällt. Schmeckt fade. Stark rechtsdrehend:  $[\alpha]_D = +230^\circ$ . Mol. Verbrennungswärme = 666,2 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 45, 305). Die konzentrierte wässrige Lösung wird nicht durch Bleizucker, aber durch Bleiessig gefällt und giebt mit FEHLING'scher Lösung einen hellblauen, schleimigen Niederschlag. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Geht, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, langsam in Glykose über. Reagirt indifferent. Giebt mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern Oxalsäure. Wird von Speichel und Invertin hient verändert. Wird durch Jod nicht gefärbt.

Die froschlaichartige Gallerte des Rübensaftes besteht aus der unlöslichen Modifikation des Dextrans. Durch Alkalien oder Erden geht dieselbe in die lösliche Form über.

**9.  $\gamma$ -Galaktan.** *V.* Findet sich in der Runkelrübe in unlöslicher Form und geht, durch Erwärmen mit Kalk, in eine lösliche Form über (LIFFMANN, *B.* 20, 1001). — *D.* Man bringt die Substanz durch Kochen mit Kalkmilch in Lösung, sättigt die Lösung mit  $CO_2$  und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit zum Syrup. Dieser wird, nach dem Erkalten, mit HCl übersättigt und durch viel absol. Alkohol gefällt. — Spröde Masse von muschligem Bruche. Löst sich, in wasserhaltigem Zustande, sehr leicht in Wasser. Die wasserfreie Substanz löst sich nur in heissem Wasser rasch, in kaltem Wasser löst sie sich sehr langsam und unter Aufquellen. Die heisse Lösung gelatinirt nicht beim Erkalten. Unlöslich in Alkohol. Rechtsdrehend, für eine 10procentige, wässrige Lösung ist bei 20°  $[\alpha]_D = +238$ . Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Salpetersäure zu Schleimsäure oxydirt. Geht durch Erhitzen mit verd.  $H_2SO_4$  in Galaktose über. Wird von Bleiessig nur aus konc. Lösung gefällt.

**10. Paragalaktan.** *V.* In den Zellmembranen der Lupinensamen und in den Sojabohnen (STEIGER, *H.* 14, 237). Behandelt man pulverisirte Lupinensamen nach einander mit Wasser, Alkohol, Aether und Kalilauge (von 0,2%), so hinterbleibt Paragalaktan, vermisch mit Cellulose u. s. w. — Unlöslich in Wasser und Kupferoxydammoniak, löslich in heisser Kalilauge von 2%. Wird durch kalte Salzsäure (von 10%) oder durch Erhitzen mit 10-procentiger Weinsäure nur langsam verändert. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entstehen Galaktose und Furfurol. Bei der Oxydation durch Salpetersäure entsteht Schleimsäure.

**Triacetylderivat**  $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ . Amorph. Zersetzt sich von 225° an, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und einem warmen Gemisch von Alkohol und Eisessig (STEIGER).

**11.  $\alpha$ -Galaktin.** *V.* In den Samen der Leguminosen; die Schale des Luzernesamens hält bis zu 42% Galaktin (MÜNTZ, *Bl.* 37, 409). — Nierenförmige, durchscheinende Masse. Quillt in Wasser auf und löst sich langsam. Stark rechtsdrehend. Liefert, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, Galaktose und einen nicht krystallisirbaren Zucker.

Identisch mit Gelose?

**12. Gelose.** V. Im Agar-Agar (in China aus Seealgen und Tangen bereitete Pflanzengallerte). In *Gelidium corneum*; in *Plocaria lichenoides* (PAYEN, *J.* 1859, 562). Identisch mit Pararabin (s. S. 1102) (?). — D. Die Pflanze *Gelidium* wird nach einander mit kalter verdünnter Salzsäure, Wasser, sehr verdünntem Ammoniak und Wasser behandelt und dann mit Wasser ausgekocht, wobei beim Erkalten die Gelose sich als durchscheinende Gallerte ausscheidet. — Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, wässerigen Alkalien und verdünnten Säuren. Eine Lösung in 500 Thln. siedenden Wassers erstarrt beim Erkalten gallertartig. Die Lösung in säurehaltigem, siedendem Wasser gelatinirt nicht beim Erkalten (MORIN, *J.* 1880, 1010). Die Lösung in säurehaltigem, kaltem Wasser ist linksdrehend; bei längerem Erwärmen wird sie rechtsdrehend. Gelose liefert, beim Erhitzen mit Wasser auf  $150-160^\circ$ , einen Huminkörper und eine linksdrehende, FEHLING'sche Lösung stark reducirende Substanz (PORUMBARU, *J.* 1880, 1011).

Nach R. BAUER (*J. pr.* [2] 30, 375) geht Agar-Agar, durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in Galaktose über.

**13. Glykogen**  $C_6H_{10}O_5$ . V. Konstant in der Leber des Menschen und der Pflanzenfresser (BERNARD, *J.* 1857, 552); beim Eingeben von Rohrzucker, Glykose, Inulin, Glycerin und Albuminaten wird in der Hundeleber Glykogen gebildet, nicht aber beim Eingeben von Mannit, Inosit, Fetten (MERING, *J. Th.* 1876, 204). Bei ruhenden Muskeln nimmt der Glykogengehalt der Leber zu, bei starker Arbeit schwindet der Glykogengehalt (KÜLZ, *J. Th.* 1880, 98). Im Knorpelgewebe, in den Epithelialzellen der Haut, in den Horngebilden während der ersten Entwicklungsperiode des Fötus; in großer Menge (bis zu 50% der Trockensubstanz) im Gewebe der Lungen und den freiwilligen Muskeln des Säugethierembryos u. s. w. (McDONNELL, *J.* 1863, 651; 1864, 656). In den Mollusken und Crustaceen (Austern halten 9,5% der Trockensubstanz an Glykogen) (BIZIO, *Z.* 1866, 222; *G.* 11, 232). In den Muskeln (NASSE, *H.* 3, 200). (Das aus Pferdefleisch isolirte „Dextrin“ [LIMPRICHT, *A.* 133, 294] verdankte seine Entstehung wahrscheinlich dem Glykogengehalte des Fleisches.) Nach dem Tode verschwindet das Glykogen sehr rasch aus der Leber (vgl. KÜLZ, *J. Th.* 1880, 90). Verbreitung in den Katzenmuskeln: BÖHM, *J. Th.* 1880, 87. In Epithelien (SCHIELE, *J. Th.* 1880, 91). In vielen Pilzen (*Peziza vesiculosa*) (ERRERA, *Dissertation*, Brüssel 1882, S. 76), in allen Mucorineen (ERRERA, *Bl. acad. belge* [3] 4, 451), in den Basidiomyceten (ERRERA, *Mem. acad. belge* [1885] 37). In der Hefe (ERRERA, *C. r.* 101). — D. Die in kleine Stücke zerschnittene Leber eines unmittelbar vorher getödteten Thieres wird in siedendes Wasser eingetragen, zerrieben und wiederholt mit Wasser ausgekocht; am besten im Digestor (BÖHM, *J. Th.* 1880, 86). Die erkalteten wässerigen Auszüge werden, zur Abscheidung stickstoffhaltiger Beimengungen, abwechselnd mit Jodquecksilberkalium und Salzsäure versetzt, solange noch ein Niederschlag entsteht. Aus dem Filtrat fällt man das Glykogen durch Alkohol, wäscht es erst mit Alkohol von 60–61% (bei quantitativen Bestimmungen unter Zusatz von Eisessig), dann mit Alkohol von 95%, zuletzt mit Aether (BRÜCKE, *J.* 1871, 843). Das Ausziehen der Leber mit Wasser geht nur sehr langsam vor sich. WITTICH (*Fr.* 14, 227) räth daher, die zerkleinerte Leber mit Kalilauge zu zerkochen, die Lösung mit Salzsäure zu neutralisiren und dann wie oben zu verfahren. — Die wässerigen Leberabkochungen werden, während des Kochens, mit einer gesättigten  $ZnCl_2$ -Lösung zur Abscheidung von Eiweiß versetzt. Das Filtrat vom entstandenen Niederschlage wird eingeeengt und mit 60 procentigem, mit  $HCl$  schwach angesäuertem, Alkohol gefällt. Das Glykogen wird mit immer stärkerem Alkohol gewaschen und nöthigenfalls noch einmal gelöst und gefällt (ABELES, *J. Th.* 1881, 58; vgl. *J.* 1879, 952). — Man kocht die gehörig zerkleinerte Leber wiederholt mit Wasser aus, unter Zusatz von etwas Kalilauge, neutralisirt den wässerigen Auszug, erhitzt zum Sieden und fällt, durch wenig neutrales Zinkacetat, das Albumin aus. Der Niederschlag wird filtrirt und mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat erhitzt man auf dem Wasserbade, giebt genügend concentrirte Eisenchloridlösung hinzu und dann tropfenweise concentrirte Sodaauslösung, bis alles Eisen ausgefällt ist. Man filtrirt rasch ab, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser und löst ihn, auf dem Wasserbade, in concentrirter Essigsäure. Die Lösung wird gut abgekühlt, mit concentrirter  $HCl$  versetzt bis Gelbfärbung erfolgt, und dann in Alkohol gegossen. Der gefällte Niederschlag ist fast reines Glykogen. Man kann ihn nochmals in Essigsäure lösen und mit  $HCl$  und Alkohol fällen (LANDWEHR, *H.* 8, 167). — Man verreibt die zerkleinerten Organe (100 g) mit 250 ccm Chloressigsäure (von 2–4%) und fällt die filtrirte Lösung durch das doppelte Vol. Alkohol. Man filtrirt nach 12 Stunden und wäscht den Niederschlag, der Reihe nach, mit Alkohol von 60%, von 95%, mit absol. Alkohol und dann mit Aether (FRÄNKEL, *B.* 25 [2] 646).

*Quantitative Bestimmung.* Man verfährt nach LANDWEHR, wäscht den Niederschlag von Glykogen mit absolutem Alkohol und trocknet ihn im Vakuum über  $H_2SO_4$ ,



dann bei 100° und schließlicb bei 120°. Annähernde Zahlen erhält man auch durch Analyse des Eisenoxydniederschlags (LANDWEHR, *H.* 8, 171). — Verfahren von KRATSCHMER u. A. *Fr.* 20, 594. Verfahren von KÜLZ: *J. Th.* 1886, 318 (vgl. CRAMER, *J. Th.* 1887, 307); PARNORMOW, *J. Th.* 1887, 305.

Weißes Pulver. Hält bei 100° getrocknet kein Wasser (KEKULÉ, *J.* 1858, 570); entspricht bei 100° der Formel  $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$  (KÜLZ, BORNTÄGER, *J. Th.* 1880, 80). Das über Chlorcalcium getrocknete Glykogen entspricht der Formel  $2C_6H_{10}O_5 + H_2O$  (BIZIO, *Z.* 1867, 606). Löst sich in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit, die, auf Zusatz von Essigsäure, klar wird (GORUP, *A.* 118, 228). In wässriger Lösung und bei einem Procentgehalt von 0,15—1 ist  $[\alpha]_D = 211^\circ$  (KÜLZ, *J. Th.* 1880, 81); =  $226,7^\circ$  (BÖHM, HOFMANN, *J. Th.* 1877, 67); =  $213,3^\circ$  (LANDWEHR). Unlöslich in Alkohol. Reines, salzfreies Glykogen wird aus einprocentiger, wässriger Lösung, durch Alkohol, nicht gefällt, wohl aber salz- (oder asche-) haltiges. Für die Fällung von 1 g Glykogen in 100 ccm Wasser durch absoluten Alkohol genügen 2 mg Kochsalz (KÜLZ, *B.* 15, 1300). Färbt sich mit Jodlösung stets roth, nicht braun. Geht, bei der Oxydation mit Brom und Silberoxyd, in Glykogensäure  $C_6H_{12}O_7$  über. Mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Glykogen wird gefällt durch Barytwasser,  $Ca(OH)_2$ , Bleiessig und Gerbsäure (NASSE, *J. Th.* 1885, 65). Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure (BERTHELOT, LUCA, *J.* 1859, 627) oder Schwefelsäure (MAYDL, *H.* 3, 196) wird nur Glykose gebildet. Gährt nicht mit Hefe. Bei der Einwirkung von Speichel oder Diastase entstehen Dextrin (Achroodextrin), Maltose und wenig Glykose (MUSCULUS, MERING, *H.* 2, 413). Auch die todtstarre Leber hält Maltose und Glykose (M., M.). Nach SEEGEN und KRATSCHMER (*J. Th.* 1880, 83) und KÜLZ (*J. Th.* 1880, 90) besteht der Leberzucker ausschließlich aus Glykose. Bei der Einwirkung von Blut auf Glykogenlösung wird Achrooglykogen gebildet, welches dasselbe Drehungsvermögen wie Glykogen besitzt, sich aber mit Jod nicht roth färbt (BÖHM, F. HOFMANN, *J. Th.* 1879, 49).

$Ba.C_{18}H_{30}O_{16}$ . D. Durch Füllen von Glykogenlösung mit Barytwasser (ABELES, *J. Th.* 1881, 58). Der Niederschlag hat eine wechselnde Zusammensetzung; er löst sich in Wasser, aber nicht in Baryt (NASSE, *J. Th.* 1885, 65).  $CO_2$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NH_4Cl$  u. s. w. zerlegen den Niederschlag. —  $Pb.C_{12}H_{18}O_{10}$ . B. Durch Füllen von Glykogenlösung mit Bleiessig (BIZIO, *Z.* 1867, 607).

**Nitroglykogen**  $C_{12}H_{19}NO_{12} = C_{12}H_{19}(NO_2)_2O_{10}$ . D. Durch Auflösen von Dinitroglykogen in kalter concentrirter Salpetersäure und Füllen der Lösung mit Wasser (LUSTGARTEN, *M.* 2, 634). — Amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Kalilauge und Salzsäure. Löst sich in Schwefelammonium, dabei einen dextrinartigen Körper liefernd.

**Dinitroglykogen**  $C_6H_8N_2O_9 = C_6H_8(NO_2)_2O_5$ . D. Man übergießt 1 Thl. Glykogen, unter Eiskühlung, abwechselnd mit rauchender Salpetersäure und dann mit Vitriolöl, bis im Ganzen  $4\frac{1}{2}$  Thle.  $HNO_3$  und  $10\frac{1}{2}$  Thle.  $H_2SO_4$  verbraucht sind. Dann fällt man mit Wasser (LUSTGARTEN, *M.* 2, 626). — Pulver oder knollige Stücke. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien. Zersetzt sich an der Sonne oder durch Erwärmen auf 80—90°: verpufft beim Erhitzen. Löst sich in concentrirter Salpetersäure; aus der Lösung wird durch Wasser Mononitroglykogen gefällt. Löst sich in kaltem Schwefelammonium, dabei ein Dextrin  $C_6H_{10}O_5$  liefernd, das sehr wenig  $CuO$  reducirt, von Mundspeichel rasch in Zucker übergeführt wird und ein Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = +194,0^\circ$  besitzt.

**Triacetat**  $C_{12}H_{16}O_8 = C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ . B. Aus Glykogen und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 155° (SCHÜTZENBERGER, *A.* 160, 80). — Amorph; unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure. Wird von Alkalien verseift unter Rückbildung von Glykogen (?).

**14. Achrooglykogen.** V. In der Weinbergsschnecke; begleitet das aus dieser dargestellte Mucin (LANDWEHR, *H.* 6, 75). — Amorphes Pulver. Geht, beim Trocknen, in eine gummiartige Modifikation über. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung opalisirt stark. Wird nicht gefärbt durch Jod. Wird beim Kochen mit Kalilauge leicht zersetzt und gebräunt. Löst Kupferoxyd mit blauer Farbe, reducirt es aber nicht beim Kochen. Wird nicht gefällt durch Kalkwasser oder Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak. Wird durch Diastase, Speichel und beim Kochen mit Säuren in Dextrin und Glykose übergeführt.

**15. Graminin**  $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ . V. In den Rhizomen von *Trisetum alpestre* L., *Agrostis*, *Calamagrostis*, *Festuca*, *Avena* (EKSTRAND, JOHANSON, *B.* 21, 594). — D. Man zerreibt die im Januar gesammelten Rhizomen von *Trisetum alpestre* mit Glaspulver, befeuchtet mit

Wasser und fällt nach einem Tage die abgepresste Lösung mit Bleiessig, entbleit das Filtrat durch  $H_2S$  und treibt den  $H_2S$  durch  $CO_2$  aus. Die filtrirte Lösung wird durch Alkohol gefällt. — Stärkemehlartiges Pulver, aus doppeltbrechenden Sphärokrystallen mit konzentrischen Streifen bestehend. Schmilzt im Kapillarrohr, unter Aufblähen, bei  $209^\circ$ . Spec. Gew. (bei  $100^\circ$  getrocknet) = 1,522 bei  $12^\circ$ . 100 Thle. der Lösung in kaltem Wasser enthalten 22,80 Thle. bei  $100^\circ$  getrockneter Substanz. Mit Barytwasser entsteht eine Fällung. Wird durch Jod nicht gebläut. Die Lösung in  $HCl$  wird durch Kochen braun. Linksdrehend; für eine 5 procentige Lösung der wasserfreien Substanz ist bei  $12^\circ$   $[\alpha]_D = -38,89^\circ$ . Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Wird von verd.  $H_2SO_4$  in Lävulose umgewandelt.

**16. Inulin**  $C_{12}H_{20}O_{10}$ . V. Meist in Wurzeln; in der Wurzel von *Inula Helenium* (VAL-ROSE), von Dahlien (*Dahlia pinnata*, *Cichorium intybus*, *Helianthus tuberosus*, *Taraxacum officinale* . . .), namentlich im Herbst. Die Wurzel von *Taraxacum officinale* enthielt (bei  $100^\circ$ ) getrocknet 2% im März und 24% im Oktober; die Wurzel von *Inula Helenium* hielt im Mai 27,5% und Ende September 44% Inulin (DRAGENDORFF, SACHSSE's *Farbstoffe* . . . p. 125). Inulin findet sich reichlich in den fleischigen Stämmen der Cacalien und Kleinen, im holzigen Stamme von *Musschia*, in den beblätterten Stengeln von *Stylidium suffruticosum*, in den kriechenden, grünen Stengeln von *Selliera radicans* (KRAUS, SACHSSE's *Farbstoffe* . . . p. 125). Bei einjährigen Pflanzen fehlt das Inulin vollständig (PRANTL, SACHSSE's *Farbstoffe* . . . p. 126). Das Inulin ist in den Pflanzen bis jetzt nur im gelösten Zustande beobachtet worden. — D. Die geriebenen Dahlienknollen werden so oft mit dem gleichen Volum Wasser zum Sieden erhitzt (unter Zusatz von etwas Calciumcarbonat), als noch die Auszüge durch Alkohol getrübt werden. Die Auszüge filtrirt man und bringt sie direkt, oder nach dem Eindampfen, in eine Kältemischung. Nach dem Aufthauen wird der Niederschlag in heissem Wasser gelöst und die filtrirte Lösung wieder zum Gefrieren gebracht. Man wiederholt die gleiche Reinigung noch einige Male und wäscht dann das Inulin erst mit sehr verdünntem, später mit 93 procentigem Alkohol (KILIANI, A. 205, 147). Stark schleimhaltige Pflanzentheile kocht man mit Wasser aus, fällt den gelösten Schleim durch Bleiessig, entbleit das Filtrat durch  $H_2S$ , dampft bis zur Hautbildung ein und fällt mit Alkohol (DRAGENDORFF).

Pulver, aus mikroskopischen Kugeln (Sphärokrystalle) bestehend. Inulin schmilzt bei  $160^\circ$ , dabei in amorphes Pyrinulin übergehend (PRANTL, J. 1870, 850). Spec. Gew. (wasserfrei) = 1,47 (DRAGENDORFF); = 1,3491 (KILIANI). Mol.-Verbrennungswärme (für  $C_{36}H_{60}O_{31}$ ) = 4092,1 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 45, 305; STOHMANN, J. pr. [2] 31, 291; BERTHELOT, VIELLE, A. ch. [6] 10, 460). Sehr hygroskopisch; hält lufttrocken 10–11% Wasser, das im Vakuum, über  $H_2SO_4$ , nur unvollständig entweicht. Bei  $100^\circ$  hat das Inulin die konstante Zusammensetzung  $3C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$  (KILIANI). Doppeltbrechend. 100 cem einer wässrigen Lösung halten bei  $0^\circ$  0,01 g, bei  $14^\circ$  0,02 g, bei  $30^\circ$  0,27 g, bei  $60^\circ$  1,57 g, bei  $80^\circ$  4,0 g, bei  $100^\circ$  36,5 g Inulin (PRANTL). Fast unlöslich in Alkohol (Alkohol von 98% löst bei  $16^\circ$  0,023% Inulin) (DRAGENDORFF, J. 1869, 748). Beim Erkalten einer heisßgesättigten, wässrigen Inulinlösung setzt sich nur ein Theil des Inulins sofort ab, der Rest sehr viel später. Durch Ausfrieren der Lösung scheidet sich eine weitere Menge Inulin ab, die sich beim Aufthauen nicht wieder löst. Die wässrige Lösung ist linksdrehend.  $[\alpha]_D = -36,57^\circ$  (LESCOEUR, MORELLE, Bl. 32, 418). Wird von Jod nicht gebläut. Geht, beim Erhitzen mit Wasser auf  $100^\circ$ , langsam, durch Säuren rasch in Lävulose über (DUBRUNFAUT, J. 1856, 673). Dabei entstehen als Zwischenprodukte Metinulin, Lävulinin (DRAGENDORFF) und eben solche Dextrine, wie sie beim Erhitzen des Inulins, für sich, entstehen (HÖNIG, SCHUBERT, M. 8, 552).

Inulin wird von Salpetersäure zu Oxalsäure, Ameisensäure, Traubensäure, Glykolsäure (Glyoxylsäure?) oxydirt (KILIANI). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen. Löst sich in Kupferoxydammoniak, ohne vorher aufzuquellen (CRAMER, J. 1857, 247); löst sich allmählich in Nickeloxydulammoniak (SCHLOSSBERGER, A. 107, 21). Löst sich in Kalilauge, daraus durch Säuren fällbar. Verhalten von Inulin in der Hitze s. Pyrinulin (S. 1096). — Fermente (Hefe: BOUCHARDAT, J. 1847/48, 795; DUBRUNFAUT, J. 1856, 673), Diastase, Speichel wirken gar nicht oder nur sehr wenig auf Inulin ein.

*Quantitative Bestimmung des Inulins.* Die inulinhaltigen Pflanzentheile werden mit Wasser ausgekocht, die Auszüge concentrirt und mit dem dreifachen Volumen Alkohol (85–98%) versetzt. Man filtrirt nach 48 Stunden, erwärmt den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmt die gebildete Lävulose durch FEHLING'sche Lösung (DRAGENDORFF, J. 1872, 929).

$Na.C_{12}H_{19}O_{10}$ . D. Wie bei dem Natriumsalz der Stärke (PFEIFFER, TOLLENS, A. 210,



305). Hält, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet,  $1\text{H}_2\text{O}$  (?). — Inulinlösung giebt mit Barythydrat einen Niederschlag, der sich in überschüssiger Inulinlösung löst und von  $\text{CO}_2$  nicht zerlegt wird. Beim Erhitzen von Inulin mit Barytwasser auf  $150^\circ$  wird viel Gährungsmilchsäure gebildet (KILIANI). — Inulin wird von Bleizucker oder Bleiessig nicht gefällt; mit ammoniakalischem Bleiacetat entstehen aber Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. ( $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_{18} \cdot 3\text{PbO} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_9 \cdot 1.5\text{PbO}$ ) (PARNELL, A. 39, 213; CROCKEWIT, A. 45, 188). Inulinlösung löst Bleioxyd (MULDER, A. 28, 278).

Inulinacetate: SCHÜTZENBERGER, A. 160, 82.

**Triacetat**  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_{13} = \text{C}_{12}\text{H}_{17}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{O}_{10}$ . B. Durch Kochen von 1 Thl. Inulin mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und 2 Thln. Eisessig, während  $\frac{1}{4}$  Stunde. — Amorph, feste, hellgelbe Masse. Linksdrehend. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

**Tetracetat**  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{14} = \text{C}_{12}\text{H}_{16}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{O}_{10}$ . B. Bei  $\frac{1}{4}$  stündigem Kochen von 1 Thl. Inulin (aus Dahlien) mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid. — Amorph. Linksdrehend. Unlöslich in Wasser, löslich in schwacher Essigsäure. Unterwirft man Inulin aus Alantwurzel der gleichen Behandlung, so resultirt ein Körper von analogen Eigenschaften, der aber **Pentacetat**  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5\text{O}_{10}$  ist.

**Hexacetat**  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_{16} = \text{C}_{12}\text{H}_{14}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_6\text{O}_{10}$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen von 1 Thl. Dahlien-Inulin mit 3 Thln. Essigsäureanhydrid. — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Rechtsdrehend. — Mit Alant-Inulin entsteht, unter diesen Umständen, ein schwächer nach rechts drehendes **Heptacetat**  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_7\text{O}_{10}$ .

Erhitzt man Dahlien-Inulin mit 2–3 Thln. Essigsäureanhydrid im Rohr auf  $160^\circ$ , so entstehen zwei **Tetracetate** eines **Inulinanhydrids**  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{O}_8$ , die beide rechtsdrehend sind, von denen das eine in Wasser löslich, das andere darin unlöslich ist. Die unlösliche Modifikation giebt, bei der Verseifung mit Natron, eine harzige Masse  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , die in Alkohol löslich und rechtsdrehend ist. — Alant-Inulin giebt mit Essigsäureanhydrid bei  $160^\circ$  im Rohr nur schwarze Huminkörper.

Da sich das Inulin aus Dahlien gegen Essigsäureanhydrid anders verhält als Alant-Inulin, so hält SCHÜTZENBERGER die beiden Inuline nur für isomer. LESCOEUR und MORELLE (Bl. 32, 418) vermochten keine Unterschiede in den, aus verschiedenem Material bereiteten, Acetylverbindungen wahrzunehmen.

**Metinulin**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (?). B. Man erhitzt 1 Thl. Inulin mit 5–6 Thln. Wasser, zehn Stunden lang, im Autoklaven auf  $100^\circ$  und fällt mit dem dreifachen Volumen Alkohol (85%). Der Niederschlag wird mit Alkohol (von 50%) gewaschen, dann mit kaltem Wasser ausgezogen und der wässrige Auszug verdunstet (DRAGENDORFF). — Verhält sich ganz wie Inulin, löst sich aber schon in kaltem Wasser und hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung als gummöser, sehr hygroskopischer Rückstand. Geht, beim Kochen mit Wasser, rasch in Lävulose über. (Ist wohl nur amorphes, lösliches Inulin.)

**Lävinulin**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . D. Man erhitzt 1 Thl. Inulin 40–50 Stunden lang mit 4 Thln. Wasser im Rohr auf  $100^\circ$  und fällt die Lösung mit 3 Vol. Alkohol (85–88%) wodurch Inulin und Metinulin abgeschieden werden. Vom Filtrat destillirt man allen Alkohol ab, verdunstet den Rückstand auf die Hälfte seines Volumens und giebt dann das fünf- bis sechsfache Volumen absoluten Alkohols hinzu. Der Niederschlag wird durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol gereinigt (DRAGENDORFF). — Krümliche Masse. Löst sich in kaltem Wasser, die Lösung ist optisch-inaktiv. Geht sehr leicht in Lävulose über, schon beim Erhitzen mit Wasser.

Identisch mit Lävulin(?). Vielleicht ist Lävinulin identisch mit einem optisch-inaktiven Gummi, das DUBRUNFAUT (J. 1867, 768), sowie VILLE, JOULIE (Bl. 7, 262) in den Topinambourknollen (von *Helianthus tuberosus*) auffanden.

**Pyroinulin**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ . B. Beim Erhitzen von Inulin auf  $165^\circ$  (PRANTL). Man löst das Produkt in Wasser, fällt unverändertes Inulin durch Alkohol und verdunstet das Filtrat. — Gummyartig. Schmeckt sehr süß. Leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (von 90%). Linksdrehend. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Nach HÖNIG und SCHUBERT (M. 8, 544) entstehen beim Erhitzen von Inulin auf  $120$  bis  $180^\circ$  verschiedene dextrinartige Körper von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ .

**Lösliches Inulin (Inuloïd)**. V. Soll nach POPP (A. 156, 190) in den unreifen Knollen der Dahlien, *Helianthus tuberosus* u. s. w. enthalten sein. — Es besitzt alle Eigenschaften des Inulins (lufttrocken =  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) und zeigt nur eine größere Löslichkeit in Wasser und einigen anderen Lösungsmitteln. 100 Thle. Wasser von  $18$  bis  $20^\circ$  lösen 0,985 Thle. Inulin (vgl. S. 1095) und 1,895 Thle. Inuloïd. Inuloïd giebt mit Barytwasser keinen Niederschlag, aber bei Gegenwart von Alkohol wird die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \cdot \text{BaO}$  gefällt. Inuloïd löst sich in basisch schwefelsaurem Kupfer. Die Lösung

scheidet beim Kochen einen grünblauen Niederschlag  $C_6H_{10}O_5 \cdot CuO$  aus. — In concentrirter Schwefelsäure löst sich Inuloid unter Bildung von Inuloidschwefelsäure; bei vorsichtigem Verdünnen mit alkoholhaltigem Wasser zerfällt die Verbindung in ihre Komponenten.

**17. Irisin (Phlein)**  $C_6H_{10}O_5 + \frac{1}{6}H_2O$  (bei 100°). *V.* In den fleischigen Knollen der Wasserlilie (*Iris Pseud-Acorus*) (WALLACH, A. 234, 364; B. 21, 396). Man übergießt je 500 g der auf dem Reibeisen zerkleinerten Knollen mit 750 g Wasser, lässt 1—2 Tage stehen, presst dann ab und versetzt die kolirte Lösung mit basischem Bleiacetat bis zu alkalischer Reaktion. Man filtrirt, entbleit das Filtrat durch  $H_2S$ , vertreibt den gelösten Schwefelwasserstoff durch einen Luftstrom und fällt das gelöste Irisin durch das mehrfache Volumen Alkohol, unter Zusatz von etwas Aether. Man reinigt das Irisin durch Lösen in Wasser und fraktionirtes Fällen der Lösung durch Alkohol. — In den Knollen von Phleum pratense; in den Rhizomen von *Balduina arundinacea* (EKSTRAND, JOHANSON, B. 20, 3311). Man zerreibt die im Herbste gesammelten Knollen von Phleum pratense mit Glaspulver, lässt einige Tage mit Wasser stehen und fällt dann die kolirte Lösung durch Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird durch  $H_2S$  entbleit, der gelöste Schwefelwasserstoff durch  $CO_2$  ausgetrieben und die Lösung durch Alkohol gefällt. — Der Stärke ähnliche Pulver, aus mikroskopischen Kugeln bestehend, die keine Doppelbrechung zeigen. Schmilzt bei 218° unter Aufblähen (E., J., B. 21, 597). Bildet mit wenig kaltem Wasser einen Kleister, der sich, bei gelindem Erwärmen, völlig löst. Die Lösung bleibt beim Erkalten klar und wird nur durch Alkohol gefällt. Spec. Gewicht der wasserfreien Substanz = 1,480 (E., J., B. 21, 597). 100 Thle. der Lösung in kaltem Wasser halten 3,26 Thle. wasserfreies Irisin. Schwer löslich in warmem Wasser, leicht in Kalilauge. Sehr leicht löslich in conc. HCl. Die wässrige Lösung wird von Barytwasser gefällt. Linksdrehend; für eine 2procentige, wässrige Lösung und bei 22° ist  $[\alpha]_D = -49,9^\circ$ ; für eine 5 proc. bei 16° =  $-51,55^\circ$  und für eine 10 proc. bei 16° =  $-51,35^\circ$ ; für eine 5procentige Lösung der wasserfreien Substanz ist bei 17°  $[\alpha]_D = -48,12^\circ$ . Wird durch Jod nicht gebläut. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung, in der Hitze. Wird von verd.  $H_2SO_4$  in Lävulose umgewandelt. Mit salzsaurem Phenylhydrazin (+ Natriumacetat) entsteht Phenylglykosazon.

**18. Lävösin**  $(C_6H_{10}O_5 + H_2O)_4$ . *V.* In den Getreidearten (TANRET, Bl. [3] 5, 724). — *D.* Man zieht zerkleinerten Weizen mit Alkohol (von 50°) aus, fällt die Lösung durch das doppelte Vol. Alkohol (von 94°) und verdunstet die abfiltrirte Lösung. Den Rückstand versetzt man mit Barytwasser bis zur bleibenden Trübung, filtrirt, fällt das Filtrat durch heiße, concentrirte Barytlösung. Man filtrirt, nach dem Erkalten, und zerlegt den Niederschlag durch  $CO_2$ . — Amorph. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann gegen 160°. In Wasser in jedem Verhältniss löslich; sehr leicht löslich in schwachem Alkohol, unlöslich in absolutem. Für eine wässrige Lösung (von 5%) ist  $[\alpha]_D = -36^\circ$ . Nicht gährungsfähig. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Wird durch Jod nicht gefärbt. Bei der Oxydation durch  $HNO_3$  entsteht Oxalsäure. Zerfällt, durch verd. Mineralsäuren, und auch schon durch Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 100° in 3 Mol. Lävulose und 1 Mol. eines schwach rechtsdrehenden Zuckers. Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. —  $Na_2C_{24}H_{38}O_{20}$ . —  $K_2C_{24}H_{38}O_{20}$ . —  $Ca_2C_{24}H_{38}O_{20}$ ; —  $Ca_2C_{24}H_{36}O_{20}$ . —  $Ba_2C_{24}H_{36}O_{20}$ . Niederschlag, erhalten aus Lävösin und überschüssigem Baryt. Wird von Wasser in das Salz  $Ba_2C_{24}H_{36}O_{20}$  übergeführt. —  $Pb_2C_{24}H_{36}O_{20}$ . Niederschlag, erhalten aus Lävösin, Bleiessig und Alkohol. Ammoniakalisches Bleiacetat erzeugt den Niederschlag  $Pb_3C_2H_{34}O_{20}$ .

**Triacetylderivat**  $[C_6H_7O_5(C_2H_3O)_3]_4$ . Amorph. Schmelzp.: 80° (TANRET).  $[\alpha]_D = -18^\circ$ . Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$ , sehr schwer in Aether.

**19. Lävulan**  $C_6H_{10}O_5$ . In der Rübenzuckermelasse (LIPPMANN, B. 14, 1509). — *D.* Abfallauge, vom STEFFEN'schen Verfahren der Melasseentzuckerung, scheidet, bei längerem Stehen in der Kälte, eine Gallerte ab, die man mit Kalkmilch kocht. Die filtrirte Lösung wird mit  $CO_2$  behandelt, eingedampft und mit Alkohol und Salzsäure gefällt. Den Niederschlag reinigt man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol. — Amorph. Schmilzt unter heftigem Schäumen bei etwa 250°. Das rohe Lävulan ist in Wasser unlöslich, das aus der Kalklösung gefällte wasserhaltige löst sich sehr leicht zur klebrigen Flüssigkeit. Wird dem wasserhaltigen Lävulan durch absoluten Alkohol alles Wasser entzogen, so löst es sich nur in heissem Wasser, und die Lösung (selbst von 1 Thl. Lävulan in 200 Thln.  $H_2O$ ) gesteht beim Erkalten zur steifen Gallerte. Durch einstündiges Kochen verliert die Lösung die Eigenschaft, zu gelatiniren; alles



Lävulan bleibt dann gelöst.  $[\alpha]_D = -221^\circ$ . Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Geht, beim Erhitzen mit verd.  $H_2SO_4$  auf  $120^\circ$ , quantitativ in Lävulose über. Wird von Bleizucker nicht gefällt; mit Bleiessig entsteht nur in konzentrierten Lösungen ein Niederschlag.

**20. Lävulin (Synanthrose)**  $C_6H_{10}O_5$  (bei  $110^\circ$ ). V. Neben Inulin in den Knollen der Synanthereen (in den Knollen von *Dahlia variabilis*, *Helianthus tuberosus*) (POPP, A. 156, 181; DIECK, TOLLENS, A. 198, 228). Topinambursaft hält 8–12% Lävulin (D., T.). In der Eichenrinde (ETTI, B. 14, 1826). — D. Der ausgepresste Saft der Dahlienknollen u. s. w. wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch  $H_2S$  entbleit, die freie Säure darin durch Magnesiumcarbonat abgestumpft und dann die Flüssigkeit im Wasserbade abgedampft. Den Rückstand zieht man wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol aus, bis er optisch-inaktiv geworden ist. Dann wird er mit möglichst wenig absolutem Alkohol ausgekocht, wobei das Inulin zurückbleibt. Der alkoholische Auszug wird mit Aether gefällt. — Man lässt Septemberknollen von *Helianthus tuberosus* bei Zimmertemperatur, unter feuchtem Sande, keimen, presst dann aus, neutralisirt den erhaltenen Saft und fällt durch Alkoholzusatz bis zu 70% den Schleim und dann mit konzentrierter Aetzbarytlösung und Alkohol das Baryumsalz. Dieses wird durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt und hierauf mit  $CO_2$  zerlegt. Das freie Lävulin wird durch Alkohol gefällt und die erhaltene syrupöse Masse mit absolutem Alkohol zerrieben (REIDEMEISTER, J. Th. 1881, 68).

Sehr lockere amorphe Masse. Sehr hygroskopisch und zerfließlich. Optisch-inaktiv. Leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Verliert das Hydratwasser im Vakuum über Schwefelsäure. Schmeckt fade, durchaus nicht süß. Bräunt sich bei  $140$ – $145^\circ$ , unter Caramelbildung, und zerfällt in Glykose und Lävulose. Wird beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glykose und Lävulose gespalten. Wird nicht gefällt durch Bleiessig. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach  $1\frac{1}{2}$  stündigem Kochen. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf  $100^\circ$  unverändert. Bei der trocknen Destillation werden Aceton, Essigsäure,  $CO_2$ , CO und  $CH_4$  erhalten. Wird von verdünnter Salpetersäure zu Zuckersäure und Oxalsäure oxydirt. Wird durch Alkalien nicht gebräunt. Wird durch Bleiessig nicht gefällt. Verbindet sich nicht mit NaCl u. s. w. Verhindert die Fällung von  $Fe_2O_3$  und CuO durch Alkalien. Giebt mit Silbernitrat in der Kälte eine weiße Fällung, beim Erwärmen wird Silber reducirt. Direkt nicht gährungsfähig, wird aber durch Hefe invertirt und geht daher, längere Zeit mit Hefe in Berührung, in Alkoholgährung über.

$K_2C_6H_9O_5$ . Wird durch Fällen mit alkoholischem Kali und Alkohol dargestellt (REIDEMEISTER). —  $C_{12}H_{18}O_{11} \cdot Ba_2$ . B. Beim Fällen einer alkoholischen Lösung von Synanthrose mit Barytwasser. — Amorph, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $C_{12}H_{18}O_{11} \cdot Pb_2$ . Aus alkoholischer Synanthroslösung und alkoholischem Bleiessig. Amorph, leicht löslich in Bleiessig.

**21. Leinsamenschleim**  $C_6H_{10}O_5$ . D. 1 Thl. Leinsamen wird mit 3 Thln. Wasser übergossen, nach 24 Stunden das erwärmte Gemenge durch Leinwand filtrirt und das Filtrat mit Alkohol und Salzsäure versetzt. Den Niederschlag behandelt man mit absol. Alkohol und Aether (SCHMIDT, A. 51, 50; FRANK, J. pr. 95, 484; KIRCHNER, TOLLENS, A. 175, 215). — Verhält sich wie Bassorin. Rechtsdrehend. Unlöslich in Kupferoxydammoniak. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in rechtsdrehendes Gummi und Zucker (K., T.).

Der Schleim aus der Wurzel von *Althaea officinalis* verhält sich ganz wie Leinsamenschleim.

**22. Lichenin (Moosstärke)**  $C_6H_{10}O_5$ . V. Neben wenig Licheninstärke (Flechtenstärke, eine in Wasser lösliche Stärkeart) in den Flechtenarten, besonders in *Cetraria islandica* (isländisches Moos) (KNOP, SCHNEIDERMAN, A. 55, 165; J. 1847/48, 831). — D. Man lässt das Moos 12 Stunden lang mit einer Kaliumcarbonatlösung (von 1–2%) stehen, gießt dann ab, wäscht durch Dekantation und kocht dann zwei Stunden lang mit der 20fachen Menge Wasser. Die heiße Lösung wird kolirt und das ausgeschiedene Lichenin durch wiederholtes Lösen in heißem Wasser und Ausfrieren der heiß filtrirten Lösung gereinigt (HÖNIG, SCHUBERT, M. 8, 453). — Durchscheinende spröde Masse. Quillt in kaltem Wasser und löst sich vollständig in kochendem Wasser. Die heiße Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte. Geschmacklos. Löst sich, frisch bereitet, leicht in konc. HCl. Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Kalkwasser, Barytwasser oder Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig und Tannin. Bei der Einwirkung von Säuren entstehen zunächst inaktive Dextrine  $C_6H_{10}O_5$ , welche FEHLING'sche Lösung stark reduciren. Wird nicht gebläut durch Jod (ERRERA, Dissertation, BRÜSSEL, 1882, S. 18). Geht beim Behandeln,

mit verdünnter Schwefelsäure, leicht in Glykose über (KLASON, *B.* 19, 2541; HÖNIG, SCHUBERT). Gibt mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Schleimsäure. Verbindet sich mit Basen. —  $C_6H_{10}O_5 \cdot PbO$ . *B.* Durch Füllen einer wässerigen Licheninlösung mit Bleiessig (MULDER, *A.* 28, 279).

**Isolichenin**  $C_6H_{10}O_5$ . *V.* Im isländischen Moos (BERG, *J.* 1873, 848) und anderen Flechten (ERRERA, *Dissertation*, Brüssel 1882, S. 18). — *D.* Isländisches Moos wird so lange mit neuen Mengen Wasser ausgekocht, als Alkohol noch eine Trübung erzeugt. Nach 24stündigem Stehen scheidet sich aus den wässerigen Auszügen gallertiges Lichenin ab. Das Filtrat davon konzentriert man durch Abdampfen und fällt dann, durch Alkohol, Isolichenin. Dasselbe reinigt man durch Lösen in Salzsäure und Füllen mit Alkohol (BERG, *J.* 1873, 848). — Löslich in Wasser. Wird durch Jod gebläut. Isolichenin wird von Eiessig nicht verändert, während Lichenin sich damit verbindet und gallertartiges Triacetyllichenin  $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$  liefert. Isolichenin wird von kochender alkoholischer Kalilauge sehr wenig verändert, das Lichenin ziemlich stark. Lichenin verbindet sich mit Kali und Natron, Isolichenin nicht. Lichenin löst sich in Kupferoxydammoniak, Isolichenin nicht. Lichenin und Isolichenin sind beide in Chlorzink löslich. Es gelingt nicht, Lichenin in Isolichenin überzuführen oder umgekehrt.

**23. Paramylum**  $C_6H_{10}O_5$ . *V.* In einer Infusorienart (*Euglena viridis* Ehr.), welche das Wasser, in welchem sie lebt, in grünen, losen und schaumigen Schichten bedeckt (GOTTLIEB, *A.* 75, 51). In den Thieren ist das Paramylum, wie unter dem Mikroskop sichtbar, in Körnern abgelagert. — Man gießt die mit viel Wasser angerührten Euglenen durch ein feines Drahtsieb und behandelt sie nacheinander mit Aether, Alkohol und einem kochenden Gemisch von Alkohol und Salzsäure. Man vertheilt sie dann in Wasser und gießt sie durch ein Baumwollentuch. Aus dem Filtrate setzt sich das Paramylum ab. Es wird in verdünnter Kalilauge gelöst und die filtrirte Lösung durch Salzsäure und Alkohol gefällt. — Farblose Körner, unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und in Ammoniak. Löslich in Kalilauge und daraus durch Säuren, selbst durch  $CO_2$ , und Alkohol fällbar. Wird, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, nicht verändert, geht aber, beim Kochen mit rauchender Salzsäure, in gährungsfähigen Zucker (Glykose?) über. Liefert mit Salpetersäure viel Oxalsäure. Bei der Oxydation durch Brom und Silberoxyd entsteht Dextronsäure  $C_6H_{12}O_7$  (HABERMANN, *A.* 172, 14). Färbt sich nicht mit Jodlösung. Wird von Diastase nicht angegriffen.

**24. Salepschleim.** *V.* In den Knollen einiger Orchideen (*Orchis mascula*; *Or. Morio*; *Or. militaris* L. . .) (GANS, TOLLENS, *A.* 249, 251; vgl. FRANK, *J. pr.* 95, 494). — Bei der Oxydation durch  $HNO_3$  entsteht Zuckersäure, aber keine Schleimsäure. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Cellulose, Gummi, Glykose und Mannose (?).

Durch fraktionirtes Fällen einer wässerigen Lösung von Salepschleim durch  $MgSO_4$  können verschiedene Produkte isolirt werden (POHL, *H.* 14, 161).

**25. Schleim**  $C_6H_{10}O_5$ . *B.* Bei der schleimigen Gährung von Rohrzucker durch den *Bacillus viscosus sacchari* (KRAMER, *M.* 10, 499). — Quillt in Wasser kleisterartig auf, löst sich aber nur sehr wenig darin.  $[\alpha]_D = +195^\circ$ . Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Bei der Oxydation durch  $HNO_3$  entsteht Oxalsäure.

**26. Sinistrin** (= Achroodextrin?)  $C_6H_{10}O_5$ . *V.* In der weissen und rothen Meerzwiebel (*Urginea Scilla* Steinh.) (SCHMIEDEBERG, *H.* 3, 112). — *D.* Gepulverte Meerzwiebel wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Bleiessig ausgefällt. Das Filtrat entleitet man mit  $H_2S$  und giebt dann, nach dem Abfiltriren von  $PbS$ , Kalkmilch hinzu. Hierdurch wird die Kalkverbindung des Sinistrins gefällt, welche man durch  $CO_2$  zerlegt. Das in Lösung gegangene Sinistrin wird durch absoluten Alkohol gefällt. Man reinigt es durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen mit absolutem Alkohol. — Pulver. In Wasser in jedem Verhältnisse löslich, unlöslich in absolutem Alkohol.  $[\alpha]_D = -41,4^\circ$  (SCH.);  $-34,6^\circ$  (REIDEMEISTER, *J. Th.* 1881, 71). Färbt sich nicht mit Jod. Löst Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali, reducirt aber nicht FEHLING'sche Lösung. Wird von Bleiessig, nur nach dem Zusatz von  $NH_3$ , gefällt. Wird von Diastase nicht verändert. Geht, bei  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  stündigem Erwärmen mit verdünnter (1—2 procentiger) Schwefelsäure, in ein Gemenge von (5 Thln.) Lävulose und (1 Thl.?) einer inaktiven Glykose (die FEHLING'sche Lösung ebenso stark reducirt wie gewöhnliche Glykose) über. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf  $100^\circ$  unverändert (REIDEMEISTER, *J.* 1880, 1059). Liefert mit concentrirter  $HNO_3$  nur Oxalsäure. Bildet mit Kalk eine amorphe, in Wasser wenig



lösliche Verbindung. Die Verbindungen mit Kali und Baryt werden durch Alkohol gefällt und durch  $\text{CO}_2$  zerlegt.

Sinistrin aus Mucin siehe Mucin.

**27. Triticin**  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + \frac{1}{6}\text{H}_2\text{O}$  (?). V. In der Wurzel von *Triticum repens* (H. MÜLLER, J. 1873, 832). — Die Queckenwurzel wird mit Alkohol von 25–30% ausgezogen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat entbleibt und eingedampft. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, dann löst man ihn in Wasser und fällt mit Alkohol. — Geschmackloses, sehr hygroskopisches Pulver.  $[\alpha]_D = -43,6^\circ$  (REIDEMEISTER, J. Th. 1881, 69). Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Alkohol und Aether. Geht beim Kochen mit Säuren, und auch schon beim Kochen mit Wasser, in Lävulose über. Reducirt Fehling'sche Lösung, beim Kochen, nur spurenweise. Wird von Salpetersäure in Oxalsäure übergeführt. Giebt mit Schwefelsäure eine Triticinschwefelsäure. Verbindet sich mit Basen. Wird durch Metallsalze nicht gefällt und giebt mit Jod keine Färbung. Bildet ein Hydrat  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O}$  (R.). Gährt langsam mit Hefe und mit Diastase.

In den Wurzelknollen von *Dracaena australis* kommt ein Kohlehydrat vor, das sich ganz wie Triticin verhält und nur etwas schwächer linksdrehend ist (EKSTRAND, JOHANSON, B. 20, 3316). Für eine fünfprocentige, wässrige Lösung ist  $[\alpha]_D = -36,61^\circ$ . Fängt bei  $120^\circ$  zu schmelzen an und wird erst oberhalb  $200^\circ$  gebräunt. Reducirt nicht Fehling'sche Lösung, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Mit salzsaurem Phenylhydrazin (+ Natriumacetat) entsteht Phenylglykosazon.

## G. Gummiarten.

Die Gummi sind sämmtlich amorph, in Wasser entweder löslich oder darin nur stark aufquellend, unlöslich in Alkohol. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gehen sie in Zuckerarten  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  u. a. über. Mit Jod oder mit Schwefelsäure und Jod zeigen sie meist keine Bläuung. Von Salpetersäure werden sie zu Schleimsäure und Oxalsäure oxydirt.

**I. Arabin, Arabinsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_9$  (?) (siehe Metapektinsäure). V. Hauptbestandtheil der aus der Rinde verschiedener Acacien (wesentlich *Acacia Verek*, Guill. et Perott.) ausfließenden arabischen Gummis (Nordafrika. Senegambien). In den Runkelrüben, grösstentheils oder ganz in unlöslicher Form, als Metaarabinsäure (SCHEIBLER, B. 6, 612). Im Kirschgummi (MARTIN, *Sachsse's Phytochemische Untersuchungen*, Leipzig 1880, S. 72). Im Gummi der Pflaumenbäume (?). In den Maikäfern, Seidenraupen, in der Leber und den Kiemen des Flusskrebses hat STAEDELER (A. 111, 26) ein arabinsäureartiges Gummi aufgefunden. — D. Das arabische Gummi ist ein wechselndes Gemenge von wenigstens zwei Gummiarten, einer linksdrehenden und einer rechtsdrehenden. Erstere geht, beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, in krystallisirte Arabinose über, das rechtsdrehende Gummi liefert hierbei einen syrupförmigen Zucker. Auch das Rübengummi ist ein Gemisch, in welchem aber das linksdrehende Gummi überwiegt. Im arabischen Gummi ist mehr rechtsdrehendes Gummi enthalten, es liefert daher meist viel weniger Arabinose.

Reines Arabin lässt sich nur aus Runkelrüben darstellen. Die zerriebenen Rüben werden abgepresst und der Rückstand einige Stunden mit kaltem Alkohol (85 bis 90%) macerirt. Man presst ab und macerirt noch einmal mit Alkohol. Die abgepresste Masse wird hierauf in kochendes Wasser eingetragen, einige Zeit mit Wasser gekocht (um den Alkohol zu verflüchtigen) und dann mit Aetzkalk bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade geht nur das Metarabin in Arabin über. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit  $\text{CO}_2$ , kocht ein, filtrirt wieder, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Alkohol. Durch wiederholtes Lösen des Niederschlags in Wasser und Füllen mit Alkohol reinigt man das Arabin. Versetzt man die concentrirte, wässrige Lösung desselben, in einem hohen und schmalen Cylinder, zunächst mit wenig Alkohol und lässt einige Wochen stehen, so sind in dem Niederschlag fast alle Aschenbestandtheile enthalten (SCHEIBLER). Wollte man in ähnlicher Weise aus arabischem Gummi Arabin darstellen (NEUBAUER, J. 1854, 624; A. 102, 105), so erhielte man natürlich nur ein Gemenge von rechts- und linksdrehendem Arabin.

Amorph. Verbrennungswärme für 1 g = 4,004 Cal. (STOHMANN, J. pr. [2] 31, 289). Feuchtes Arabin löst sich in Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer und zerlegt kohlen-saure Salze. Unlöslich in Alkohol. Die wässrige Lösung des reinen Arabins wird nicht durch Alkohol gefällt; dies erfolgt aber sofort auf Zusatz eines Tropfens

Salz- oder Salpetersäure oder einer Salzlösung. Linksdrehend:  $[\alpha]_D = -98,5^\circ$  (SCHEIBLER, *B.* 1, 59). Das bei  $100^\circ$  getrocknete Arabin besitzt die Formel  $C_{10}H_{18}O_9$  (?), ist aber unlöslich in Wasser, in welchem es nur froschlauchartig aufquillt (NEUBAUER; GÉLIS, *J.* 1857, 496). Es ist nunmehr in Metaarabinsäure übergegangen. Auf Zusatz von Kalilauge oder Kalkwasser erfolgt aber sehr bald Lösung; und die erhaltene Flüssigkeit zeigt alle Reaktionen des Arabins. Die Umwandlung von Arabinsäure in Metaarabinsäure erfolgt auch beim Vermischen einer konzentrierten Arabinlösung mit konzentrierter Schwefelsäure. Arabin verliert bei  $150^\circ$  nichts an Gewicht (GÉLIS).

Bei der trockenen Destillation von Gummi arabicum mit Kalk werden Aceton und wenig Metaceton erhalten (FREMY, *A.* 15, 281). Beim Schmelzen mit Kali werden dieselben Produkte gebildet wie aus Rohrzucker (GOTTLIEB, *A.* 52, 122), daneben auch noch Bernsteinsäure (HLASIWETZ, BARTH, *A.* 138, 76). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure entstehen Salpetersäurederivate (Nitroarabin); beim Kochen mit gewöhnlicher Salpetersäure entstehen Schleimsäure, Oxalsäure, eine flüssige Säure (Zuckersäure?) (GUERIN, *A.* 4, 255), Weinsäure (LIEBIG, *A.* 113, 4) und Traubensäure (HORNEMANN, *J.* 1863, 381). Die rechtsdrehenden Sorten des käuflichen arabischen Gummis liefern weniger Schleimsäure als die linksdrehenden (KILIANI, *B.* 15, 35). Liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Arabinose und Arabinosesäuren. Aus Kirschgummi entsteht hierbei zunächst Cerasinose. Eine verdünnte Arabinlösung wird nicht durch Bleizucker, wohl aber durch Bleiessig gefällt (Unterschied und Trennung des Arabins vom Dextrin) (STAEDELER, *A.* 111, 26). Auf Zusatz von wenig Kupfersulfat und überschüssigem Natron giebt eine Gummilösung, nicht wie Dextrin, eine klare, blaue Flüssigkeit, sondern einen blauen, etwas gallertartigen Niederschlag von arabinosaurem Kupfer, der sich beim Kochen nicht verändert. Aus FEHLING'scher Lösung reducirt Arabin, erst nach einigem Kochen, Kupferoxydul. Verhält sich gegen Kupferacetat wie Dextrin (s. d.).

Ein Gemisch von arabinosaurem Kalium und Kaliumdichromat wird am Licht unlöslich unter Bildung von arabinosaurem Kalichromoxyd (EDER, *J. pr.* [2] 19, 299). Arabin (oder arabisches Gummi) hält Niederschläge oder fein verteilte Körper anhaltend in Suspension und lässt sie durch die Filter laufen. Versetzt man eine Gummilösung mit Bleiacetat und dann mit Schwefelammonium, so erhält man eine undurchsichtige, schwarze Flüssigkeit, die sich nicht absetzt, und welche schwarz durchs Filter geht. (Anwendung des Gummis zur Darstellung von Tinte.) Die Krystallisation leicht löslicher Körper (z. B. Zucker) wird durch Gegenwart von „Gummi“ verhindert oder sehr verlangsamt.

*Verbindungen durch Basen:* NEUBAUER, *J.* 1854, 624. —  $K_2O \cdot (C_{12}H_{22}O_{11})_3$  (?) (bei  $100^\circ$ ). —  $CaO \cdot 2C_{12}H_{20}O_{10}$  (?) (bei  $100^\circ$ ). Durch Kochen von Arabinsäure mit überschüssiger Kalkmilch und Füllen mit Alkohol. —  $CaO \cdot 6C_{12}H_{20}O_{10}$  (?). —  $CaO \cdot C_{12}H_{20}O_{13} \cdot 2C_{12}H_{22}O_{11}$  (?) (bei  $100^\circ$ ) (HECKMEIJER, *J.* 1858, 482). —  $BaO \cdot 2C_{12}H_{20}O_{10}$  (?) (bei  $100^\circ$ ). —  $2PbO \cdot 3C_{12}H_{20}O_{10}$  (?) (bei  $100^\circ$ ). —  $CuO \cdot C_{12}H_{16}O_{10} \cdot C_{12}H_{22}O_{11}$  (?) (HECKMEIJER).

O'SULLIVAN (*Soc.* 45, 54) erteilt der linksdrehenden ( $\alpha$ )  $[\alpha] = -27^\circ$  Arabinsäure die Formel  $C_{89}H_{149}O_{74}$ . Durch Neutralisation derselben mit Kalk oder Baryt entstehen die Salze  $C_{80}H_{142}O_{74} \cdot CaO$  und  $C_{80}H_{142}O_{74} \cdot BaO$ . Beim Kochen dieser Arabinsäure mit verdünnter  $H_2SO_4$  erfolgt eine allmähliche Spaltung, unter Bildung von isomeren Arabinosen und verschiedenen Arabinosesäuren. Zunächst entstehen  $\alpha$ -Arabinose und  $\alpha$ -Arabinosesäure. Die  $\alpha$ -Arabinosesäure zerfällt weiter in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Arabinose und  $\beta$ -Arabinosesäure. Aus der  $\beta$ -Arabinosesäure entstehen dann noch Arabinosen  $C_8H_{12}O_6$  (?) und Säuren  $C_{11}H_{12}O_{59}$ ,  $C_{41}H_{68}O_{37}$ ,  $C_{35}H_{58}O_{27}$ ,  $C_{29}H_{46}O_{27}$  und  $C_{23}H_{38}O_{22}$ .

*Gummi arabicum.* Die besseren Sorten Gummi arabicum (aus Kordofan, Senegambien) sind vorzugsweise linksdrehend. Als Gedda-Gummi bezeichnet man die geringeren, stark gefärbten Sorten des arabischen Gummis. Dieselben sind vorzugsweise rechtsdrehend. Aus Geddagummi isolierte SULLIVAN (*Soc.* 59, 1030), durch Fraktionieren der (mit HCl) angesäuerten wässrigen Lösung mit Alkohol: Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hepta-, Nonarabinantrigalaktangeddasäure:  $1(2, 3, 4, 5, 7, 9)C_{10}H_{16}O_8 \cdot 3C_{12}H_{20}O_{10} \cdot C_{23}H_{32}O_{19}$ . Alle diese Säuren sind rechtsdrehend. Beim Erwärmen mit verd.  $H_2SO_4$  zerfallen sie in Arabinose, Galaktose, Gedinosesäure, Trigalaktangeddasäure. Beim Erhitzen von Trigalaktangeddasäure mit  $HNO_3$  entsteht Schleimsäure.

Dinitrat  $C_{12}H_{18}N_2O_{14} = C_{12}H_{18}(NO_2)_2O_{10}$  (?). *B.* Aus Gummi arabicum und (3 Thln.) rauchender Salpetersäure (BÉCHAMP, *J.* 1860, 521). — Amorph.

Tetranitrat  $C_{12}H_{16}N_4O_{18} = C_{12}H_{16}(NO_2)_4O_{10}$  (?). *D.* Man löst 1 Thl. arabisches Gummi in 5 Thln. kalter rauchender Salpetersäure, giebt 3 Thle.  $H_2SO_4$  hinzu und fällt mit Wasser (BÉCHAMP). — Amorph.

Tetracetylarkin  $C_{20}H_{28}O_{14} = C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$  (?). *B.* Aus Gummi arabicum und



2 Thln. Essigsäureanhydrid bei  $105^{\circ}$  (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN, Z. 1869, 265). — Amorph, in Wasser unlöslich.

**Hexacetyl-arabin**  $C_{24}H_{32}O_{16} = C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$  (?). *B.* Aus arabischem Gummi und überschüssigem Essigsäureanhydrid bei  $180^{\circ}$  (SCHÜTZENBERGER, NAUDIN). — Aehnelt dem Tetracetyl-derivat.

**Metaarabinsäure (Cerasin).** *V.* Der in Wasser unlösliche Bestandtheil des Kirschgummis ist metaarabinsaurer Kalk (FREMY, J. 1860, 504). In den Runkelrüben (SCREIBLER, B. 6, 612). — *B.* Beim Erhitzen von Arabinsäure auf  $100^{\circ}$  (NEUBAUER; GELIS, J. 1857, 496). Beim Schütteln von concentrirter wässriger Gummilösung mit concentrirter Schwefelsäure (FREMY, J. 1860, 503). Bedingungen der Umwandlung von Arabin in Metaarabinsäure: BARFOED, J. pr. [2] 11, 186. — Amorph. Unlöslich in Wasser. Quillt in Wasser frostschaichartig auf. Geht, beim Erwärmen mit Alkalien oder alkalischen Erden, in Arabinsäure über.

**2. Pararabin**  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (?). *V.* In Runkelrüben, Möhren (REICHARDT, B. 8, 808). Die aus China stammende Pflanzengallerte Agar-Agar (aus Seeealgen und Tangen bereitet) besteht aus Pararabin (?) (REICHARDT, B. 8, 808; vgl. Gelose). — *D.* Zerriebene Möhren oder Runkelrüben werden ausgepresst und der Rückstand mit Wasser und hierauf mit Alkohol ausgewaschen. Dann digerirt man den Pressrückstand mit einprocentiger Salzsäure und fällt den sauren Auszug mit Alkohol. — Pulver. Quillt in Wasser gallertartig auf. Löst sich in verdünnten Mineralsäuren und wird daraus durch Alkalien oder Alkohol gefällt. Geht, beim Erwärmen mit Alkalien, in Arabinsäure über. Reagirt neutral, zerlegt nicht Carbonate. —  $Ba.C_{12}H_{20}O_{11} + \frac{1}{2} H_2O$ . —  $Pb.C_{24}H_{42}O_{22}$ .

**3. Holzgummi, Xylan**  $C_5H_8O_4$  (?). *V.* In Laubhölzern, am meisten in der Birke, dann in der Esche, Erle, Eiche, Buche, Weide, dem Kirschbaume, sehr wenig im Ahorn; fehlt in den Nadelhölzern (TH. THOMSEN, J. pr. [2] 19, 146; POUMARÈDE, FIGUIER, A. 64, 388). Im Flohsamenschleim (BAUER, A. 248, 143). Im Stroh u. s. w. (ALLEN, TOLLENS, A. 260, 290). — *D.* Sägespäne werden mit Ammoniakwasser 24 Stunden lang digerirt, dann filtrirt, gewaschen und mit fünfprocentiger Natronlauge übergossen. Man lässt 24 Stunden bei Luftabschluss stehen, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt das Filtrat mit Alkohol. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure, dann mit schwachem, hierauf mit starkem Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen. — Gummiartig. Unlöslich in kaltem Wasser. Löst sich langsam in 50 Thln. kochendem Wasser. Die Lösung opalisirt stark beim Erkalten, wird aber auf Zusatz von Natron klar. Unlöslich in Alkohol; Alkohol erzeugt indessen in der wässrigen Lösung eine Fällung nur auf Zusatz eines Tropfens Säure ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) oder Alkalisalze u. s. w. Unlöslich in  $NH_3$ , Kalk- und Barytwasser, löslich in Natronlauge. Die Lösung zeigt starke Linksdrehung; in ein- bis zweiprocentiger Lösung ist  $[\alpha]_D = -84^{\circ}$  (Unterschied von Stärke, bei der  $[\alpha]_D = +168^{\circ}$  ist) (THOMSEN, B. 13. 2168). Mit Jod entsteht keine Färbung. Wandelt, sich beim Kochen mit Schwefelsäure (von 5%) in Xylose  $C_5H_{10}O_5$  um. Liefert, beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren, beträchtliche Mengen Furfurol (STONE, TOLLENS, A. 249, 243). Wird durch Bleiessig gefällt.

**4. Gummi des Pfirsichbaumes.** Liefert mit verd. Schwefelsäure Arabinose und Galaktose (STONE, B. 23, 2576).

**5. Thiergummi**  $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). *V.* In Speicheldrüsen, Schleimgewebe, Gehirn und Chondrin (LANDWEHR, H. 8, 122; vgl. POUCHET, C. r. [1883] N. 20, 21). Im Pankreas, in der Milch, in chylösem Ascites (LANDWEHR, H. 9, 367). Im Harn (LANDWEHR, Fr. 23, 601; 24, 640). — *B.* Bei längerem Kochen von Mucin, Chondrin oder Metalbumin mit Wasser (LANDWEHR, J. Th. 1886, 33). — *D.* Die möglichst zerkleinerten und mit etwas Wasser angerührten Substanzen (Lungengewebe) trägt man allmählich in siedendes Wasser ein, das sich in einem PAPIN'schen Topf befindet. Man lässt, unter Verschluss, drei bis fünf Stunden lang kochen, kolirt dann, erhitzt das Filtrat zum Sieden und neutralisirt genau mit verdünnter Essigsäure. Das gefällte Eiweiß wird abfiltrirt und aus dem Filtrat, durch Aufkochen mit wenig Eisenchlorid, die Essigsäure entfernt. Man filtrirt, giebt zum Filtrat das gleiche Volumen Alkohol (von 80%) (wodurch kein Niederschlag entstehen darf, widrigenfalls war die Lösung zu concentrirt) und fällt mit Eisenchlorid und Kreide. Man schüttelt einige Zeit, filtrirt dann ab und kocht den Niederschlag wiederholt mit Wasser aus. Er wird dann, unter Eiskühlung, in möglichst wenig concentrirter  $HCl$  gelöst und die Lösung mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols gefällt. Den Niederschlag reinigt man durch Lösen in Wasser und

Fällen mit Alkohol und dann durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol und einigen Tropfen Kochsalzlösung. — Man fällt das Thiergummi mit der gehörigen Menge  $\text{CuSO}_4$  und überschüssigem Natron, wäscht den Niederschlag zwei Tage lang mit Wasser, lässt ihn auf Fließpapier an der Luft trocknen, löst ihn dann in nicht zu viel concentrirter Salzsäure, giebt zur filtrirten Lösung das 3—4fache Volumen Alkohol und erwärmt auf  $50^\circ$  (L., H. 9, 369). — Mehrlartige Substanz, die leicht Wasser anzieht und dann gummiartig durchsichtig wird. Quillt in Wasser auf und löst sich dann zu einem stark schäumenden Syrup. Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Jod nicht gefärbt; dreht schwach nach rechts. Das reine Thiergummi verändert eine verdünnte Lösung von Methylviolett nicht; unreines Thiergummi röthet aber jene Lösung (Nachweis von Mucin, Paralumin, Metalbumin). Löst  $\text{CuO}$  in Gegenwart von Alkali; aus der Lösung fällt beim Kochen kein  $\text{Cu}_2\text{O}$  aus, sondern bläulichweiße Flocken eines basischen Kupfersalzes. Reducirt ammoniakalische Silberlösung mit Spiegelbildung. Liefert mit verdünnter Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Zuckersäure. Liefert, beim Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , einen  $\text{CuO}$  reducirenden Zucker. Wird durch Speichel, Diastase, Hefe, Pankreas- und Leberferment nicht verändert. Bei der Fäulniß entsteht Milchsäure und dann Buttersäure. Verbindet sich mit Alkalien und Erden; die Verbindungen werden durch Alkohol gefällt.

Identisch mit Chondroitin  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_{14}$  (s. d.; vgl. *Fr.* 4, 496) (?).

Dinitrat  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{14} = \text{C}_{12}\text{H}_{18}(\text{NO}_2)_2\text{O}_{10}$ . Wird durch Zusammenreiben von Thiergummi mit concentrirter  $\text{HNO}_3$  und Fällen mit Wasser bereitet (LANDWEHR). — Löst sich in absolutem Alkohol und fällt beim Erkalten aus.

**6. Flohsamenschleim**  $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{O}_{39}$ . *D.* Wie Leinsamenschleim (SCHMIDT; FRANK; KIRCHNER, TOLLENS). — Verhalten wie bei Bassorin. Löslich in Kupferoxydammoniak. Enthält Holzgummi (BAUER, A. 248, 143).

**7. Everniin**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_7$ . *V.* In der Flechte Evernia Prunastri (STRÜDE, A. 131, 241). — *D.* Die Flechte wird kalt mit verdünnter Natronlauge macerirt und die filtrirte Lösung mit Alkohol gefällt. — Amorphes, gelbliches Pulver. Geschmacklos. Quillt in kaltem Wasser auf und löst sich sehr leicht in warmem. Sehr leicht löslich in verdünnten Alkalien und Säuren, unlöslich in Alkohol. Färbt sich nicht mit Jod. Wird von Säuren sehr schnell in Glykose übergeführt. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt.

**8. Pflanzenschleime.** Die nachfolgenden Schleime unterscheiden sich von den vorhergehenden Gummiarten dadurch, dass sie von Jod blau bis violett gefärbt werden und mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Schleimsäure liefern. In Wasser quellen sie außerordentlich stark auf. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird Zucker gebildet (FRANK, *J. pr.* 95, 479).

**1. Amyloid.** (Verschieden von dem Amyloid aus Cellulose S. 1077). *V.* In den Samen von Tropaeolum majus, Paeonia officinalis, Impatiens Balsamina (SCHLEIDEN, P. 46, 398; FRANK, *J. pr.* 95, 493; WINTERSTEIN, H. 17, 352). — *D.* Die gemahlenen Samen von Tropaeolum majus werden durch Aether entfettet, dann mit Alkohol (von 80%) ausgekocht, hierauf nach einander, je 2 Tage lang, mit  $\text{NH}_3$  (100 ccm Ammoniak auf 4 l Wasser) und  $\frac{1}{2}$  procentiger Natronlauge extrahirt, mit kaltem Wasser gewaschen und nun wiederholt und anhaltend mit Wasser, unter Druck, ausgekocht. Man gießt die heiße Lösung durch ein Tuch und fällt die klare, dekantirte Lösung durch Alkohol (WINTERSTEIN, H. 17, 358). — Amorph. Unlöslich in kaltem Wasser, mit kochendem Wasser bildet es eine schleimige Lösung, die durch Jod blau gefärbt wird. Beim Erhitzen verschwindet die Färbung, kehrt aber beim Erkalten wieder. Wird aus der wässrigen Lösung durch Salze  $[\text{Na}_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$  gallertartig gefällt. Rechtsdrehend. Wird durch Diastase nicht verändert. Löslich in Kupferoxydammoniak. Beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen Galaktose, Xylose und wenig Glykose (?). Beim Kochen mit  $\text{HCl}$  entsteht Furfural. Salpetersäure erzeugt Schleimsäure.

**2. Quittenschleim**  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$  (bei  $100^\circ$ ) oder  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (?). *D.* Wie Leinsamenschleim (KIRCHNER, TOLLENS, A. 175, 208; GANS, TOLLENS, A. 249, 247; vgl. FRANK, *J. pr.* 95, 490). — Grauweiß, faserig. Wird in Wasser gallertartig, bildet aber erst auf Zusatz von etwas Kalilauge einen Schleim. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in Cellulose, Gummi und Zucker. Der Zucker wird offenbar durch weitere Umbildung des Gummis gebildet; die Umsetzung des Quittenschleims ist dann:  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_{14} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (Cellulose) +  $2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  (Gummi). Beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entstehen Xylose u. a.



(SCHULZE, TOLLENS, A. 271, 60). Bei der Oxydation durch  $\text{HNO}_3$  entsteht keine Schleimsäure. Der Quittenschleim ist ein Gemenge eines celluloseartigen Körpers und Bassorin (?) (POHL, H. 14, 158).

**9. Weingummi.** *V.* Im Wein (PASTEUR; BÉCHAMP, J. 1875, 987; CHANCEL, J. 1875, 987; vgl. NEUBAUER, Fr. 15, 194). — *D.* Man versetzt die Lösung des Rohproduktes in wässrigem Alkohol mit einigen Tropfen Eisenchlorid und dann mit  $\text{CaCO}_3$ . Dadurch wird das Gummi gefällt (CHANCEL). — Reducirt siebenmal weniger Kupferoxyd wie Glykose. Rechtsdrehend. Durch das Gemenge von Eisenchlorid und  $\text{CaCO}_3$  wird Gummi, aber kein Dextrin gefällt (ROUSSIN, J. 1869, 951); daher ist das Weingummi kein dextrinartiger Körper.

**10. Laktosin**  $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_{31} + \text{H}_2\text{O}$ . *V.* In der Wurzel der Caryophyllaceen (A. MEYER, B. 17, 686). — *D.* Im Oktober gesammelte Wurzeln von *Silene vulgaris* Grcke. werden zerrieben, gepresst, der ausgepresste Saft mit dem gleichen Volumen Alkohol (von 90%) vermischt und die nach zwölf Stunden abfiltrirte Flüssigkeit nochmals mit dem dreifachen Volumen des ursprünglichen Saftes an Weingeist versetzt. Man filtrirt nach 24 Stunden ab, löst den getrockneten Niederschlag in Wasser und entfernt, durch Bleiessig, Beimengungen. Dann wird das Laktosin durch Zusatz von  $\text{NH}_3$  und Bleiacetat gefällt, der Bleiniederschlag durch  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt und die concentrirte wässrige Lösung durch Alkohol gefällt. Man reinigt das Laktosin durch anhaltendes Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Alkohols von 80%. — Kleine, glänzende Kryställchen (aus Alkohol von 80%). Hält, nach dem Trocknen über Schwefelsäure, 1 Mol. Wasser, das bei 110° entweicht. Löst sich leicht in Wasser und scheidet sich, beim Eintrocknen der Lösung, als glasartige Masse ab. 1 Thl. Laktosin löst sich in 350 Thln. kochendem Weingeist (von 80%).  $[\alpha]_D = +211,7^\circ$ . Reducirt, bei kurzem Kochen, nicht FEHLING'sche Lösung. Wird durch Kochen mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Galaktose und einen anderen Zucker gespalten. Die wässrige Lösung wird durch Bleizucker und  $\text{NH}_3$ , aber nicht durch Bleiessig und nicht durch Kalkwasser gefällt. Die Lösung in Alkohol von 50% wird durch Bleiessig und durch Kalkwasser gefällt.

**11. Stachyose**  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16} + 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{O}_{31} + 7\text{H}_2\text{O}$ . *V.* In den Wurzelknollen von *Stachys tuberosa* (PLANTA, SCHULZE, B. 23, 1692). — *D.* Man fällt den ausgepressten Saft der Knollen erst mit Bleiessig, dann mit Merkurinitrat und leitet Schwefelwasserstoff in die Lösung. Das Filtrat von den gefällten Schwefelmetallen gießt man, nachdem man es mit  $\text{NH}_3$  neutralisirt und dann zum Syrup eingedampft hat, in Alkohol und löst den gefällten Syrup in Wasser. Die wässrige Lösung fällt man mit Phosphorwolframsäure aus, filtrirt, fällt das Filtrat durch Baryt, leitet  $\text{CO}_2$  ein, verdunstet die filtrirte Lösung und gießt dann in absol. Alkohol. Den Niederschlag reinigt man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol und krystallisirt ihn zuletzt aus siedendem Alkohol (von 91%) um (PLANTA, SCHULZE). — Triklin (?) (SCHALL, B. 23, 1696) Tafeln (aus Alkohol). Für eine 9 procentige, wässrige Lösung ist  $[\alpha]_D = +148^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt Galaktose, Glykose und Lävulose (PL., SCH., B. 24, 2705). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung. Schmeckt sehr schwach süß.

**12. Verbindung**  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$ . *V.* In der Lunge und den Auswürfen der Phthisiker (POUGET, J. 1883, 1446). — Krystallisirt. Verliert bei 120°  $1\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol, Aether und in Kohlenwasserstoffen. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien. Reducirt FEHLING'sche Lösung, nach dem Kochen mit verdünnten Säuren.

## H. Pektinstoffe (Pflanzengallerte).

In Früchten (Birnen, Äpfeln), fleischigen Wurzeln (Rüben, Möhren . .) und in Baumrinden (BRACONNOT, A. 5, 280) finden sich Körper, die aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gallertartig gefällt werden und deshalb Pektin genannt worden sind. Wegen dieses Gehaltes an Pektin erstarren Abkochungen von gewissen Früchten zur Gallerte. Die Pektinkörper sind von CHODNEW (A. 51, 355) und FREY (A. 67, 257) mit zum Theil abweichenden Resultaten untersucht worden. Beide Forscher fanden nur übereinstimmend, dass das Pektin weniger Wasserstoff als ein Kohlenhydrat enthält. Eins der Endprodukte der Umwandlung von Pektin (FREY's Metapektinsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_9$ ) ist übrigens als Arabin

erkannt worden und damit die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Pektinkörper als Kohlehydrate zu betrachten sind. Nach FREMY enthalten unreife Früchte, fleischige Wurzeln u. s. w. in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Pektose. Diese Substanz verleiht den unreifen Früchten u. s. w. ihre Härte und verursacht, durch ihre Verbindung mit Kalk, das Hartwerden der Früchte beim Kochen mit kalkhaltigem Wasser. Die Pektose ist sehr leicht veränderlich und deshalb nicht rein isolirt. Beim Reifen der Früchte oder beim Erwärmen mit verdünnten Säuren (außer Essigsäure) geht Pektose in Pektin über.

**I. Pektin.** *D.* Zur Darstellung von Pektin wird der Saft sehr reifer Birnen durch Oxalsäure vom Kalk und durch Tannin von Albuminaten befreit und endlich mit Alkohol gefällt. Man reinigt das gefällte Pektin durch wiederholtes Lösen in kaltem Wasser und Füllen mit Alkohol.

FREMY giebt dem Pektin die Formel  $C_{32}H_{48}O_{32}$  — CHODNEW:  $C_{28}H_{42}O_{24}$ . FIGUIER und POUMAREDE fanden dieselbe Formel  $C_6H_{14}O_8$  für Pektin aus Enzianwurzel und aus Möhren (*A.* 64, 390). Pektin aus Äpfeln, Möhren, Rüben:  $C_6H_8O_5$  (MULDER, *A.* 28, 282).

FREMY's Pektin ist amorph, löslich in Wasser. Fällbar durch Alkohol als Gallerte aus verdünnter, in langen Fäden aus konzentrierter Auflösung. Wird durch Bleiessig, aber nicht durch Bleizucker gefällt. Wird durch Barytwasser vollständig ausgefällt. Geht mit Alkalien oder Erden in Berührung rasch in Pektinsäure über. Wird von Säuren in Arabinsäure („Metapektinsäure“) übergeführt. Bei mehrstündigem Kochen mit Wasser wandelt es sich in Parapektin um.

**Parapektin.** *B.* Bei längerem Kochen von Pektin mit Wasser (FREMY). — Verhält sich ganz wie Pektin und besitzt, bei 140° getrocknet, dieselbe Zusammensetzung wie Letzteres. Unterscheidet sich vom Pektin nur durch seine Fällbarkeit durch Bleizucker.

**Metapektin.** *B.* Parapektin geht, beim Kochen mit verdünnten Säuren, rasch in Metapektin über (FREMY). — Zusammensetzung und äußere Eigenschaften ganz wie bei Pektin. Reagirt sauer. Wird durch  $BaCl_2$  gefällt (Unterschied von Pektin und Parapektin); Niederschlag:  $C_{32}H_{46}O_{31} \cdot BaO$ . — Bildet mit Säuren ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$  . . .) in Wasser lösliche, durch Alkohol fällbare Verbindungen.

**Pektosinsäure**  $C_{32}H_{46}O_{31}$ . *B.* Beim Behandeln von Pektin mit kalten, verdünnten, ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien oder bei der Einwirkung von Pektase auf Pektin (FREMY).

**2. Pektase** ist ein Ferment, das sich im Saft der Möhren und Runkelrüben, im löslichen Zustande befindet und daraus durch Füllen mit Alkohol gewonnen werden kann. In den sauren Früchten ist die Pektase in unlöslicher Form enthalten (FREMY). — Gallertartig. Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in saurem Wasser. Die Lösung in kochendem Wasser gelatinirt beim Erkalten. Geht, beim Kochen mit Wasser oder durch überschüssige Alkalien, rasch in Pektinsäure über. —  $2BaO \cdot C_{32}H_{44}O_{30}$ . —  $2PbO \cdot C_{32}H_{42}O_{29}$ .

**3. Pektinsäure.** *B.* Beim Behandeln von Pektin mit ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien. Bei längerer Einwirkung von Pektase auf Pektin bei 30° (FREMY). — *D.* Das gut gewaschene Mark von Möhren (Pektase enthaltend) wird mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gekocht und das Filtrat mit genügend Soda gekocht. Wendet man zu viel Soda an, so entsteht Arabinsäure, wendet man zu wenig an, so wird Pektosinsäure gebildet.

Formel:  $C_{16}H_{22}O_{15}$  (FREMY);  $C_{14}H_{20}O_{13}$  (CHODNEW). Wird aus der Lösung der Salze gallertartig gefällt. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in kochendem; unlöslich in Alkohol und Aether. Geht, bei längerem Kochen mit Wasser, in Parapektinsäure und dann in Arabinsäure über. Wird von Alkalien und verdünnten Säuren bei Siedehitze rasch in Arabinsäure übergeführt. Salpetersäure liefert Oxalsäure und Schleimsäure (REGNAULT). CHODNEW erhielt nur bei der Oxydation von Pektin, aber nicht von Pektinsäure, Schleimsäure.

Salze: CHODNEW. Die pektinsäuren Alkalien sind in Wasser löslich; die übrigen Salze bilden unlösliche Gallerten. —  $Na_2 \cdot C_{14}H_{20}O_{14}$ . —  $K_2 \cdot C_{14}H_{20}O_{14}$  (bei 130°). —  $Ca \cdot C_{14}H_{20}O_{14}$  (bei 120°). —  $Ba \cdot C_{14}H_{20}O_{14}$  (bei 120°). —  $3PbO \cdot C_{28}H_{38}O_{25}$  (CH.). —  $Pb \cdot C_{16}H_{20}O_{15}$  (FREMY). —  $Ag_2 \cdot C_{14}H_{20}O_{14}$  (CH.). —  $Ag_2 \cdot C_{16}H_{20}O_{15}$  (F.).

**Parapektinsäure**  $C_{24}H_{34}O_{23}$  (FREMY). *B.* Bei längerem Kochen von Pektinsäure oder von pektinsäuren Salzen mit Wasser. — Amorph. Reagirt sauer. Bildet mit Alkalien



lösliche Salze. Wird von überschüssigem Barytwasser gefällt. —  $K_4.C_{24}H_{30}O_{23}$  (bei 150°). —  $Pb_2.C_{24}H_{30}O_{23}$  (bei 150°).

**Metapektinsäure (Arabinsäure).** *B.* Pektin, Pektosinsäure und Pektinsäure werden durch überschüssige Alkalien in Metapektinsäure übergeführt (FREMY). In einer späteren Arbeit (*J.* 1859, 540) zeigte FREMY, dass sich Metapektinsäure mit Leichtigkeit darstellen lässt durch Behandeln des Markes von Runkelrüben mit Kalkmilch. SCHEIBLER wies die Identität der Metapektinsäure mit Arabin nach (*S.* 1100) und widerlegte damit die von FREMY für Metapektinsäure aufgestellte Formel  $C_8H_{14}O_6$ . In dem Saft der meisten Gewächse fand FREMY metapektinsäure Salze. Er beobachtete ferner, dass nur solche Utriculargewebe von Pflanzen Metapektinsäure liefern, welche Pektose enthalten. Da nun, nach SCHEIBLER, das Arabin in den Rüben in der Form von unlöslichem Metarabin enthalten ist, so wäre Pektose nichts anderes als Metarabin. Aber auch REICHARDT's Parabin  $C_{12}H_{22}O_{11}$  (*S.* 1102), aus Rüben, ist ein gallertartiger Körper und daher vielleicht identisch mit einem der FREMY'schen Pektinkörper. STÜDE (*A.* 131, 244) bestreitet das Vorkommen einer unlöslichen Pektose in den Pflanzen. Nach ihm ist das Pektin, an Kalk gebunden, in den Pflanzen enthalten und, beim Behandeln mit Säuren, wird einfach das Pektin in Freiheit gesetzt. Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pektin entsteht keine Glykose.

**Pektinkörper** aus der Rinde des Stammes und der Zweige von *Aesculus hippocastanum*  $C_{32}H_{44}O_{32}$  (bei 120°). Gallerte. Giebt, beim Schmelzen mit Kali, Ameisensäure und Protokatechusäure (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 381).

**Pektinkörper** aus den Kapseln der Rosskastanie  $C_{32}H_{42}O_{31}$  (bei 120°) (ROCHLEDER, *Z.* 1868, 727).

**Pektinkörper** aus den Früchten von *Syringa vulgaris*  $C_{32}H_{46}O_{31}$  (PAYR, *J.* 1856, 692).

**Pektinkörper** aus den Früchten von *Gardenia grandiflora*  $C_{84}H_{94}O_{63}$  (?) (MAYER, *J.* 1856, 692).

**Pektinkörper** im Tragantgummi: GIRAUD, *B.* 8, 340.

## I. Zersetzungsprodukte der Kohlehydrate.

**1. Caramel.** *B.* Beim Erhitzen von Rohrzucker auf 210° entsteht ein Gemenge von Substanzen, das als Caramel bezeichnet wird. Erhitzt man bis 190°, so ist das Hauptprodukt Caramelan, wenn der Gewichtsverlust nur 12% beträgt. Bei einem Gewichtsverluste von 14—15% ist der Rückstand vorzugsweise reich an Caramelen, bei einem Gewichtsverluste von 20% besteht er fast ganz aus Caramelin (GÉLIS, *A. ch.* [3] 52, 352).

**2. Caramelan**  $C_{12}H_{18}O_9$ . *D.* Rohes Caramel wird mit Alkohol (von 84%) ausgezogen und das in Lösung Gegangene durch Gährung vom Zucker befreit. Man verdampft die Lösung zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, wobei Caramelan zurückbleibt (GÉLIS; vgl. POHL, *J.* 1860, 506). Caramelan entsteht auch beim Erhitzen von Glykose (GÉLIS, *J.* 1862, 471). Wird durch Behandeln mit Thierkohle farblos erhalten (GÉLIS). — Hart und spröde, bei 100° sehr weich; zerfließlich. Geruchlos, sehr bitter schmeckend. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Kann nicht in Zucker verwandelt werden (Unterschied von Glykosen). Wird von Salpetersäure zu Oxalsäure oxydirt. Die wässrige Lösung giebt mit Metallsalzen keine Fällungen. In alkoholischer Lösung entstehen Fällungen: durch Baryt —  $2BaO.C_{12}H_{18}O_9$ ; durch Bleizucker —  $PbO.C_{12}H_{18}O_9$ ; durch ammoniakalische Bleizuckerlösung —  $2PbO.C_{12}H_{18}O_9$ .

**3. Caramelen**  $C_{36}H_{50}O_{25}$ . *D.* Der in Alkohol von 84% unlösliche Rückstand des rohen Caramels giebt an kaltes Wasser Caramelen ab. Man reinigt es durch Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol (GÉLIS). — Mahagonirothe, feste Masse. Löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. —  $BaO.C_{36}H_{50}O_{24}$ . —  $PbO.C_{36}H_{48}O_{24}$ .

**4. Caramelin**  $C_{96}H_{102}O_{61}$  (bei 120°) (?). *D.* Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand des rohen Caramels (GÉLIS). — Schwarz, glänzend, nicht schmelzbar. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Löst sich beim Kochen mit Wasser; die Lösung wird durch fast alle Metallsalze gefällt. —  $BaO.C_{96}H_{100}O_{60}$ . —  $2BaO.C_{96}H_{100}O_{60}$ . —  $PbO.C_{96}H_{100}O_{60}$ .

GÉLIS unterscheidet drei Modificationen des Caramelins: eine in Wasser lösliche, eine

in Wasser unlösliche, aber in anderen Reagenzien lösliche, drittens eine in allen Lösungsmitteln unlösliche Modifikation.

Durch Erhitzen von Rohrzucker auf  $250^{\circ}$  erhielt VÖLCKEL (*J.* 1852, 651) schwarzes Caramelin  $C_{24}H_{26}O_{13}$  (von VÖLCKEL Caramelan genannt), unlöslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Kali. — Durch kurzes Erhitzen von 1 Thl. Rohrzucker mit 15 bis 30 Thln.  $SnCl_4$  auf  $120-130^{\circ}$  erhielt MAUMENÉ (*J.* 1854, 745) schwarzbraunes Caramelin  $C_6H_4O_2$  unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien. Glykose, Cellulose und Dextrin liefern denselben Körper. — Durch achtstündiges Erhitzen von Rohrzucker auf  $153^{\circ}$  entsteht schwarzbraunes Caramelin  $C_7H_4O_2$  (MAUMENÉ, *J.* 1872, 783).

Unterwirft man eine wässrige Lösung von Caramel der Dialyse, so treten Caramelan und Caramelen aus dem Dialysator aus, und Caramelin  $C_{24}H_{30}O_{15}$  bleibt zurück (GRAHAM, *J.* 1861, 79). Dasselbe wird, aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol gefällt. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vakuum hinterbleibt es als schwarze, glänzende Masse, löslich in Wasser. Verdampft man die Lösung bei  $100^{\circ}$ , so wird es in Wasser unlöslich. Die wässrige Lösung des Caramelins ist geschmacklos und wird durch die kleinsten Mengen Mineralsäuren, Kochsalz, Alkalisulfate u. s. w. gefällt.

**5. Laktocaramel**  $C_6H_{10}O_5$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Milchzucker auf  $180^{\circ}$  (LIEBEN, 1856, 647). Die erhitzte Masse wird durch Auskochen mit Alkohol von den beigemengten Körpern befreit. — Dunkelbraune, glänzende, spröde Masse. Leicht löslich in Wasser, daraus durch Alkohol fällbar. Geht, bei längerem Erhitzen auf  $175^{\circ}$ , in einen in Wasser unlöslichen Körper über. Giebt mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung einen kaffeebraunen Niederschlag. —  $CuO.C_{12}H_{22}O_{11}$  (bei  $100^{\circ}$ ). Geht bei  $150^{\circ}$  über in  $CuO.C_{12}H_{18}O_9$ .

**6. Assamar.** *a.* Assamar von REICHENBACH (*A.* 49, 1). *B.* Beim Braunrösten von Brot, Stärke, Gummi u. s. w. — *D.* Braungeröstetes Brot wird mit absolutem Alkohol ausgezogen, der Auszug verdunstet und der Rückstand mit etwas Wasser und Kalk gekocht. Die wässrige Lösung fällt man mit Alkohol, verdunstet das Filtrat, nimmt den Rückstand in Alkohol auf und versetzt mit Aether. Dadurch werden Beimengungen ausgefällt, und Assamar bleibt in Lösung. — Weiche, bernsteingelbe Masse. Schmeckt rein bitter. Zerfließlich. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt Gold- und Silberlösung. Wird nicht durch Metallsalze gefällt.

*b.* Assamar von VÖLCKEL (*A.* 85, 74)  $C_{30}H_{22}O_{11}$  (?). *B.* Bei der trocknen Destillation von Rohrzucker. — *D.* Die bei der Destillation von Zucker erhaltene wässrige Schicht wird mit Soda genau neutralisirt und im Wasserbade verdunstet. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus und fällt, durch Aetherzusatz, das gelöste Natriumacetat. Das Filtrat wird verdampft und aus dem Rückstande, durch Aether, das Assamar ausgezogen. — Gelbrother, dickflüssiger Syrup. Fängt bei  $120^{\circ}$  an sich zu zersetzen. Sehr hygroskopisch. Reducirt Silberlösung. Wird durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt. Bräunt sich beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Die wässrige Lösung nimmt bei mehrjährigem Stehen einen süßen Geschmack an (POHL, *J.* 1860, 506).

**7. Pyrodextrin**  $C_{48}H_{74}O_{37}$  (bei  $160^{\circ}$ ). *B.* Beim Erhitzen von Stärke auf  $220-230^{\circ}$  (GÉLIS, *J.* 1857, 494). Ist in allen bis zur Bräunung erhitzten stärkemehlhaltigen Substanzen enthalten. — *D.* Die geröstete Stärke wird mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird wiederholt in Wasser gelöst und durch Alkohol niedergeschlagen. — Braun, brüchig. Löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Verändert sich nicht bei  $200^{\circ}$ . Giebt mit Salpetersäure Oxalsäure. Wird von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, in der Wärme, sehr langsam angegriffen. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird durch Barytwasser gefällt, durch Bleizucker erst auf Zusatz von Alkohol. —  $BaO.C_{24}H_{36}O_{18}$  (bei  $160^{\circ}$ ). —  $PbO.C_{24}H_{36}O_{18}$ .

**8. Huminsubstanzen.** Zu den Huminsubstanzen rechnet man braune oder schwarze Körper, welche sich beim Faulen organischer Substanzen bilden und in der Ackerkrume, im Torf u. s. w. enthalten sind. Aehnliche (oder identische?) Substanzen bilden sich beim Behandeln von Kohlehydraten (Stärke, Zucker...) mit Säuren und Alkalien. Sie haben meistens einen sauren Charakter (MULDER, *A.* 36, 243). Sie entstehen auch aus Benzolderivaten, z. B. Pyrogallol und Protokatechusäure, durch Einwirkung von Ammoniak und atmosphärischer Luft (HOPPE, *H.* 13, 100). Sie enthalten dann stets Stickstoff. Der in einem Torflager bei Aussee vorkommende Dopplerit ist als das Calciumsalz einer oder mehrerer Huminsäuren zu betrachten (DEMEL, *M.* 3, 769).



HOPPE-SEYLER (*H.* 13, 1101) unterscheidet bei den Gerbstoffrothen und Huminsubstanzen 3 Gruppen: 1. Substanzen, unlöslich in Alkohol und verd. Alkalien. Verbinden sich mit Alkalien zu schleimigen, alkalihaltigen Körpern (MULDER's Humine und Ulmine). Sie liefern, beim Schmelzen mit Kali, die Körper der beiden folgenden Gruppen.

2. Körper, die in Alkalien völlig löslich sind und daraus durch Säuren als gallertige, in Alkohol unlösliche Substanzen gefällt werden. Hierher gehört ein Theil der Gerbstoffrothe und der Humin- und Ulminsäuren.

3. Die Körper der dritten Gruppe zeigen gegen Alkalien dasselbe Verhalten wie die der zweiten Gruppe, aber die durch Salzsäure frisch gefällten und gewaschenen Niederschläge sind in Alkohol leicht und völlig löslich. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleiben sie als gallertige brüchige Massen, die bei 100° wieder schmelzen, aber, nach dem Trocknen, in Alkohol unlöslich sind. Hierher gehören die Phlobaphene der Rinden und Extrakte und die Hymatomelansäuren.

**Huminsäure aus faulem Holze, Torfe u. s. w.** *D.* Torf wird mit Wasser und Weingeist gewaschen, dann mit Soda ausgekocht und die Lösung mit Salzsäure gefällt (MULDER).

MULDER fand die Huminsäure stets stickstoffhaltig (3% Stickstoff). Der Stickstoff entweicht, beim Erhitzen mit Aetzkali, als Ammoniak (HOPPE, *H.* 13, 107). DETMER (*J.* 1873, 844) fand die Huminsäure aus Torf stickstofffrei und der Formel  $C_{60}H_{64}O_{27}$  entsprechend zusammengesetzt. Nach ihm ist die Huminsäure amorph, in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem, reagirt sauer und zerlegt Carbonate. DETMER erhielt, durch Fällung, folgende Salze:  $C_{60}H_{66}O_{27} \cdot Ca_3(NH_4)_2$ ; —  $C_{60}H_{60}O_{27} \cdot Fe_2(NH_4)_2$ ; —  $C_{60}H_{66}O_{27} \cdot Ag_3$ .

THÉNARD (*J.* 1876, 878) reinigt die Huminsäure durch 48 stündiges Abkühlen der frisch gefällten und gut gewaschenen Säure auf  $-12^\circ$  bis  $-15^\circ$ . Nach dem Aufthauen wird die Huminsäure abfiltrirt und gewaschen. Sie ist aschenfrei und entspricht der Formel  $C_{24}H_{10}O_{10}$ .

Die aus schwarzer Erde (Tschernosem) durch  $NH_3$  ausgezogene und mit HCl gefällte Huminsäure hält 12% Asche, bestehend aus  $SiO_2 = 42,1\%$ ;  $Fe_2O_3 = 9,8\%$ ;  $Al_2O_3 = 26,8\%$ ;  $P_2O_5 = 15,5\%$ ;  $K = 2,4\%$  (GAWRILOW, *Z.* 15, 59).

Aus dem faulen Holze alter Ulmen-, Eichen- und Weidenbäume isolirte LEFORT (*Z.* 1867, 669) eine Xylylsäure  $C_{24}H_{30}O_{17}$  (bei 120°). — Salze:  $Ca.C_{24}H_{28}O_{17}$ . —  $Ba.C_{24}H_{28}O_{17}$ .

An einem faulenden Buchenholzstocke wurde ein harziger, in Wasser leicht löslicher Körper gefunden, der aus den huminsäuren Salzen von Ammoniak, Kali und Natron bestand (LIEBERMANN, LETTENMAYER, *B.* 7, 408). Die gefällte Huminsäure war stickstofffrei und löste sich, nach dem Trocknen, nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und nur schwierig in Alkalien. Zusammensetzung:  $C = 53,6$ ;  $H = 4,9$ .

Aus Braunkohle stellte HOPPE (*H.* 13, 108) eine Huminsäure  $C_{26}H_{22}O_{10}$  dar, deren Baryumsalz der Formel  $Ba.C_{26}H_{22}O_{11}$  entsprach. Diese Huminsäure gab, beim Erhitzen mit Aetzkali auf 245°, Oxalsäure, Protokatechusäure, Hymatomelansäure, Ameisensäure und Essigsäure.

**Huminkörper** (vermoderter Torf), der nach einem Erdstofs auf dem Wasser des schottischen Sees Loch Dochart schwamm: GREGORY, *A.* 41, 365. Gefunden  $C = 76,7$ ,  $H = 4,7$ .

*Verhalten der Humussubstanz aus Dammerde, faulem Holz und Torf:* SOUBEIRAN, *J.* 1850, 651.

*Verhalten der Huminsäure:* SIMON, *J.* 1875, 822.

Als Quellsäure und Quellsatzsäure bezeichnete BERZELIUS (*P.* 29, 3 und 238) zwei Säuren, die er aus dem Ocker der eisenhaltigen Porlaquelle in Schweden isolirte. Zu ihrer Darstellung kochte er den Ocker mit Kalilauge, versetzte den alkalischen Auszug mit Essigsäure und fällte durch Kupferacetat quellsaures Kupfer. Im Filtrate davon fiel, auf Zusatz von Ammoniumcarbonat, quellsatzsaures Kupfer nieder.

**Huminsäuren durch Einwirkung von Säuren auf Kohlehydrate gebildet.** *B.* Bei längerem Kochen von Rohrzucker mit verdünnter Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure, neben Ameisensäure. Beim Kochen mit Mineralsäuren werden die Zuckerarten  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , zunächst in Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$  übergeführt. Die Lävulose liefert, mit Säuren, mehr Huminsubstanzen, als die Glykose. Salzsäure (von 7–10%) erzeugt (außer bei Lävulose) mehr Huminkörper als Schwefelsäure (von 7–10%). Je concentrirter die Säure ist, um so mehr erzeugt sie Huminkörper, und um so kohlenstoffreicher sind diese Huminkörper:  $C = 62,3$ – $66,5\%$ ;  $H = 3,7$ – $4,6\%$  (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 19, 2850).

Die durch 36 stündiges Kochen von (300 g) Rohrzucker mit (420 g Wasser) und (15 g)  $H_2SO_4$  gebildeten Huminkörper bestehen aus einem Gemenge von Sacculmin

(in Kalilauge unlöslich) und Sacculminsäure (in Kalilauge löslich) (SESTINI, *G.* 10, 121, 240, 355).

**Sacculminsäure** ( $C_{11}H_9O_4$ )<sub>x</sub>. Schwarze, glänzende Masse. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Liefert beim Behandeln mit Chlor, in Gegenwart von Wasser, Dichloroxysacculmid und mit Bromwasser Sesquibromoxysacculmid. Mit HCl und KClO<sub>3</sub> scheint Trichloroxysacculmid  $C_{11}H_9Cl_3O_6$  zu entstehen.

$Ba(C_{11}H_9O_4)_2 + H_2O$ . Brauner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung der Säure in wässrigem Alkohol mit Barytwasser. —  $Ag.C_{44}H_{39}O_{16}$ . Brauner Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit  $AgNO_3$ .

**Dichloroxysacculmid** ( $C_{11}H_9Cl_2O_6$ )<sub>x</sub>. *B.* Bei 5–6tägigem Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührte, Sacculminsäure (SESTINI, *G.* 12, 296). — Gelbe Flocken, aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und in Sodälösung. Spaltet, beim Kochen mit Wasser, HCl ab. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Oxysacculminsäure.

**Sesquibromoxysacculmid**  $C_{22}H_{18}Br_3O_{11}$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von frisch-gefällter Sacculminsäure oder von frischgefälltem Sacculmin mit Bromwasser (SEST., *G.* 12, 292). — Blossorange gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Aether, löslich in kochendem Alkohol und in Soda. Liefert, beim Kochen mit Kalilauge, Oxysacculminsäure.

**Oxysacculminsäure** ( $C_{11}H_9O_6$ )<sub>x</sub>. *D.* Man kocht 3 Stunden lang 8–10 g Dichloroxysacculmid mit 100 cem Wasser und 10–12 g KHO, säuert dann die Lösung mit  $H_2SO_4$  an und filtrirt, nach 20stündigem Stehen, den Niederschlag ab, welchen man mit Wasser wäscht (*S.*). — Löslich in reinem Wasser, unlöslich in schwefelsäurehaltigem. Die wässrige Lösung giebt mit  $CuSO_4$  einen braunen, flockigen Niederschlag  $Cu.C_{44}H_{39}O_{24}$ .

**Sacculmin**  $C_{44}H_{38}O_{15}$ . Liefert mit Chlorwasser und Bromwasser dieselben Produkte wie Sacculminsäure.

Durch 24stündiges Kochen von 1 kg Rohrzucker mit 4 l Salzsäure (von 22,5%) entstehen **Humin** und **Huminsäure** (HOPPE, *H.* 13, 93). Natron nimmt aus dem Gemische die Huminsäure auf. Dieselbe liefert, beim Erhitzen mit Kali auf 240°, Essigsäure, Oxalsäure, Protokatechusäure und Hymatomelansäure. Beim Erhitzen von Humin mit Kali auf 240° entstehen Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Protokatechusäure (DEMEL, *M.* 3, 769) und wenig Brenzkatechin.

Nach BERTHELOT und ANDRÉ (*A. ch.* [6] 364) entsteht aus Zucker und HCl die in Wasser unlösliche **Huminsäure**  $C_{18}H_{16}O_7$  (vgl. STEIN, *A.* 30, 84; MULDER). Dieselbe verliert, schon an der Luft, rasch bei 110° Wasser und liefert das unlösliche **Anhydrid**  $C_{18}H_{14}O_6$ . Dieses nimmt direkt Natron oder Kali auf und bildet die unlöslichen Salze  $Na_3.C_{18}H_{13}O_7 + xH_2O$ , resp.  $K_3.C_{18}H_{13}O_7 + xH_2O$ , welche, durch langes Waschen mit Wasser, die unlöslichen Salze  $Na.C_{18}H_{15}O_7 + H_2O$ , resp.  $K.C_{18}H_{15}O_7 + H_2O$  hinterlassen. Mit  $NH_3$  liefert das Anhydrid eine unlösliche **Amidsäure**  $C_{54}H_{41}NO_{19}$ .

**Huminkörper durch Einwirkung von Alkalien auf Kohlehydrate gebildet.** Beim Kochen von Glykose u. s. w. mit Alkalien oder Baryt entstehen Saccharumsäure  $C_{14}H_{18}O_{11}$  und Glycinsäure  $C_{12}H_{20}O_{12}$ . Lässt man die Einwirkung des Barythydrates längere Zeit und in konzentrierter Lösung erfolgen, so entsteht eine Melassinsäure  $C_{12}H_{16}O_5$  (?) (PÉLIGOT, *A.* 30, 77). Die Säure wird aus der Lösung durch HCl gefällt und ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol.

Durch Erhitzen von Holzfaser mit ( $\frac{1}{2}$  Thl.) Aetzkali auf 360° erhielt PÉLIGOT (*A. ch.* [2] 73, 208) eine braungelbe Huminsäure (mit C = 65,8–67,6; H = 6,25). Wurden gleiche Theile Holzfaser und Aetzkali erhitzt, so resultirte eine schwarze Huminsäure (mit C = 71,5–72,3; H = 5,8–6,2).

**Huminkörper aus Retortenkohle.** *B.* Bei der Elektrolyse von fünfprocentigem Ammoniak unter Anwendung von Elektroden aus (mit Chlor) gereinigter Retortenkohle (MILLOT, *B.* 33, 263).

Analyse: C = 54,8; H = 4,0; N = 12,4. Löst sich, frisch gefällt, leicht in Alkalien, in viel Wasser, aber nicht in Alkohol. Wird, nach dem Trocknen bei 150°, völlig unlöslich. Entwickelt, beim Kochen mit Kali, kein  $NH_3$ ; beim Schmelzen mit Kali wird KCN gebildet. Auch bei der Elektrolyse von verdünnter Kalilauge (mit Kohlelektroden) entsteht eine (stickstofffreie) Huminsäure.

**Hymatomelansäure.** *B.* Durch Erhitzen der Gerbstoffrothe, Phlobaphene, Humine und Huminsäuren mit Aetzkali auf 240–250° (HOPPE, *H.* 13, 90). — Hygroskopische, amorphe, braune Substanz. Frisch gefällt, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig löslich



in Wasser und unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit (5 Thln.) Kali auf  $240^{\circ}$  entstehen Ameisensäure, Essigsäure und wenig Protokatechusäure.

Für die Hymatomelansäuren der Phlobaphene und Kohlehydrate berechnet HOPPE die Formeln  $C_{28}H_{20}O_9$  und  $C_{26}H_{22}O_9$ .

### XXXIII. Basen mit einem Atom Stickstoff.

#### A. Basen $C_nH_{2n+3}N$ .

Ersetzt man im Ammoniak den Wasserstoff durch Alkoholradikale, so erhält man Körper, welche dem Ammoniak direkt vergleichbar sind. Es sind flüssige, brennbare, basische Körper von ammoniakartigem Geruche, die sich mit Säuren zu Salzen verbinden. Aus diesen Salzen werden die Alkoholbasen durch nicht flüchtige, starke Basen (Kalk, Aetzkali) wieder in Freiheit gesetzt. Die Basen  $C_nH_{2n+3}N$  können als Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  aufgefasst werden. Methylamin  $CH_3.NH_2$  = Amino-methan. Die Anfangsglieder dieser Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, in Wasser leicht löslich; in den kohlenstoffreicheren Homologen nimmt die Löslichkeit in Wasser mit steigendem Molekulargewicht ab. Ist ein Wasserstoffatom im Ammoniak durch ein Alkyl vertreten, so bezeichnet man den Körper als Amidbase  $NRH_2$ . Sind zwei Alkyle an die Stelle von Wasserstoff getreten, so erhält man eine Imidbase  $NR_2H$ . Ist endlich aller Wasserstoff im Ammoniak ersetzt, so entstehen die Nitrilbasen  $NR_3$ . Die Nitrilbasen verbinden sich direkt mit Alkyljodiden. Das erhaltene Jodid  $NR_3J$  wird aber durch Aetzkali, in der Kälte, nicht mehr zerlegt. Behandelt man es mit feuchtem Silberoxyd, so wird das Jod gegen Hydroxyl ausgewechselt, und es entsteht die freie Ammoniumbase  $NR_4(OH)$ , ein stark kaustischer, in Wasser leicht löslicher, geruchloser Körper (oder etwa wie Kalilauge riechend), welcher sich ganz wie Aetzkali verhält. Alle Ammoniumbasen sind nicht unzersetzt flüchtig. Bei der Einwirkung von Alkyljodiden gehen sie wieder in das Jodid der Ammoniumbase über:  $N(C_2H_5)_4(OH) + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J + C_2H_5(OH)$ .

Die Alkoholbasen entstehen: 1. beim Kochen der Alkylcarbonimide (Isocyan säure-äther) oder Isocyanursäureäther mit Aetzkali (WÜRTZ):  $C_2H_5.N.CO + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CO_2$ . Die den Alkylcarbonimiden analogen Senföle werden in analoger Weise zersetzt durch Vitriolöl.  $C_2H_5.N.CS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS$ .

2. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Alkyljodide oder überhaupt Ester unorganischer Säuren (HOFMANN):  $C_2H_5J + NH_3 = C_2H_5.NH_2.HJ$ .

3. Bei der Reduktion von Nitroalkylen mit Zinn und Salzsäure (V. MEYER):  $C_2H_5.NO_2 + 6H = C_2H_5.NH_2 + 2H_2O$ .

4. Aus Säurenitrilen (Alkyleyaniden) mit Zink und Schwefelsäure (MENDIUS, A. 121, 229):  $CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$ . Statt Zink und Schwefelsäure kann man auch mit Vortheil Alkohol und Natrium anwenden (LADENBURG, B. 19, 783). Die isomeren Isonitrile liefern, beim Behandeln mit Säuren (aber nicht mit Basen), ebenfalls Amidbasen.  $C_3H_5.NC + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + CH_3O_2$  (Ameisensäure).

5. Beim Erwärmen der gebromten Säureamide mit Natronlauge (HOFMANN).  $CH_3.CO.NHBr + H_2O = CH_3.NH_2 + CO_2 + HBr$ . Es entsteht hierbei, aus einer Säure mit  $n$  Atomen Kohlenstoff, eine Base mit  $n-1$  Atomen Kohlenstoff.

6. Manche Aminosäuren  $C_nH_{2n+1}NO_2$  zerfallen, beim Erhitzen mit Baryt, in  $CO_2$  und eine Amidbase.  $NH_2.C_5H_{10}.CO_2H = NH_2.C_5H_{11} + CO_2$ .

7. Durch Austausch des Hydroxyls in den Alkoholen  $C_nH_{2n+2}O$  gegen  $NH_2$ . Beim Erhitzen von Weingeist mit Salmiak auf  $300-400^{\circ}$  entsteht etwas Aethylamin (BERTHELOT).  $NH_4Cl + C_2H_5.OH = C_2H_5.NH_2.HCl + H_2O$ . Die Reaktion verläuft aber nur sehr schwer, besonders beim Weingeist. [Mit Holzgeist wird ein viel günstigeres Resultat erhalten, namentlich wenn man bloß bis auf  $280-285^{\circ}$  erhitzt (WEITH, B. 8, 459)]. Die Reaktion gelingt ziemlich leicht, wenn man die Alkohole mit Chlorzinkammoniak  $ZnCl_2.NH_3$  auf  $250-260^{\circ}$  erhitzt (MERZ, GASIOROWSKI, B. 17, 623). Da die entstandenen Basen sich im freien Zustande befinden, so unterliegen sie abermals der Einwirkung von Chlorzinkammoniak, und es entstehen daher gleichzeitig Amid-, Imid- und Nitrilbasen.

Beim Ueberleiten von Alkoholdämpfen bei  $150-200^{\circ}$  über Phospham  $PHN_3$  entstehen Amid- und Imidbasen (VIDAL, B. [3] 6, 551).  $PHN_2 + 3C_2H_5.OH = NH_2(C_2H_5)_3 + NH(C_2H_5)_2 + HPO_3$ .

Man kann Alkohole in die Basen auch umwandeln durch starkes Erhitzen von Amid- einbasischer organischer Säuren mit überschüssigen Alkoholen (BAUBIGNY, B. 39,

521).  $C_2H_5O.NH_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.NH_2 + C_2H_5.O.H$ . Man kann hierbei statt des Säureamids auch das Ammoniumsalz der Säure anwenden, insofern dieses, in hoher Temperatur, in Amid übergeht. Daher kann man auch den entsprechenden Ester der Säure und eine Lösung von  $NH_3$  in dem Alkohol anwenden.  $C_2H_5O_2.C_2H_5 + NH_3$  (gelöst in Aethylalkohol)  $= C_2H_5O.NH_2 + C_2H_5.OH = C_2H_5.NH_2 + C_2H_5.O.H$ . Wendet man größere Mengen Alkohol an und lässt die Wirkung der Wärme länger andauern, so resultiren sekundäre Basen.  $C_2H_5O.NH_2 + 2C_2H_5.OH = (C_2H_5)_2NH + C_2H_5O.OH + H_2O$ .

Die Alkoholbasen entstehen auch aus Säureamiden und Natriumalkoholaten (unter völligem Abschluss von Feuchtigkeit) bei  $170-200^\circ$  (SEIFERT, B. 18, 1356).

8. Beim Schütteln, unter Abkühlen, der Lösungen der Phenylhydrazinderivate der Aldehyde  $C_nH_{2n}O$  und Ketone  $C_nH_{2n}O$  in Alkohol von 96% mit zweiprocentigem Natriumamalgam und Eisessig, in stets sauer gehaltener Lösung (TAFEL, B. 19, 1925; 22, 1854).  $C_nH_{2n}N.NH.C_6H_5 + H_4 = C_nH_{2n+1}.NH_2 + NH_2.C_6H_5$ .

9. Die Hydroxylaminderivate der Aldehyde und Ketone (Aldoxime und Ketoxime) werden, in alkoholischer Lösung, von Natriumamalgam und Eisessig zu Basen reducirt (GOLDSCHMIDT, B. 19, 2323).  $(CH_3)_2C:N.OH + H_4 = (CH_3)_2CH.NH_2 + H_2O$ .

Konzentrierte Mineralsäuren wandeln die Ketoxime in alkylierte Säureamide um, welche dann, durch Erhitzen mit konc. HCl, in organische Säuren und Basen zerfallen.  $CH_3.C(N.OH).C_3H_7 = CH_3.CO.NH.C_3H_7$  und  $CH_3.CO.NH.C_3H_7 + H_2O = CH_3.CO_2H + NH_2.C_3H_7$ .

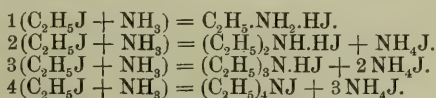
Von allen diesen Reaktionen eignet sich nur die HOFMANN'sche ( $NH_3$  und Alkylhaloide) zur Darstellung auch anderer Basen als der Amidbasen. Beim Digeriren einer Amidbase mit einem Alkyljodid entsteht das Salz einer Imidbase:  $C_2H_5.NH_2 + C_2H_5J = (C_2H_5)_2NH.HJ$ . Man zerlegt das Jodid durch Kalk oder Kali und lässt auf die freie Imidbase wieder ein Alkyljodid einwirken. Man erhält das Jodid einer Nitrilbase:  $(C_2H_5)_2NH + C_2H_5J = (C_2H_5)_3N.HJ$ . Die durch Aetzkali in Freiheit gesetzte Nitrilbase verbindet sich endlich mit dem Alkyljodid zum Jodid einer Ammoniumbase:  $(C_2H_5)_3N + C_2H_5J = (C_2H_5)_4NJ$ .

Die Einführung von Alkoholradikalen ( $CH_3$ ) in Basen gelingt sehr gut durch Erhitzen derselben mit einer concentrirten wässrigen Lösung von überschüssigem alkylschwefelsaurem Salz auf  $100^\circ$  (LADENBURG, B. 24, 1622).  $C_8H_{16}.NH + CH_3.SO_4K = C_8H_{16}.N.CH_3 + KHSO_4$ .

Die Schwefelsäureester setzen sich leicht mit  $NH_3$  und Alkoholbasen um. Wendet man überschüssige Base an, so entsteht nur das ätherschwefelsaure Salz einer Alkoholbase von höherer Ordnung.  $(CH_3)_2SO_4 + C_2H_5.NH_2 = [N(CH_3)(C_2H_5)_2].SO_4.CH_3$ . Ist der Ester im Ueberschuss, so entstehen mehrere ätherschwefelsaure Salze von Basen höherer Ordnung, besonders von Ammoniumbasen.  $2(CH_3)_2SO_4 + 2NH(C_2H_5)_2 = N(CH_3)_2(C_2H_5)_2SO_4.CH_3 + N(C_2H_5)_2H_2SO_4.CH_3$ .

Verdünt man die Schwefelsäureester vorher mit Benzol, so bilden sich flüssige Additionsprodukte von Benzol an ätherschwefelsaure Alkoholbasen, die im Vakuum, über  $H_2SO_4$ , das Benzol nicht verlieren. Die ätherschwefelsauren Salze der Ammoniumbasen bilden übrigens keine solchen Verbindungen (CLAESSON, LUNDAHL, B. 13, 1701).

In Wahrheit verläuft die HOFMANN'sche Reaktion meist nicht so einfach. Digerirt man ein Alkyljodid mit Ammoniak, so entstehen alle vier Alkoholbasen gleichzeitig, doch wiegt größtentheils die eine oder andere Base vor. Die Mengenverhältnisse des Alkyljodids und Ammoniaks sind hierbei ohne Einfluss: die Reaktion hängt nur von der Natur des Alkyljodids ab. Man hat:



Bei Anwendung von Aethyljodid verläuft die Reaktion wesentlich nach der ersten Gleichung, mit Methyljodid hauptsächlich nach der vierten. Bei den höheren Homologen ( $C_3H_7.J$  u. s. w.) entstehen vorwiegend Imid- und Nitrilbasen.

Es erklärt sich dies aus dem Umstande, dass die gebildeten Salze theilweise vom Ammonium zerlegt werden, so dass freie Basen entstehen, die mit den Alkyljodiden in Wechselwirkung treten u. s. w. Erhitzt man das Gemisch von Alkyljodid und  $NH_3$  sehr hoch, so können Spaltung der Jodide eintreten, aber auch Ausscheidung von Alkyl aus den Basen. I.  $N(C_2H_5)_3 + C_2H_5Cl = C_2H_6 + N(C_2H_5)_2.HCl$ . II.  $N(C_4H_9)_3 + C_4H_9Cl = NH(C_4H_9)_2.HCl + 2C_4H_8$ .

Die Jodide der primären Isoalkohole bilden hauptsächlich Amid-, Imid- und Nitrilbasen. Die Jodide der sekundären Alkohole liefern bereits die Nitrilbasen nur sehr



schwer, und die Jodide tertiärer Alkohole setzen sich mit Ammoniak überhaupt nicht mehr um. Das Ammoniak spaltet nämlich diese Jodide in HJ und Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  (HOFMANN, *B.* 7, 513; REYMAN, *B.* 7, 1290). Bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Isopropyljodid,  $\beta$ -Hexyljodid,  $\beta$ -Sekundäroktyljodid entstehen nur Amidbasen, und diese Amidbasen liefern, bei weiterem Behandeln mit den Jodiden der sekundären Alkohole, keine Imidbasen (JAHN, *M.* 3, 165).

Wie man sieht, ist den Jodiden der Alkoholbasen oft mehr oder weniger Jodammonium beigemengt. Durch Alkohol kann das Letztere abgeschieden werden, denn die Salze der Alkoholbasen sind — zum Unterschiede von den Ammoniaksalzen — meist in Alkohol löslich.

Geschwindigkeit der Bildung von Ammoniumbasen (MENSCHUTKIN, *Ph. Ch.* 5, 589). Chloride  $C_nH_{2n+1}Cl$  verbinden sich überhaupt nicht mit Triäthylamin bei 100° und in Gegenwart von Aceton. Jodide  $C_nH_{2n+1}J$  verbinden sich 6–7mal rascher mit Triäthylamin als die entsprechenden Bromide. Mit steigendem Molekulargewicht sinkt die Geschwindigkeit der Einwirkung der Bromide und Jodide und erreicht bald eine Grenze. In derselben Zeit, wo sich 100 Thle. Methyljodid mit Triäthylamin verbinden, treten nur 8,8 Thle. Aethyljodid, 6 Thle. Normalpropyljodid, 1,2 Thle. Normalbutyljodid, 1 Thl. Normalheptyljodid oder Normaloktyljodid in Wechselwirkung. Es finden also genau dieselben Beziehungen statt wie bei der Aetherbildung aus Jodiden und Natriumalkoholaten. Primäre Jodide (z. B. Normalbutyljodid) verbinden sich viel rascher wie primäre Isojodide (z. B. Isobutyljodid) und diese wieder rascher als sekundäre Jodide. Tertiäre Jodide sind überhaupt keiner Anlagerung an Triäthylamin fähig.

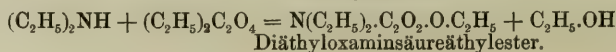
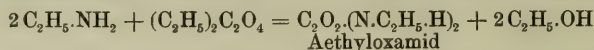
Indifferente Lösungsmittel beeinflussen die Verbindbarkeit von Triäthylamin und Aethyljodid sehr wesentlich. Säureester, besonders aber Alkohole und Ketone, beschleunigen die Verbindbarkeit sehr bedeutend (*M., Ph. Ch.* 6, 41). Mit steigendem Molekulargewicht vermindert sich der beschleunigende Einfluss (z. B. bei Alkoholen); ungesättigte Alkohole beschleunigen mehr als gesättigte. Aromatische Verbindungen beschleunigen viel mehr als Fettkörper von gleicher Funktion; Haloätherivate der Kohlenwasserstoffe mehr als die Stammsubstanzen.

Für die Reindarstellung der Basen benutzt man folgende Methoden. Das Verfahren von WÜRZ (Zerlegen der Alkylcarbonimide durch Alkalien) eignet sich zur Bereitung von Amidbasen. Obgleich theoretisch keine anderen Basen bei dieser Reaktion auftreten sollten, so haben doch Versuche (in der Isoamylreihe — SILVA, *Bl.* 8, 363) gezeigt, dass hierbei auch Imidbasen und sogar kleine Mengen der Nitrilbasen entstehen. Es rührt dies von einem Gehalt an cyansaurem Kalium im KCN her. Jenes Salz zerfällt zum Theil in  $K_2CO_3$  und Ammoniak, welches dann mit den Jodiden in Wechselwirkung tritt. Das Ammoniak wirkt aber auch auf ätherschwefelsäure Salze ein. Bei der Destillation von  $CH_3SO_3K$  mit kohlensaurem Ammoniak entstehen  $N(CH_3)_3$  und wenig  $NH_2(CH_3)$ . Mit äthylschwefelsaurem Salz erhält man wesentlich Aethylamin und daneben auch höher substituierte Basen (SCHMIDT, *B.* 11, 728). Bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Salpetersäureester, scheinen, weil diese langsamer reagieren, vorzugsweise Amidbasen zu entstehen.

Vollkommen frei von sekundären und primären Basen und nur vermischt mit wenig  $NH_3$  erhält man die primären Basen, durch Vermischen von (1 Mol.) Säureamid mit (1 Mol.) Brom, Zusatz von zehnpromcentiger Kalilauge bis zum Gelbwerden der Lösung und Eintragen dieser Lösung in eine 30promcentige Lösung von (3 Mol.) Kali. Das Gemisch wird ( $\frac{1}{4}$  Stunde lang) auf 60–70° erwärmt, bis völlige Entfärbung eintritt und dann destillirt (HOFMANN, *B.* 15, 765).

Durch anhaltendes Behandeln der Basen mit Alkyljodiden entstehen schliesslich Jodide der Ammoniumbasen, und diese Endprodukte der Reaktion können daher (bei Normalalkoholen) leicht rein erhalten werden. Durch trockene Destillation der Jodide oder der freien Ammoniumbasen gewinnt man die Nitrilbasen im Zustande völliger Reinheit. Es bietet demnach nur die Abscheidung der Imidbasen besondere Schwierigkeiten. Von allgemeiner Anwendbarkeit ist hier das HOFMANN'sche Verfahren (*J.* 1862, 329) zur Trennung der Basen.

Das Produkt der Einwirkung von (alkoholischem) Ammoniak auf ein Alkyljodid wird mit Aetzkali destillirt. Hierdurch bleibt die Ammoniumbase im Rückstande, während alle flüchtigen Basen überdestilliren. Zum gut gekühlten Destillat lässt man Oxalsäurediäthylester tropfen, welcher nur auf die Amid- und Imidbase einwirkt:



Durch Digeriren in geschlossenen Gefäßen läßt sich die Reaktion beschleunigen. Nun wird die freie Nitrilbase abdestillirt und der Rückstand, nach dem Abkühlen, gepresst. Man erhält festes Aethyloxamid, das man aus heißem Wasser umkrystallisirt und dann mit Kali destillirt:  $C_2O_2(NH.C_2H_5)_2 + 2KHO = 2C_2H_5.NH_2 + K_2C_2O_4$ . Der abgepresste flüssige Diäthylaminsäureester wird rektifizirt und dann, nach dem Waschen mit Wasser (WALLACH, A. 184, 64), gleichfalls mit Aetzkali destillirt (HOFMANN, B. 3, 776):  $N(C_2H_5)_2.C_2O_2.O.C_2H_5 + 2KHO = (C_2H_5)_2NH + K_2C_2O_4 + C_2H_5.OH$ .

Zur Darstellung von Imidbasen  $NHRR_1$  geht man von Benzolsulfonsäureamiden aus (HINSBERG, A. 265, 180). Aus  $C_6H_5.SO_2Cl$  und einem primären Amin stellt man das Amid  $C_6H_5.SO_2.NHR$  dar. Dieses wird mit verd. Kalilauge, etwas Alkohol und dann Jodid  $R_1J$  auf  $100^\circ$  erwärmt.  $C_6H_5.SO_2.NHR + KHO + R_1J = C_6H_5.SO_2.NRR_1 + R_1J + H_2O = C_6H_5.SO_2.NRR_1 + KJ + H_2O$ . Das gebildete Amid erhitzt man mit konc.  $HCl$  auf  $150^\circ$ .  $C_6H_5.SO_2.NRR_1 + HCl + H_2O = NHRR_1.HCl + C_6H_5.SO_2.OH$ .

In einzelnen Fällen (z. B. bei Äthylamin) kann Pikrinsäure zur Trennung der Basen benutzt werden. — Das Verhalten der flüchtigen Basen gegen salpetrige Säure (s. u.) ermöglicht eine Reindarstellung der Imid- und Nitrilbasen, unter Verlust der Amidbasen.

Die Nitrilbasen bilden mit Ferrocyanwasserstoffsäure schwer lösliche, saure Salze. Sie werden daher, aus saurer Lösung, durch gelbes Blutlaugensalz gefällt (Trennung der Nitrilbasen von den übrigen. E. FISCHER, A. 190, 185).

**Diagnose einer Base.** Da der Wasserstoff im Ammoniak durch die verschiedensten Alkoholradikale vertreten werden kann, so ergibt sich daraus eine außerordentliche Zahl von Isomeren. So entsprechen bereits der Formel  $C_3H_7N$  nicht weniger als vier Körper:

$(CH_3)_3N$	$CH_3(C_2H_5)NH$	$CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$	$(CH_3)_2CH.NH_2$
Trimethylamin	Methyläthylamin	Propylamin	Isopropylamin.

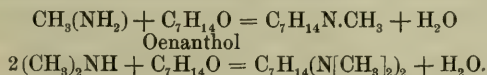
Die Konstitution dieser Basen ist theilweise ermittelt, sobald der Gehalt an typischem Wasserstoff in denselben bekannt ist. Ist der Körper eine Nitrilbase, so kommt ihm die erste Formel zu, für eine Imidbase ergibt sich die zweite Formel, und nur bei einer Amidbase  $C_3H_7N$  sind wir im Zweifel, ob wir es mit Normal- oder Isopropylamin zu thun haben.

Die Amidbasen werden an folgenden Reaktionen erkannt: 1. man löst einige Centigramme der Base in Alkohol, fügt alkoholische Aetzkaliölösung und dann einige Tropfen Chloroform hinzu. Beim Erwärmen tritt der heftige Geruch des Isonitrils auf (HOFMANN, B. 3, 767):  $CH_3.NH_2 + CHCl_3 + 3KHO = CH_3.NC + 3KCl + 3H_2O$ .

2. Benzolsulfochlorid  $C_6H_5.SO_2Cl$  reagirt, in Gegenwart von Kalilauge, nur auf primäre und sekundäre Basen. Primäre Basen liefern hierbei in Kalilauge lösliche Amide  $C_6H_5.SO_2.NHR_1$ , sekundäre Basen in Kalilauge unlösliche Amide  $C_6H_5.SO_2.NR_2$  (HINSBERG, B. 23, 2963).

3. Nur die Amidbasen lassen sich in Senföle überführen. Man löst einige Centigramme der Basen in Alkohol, giebt gleichviel  $CS_2$  hinzu und verdampft einen Theil des Alkohols. Es entsteht das Salz einer Thiocarbaminsäure. Die rückständige Flüssigkeit wird mit nicht zu viel (H., B. 8, 108) einer wässerigen Sublimatlösung erwärmt, wobei der charakteristische Geruch der Senföle auftritt (HOFMANN, B. 3, 768; 8, 107; — siehe Senföle). Noch empfindlicher wird die Reaktion, wenn man statt Sublimat Eisenchloridlösung benutzt (WERTH, B. 8, 461), weil dann die Entschwefelung des gebildeten Senföls durch überschüssigen Sublimat vermieden wird.

4. Amid- und Imidbasen reagieren, schon bei gewöhnlicher Temperatur, auf Aldehyde, indem unter Wasseraustritt indifferente Körper entstehen:



Die gleiche Menge Aldehyd (Oenanthol) braucht daher zwei Moleküle einer Imidbase und nur ein Molekül einer Amidbase zur Abscheidung von je 1 Molekül Wasser. Die Menge des typischen Wasserstoffes in der Base läßt sich sehr einfach durch Titiren ermitteln. Man löst eine gewogene Menge der Base in Benzol und läßt aus einer Bürette eine Normallösung von Oenanthol in Benzol hinzutropfen, solange noch eine Abscheidung von Wassertropfen erfolgt (SCHIFF, A. 159, 158).

5. Salpetrige Säure wirkt nur auf Amid- und Imidbasen leicht ein. Erstere werden dadurch zerstört, indem zunächst ein Zerfallen der Base in Alkohol und Ammoniak eintritt.  $CH_3.NH_2 + H_2O = CH_3.OH + NH_3$ . Dann wirkt die salpetrige Säure sekundär ein: es bilden sich Salpetrigäther, während das Ammoniak in Stickstoff und



Wasser zersetzt wird. In den Imidbasen tritt eine Substitution des H durch NO ein, man erhält Nitrosoderivate (GEUTHER, A. 128, 151):  $(C_2H_5)_2NH + HNO_2 = (C_2H_5)_2N(NO) + H_2O$ . Dieses Nitrosodiäthylin ist ein indifferent, flüssiger, flüchtiger Körper, der, beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure, Diäthylamin regeneriert.  $(C_2H_5)_2N(NO) + HCl = (C_2H_5)_2NH + NOCl$ . Hieraus ergibt sich folgende Trennungsmethode der Basen (HEINTZ, A. 138, 319). Das Gemenge der flüchtigen Basen (z. B. Mono-, Di- und Triäthylamin) wird an Salzsäure gebunden und die konzentrierte Lösung der Hydrochloride mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrit destilliert. Es geht Nitrosodiäthylin über, das man, wie angegeben, auf Diäthylamin verarbeitet. Der Rückstand der Destillation liefert, beim Kochen mit Aetzkali, reines Triäthylamin. Auch durch Erhitzen mit Harnstoff werden, aus den Nitrosoderivaten, die sekundären Basen regeneriert.  $2C_2H_5 \cdot N(NO) \cdot C_2H_5 + CO(NH_2)_2 = 2C_2H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5 + CO_2 + N_2 + H_2O$ .

6. Amid- und Imidbasen liefern Nitroderivate. Man stellt diese dar durch Auflösen von Carbaminsäureestern oder alkylirten Harnstoffen in höchst konzentrierter Salpetersäure (FRANCHIMONT, R. 2, 121, 343; 3, 427).  $NH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + HNO_3 = N(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O$ . Man fällt die Lösung durch Wasser, löst den Niederschlag in Aether und leitet in die Lösung Ammoniakgas.  $N(NO_2)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2NH_3 = N(NO_2)(CH_3) \cdot H \cdot NH_2 + NH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Es fällt ein Ammoniaksalz aus, das, beim Kochen mit Alkohol, sein Ammoniak verliert. Die Nitroderivate der Basen krystallisiren häufig; jene der Imidbasen sind unzersetzt flüchtig. Diese sind indifferent; die Nitroderivate der primären Basen verbinden sich aber mit Metalloxyden, Basen u. s. w. Durch Behandeln der erhaltenen Basen mit Jodiden resultiren die Nitroderivate der Imidbasen.  $N(CH_3)(NO_2)K + CH_3J = N(CH_3)_2(NO_2) + KJ$ . Die Bildung des Nitrodimethylamins erfolgt nach den Gleichungen  $N(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2 + HNO_3 = N(CH_3)_2(NO_2) + CO_2 + NH_3$  und  $C_2H_5O \cdot N(CH_3)_2 + HNO_3 = N(CH_3)_2(NO_2) + C_2H_5O \cdot OH$ .

7. Versetzt man eine Amidbase mit 2 Molekülen Brom und 2 Molekülen Kalilauge, so entsteht ein alkylirter Bromstickstoff.  $CH_3 \cdot NH_2 + 2Br_2 + 2NaOH = CH_3 \cdot NBr_2 + 2NaBr + 2H_2O$ . Eine Imidbase wird bei gleicher Behandlung in Alkylenbromid und die primäre Base gespalten. Sekundäre Basen, die ein zweiwerthiges Alkoholradikal enthalten, tauschen mit Brom und Natronlauge ihr freies Wasserstoffatom gegen Brom aus (HOFMANN, B. 16, 559).  $C_6H_{14} \cdot NH + Br_2 + NaOH = C_6H_{13} \cdot NBr + NaBr + H_2O$ .

8. Schwefelsäureanhydrid wirkt sehr heftig auf die Basen  $C_nH_{2n+3}N$  ein und erzeugt alkylirte Sulfaminsäuren.  $NH(C_2H_5)_2 + SO_3 = N(C_2H_5)_2 \cdot SO_3H$ . Durch Lösen des Reaktionsproduktes in Wasser wird meist aber nur eine kleine Menge der Sulfaminsäure erhalten; es entstehen gleichzeitig Syrupe (vielleicht Anhydride der Sulfaminsäuren enthaltend), welche, beim Kochen mit Barytwasser, leicht in Sulfaminsäuren umgewandelt werden können. Die Reaktion gelingt sogar mit einer tertiären Base (z. B. Triäthylamin), doch erhält man hierbei keine Säure, sondern einen krystallisirten, neutralen

Anhydrokörper (BEILSTEIN, WIEGAND, B. 16, 1264).  $N(C_2H_5)_3 + SO_3 = N(C_2H_5)_3 \cdot \begin{smallmatrix} SO_2 \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$ . Die alkylirten Sulfaminsäuren sind fest, leicht löslich in Wasser und zersetzen sich nicht beim Aufkochen mit Wasser.

Das Verhalten der Basen der Fettreihe gegen  $SO_3$  weicht völlig ab von jenem der Basen der aromatischen Reihe, welche den Stickstoff im aromatischen Kern enthalten. Diese verbinden sich, schon mit Vitriolöl, zu Sulfonsäuren.  $C_6H_5 \cdot NH_2 + SO_3 = SO_3 \cdot H \cdot C_6H_5 \cdot NH_2$ . Es tritt also das Schwefelsäureanhydrid mit dem Kohlenstoff der Base in Verbindung, während bei den Basen der Fettreihe eine Anlagerung von  $SO_3$  an den Stickstoff der Base erfolgt.

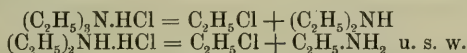
9. Ganz wie  $SO_3$  wirkt auch Sulfurylchlorid auf die Basen ein. Wendet man Hydrochloride der Basen an, so entstehen zunächst Chloride der Sulfaminsäuren, welche, durch einen Ueberschuss an Base, in ein Amid der Sulfaminsäure übergehen. Diese Amide entstehen sofort bei der Einwirkung von  $SO_2Cl_2$  auf freie Basen (A. BEHREND, A. 222, 118). I.  $NH(CH_3)_2 \cdot HCl + SO_2 \cdot Cl_2 = N(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot Cl + 2HCl$ . — II.  $N(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot Cl + NH(CH_3)_2 = N(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2 + HCl$ .

10. Zinkäthyl wirkt sehr lebhaft auf primäre und sekundäre Basen ein, nicht aber auf tertiäre. Die Einwirkung erfolgt nach der Gleichung:  $2NH_2R + Zn(C_2H_5)_2 = N_2H_3R_2 \cdot Zn + 2C_2H_6$  oder  $2NHR_2 + Zn(C_2H_5)_2 = N_2R_4 \cdot Zn + 2C_2H_6$  (GAL, Bl. 39, 582).

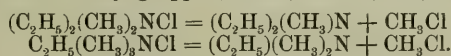
11. Die primären und sekundären Alkoholbasen verbinden sich direkt mit Alkylcarbonimiden und Senfölen zu Harnstoffderivaten.  $NH(CH_3)_2 + C_2H_5 \cdot NCO = NH(C_2H_5) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . In dieser Reaktion verhalten sich die Alkoholbasen ganz wie Ammoniak. Auch gegen Säureester verhalten sie sich diesem analog. So entsteht aus Essigäther und Aethylamin Aethylacetamid.  $C_2H_5O_2 \cdot C_2H_5 + NH_2(C_2H_5) = C_2H_5O \cdot NH(C_2H_5) + C_2H_5 \cdot OH$ .

Umwandlung der primären Basen  $C_nH_{2n+3}N$  in Säurenitrile  $C_nH_{2n-1}N$  siehe Säurenitrile  $C_nH_{2n-1}N$ .

12. Ein Verfahren von allgemeiner Anwendbarkeit zur Bestimmung der Substitution in Ammoniak besteht in dem Behandeln der Basen mit Methyljodid, welches leichter als Aethyljodid einwirkt (HOFMANN). Man digerirt gleiche Moleküle der Base und Methyljodid, zerlegt das gebildete Jodid durch Aetzkali, lässt auf das Produkt wieder Methyljodid einwirken, und das so fort, bis man ein durch Kali nicht mehr zerlegbares Jodid erhält. Hat man in dieser Weise dreimal Methyl einführen können, so lag eine Amidbase vor u. s. w. Bei Basen mit höchstens drei Atomen Kohlenstoff ist hierdurch die Konstitution derselben erschlossen (s. S. 1113). Bei den höheren Homologen wächst natürlich die Zahl der Isomeren und damit die Schwierigkeit der Erforschung ihrer Konstitution. So giebt es acht Basen  $C_6H_{11}N$ : 1 Nitrilbase, 3 Imid- und 4 Amidbasen. Nach der Bestimmung des typischen Wasserstoffes in denselben bleibt noch die Ermittlung der Natur des Alkyls übrig. Es fehlt zur Zeit an einer allgemeinen Methode, welche es gestattet, die Radikale einzeln zu erkennen. Vielleicht eignet sich zu diesem Zweck der Jodwasserstoff. BERTHELOT (*J.* 1867, 347) erhielt, beim Erhitzen von Methyl- oder Aethylamin mit überschüssiger Jodwasserstofflösung (spec. Gew. = 2,0) auf 280°, Methan oder Aethan, neben Ammoniak. Augenscheinlich verläuft die Reaktion in zwei Stadien: 1.  $CH_3.NH_2 + HJ = CH_3J + NH_3$ . — 2.  $CH_3J + HJ = CH_4 + J_2$ . — Für die Spaltung der Amidbasen eignet sich salpetrige Säure (siehe oben). — In hoher Temperatur zersetzen sich nicht blos die Haloïdsalze der Ammonium-, sondern auch die der übrigen Basen (HOFMANN, *J.* 1860, 343):



Die Haloïdsalze gemischter, methylhaltiger Ammoniumbasen, verlieren bei der trocknen Destillation, eine Methylgruppe (LOSSEN, *A.* 181, 377):



Gleichzeitig erfolgen aber zuweilen auch Spaltungen in anderer Richtung (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 782).  $(CH_3)_3N(C_2H_5)Cl = (CH_3)_3N(C_2H_5) + CH_3Cl = N(CH_3)_3 + C_2H_5Cl$ .

Während Amid-, Imid- und Nitrilbasen unzersetzt flüchtig sind, zerfallen alle Ammoniumbasen in der Wärme, unter Bildung von Nitrilbasen.

Die Ammoniumbasen mit einerlei Alkyl (außer Methyl) scheiden, bei der trocknen Destillation, ein Alkyl  $C_nH_{2n}$  ab.  $N(C_2H_5)_4.OH = N(C_2H_5)_3 + C_2H_4 + H_2O$ . Tetramethylumhydrat  $N(CH_3)_4.OH$  zerfällt, bei der Destillation, in Holzgeist und Trimethylamin. Enthält eine Ammoniumbase verschiedene Alkyle, darunter eine Methylgruppe, so bleibt das Methyl stets in der entstehenden Nitrilbase (HOFMANN, *B.* 14, 495). Besonders leicht erfolgt, in diesem Falle, die Abspaltung einer Aethylgruppe.  $N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11}).OH = N(CH_3)(C_2H_5)(C_5H_{11}) + C_2H_4 + H_2O$ . Zersetzung von  $NH_2(CH_3)$ ,  $NH(CH_3)_2$ ,  $N(CH_3)_3$ ,  $NH_2(C_2H_5)$ ,  $NH(C_2H_5)_2$ ,  $N(C_2H_5)_3$ ,  $NH_2(C_5H_{11})$  bei Rothgluth: A. MÜLLER, *Bl.* 45, 438.

Die Jodide der Ammoniumbasen verbinden sich direkt mit Jod zu Tri- und Pentajodiden u. s. w. (WELTZEN, *A.* 86, 292; 91, 33). Die Tri- und Heptajodide ( $R_3NJ_3$  und  $R_4NJ_7$ ) sind rothbraun-violettbläulich, die Penta- und Enneajodide ( $R_5NJ_5$  und  $R_6NJ_9$ ) grün gefärbt (GEUTHER, *A.* 240, 72).

Geschwindigkeit der Einwirkung von  $CO_2$  auf eine wässrige Lösung von Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Isoamylamin, in Gegenwart von KCl: A. MÜLLER, *Bl.* 43, 578.

Bildungswärme der Alkoholbasen: THOMSEN, *Thermochem. Unt.* 4, 321, 395.

Die Neutralisationswärme der Basen (durch HCl) sinkt vom primären bis zum tertiären Amin; dieselbe steigt (bei primären Basen) mit steigendem Molekulargewicht (COLSON, *A. ch.* [6] 19, 414).

Neutralisationswärme von	Aethylamin	= 13,40 Cal.
„	„	Diäthylamin = 12,30 „
„	„	Triäthylamin = 9,60 „
„	„	Propylamin = 13,85 „
„	„	Isobutylamin = 13,95 „
„	„	Isoamylamin = 14,50 „

Relative Affinitätsgrößen der organischen Basen  $[NH_2.CH_3, NH(CH_3)_2, N(CH_3)_3, NH_2.C_2H_5, NH(C_2H_5)_2, N(C_2H_5)_3, N(C_2H_5)_4.OH, NH_2.C_3H_7, NH_2.C_4H_9, NH_2.C_5H_{11}, NH_2.C_6H_5, Piperidin]$ : OSTWALD, *J. pr.* [2] 35, 121.

Es wurde hierzu das elektrische Leitungsvermögen der Basen bestimmt (OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 360). WALKER, (*Ph. Ch.* 4, 339), ermittelte das Leitungsvermögen der



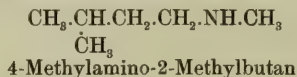
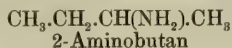
Hydrochloride von Basen. LELLMANN und GROSS (A. 260, 279) mischten äquivalente Mengen Dimethylamidoazobenzol, HCl und Basen und ermittelten (durch das Spektrophotometer), in welchem Verhältnisse sich die Basen in die Säure geteilt hatten. In der folgenden Tabelle ist angegeben, wie viel Moleküle HCl zum Dimethylamidoazobenzol gehen auf je 1 Mol. der salzsauren Base.

Ammoniak	0,00031	p-Toluidin	0,00990	o-Toluidin	0,01818
Hydroxylamin	0,00472	Dimethylanilin	0,01003	Chinolin	0,02055
$\alpha$ -Pikolin	0,00584	Pyridin	0,01323	m-Amidophenol	0,02138
p-Amidophenol	0,00686	o-Amidophenol	0,01444	p-Chloranilin	0,03595
Chinaldin	0,00930	Anilin	0,01565		

Wenn sich 100000 Mol. HCl mit  $\text{NH}_3$  verbinden, gehen nur 31 Mol. HCl zum Dimethylamidoazobenzol. p-Amidophenol ist eine kräftigere Base als o-Amidophenol, und dieses wieder positiver als m-Amidophenol u. s. w.

Hydrate der Basen: PICKERING, *Soc.* 63, 138.

**Nomenklatur.** Die Basen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$  sind die Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ . Man geht vom längsten Kohlenstoffradikal aus.



**I. Methylamin (Aminomethan)**  $\text{CH}_3\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ . V. Im thierischen Oele, durch trockene Destillation der Knochen bereitet (ANDERSON, A. 88, 44). Im Kraute von *Mercurialis annua* oder *M. perennis* (REICHARDT, J. 1863, 457; Z. 1868, 734; SCHMIDT, A. 193, 73). In der Häringslake (TOLLENS, Z. 1866, 516; BOCKLISCH, B. 18, 1922). Im rohen Holzgeist (COMMAILLE, J. 1873, 686), neben Di- und Trimethylamin (VINCENT, A. ch. [5] 1, 444). In den Produkten der trockenen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 317). — B. Beim Destilliren von Methylcarbonamid oder von Methylisocyanurat mit Kali (WÜRTZ, A. 71, 330; 76, 318). Entsteht in kleiner Menge aus Methyljodid und  $\text{NH}_3$  (HOFMANN, A. 79, 19). Bringt man trockenes  $\text{NH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , in der Kälte, unter einem Druck von 25 Atmosphären zusammen, so entstehen nur Methylamin und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; eine alkoholische Lösung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CHCl}_3$  liefert, beim Stehen in der Kälte,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$  (VINCENT, CHAPPUIS, Bl. 45, 499). Beim Erhitzen von Holzgeist mit Salmiak auf  $300^\circ$  (BERTHELOT, J. 1852, 551). Erhitzt man Salmiak mit der sechsfachen Menge Holzgeist auf  $285^\circ$ , so entstehen Trimethylamin und Tetramethylamchlorid (WEITH, B. 8, 458). Noch leichter erfolgt die Reaktion, wenn dem Gemenge etwas Salzsäure zugesetzt wird (GIRARD, Bl. 24, 121). Aus Holzgeist und Chlorzinkammoniak bei  $200\text{--}220^\circ$  (MERZ, GASTOROWSKI, B. 17, 639). Beim Erhitzen von Morphin (WERTHEIM, A. 73, 210), Codein (ANDERSON, A. 77, 374), Kreatin und Sarkosin (DESSAIGNES, J. 1855, 731) mit festem Aetzkali, oder von Glycin mit Baryumoxyd (CAHOIRS, A. 109, 28). Bei der Einwirkung von Chlor auf Kaffein (ROCHLEDER, J. 1850, 435) oder Theobromin (ROCHLEDER, HLASIWETZ, J. 1850, 437). Beim Behandeln von Chlorpikrin mit Eisenfeile und Essigsäure (GEISSE, A. 109, 282). Aus Methylnitrat und  $\text{NH}_3$  (JUNCADELLA, A. 110, 255). Aus Blausäure, Zink und Schwefelsäure (MENDIUS), oder beim Ueberleiten von wasserfreier Blausäure und Wasserstoff über Platinschwarz, das auf  $110^\circ$  erhitzt ist (DEBUS, A. 128, 200). Aus Acetamid mit Brom und Kalilauge (HOFMANN, B. 15, 765). Beim Faulen von Fischen (BOCKLISCH, BRIEGER, *Ptomaine*, III, 62). — D. Aus Chlorpikrin mit Zinn und Salzsäure (WALLACH, A. 184, 51). — Aus Methylnitrat und Ammoniak (JUNCADELLA [1859] C. r. 48, 342; LEA, J. 1862, 327). Man erhitzt (gleiche Moleküle) Methylnitrat und Ammoniak (in Holzgeist gelöst) auf  $100^\circ$ , zerlegt das Produkt mit Natron, bindet die freien Basen an HCl und behandelt die getrockneten salzsauren Salze mit absolutem Alkohol. Die in Lösung gegangenen Salze werden durch NaOH zerlegt, die freien Basen an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebunden und die bei  $110^\circ$  getrockneten Sulfate mit absolutem Alkohol ausgekocht. Hierdurch gehen Di- und Trimethylaminsalz und nur sehr wenig Monomethylaminsulfat in Lösung. Das zurückbleibende Methylaminsulfat zerlegt man mit Kali und behandelt das freie Methylamin, in wässriger Lösung bei  $0^\circ$ , mit (1 Molekül) Oxaläther. Das gebildete Dimethyloxamid löst man in heissem Wasser und filtrirt, sobald den Nadeln des Dimethyloxamids Körner von Oxamid sich beimengen (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 324). Frisch gefälltes, noch feuchtes Magnesiumphosphat absorbiert  $\text{NH}_3$ , aber kein  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$  u. s. w. (QUANTIN, Bl. [3] 9, 64). Man filtrirt nach 24 Stunden und destillirt das Filtrat mit Kalk. Das Platindoppelsalz des Trimethylamins löst sich in absol. Alkohol, jene des Methyl- und Dimethylamins nicht. — Man versetzt, in der Kälte, eine Mischung von 1 Mol. Acetamid und 1 Mol. Brom mit zehnpcentiger Kalilauge bis

zum Gelbwerden der Flüssigkeit und gießt diese dann langsam in eine 30procentige Lösung von 3 Mol. Kali, so dass das Gemisch stets 60—70° zeigt. Man digerirt bei dieser Temperatur, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden ist, und destillirt dann das Methylamin ab. Dasselbe enthält nur noch wenig  $NH_3$  beigemengt (HOFMANN, *B.* 15, 765; vgl. *B.* 18, 2741). — Verarbeitung und Scheidung von rohem, käuflichem Methylamin: A. MÜLLER, *Bl.* 42, 202.

Stark ammoniakalisch riechendes Gas. Siedep.:  $-6^\circ$  bis  $-5,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,699 bei  $-10,8^\circ$ ; raucht stark an der Luft (HOFMANN, *B.* 22, 701). Bleibt bei  $-75^\circ$  und 10 mm Druck flüssig. Kritische Temperatur  $155^\circ$ ; kritischer Druck 72 Atmosphären (VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Verbrennungswärme (bei  $18^\circ$ ) = 258,320 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unt.* 4, 134); = 256,900 Cal. (A. MÜLLER, *Bl.* 44, 609). Neutralisationswärme des Methylamins durch HCl und  $CO_2$ : MÜLLER, *Bl.* 43, 215. Bildungswärme =  $-5,5$  Cal. (PETIT, *Bl.* 50, 686). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 360. Leicht entzündlich; brennt mit gelber Flamme. Zerfällt bei Rothgluth in  $NH_3$ , HCN, H und  $CH_4$ . Entzündet man eine wässrige Lösung von Methylamin, so hält der Rückstand Blausäure. 1 Vol. Wasser löst bei  $12,5^\circ$  1150 Vol. und bei  $25^\circ$  959 Vol. Methylamin. Diese Lösung reagirt wie Ammoniaklösung: sie bildet mit Salzsäure Nebel, sie fällt die Lösungen der Metallsalze, bildet mit salzsaurem Platinchlorid ein dem Platinsalmiak analoges Doppelsalz, verbindet sich mit Platinchlorür zu einer grünen Verbindung ( $PtCl_4 \cdot 2CH_3 \cdot NH_2$  — dem „grünen Salz“ von MAGNUS entsprechend). Bringt man wasserfreies Methylamin und  $CH_3Cl$  in der Kälte, unter starkem Druck zusammen, so entstehen salzsaures Methylamin und  $N(CH_3)_4Cl$  (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* 45, 501). — Verhalten des Methylamins: LEA, *J.* 1862, 327.

Salze: WÜRTZ, *A.* 76, 320. Die Salze des Methylamins sind meist sehr leicht löslich in Wasser und auch löslich in Alkohol. —  $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl$ . Große, zerfließliche Blätter. Unlöslich in  $CHCl_3$  (ROMBURG, *R.* 3, 399). —  $(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot HgCl_2$ . Monokline Krystalle; —  $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$ . Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOE, *J.* 1883, 618). —  $(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot CuCl_2$ . Trimetrische Krystalle (TOPSOE, *J.* 1883, 618). —  $(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_4 \cdot RhCl_3$ . Dünne, dunkelgranatrothe Prismen (VINCENT, *J. pr.* [2] 33, 208). —  $(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PdCl_2$ ; —  $(CH_3 \cdot NH_2)_2 \cdot PdCl_2 + H_2O$  (?) (LEA). —  $(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot J_2Cl_4$ . Tiefbraunrothe, sehr kleine, hexagonale Tafeln (VINCENT, *Bl.* 43, 154). —  $(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Goldgelbe, hexagonale (LÜDECKE, *J.* 1880, 511) Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei  $13,5^\circ$  1,97 bis 2,14 Thle. Unlöslich in absolutem Alkohol und Aether (SCHMIDT). —  $(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtBr_4$ . Glänzende, zinnoberrothe Krystalle (MALY, HINTEREGGER, *M.* 3, 89). —  $(CH_3 \cdot NH_2)_2 \cdot PtCl_2 = Pt(CH_3 \cdot N \cdot CH_3 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_2$ . Grünes Pulver (WÜRTZ). Krystallisirt, aus heisser, sehr verd. HCl, in langen, graugrünen, dünnen Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 531). Die salzsaure Lösung scheidet, an der Luft, einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Chlorplatindimethylaminchlorid  $Cl_2 \cdot Pt(CH_3 \cdot N \cdot CH_3 \cdot Cl)_2$  aus (J.). Das Salz  $(CH_3 \cdot NH_2)_2 \cdot PtCl_2$  liefert, beim Erhitzen mit Methylamin, das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer lösliche Salz  $(CH_3 \cdot NH_2)_4 \cdot PtCl_2$  (WÜRTZ). — Platosomethylaminbromid  $Pt(CH_3 \cdot N \cdot Br)_2$ . *B.* Man verdunstet die Lösung des Salzes  $(CH_3 \cdot NH_2)_2 \cdot PtCl_2$  in wässrigem Methylamin etwas und dampft dann wiederholt mit HBr ab (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 531). — Gelbe, kurze Prismen. Schwer löslich in siedendem Wasser. —  $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$ . Trimetrische Krystalle (TOPSOE, *J.* 1883, 618). Krystallisirt auch wasserfrei in monoklinen Formen (TOPSOE). —  $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$ . Säulen, leicht löslich in Wasser (SCH.). —  $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HBr$ . Blätter. —  $5(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HJ) + 3BiJ_3$ . Zinnoberrother Niederschlag (KRAUT, *A.* 210, 312); —  $3(CH_3 \cdot NH_2 \cdot HJ) + 2BiJ_3$ . Krystallinischer Niederschlag (KRAUT). —  $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HNO_3$ . Zerfließliche, geradrombische Prismen. Schmelzp.:  $99-100^\circ$  (FRANCHIMONT, *R.* 2, 338). Wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol. —  $(CH_3 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ . Zerfließliche Nadeln, unlöslich in absolutem Alkohol (SCH.). —  $N(CH_3)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot CH_3$ . Nadeln oder Schuppen, in Wasser äußerst löslich (CLAESSON, LUNDVALL, *B.* 13, 1701). —  $2CH_3 \cdot N + H_4U_2O_7$ . Hellgelber, gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 220). —  $CH_3 \cdot NH_2 \cdot HVdO_3$  (BAILEY, *Soc.* 45, 692). Hält  $\frac{1}{2}H_2O$  (DITTE, *J.* 1887, 567). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $CH_3(NH_2)_2 + 2HVdO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle (DITTE). —  $(CH_3 \cdot NH_2)_2 \cdot 0,3VdO_5 + 3H_2O$  (BAILEY). Krystallisirt mit  $1H_2O$  in Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser lösen (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 232). —  $CH_5 \cdot N \cdot VdO_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Rothe Prismen (DITTE). —  $(CH_3 \cdot NH_2)_2 \cdot H_2CO_3$ . Krystalle. — Trimethylacetat  $CH_5 \cdot N \cdot 2C_2H_5O_2$ . Kleine Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $81^\circ$ ; Siedep.:  $173-175^\circ$  (i. D.) bei 750 mm (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 6, 239). Sehr leicht löslich in Wasser, Aether und Holzgeist, wenig in Ligroin. — Oxalat  $(CH_3 \cdot NH_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$ . Säulen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCHMIDT, *A.* 193, 80).

Methyldichloramin  $CH_3 \cdot NCl_2$ . *D.* Wie Aethyldichloramin (KÖHLER, *B.* 12, 771). — Goldgelbe Flüssigkeit. Siedep.:  $59-60^\circ$ . Reizt stark zu Thränen. Wird von warmem Wasser nicht zersetzt.



**Methyldibromamin**  $\text{CH}_3\text{NBr}_2$ . *D.* Durch Einwirkung von Brom und Kali auf salzsaures Methylamin (HOFMANN, *B.* 15, 767). — Aeusserst stechend riechende Flüssigkeit. Wird von Salzsäure allmählich in Methylamin zurück verwandelt.

**Methyldijodamin**  $\text{CH}_3\text{NJ}$ , entsteht bei der Einwirkung von Jod auf Methylaminlösung (WÜRTZ). — *D.* Man versetzt salzsaures Methylamin mit einer Lösung von Jod in KJ und dann mit Natronlauge (RASCHIG, *A.* 230, 222). — Granatroth. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion. Zersetzt sich bald, auch unter Wasser. Ammoniak wirkt nach folgender Gleichung ein:  $\text{CH}_3\text{NJ}_2 + \text{NH}_3 = \text{NHJ}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_3$ . Bei mehrtägigem Stehen mit Kalilauge entweicht Methylamin.  $3\text{CH}_3\text{NJ}_2 + 6\text{KOH} = 3\text{NH}_2\text{CH}_3 + 2\text{KJO}_3 + 4\text{KJ}$ .

**Methylnitramin**  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{NH}(\text{NO}_2)$ . *B.* Man löst (1 Thl.) Methylcarbaminsäuremethylester  $\text{NH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$  in (5 Thln.) höchst concentrirter Salpetersäure, gießt die Lösung in Wasser, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. In die ätherische Lösung wird Ammoniakgas eingeleitet, der entstandene Niederschlag mit Aether gewaschen und dann mit Alkohol gekocht (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 7, 354). Aus *s*-Dinitrodime-thyloxamid und  $\text{NH}_3$  (FR., KL., *R.* 8, 295). — Lange, flache Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $38^\circ$ . Reagirt stark sauer. —  $\text{K}\cdot\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2$ . Feine Nadeln. Explodirt heftig beim Erhitzen oder durch Schlag.

**s-Dimethylsulfamid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_2 = \text{SO}_2(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)_2$ . *B.* Beim Eintragen einer Lösung von  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in absolutem Aether in eine Lösung von Methylamin in absolutem Aether (FRANCHIMONT, *R.* 3, 418). Man lässt einige Tage stehen, filtrirt dann vom Salmiak ab und verdunstet die ätherische Lösung, giebt zum Rückstand etwas Wasser und schüttelt die wässrige Lösung wiederholt mit Aether aus. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung krystallisirt Dimethylsulfamid. — Rhombische Prismen. Schmelzp.:  $78^\circ$ . Schmeckt süß. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Ligroin, etwas löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Verbindet sich mit HCl. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser.

**Dinitrodime-thylsulfamid**  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{SO}_6 = \text{SO}_2(\text{N}\cdot\text{CH}_3\cdot\text{NO}_2)_2$ . *B.* Beim Auflösen von 1 Thl. *s*-Dimethylsulfamid in 10 Thln. höchst concentrirter Salpetersäure (FRANCHIMONT, *R.* 3, 419). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. — Stark glänzende Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.:  $90^\circ$ . Verpufft bei etwa  $160^\circ$ . Etwas löslich in Wasser, sehr leicht löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, weniger in Aether und Ligroin, reichlich löslich in heissem Alkohol.

*Methylamin und Aldehyde.*

**Methylthioformaldin** *S.* S. 914.

**Methylthialdin** *S.* S. 919.

**Dimethylamin**  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ . *V.* In der Häringslake (BOCKLISCH, *B.* 18, 1924). *B.* Aus Methyljodid und Ammoniak, neben  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  u. s. w. (HOFMANN, *J.* 1862, 329). Bei der Destillation von saurem schwefligsauren Aldehydammoniak mit Aetzkalk entsteht eine kleine Menge Dimethylamin (PETERSEN, *A.* 102, 317). Durch Kochen von 2 Thln. salzsaurem Nitrosodimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{N}(\text{CH}_3)_2$  mit 90 Thln. Wasser und 10 Thln. Natronlauge (spec. Gew. = 1,25) (BAEYER, CARO, *B.* 7, 964 und *B.* 8, 616).  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO})\text{OH}$  (Nitrosophenol). Bei der Fäulniss von Fischen (BOCKLISCH, *B.* 18, 87). — *D.* Um salzsaures Dimethylamin von beigemengtem Salmiak zu befreien, behandelt man es mit  $\text{CHCl}_3$ , in welchem Salmiak unlöslich ist (R. BEHREND, *A.* 222, 119). — Siedep.:  $7,2-7,3^\circ$ ; spec. Gew. = 0,6865 bei  $-5,8^\circ$  (HOFMANN, *B.* 22, 701). Kritische Temperatur =  $163^\circ$ ; kritischer Druck = 56 Atm. (VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Bleibt bei  $-75^\circ$  und 10 mm Druck flüssig. Verbrennungswärme (bei  $18^\circ$ ) = 420,460 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 135); = 426,000 Cal. (A. MÜLLER, *Bl.* 44, 609). Neutralisationswärme durch HCl und  $\text{CO}_2$ : MÜLLER, *Bl.* 43, 215. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 363. Bringt man wasserfreies Dimethylamin und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in der Kälte, unter Druck zusammen, so entstehen salzsaures Dimethylamin und  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* 45, 502). Verbindet sich mit Sulfurylchlorid zu Dimethylsulfaminsäurechlorid  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{Cl}$  und zu dem Dimethylamid  $[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{SO}_2$ . Verbindet sich mit Aceton zu Dimethyldiacetonamin  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NO}$ . Liefert mit  $\text{COCl}_2$  Chlorameisensäuredimethylamid  $\text{CClO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Brom, in eine wässrige Dimethylaminlösung eingetragen, wirkt zunächst nach der Gleichung:  $2\text{NH}(\text{CH}_3)_2 + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{HBrO} + \text{NH}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{HBr}$ . Durch überschüssiges Brom wird das Tribromid  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Br}_3$  gefällt (RASCHIG, *B.* 18, 2250). Dimethylaminnitrat, von schwachsaurer Reaktion, liefert bei  $170^\circ$ :  $\text{CO}_2$ , Nitrosodimethylamin und etwas Ameisensäure. Das vollkommen neutrale Salz explodirt beim Erhitzen (ROMBURGH, *R.* 5, 247). Reaktionen des Dimethylamins: VINCENT, *Bl.* 33, 156. — Salzsaures Dimethylamin löst sich leicht in  $\text{CHCl}_3$  (BEHREND, *B.* 15, 1611),

(Unterschied vom Methylaminsalz.) —  $[(CH_3)_2NH.HCl]_2.HgCl_2$ . Monokline Krystalle (Topsoë, *J.* 1883, 618). —  $(CH_3)_2NH.HCl.2HgCl_2$ . Monokline Krystalle (Topsoë). —  $[(CH_3)_2NH.HCl]_5.5HgCl_2$ . Triklone Krystalle (Topsoë). —  $[(CH_3)_2NH.HCl]_2.SnCl_4$ . Große, trimetrische Tafeln (Hjortdahl, *J.* 1882, 474). —  $[(CH_3)_2NH.HCl]_3.CuCl_2$ . Zerfließlich (Topsoë). —  $[(CH_3)_2NH.HCl]_3.CuCl_2$ . Trimetrische (?) Krystalle (Topsoë). —  $(CH_3)_2NH.HCl.CuCl_2$ . Monokline Krystalle (T.). —  $(C_2H_7N.HCl)_3.RhCl_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Dunkelrothe, orthorhombische (Friedel, *Bl.* 44, 514) Prismen (Vincent, *J. pr.* [2] 33, 208). —  $[(CH_3)_2NH.HCl]_2.IrCl_3$ . Braunrothe, trimetrische Prismen (Vincent, *Bl.* 43, 154). —  $[(CH_3)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$ . Rhombische Krystalle (Lüdecke, *J.* 1880, 512; Topsoë, *J.* 1883, 618). Dimorph; krystallisiert in zwei rhombischen Formen (Hjortdahl; Negri, *G.* 22 [2] 519). —  $(CH_3)_2NH.HCl.AuCl_3$ . Große gelbe, glänzende, monokline Tafeln (Hjortdahl; Topsoë). —  $NH(CH_3)_2.HBr$  (Raschig). — Tribromid  $C_2H_5Br_3NO_2 = N(CH_3)_2Br_3 + 2H_2O$ . Gelber, flockiger Niederschlag, erhalten durch Eintragen von überschüssigem Brom in eine wässrige Dimethylaminlösung (Raschig, *B.* 18, 2249). Zersetzt sich bei 60° unter Abgabe von Brom. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Salzsäure. Löslich in Alkohol und Aether. Sehr unbeständig. Entwickelt mit  $NH_3$  Stickstoff. Zersetzt sich, beim Abdampfen mit Salzsäure, nach der Gleichung:  $N(CH_3)_2Br_3 + 2HCl = NH(CH_3)_2.HCl + 3Br + Cl$ . —  $[(CH_3)_2NH.HBr]_2.PtBr_4$ . Braunrothe, in Wasser schwer lösliche, trimetrische Nadeln (Hjortdahl). —  $[(CH_3)_2NH.HJ]_5.3BiJ_3$ ; —  $[(CH_3)_2NH.HJ]_3.2BiJ_3$  (Kraut, *A.* 210, 314). —  $(CH_3)_2NH.HNO_3$ . Lange Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 73–74° (Franchimont, *R.* 2, 338). Sehr löslich in absolutem Alkohol. —  $2C_2H_7N + SiF_4$ . Unbeständiges Pulver (Corney, Jackson, *Am.* 10, 177); —  $3C_2H_7N.2SiF_4$ . Zerfließliches Pulver; sublimirbar (C. J.). —  $(CH_3)_2NH.HVdO_3$  (Bailey, *Soc.* 45, 693). —  $[(CH_3)_2NH]_2O.3Vd_2O_5 + 4H_2O$  (Bailey). —  $2C_2H_7N + H_2Ur_2O_7$ . Hellkanariengelber, gelatinöser Niederschlag (Carson, Norton, *Am.* 10, 220).

**Joddimethylamin**  $C_2H_6JN = N(CH_3)_2J$ . *B.* Beim Versetzen von salzsaurem Dimethylamin mit einer Lösung von Jod in KJ und dann mit Natronlauge (Raschig, *A.* 230, 223). — Schwefelgelber, unbeständiger Niederschlag. Liefert mit Ammoniak  $NJ_3.NH_3$ . Kalilauge bewirkt Zerlegung in Dimethylamin, KJ und  $KJO_3$ .

**Nitrosodimethylamin**  $C_2H_6N_2O = (CH_3)_2N.NO$ . *D.* Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 200 g salzsaurem Dimethylamin in 100 g  $H_2O$  wird allmählich mit einer heißen Lösung von 180 g  $NaNO_2$  in 200 g Wasser versetzt und dann fast zur Trockne destilliert. Das Destillat säuert man mit  $H_2SO_4$  an und destilliert. Durch Zusatz von  $K_2CO_3$  zum Destillat wird das freie Nitrosodimethylamin abgeschieden (Renouf, *B.* 13, 2170). Entsteht auch beim Erhitzen von (schwach sauer reagirendem) Dimethylaminnitrat auf 170° (Romburg, *R.* 5, 248). — Gelbliches Oel. Siedep.: 148,5° bei 724 mm (G.); 153° (i. D.) bei 774 mm (Romburg). Reagirt alkalisch. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in salpetrige Säure und Dimethylamin. —  $C_2H_6N_2O.HCl$ . Scheidet sich beim Einleiten von HCl in eine ätherische Lösung der Base aus. Nadeln; wird durch Wasser und Alkohol leicht zersetzt.

**Nitrodimethylamin**  $C_2H_6N_2O_2 = N(CH_3)_2(NO_2)$ . *B.* Beim Auflösen des Nitrates von  $\alpha$ -Dimethylharnstoff  $NH_2.CO.N(CH_3)_2$  in höchst konc.  $HNO_3$  (Franchimont, *R.* 2, 123; 3, 224). Man verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Entsteht ebenso aus Dimethylacetamid und Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) (Franchimont, *R.* 2, 343) oder besser durch Auflösen von Sulfophenyldimethylamid  $C_6H_5.SO_2.N(CH_3)_2$  in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,48) (Romburg, *R.* 3, 9). Beim Erhitzen von Methylnitramin  $CH_3.NH.NO_2$  mit alkoholischem Kali und  $CH_3J$  (Franchimont, Klobbie, *R.* 7, 355). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 57–58°. Siedep.: 187°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Benzol. Liefert, bei der Reduktion mit verdünnter Essigsäure und Zinkstaub, Dimethylhydrazin und etwas Dimethylamin (Franchimont, *R.* 3, 427).

**Trimethylamin**  $C_3H_9N = (CH_3)_3N$ . *V.* In den Blättern von *Chenopodium vulvaria* (Dessaigues, *J.* 1851, 481), in den Blüten von *Crataegus oxyacantha* (Wicke, *A.* 91, 121), in der Häringslake (Wertheim, *J.* 1851, 480; Winkeles, *A.* 93, 311), im Leberthran (?—Winkler, *J.* 1852, 553), im Kalbsblute (Dessaigues, *J.* 1857, 382), im Menschenharn (Dessaigues, *A.* 100, 218), im Thieröle (Anderson, *A.* 80, 51). — *B.* Bei der Einwirkung von Methyljodid auf  $NH_3$ , Methylamin und Dimethylamin (Hofmann, *A.* 79, 16). Bei der Destillation von Tetramethylumhydrat (Hofmann, *A.* 93, 325). Bei der Destillation von Narkotin (Wertheim, *A.* 73, 208) oder Codein (Anderson, *A.* 77, 376) mit Kali. Bei der Fäulniss von Hefe (A. Müller, *J.* 1857, 402; Hesse, *J.* 1857, 403), Weizenmehl (Sullivan, *J.* 1858, 231) und von Fischen (Bocklisch, Briegl, *Ptomaine* III, 46). Bei der trocknen Destillation von Rübenmelasse wird viel  $(CH_3)_3N$  gebildet (Vincent, *Bl.* 27, 150). — *D.* Man reinigt das käufliche Trimethylamin (aus Melassenschlempe) durch Darstellung des Platindoppelsalzes (Eisenberg, *B.* 13, 1669). — Man neutralisirt das rohe,



käufliche Trimethylamin mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstet die Lösung zum Syrup und giebt dann das mehrfache Volumen absoluten Alkohols hinzu. Dadurch wird nur Monomethylaminsulfat gefällt. Die in Lösung gegangenen Basen trennt man durch Oxaläther (Duvillier, Buisine, *A. ch.* [5] 23, 299). Siehe auch Methylamin. — Am raschesten erhält man reines Trimethylamin durch Destillation von Tetramethylumhydrat (Schmidt, *A.* 267, 267). — Bleibt bei  $-75^\circ$  und 10 mm Druck flüssig. Fischartig riechende Flüssigkeit; Siedep.:  $3,2-3,8^\circ$ ; spec. Gew. = 0,662 bei  $-5,2^\circ$  (Hofmann, *B.* 22, 703). Kritische Temperatur =  $160,5^\circ$ ; kritischer Druck = 41 Atm. (Carson, Norton, *Am.* 10, 220; Vincent, Chappuis, *J.* 1886, 202). Verbrennungs- und Bildungswärme: Berthelot, *A. ch.* [5] 23, 246. 577,600 Cal. (A. Müller, *Bl.* 44, 609). Neutralisationswärme durch  $\text{HCl}$  und  $\text{CO}_2$ : Müller, *Bl.* 43, 215. Elektrisches Leitungsvermögen: Ostwald, *J. pr.* [2] 33, 364. In Wasser sehr leicht löslich. Trimethylamin, im Wasserstoffstrom durch eine glühende Röhre geleitet, zerfällt in Dimethyldimethyldiamin  $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$ , Ammoniak, Cyan u. s. w. (Romeny, *B.* 11, 835). Trimethylamin verbindet sich mit  $\text{CS}_2$  zu  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CS}_2$ . Reaktionen des Trimethylamins: Vincent, *Bl.* 27, 194. Das Trimethylamin ist eine schwächere Base als Mono- oder Dimethylamin.

Salzsaures Trimethylamin zerfällt bei  $285^\circ$  in Methylaminsalz, Trimethylamin und Methylchlorid.  $3\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} = \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} + 2\text{N}(\text{CH}_3)_3 + 2\text{CH}_3\text{Cl}$ . Bei  $300^\circ$  tritt freies Ammoniak auf, und bei  $305^\circ$  wird noch mehr  $\text{NH}_3$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  gebildet. (Darstellung von Methylchlorid) (Vincent, *Bl.* 30, 187). Bromwasserstoffsäures (und ebenso jodwasserstoffsäures) Trimethylamin zerfällt bei  $300^\circ$  in  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br}$ . —  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{CdCl}_2$ . Feine Nadeln oder grössere, trimetrische Krystalle. Schwer löslich in Wasser (Hjortdahl, *J.* 1882, 475). —  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{HgCl}_2$ . Monokline Krystalle (Topsoë, *J.* 1883, 618); —  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$ . Monokline Krystalle (Topsoë). —  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{HgCl}_2$ . Triklone Krystalle (Topsoë). —  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} \cdot 5\text{HgCl}_2$ . Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (Topsoë). —  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{SnCl}_4$ . Leicht lösliche Würfel oder Oktaëder (Hjortdahl). —  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})_3 \cdot \text{RhCl}_3 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Granatrothe Prismen; leicht löslich in Wasser (Vincent, *J. pr.* [2] 33, 208). —  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{IrCl}_4$ . Braunrothe Oktaëder (Vincent, *Bl.* 43, 154). —  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Reguläre, orangefarbene Krystalle (Lüdecke, *J.* 1880, 512; Topsoë, *J.* 1883, 618). Zersetzt sich bei  $240-245^\circ$  (Knorr, *B.* 22, 184). 100 ccm kochenden absoluten Alkohols lösen 0,0293 g Salz. Das Salz ist in absolutem Alkohol löslicher als das Dimethylaminplatinisalz, und dieses wiederum leichter als das Monomethylamin doppelsalz (Eisenberg, *A.* 205, 139). —  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (Topsoë, *J.* 1883, 618). —  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ . Gelbe, monokline Krystalle (Hjortdahl; Topsoë). Schmelzp.:  $220^\circ$  (Zay, *G.* 13, 420); zersetzt sich bei  $253^\circ$  (Knorr, *B.* 22, 184). Etwas löslich in Wasser, löslich in Alkohol (Hesse, *J. pr.* 71, 480). —  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HBr} \cdot \text{CdBr}_2$ . Grofse, glasglänzende, sechsseitige, hexagonale Prismen (Hjortdahl). —  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HBr}]_2 \cdot \text{PtBr}_4$ . Kubooktaëder oder Hexaëder (Topsoë). —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$ . Niederschlag (Weiss, Schmidt, *A.* 267, 257). —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} \cdot \text{ClJ}$ . Nadeln. Schmelzp.:  $77^\circ$  (Picet, Krafft, *Bl.* [3] 7, 74). —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} \cdot \text{ClJ} \cdot \text{HCl}$ . Gelbe Tafeln. Schmelzp.:  $159^\circ$ . —  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HJ}]_3 \cdot 3\text{BiJ}_3$ ; —  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HJ}]_3 \cdot 2\text{BiJ}_3$ . Karminrothe, glänzende, sechsseitige Säulen (Kraut, *A.* 210, 316). —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ} \cdot \text{CO} \cdot \text{PtJ}_2$ . Orangegelbe Tafeln. Schmelzp.:  $95^\circ$  (Mylus, Förster, *B.* 24, 2435). —  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HNO}_3$ . Lange Nadeln und Prismen. Schmelzp.:  $153^\circ$  (Franchimont, *R.* 2, 339). Wenig löslich in kaltem, absolutem Alkohol. —  $(\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{H}) \cdot \text{Al}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . Dem Kalialaun gleiche Krystalle. Schmelzp.:  $100^\circ$  (Reckenschuss, *A.* 83, 343). —  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{N} + \text{H}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Hellgelber, gelatinöser Niederschlag. —  $3(\text{N}(\text{CH}_3)_3)_2 \cdot \text{O} \cdot 5\text{Vd}_2\text{O}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Bailey, *Soc.* 45, 694). — Oxalat  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Rhombische Blättchen (Loschmidt, *J.* 1865, 375).

**Trimethylamin und Schwefelkohlenstoff.**  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CS}_2$ . *B.* Beim Durchleiten von Trimethylamin durch ein Gemisch aus gleichen Theilen  $\text{CS}_2$  und Alkohol (Bleunard, *Bl.* 33, 13). — Farblose Nadeln (rhombische Krystalle). Schmelzp.:  $125^\circ$ . Ziemlich löslich in verdünntem Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ , kaum löslich in absolutem Alkohol,  $\text{CS}_2$ , Aether und Benzol, schwer in Wasser. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Verbindet sich mit verdünnten Säuren und Salzen. Koncentrirte Säuren bewirken Spaltung in Trimethylamin und  $\text{CS}_2$ . —  $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{HCl}$ . —  $2(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CS}_2 + 3\text{HCl}$ . —  $2(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{CS}_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ .

**Tetramethylumjodid**  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NJ} = (\text{CH}_3)_4\text{NJ}$  ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Ammoniak auf Methyljodid (Hofmann, *A.* 79, 16). Weil das Jodid in kaltem Wasser schwer, in absolutem Alkohol fast unlöslich ist, so wird es (durch Umkrystallisiren aus Wasser) leicht rein erhalten. Trimethylamin verbindet sich leicht mit  $\text{CH}_3\text{Cl}$  zu  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$  (Vincent, Chappuis, *Bl.* 45, 502). Auch bei der Einwirkung von Methylnitrat (Methylbromid oder Methyljodid) auf eine Lösung von Methylamin (und Dimethylamin) in Holzgeist bei  $100^\circ$ , entsteht nur sehr wenig Di- und Trimethylamin, dafür aber, in ansehnlicher Menge, Tetramethylumnitrat (Darstellung dieser Ammoniumbase mit Methylnitrat

und Methylamin: DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 331). Leitet man Ammoniakgas in ein abgekühltes Gemisch aus 10 Vol. Methylnitrat und 1 Vol. Holzgeist, so entsteht sehr viel  $N(CH_3)_4NO_3$ ; ebenso beim Erhitzen von (1 Mol.)  $NO_3 \cdot CH_3$  mit 1 Mol. konc. wässrigem  $NH_3$  im Rohr (DUVILLIER, MALBOT, *A. ch.* [6] 10, 285). — Darstellung von  $N(CH_3)_4Br$ : SCHMIDT, *A.* 267, 265. — Quadratische Prismen. Spec. Gew. = 1,829 (OWENS); 1,841 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Gibt mit Silberoxyd das freie Tetramethylumhydrat  $(CH_3)_4N(OH)$ . Dieses bildet eine feine, krystallinische Masse, die an der Luft begierig Wasser und Kohlensäure anzieht, stark alkalisch reagirt und bei der Destillation in Holzgeist und Trimethylamin zerfällt (HOFMANN, *B.* 14, 494). Ebenso verhalten sich die Salze beim Erwärmen (LAWSON, COLLIE, *Soc.* 53, 634).  $(CH_3)_4N \cdot C_2H_5O_2 = (CH_3)_3N + C_2H_5O \cdot CH_3$ ; —  $(CH_3)_4N \cdot HCO_3 = (CH_3)_3N + CH_3 \cdot OH + CO_2$ .

$(CH_3)_4N \cdot Fl + H_2O$ . Strahlig-krystallinisch (LAWSON, COLLIE, *Soc.* 53, 627). Zerfällt, beim Erhitzen im Vakuum auf  $180^\circ$  in  $CH_3Fl$  und  $(CH_3)_3N$ . —  $(CH_3)_4NCl$ . Zerfiesslich (LAWSON, COLLIE). Zerfällt oberhalb  $360^\circ$  in  $(CH_3)_3N$  und  $CH_3Cl$ . —  $[N(CH_3)_4]Cl_2 \cdot HgCl_2$ . Trimetrische Krystalle (TOPSOE, *J.* 1883, 619). —  $N(CH_3)_4Cl \cdot HgCl_2$ . Monokline Krystalle (TOPSOE). —  $N(CH_3)_4Cl \cdot 5HgCl_2$ . Hexagonal-rhombödrische Krystalle (TOPSOE). —  $(CH_3)_4N \cdot Cl_2 \cdot PtCl_2$ . Orangefarbene Oktaeder. —  $[N(CH_3)_4]Cl_2 \cdot CuCl_2$ . Trimetrische Krystalle (TOPSOE). —  $N(CH_3)_4Cl \cdot AuCl_3$ . Tetragonale Krystalle (TOPSOE). —  $(CH_3)_4N \cdot Br$ . Blättchen (DUVILLIER, BUISINE). 100 Thle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  55,26 Thle. (LAWSON, COLLIE, *Soc.* 53, 625). Sublimirt oberhalb  $360^\circ$ . —  $[N(CH_3)_4]Br_2 \cdot PtBr_2$ . Reguläre Oktaeder (TOPSOE). —  $(CH_3)_4NJ_3$ . Dunkelviolette, rhombische Krystalle (WELTZIEN, *A.* 99, 1). —  $(CH_3)_4NJ_5$ . Dunkelgrüngraue, metallglänzende, monokline (RAMMELSBERG; SCHABUS; LÜDECKE, *A.* 240, 92) Krystalle. Schmelzp.:  $130^\circ$  (GEUTHER, *A.* 240, 68). Ammoniak wirkt ein unter Bildung von  $(CH_3)_4NJ_3 \cdot NHJ$ , einem dunkelgrünen oder braunschwarzen Körper, der bei starkem Reiben explodirt (STAHLSCHEIDT, *J.* 1863, 403). —  $(CH_3)_4NJ_7$ . Metallgrüne Blättchen; Schmelzp.:  $110^\circ$  [GEUTHER, *A.* 240, 68]; trimetrische (?) Krystalle (LÜDECKE, *A.* 240, 85). Methyljodid wirkt auf  $NJ_3$  ein. Setzt man dem Gemenge Ammoniak zu, so erhält man das  $(CH_3)_4NJ_5$ , die Verbindung  $(CH_3)_4NJ + 2CHJ_3$  in rothen Krystallen, welche, durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in gelbe Nadeln übergehen.  $2NJ_3 + 9CH_3J = 2(CH_3)_4NJ_5 + 2HJ + CHJ_3$ . —  $2NJ_3 + 3CH_3J = 3CHJ_3 + 2NH_3$ . Die Verbindung entsteht auch direkt aus Jodoform und Tetramethylumjodid. Sie ist in Wasser unlöslich und wird, beim Kochen damit, in ihre Bestandtheile zerlegt. —  $(CH_3)_4NClJCl_2$ . Gelb, entsteht aus  $(CH_3)_4N \cdot JO_3$  und  $HCl$  (WELTZIEN). Leitet man Chlor in eine Lösung von  $(CH_3)_4NJ$ , so entsteht erst das Pentajodid, dann aber gelbes  $(CH_3)_4NClJCl_2$ , welches, beim Umkrystallisiren aus Wasser, quadratische Plättchen von  $(CH_3)_4NClJCl_2$  bildet. Dasselbe Chlorid  $N(CH_3)_4J \cdot Cl_2$  entsteht beim Erwärmen des Jodids  $N(CH_3)_4J$  im Chlorstrom (DOBBIN, MASSON, *Soc.* 49, 849). Entsteht auch aus  $N(CH_3)_4Br$  und  $ClJ$  (D., M.). Aus  $N(CH_3)_4Cl$ ,  $KJO_3$  und  $HCl$  (ZINCKE, LAWSON, *A.* 240, 124). — Gelbe, federartige Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei  $216-220^\circ$  (D., M.);  $226-230^\circ$  (Z., L.) unter Zersetzung. —  $N(CH_3)_4J \cdot Br_2$ . *B.* Aus dem Jodid und trockenem Brom (DOBBIN, MASSON, *Soc.* 49, 848). — Dunkelorangefarbene Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $190^\circ$ . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Absorbirt 2 Mol. trocknes  $NH_3$ ; das Additionsprodukt verliert, an der Luft, allmählich alles  $NH_3$ . —  $(CH_3)_4NJ \cdot HgJ_2$  (RISSE, *A.* 107, 223). —  $2(CH_3)_4NJ + 3HgJ_2$  (RISSE). —  $3[(CH_3)_4NJ] + 2BiJ_3$ . Zinnoberrother, amorpher Niederschlag (KRAUT, *A.* 210, 316). —  $(CH_3)_4N \cdot NO_3$ . Sehr große Blätter (aus heissem Alkohol). Aeusserst löslich in Wasser; löslich bei  $11^\circ$  in 30,5 Thln. Alkohol (von 94%), viel leichter in kochendem Alkohol (DUVILLIER, BUISINE). —  $[(CH_3)_4N]_2SO_4$  (bei  $160^\circ$ ). Sehr zerfiesslich. Schmilzt bei  $280^\circ$  und zerfällt bei  $290^\circ$  nach der Gleichung:  $[(CH_3)_4N]_2SO_4 = (CH_3)_3N + CH_3O \cdot SO_2$ .  $ON(CH_3)_4$  (LAWSON, COLLIE). —  $[(CH_3)_4N]_2 \cdot CrO_4$ . Hellgelbe, trimetrische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (HJORTDAHL, *J.* 1882, 475). —  $[N(CH_3)_4]_2Cr_2O_7$ . Rothgelbe, trimetrische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. —  $N(CH_3)_4 \cdot VdO_3$  (BAILEY, *Soc.* 45, 693). — Das Pikrat des Tetramethyliums schmilzt bei  $312-313^\circ$  (LOSSEN, *A.* 181, 374).

Cyanid  $N(CH_3)_4 \cdot CN$ . Breite, dünne Prismen. Verflüchtigt sich bei  $225-227^\circ$ , ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol (THOMPSON, *B.* 16, 2339; CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2742). Selbst die schwächsten Säuren scheiden Blausäure ab. —  $N(CH_3)_4 \cdot CN + AgCN$ . Lange, sehr feine Prismen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $211-212^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Wird von Säuren, unter Bildung von  $AgCN$  und  $HCN$ , zerlegt. Zerfällt bei der trocknen Destillation in  $AgCN$ ,  $N(CH_3)_3$ ,  $CH_3 \cdot CN$  und  $CH_3 \cdot NC$ . — Cyaneisendoppelsalze s. Ferro- und Ferrieyanwasserstoff.

Jodmethyltrimethylumjodid  $(CH_3J)N(CH_3)_3J$ . *B.* Aus Methylenjodid  $CH_2J_2$  und Trimethylamin (HOFMANN, *J.* 1859, 376). — Nadeln; wird von  $NH_3$  oder  $N(CH_3)_3$  nicht



verändert. Silberoxyd erzeugt die Base  $\text{CH}_2\text{J.N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ , welche, beim Kochen mit überschüssigem  $\text{Ag}_2\text{O}$ , in  $\text{OH.CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  übergeht. —  $[\text{CH}_2\text{J.N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ . Tafeln.

**2. Aethylamin (Aminoäthan)**  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ . *B.* Aus Aethylcarbonimid (oder Aethylisocyanurat) und Kali (WÜRTZ, *A.* 71, 330; 76, 325). Aus Aethylbromid und  $\text{NH}_3$  (HOFMANN, *A.* 74, 159). Wasserfreies  $\text{NH}_3$  wirkt, selbst unter Druck, nicht auf  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ; in Gegenwart von Alkohol erfolgt langsam Einwirkung (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* 45, 503). Bei der Fäulnis der Hefe (HESSE, *J.* 1857, 403) und des Weizenmehls (SULLIVAN, *J.* 1858, 231). Beim Erhitzen von Weingeist mit Salmiak auf  $300-400^\circ$  (BERTHELOT, *A. ch.* [3] 38, 63; WEITH, *B.* 8, 458). Entsteht leichter, aber neben viel Di- und Triäthylamin, aus Weingeist und Chlorzinkammoniak bei  $260^\circ$ , neben Aethylen (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 637). Bei der trockenen Destillation von Alanin (LIMPRICHT, SCHWANERT, *A.* 101, 297). Aus Acetonitril mit Zink und verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (MENDIUS, *A.* 121, 142). Findet sich in den Produkten der trockenen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 317). Aethyljodid und weißer Präcipitat  $\text{NH}_4\text{HgCl}$  liefern die ganze Reihe der Aethylbasen (SONNENSCHNEIN, *A.* 101, 20). Aus äthylschwefelsaurem Kalium (oder Baryum) und alkoholischem  $\text{NH}_3$  bei  $120^\circ$  (ERLENMEYER, CARL, *J.* 1875, 617; vgl. KÖHLER, *B.* 11, 1926). Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf entstehendes Natriumalkoholat wird etwas Aethylamin gebildet (KÖHLER, *B.* 11, 2093). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Aethylenphenylhydrazin mit Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, *B.* 19, 1926). — *D.* Man erhitzt 1 Vol. Salpeteräther  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$  mit 3 Vol. alkoholischem Ammoniak zwölf Stunden lang auf  $100^\circ$ . Die freien Basen werden vom Ammoniak durch Neutralisieren mit Schwefelsäure (oder Salzsäure — HEINTZ, *A.* 127, 43) und Ausziehen mit Alkohol getrennt. Man zerlegt die Sulfate mit Aetznatron und bindet die Basen an Pikrinsäure. Erst krystallisiert das Pikrat des Triäthylamins in gelben Nadeln, hierauf dasjenige des Aethylamins in kurzen, braunen Prismen. Beide Pikrate sind in kaltem Wasser wenig löslich. Zuletzt schießt das in Wasser sehr leicht lösliche Pikrat des Diäthylamins an (LEA, *J.* 1861, 493). — Das bei der Chloralbereitung als Nebenprodukt gewonnene Aethylchlorid wird mit dem dreifachen Volumen Alkohol von  $95\%$ , der bei  $0^\circ$  mit Ammoniak gesättigt ist, eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Man filtrirt vom Salmiak ab, destillirt das freie Ammoniak und den Alkohol ab und zerlegt den Rückstand mit Natron. In den erhaltenen Basen wiegt das Diäthylamin vor (HOFMANN, *B.* 3, 109, 776). Daneben entsteht auch viel Aethylamin (DUVILLIER, BUISINE). Man neutralisirt das Produkt mit  $\text{HCl}$ , filtrirt vom Salmiak, scheidet aus dem Filtrat die freien Basen ab und bindet diese an  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Durch Behandeln der Sulfate mit starkem Alkohol entfernt man die letzten Spuren  $\text{NH}_3$ , dann werden die Sulfate durch  $\text{NaOH}$  zerlegt, die freien Basen in Wasser aufgenommen und bei  $0^\circ$  mit (1 Mol.) Oxaläther versetzt. Man filtrirt das gebildete Diäthylloxamid ab, destillirt das Filtrat, wobei Triäthylamin übergeht, und noch etwas Diäthylloxamid ausfällt, und kocht dann den Rückstand zwölf Stunden lang mit dem zehnfachen Volumen Wasser. Beim Eindampfen der Lösung krystallisiert Diäthylamin-dioxalat. Die Mutterlauge davon wird durch Natron zerlegt, die freien Basen wieder mit Oxaläther behandelt und der gebildete Oxaminsäureester bei  $50^\circ$  durch Kalkmilch zerlegt. Aus der Lösung krystallisiert, beim Verdunsten, äthylloxaminsaurer Kalk; das Filtrat davon giebt, mit Alkohol, einen Niederschlag von äthylloxaminsaurem Kalk, den man mit trockenem Aether wäscht (DUVILLIER, BUISINE). — Stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $18,7^\circ$ ; spec. Gew. = 0,6994 bei  $8^\circ$ . Bleibt bei  $-75^\circ$  und 10 mm Druck flüssig; spec. Gew. = 0,708 bei  $-2^\circ$  (HOFMANN, *B.* 22, 704). Spec. Gew. = 0,7013 bei  $4^\circ$ ; 0,6892 bei  $15^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 55, 691). Kompressionskoeffizient zwischen 5 u.  $7^\circ = 0,0_8120$ . Kritische Temperatur =  $185,2^\circ$  (SCHMIDT, *A.* 266, 287). Kritische Temperatur =  $177^\circ$ ; kritischer Druck = 66 Atm. (VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Lösungswärme in Wasser = 6,25 Cal.: (ISAMBERT, *Ph.* 2, 249). Brennbar. Verbrennungswärme (bei  $18^\circ$ ) = 415,670 Cal. (THOMSEN, *Thermoch. Unt.* 4, 137; vgl. BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 244). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 360. Mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss, wird aber aus der wässrigen Lösung durch festes Kali ölig abgeschieden (WALLACH). Treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus und füllt Metalloxyde. Die Niederschläge von Kupferoxyd- und Thonerdehydrat lösen sich im überschüssigen Aethylamin (Trennung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Das salzsaure Salz zerfällt, bei der trockenen Destillation, in Mono- und Diäthylamin,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  (FILETI, PICCINI, *B.* 12, 1508). Chromsäurelösung oxydirt das Aethylamin zu Aldehyd und Stickstoff (CARSTANJEN, *J.* 1863, 327). — Reaktionen des Aethylamins: E. MEYER, *J.* 1856, 520; LEA, *J.* 1862, 330.

Salze: WÜRTZ, *A.* 76, 329. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{HCl}$ . Zerfließliche Blätter. Schmelzp.:  $76$  bis  $80^\circ$ ; siedet bei  $315-320^\circ$  unter Zersetzung. Molekularbrechungsvermögen = 35,97 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 347). In Alkohol löslich. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{HgCl}_2$ . Krystal-

linischer Niederschlag, erhalten aus alkoholischen Lösungen der Komponenten (KÜHLER, *B.* 12, 2323). Leicht löslich in heißer, verdünnter Salzsäure. Gießt man wässrige Sublimatlösung in überschüssige, wässrige Aethylaminlösung, so fällt die Verbindung  $2C_2H_5.NH_2 + HgCl_2 + 2HgO$  als weißer Niederschlag aus. Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure (KÜHLER). — Beim Kochen von Aethylamin mit überschüssiger Sublimatlösung scheidet sich ein gelbes Salz  $ClHg.OHg.NH(C_2H_5)$  aus, während die in Blättchen krystallisierende Verbindung  $ClHg.NH(C_2H_5)$  gelöst bleibt (KÜHLER, *B.* 12, 2208). —  $(C_2H_5.NH_2.HCl)_2.HgCl_2$ . Tetragonale Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 619). —  $C_2H_5.NH_2.HCl.HgCl_2$ . Trimetrische Krystalle (TOPSOË). Zerfälschlich (WÜRTZ; KÜHLER, *B.* 12, 2211, 2324). —  $C_2H_5.NH_2.HCl.5HgCl_2$ . Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle. —  $C_2H_5.NH_2.HCl.Hg(CN)_2$ . Blättchen (KOHL, SWOBODA, *A.* 83, 342). —  $(C_2H_5.NH_2.HCl)_2.CuCl_2$ . Trimetrische Krystalle (TOPSOË). —  $(C_2H_5.NH_2.HCl).PdCl_2$  (RECKENSCHUSS, *A.* 83, 343). — Aethylamin und  $PdCl_2$ : MÜLLER, *A.* 86, 366. — Platinöäthylaminsalze: JÜRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 517. — Platosemidiäthylaminchlorid  $2C_2H_7N.PtCl_2 = Cl.Pt.C_2H_7N.C_2H_7N.Cl$  (WÜRTZ). *D.* Man versetzt die Lösung von 10 g Kaliumplatinchlorür in 100 g kaltem Wasser mit 30 ccm einer wässrigen Aethylaminlösung (von 33%), läßt stehen, bis der Niederschlag anfängt roth zu werden, und filtrirt dann ab. Aus dem Filtrat scheidet sich, bei weiterem Stehen, das Salz  $4C_2H_7N.2PtCl_2$  ab. Den ersten Niederschlag wäscht man mit Wasser und kocht ihn dann mit einem Gemisch aus 100 ccm halb verdünnter Salzsäure und 500 ccm Wasser. Hierbei bleibt das Salz  $2C_2H_7N.PtCl_2$  ungelöst. — Blassgelbe, mikroskopische Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. —  $4C_2H_7N.2PtCl_2 + 2H_2O = Pt(C_2H_7N.C_2H_7N.Cl)_2 + 2H_2O$ . Farblose Prismen (WÜRTZ). Leicht löslich in Wasser. Giebt mit Kaliumplatincyanür einen Niederschlag  $4C_2H_7N.2PtCl_2 = Pt(C_2H_7N.C_2H_7N.Cl)_2 + PtCl_2$ , der, aus heißer verd.  $HCl$  in langen, rothen Nadeln krystallisirt. — Platosäthylaminamminchlorid  $2C_2H_7N.2NH_3.PtCl_2$ . — 1.  $\alpha$ -Salz  $Cl.C_2H_7N.C_2H_7N.Pt.NH_3.NH_3.Cl + \frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Beim Erwärmen von Platosemidiäthylaminchlorid mit wässrigem Aethylamin oder von Platosemidiäthylaminchlorid mit verd.  $NH_3$ . Man verdunstet die Lösung in der Kälte, versetzt mit einem Tropfen verd.  $HCl$  und fällt mit Alkohol und Aether (JÜRGENSEN; vgl. GORDON, *B.* 3, 174). — Gelbliche, glänzende Schuppen. Aeufert leicht löslich in Wasser. Löst sich in viel Alkohol (von 95%). — 2.  $\beta$ -Salz  $Cl.C_2H_7N.NH_3.Pt.C_2H_7N.NH_3.Cl$ . *B.* Durch Auflösen von Platosaminchlorid in wässrigem Aethylamin (CLÈVE, JÜRGENSEN). — Lange, weiße, seideglänzende Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $(C_2H_5.NH_2)_3.PtCl_2 + 2(NH_3.PtCl_2)$ . Trimetrische Prismen, erhalten durch Vermischen der heissesättigten Lösungen von  $(C_2H_5.NH_2)_3.PtCl_2$  und  $(NH_3.PtCl_2).KCl$ . Aeufert leicht löslich in Wasser (COSSA, *Z. a. Ch.* 2, 187). —  $(NH_3)_3.PtCl_2 + 2[NH_2(C_2H_5).PtCl_2]$ . Sehr feine, schiefe Prismen. Leicht löslich in Wasser (COSSA). — Platosäthylaminbromid  $Pt(C_2H_5.Br)_2$ . *B.* Bei wiederholtem Abdampfen von Platiäthylaminchlorid mit  $HBr$ . — Citronengelbes Krystallpulver. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Weingeist. — Platosäthylaminamminbromid  $Br_2.C_2H_7N.Pt.NH_3.Br$ . Breite, mattgelbe Tafeln, erhalten durch Kochen von Platosäthylaminamminchlorid mit  $HBr$ . — Diplatinäthylaminamminbromid  $Br_2(Pt_2.2C_2H_7N.2NH_3)_3$ . *B.* Durch Oxydation des Salzes  $Br.C_2H_7N.Pt.NH_3.Br$  gelöst in  $HBr$ , an der Luft. — Rothbraune, mikroskopische Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser. —  $(C_2H_5.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Orange gelbe, flache Rhomboëder (WELTZEN, *A.* 93, 272). Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 619). Spec. Gew. = 2,255 bei 19°/4° (CLARKE, *B.* 12, 1399). —  $C_2H_5.NH_2.HCl.AuCl_3$ . Goldgelbe, monokline (TOPSOË) Prismen, in Wasser leicht löslich. —  $C_2H_5.NH_2.H_2S$ . Dampftension: ISAMBERT, *J.* 1883, 81. —  $(C_2H_5.NH_2)_3.H_2SO_4$ . Zerfälschlich, in Alkohol leicht löslich. —  $(C_2H_5.NH_2)_3.Al(SO_4)_3 + 12H_2O$ . Oktaëder, löslich in 6,89 Thln. Wasser bei 25°. —  $C_2H_5.NH_2.MgPO_4 + 5H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag, weit löslicher in Wasser als das entsprechende Ammoniaksalz (MEYER). —  $2C_2H_7N + H_2UO_7$ . Gelber, gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 220). —  $C_2H_5.NH_2.HVdO_9$  (BAILEY, *Soc.* 45, 693). Krystallisirt mit  $2H_2O$  in zerfälschlichen Krystallen (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 233). —  $C_2H_7N.VdO_5 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Rothe Prismen (DITTE). —  $(C_2H_5.NH_2)_2O.3VdO_5 + 3H_2O$  (BAILEY). —  $C_2H_5.NH_2.MoO_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (MEYER).

$(C_2H_5.NH_2)_2.H_2CO_3$  (WÜRTZ). — Dioxalat  $NH_2(C_2H_5)_2.C_2H_2O_4$ . Blättchen des rhombischen Systems (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 376). Schmelzp.: 113–114°; sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (SKRAUP, DIEGMANN, *M.* 10, 109). — Oxalat  $[NH_2(C_2H_5)]_2.C_2H_2O_4$  (WÜRTZ, *A.* 76, 334). Monokline Krystalle (L.). — Pimelinsaures Aethylamin  $(NH_2.C_2H_5)_2.C_6H_{10}O_4$  (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170). — Camphersaures Aethylamin  $(NH_2.C_2H_5)_2.C_{10}H_{16}O_4$ . Kleine Nadeln (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 242). — Schleimsaures Aethylamin  $(NH_2.C_2H_5)_2.C_6H_{10}O_8 + 8H_2O$ . Schiefe rhombische Prismen (BELL, *B.* 10, 1861).

$NH(C_2H_5)_2.C_2H_4.PtCl_2$  (MARTIUS, GRIESS, *A.* 120, 326).



**2-( $\beta$ ) Chloräthylamin**  $C_2H_5ClN = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . Das Hydrochlorid entsteht bei dreistündigem Erhitzen auf  $180-200^\circ$  von (12 g) Oxäthylphthalimid  $C_8H_5O_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  oder  $\beta$ -Chloräthylphthalimid  $C_8H_5O_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$  (SEITZ, *B.* 24, 2626) mit (48 ccm) rauchender  $HCl$  (GABRIEL, *B.* 21, 573). Das Produkt wird mit kaltem Wasser verdünnt, von der Phthalsäure abfiltrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Beim Eindampfen von Vinylamin mit stark überschüssiger Salzsäure (GABRIEL, *B.* 21, 1053). — Krystallmasse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_2H_5ClN \cdot HCl$ . Schmelzp.:  $119-123^\circ$  (S.). —  $(C_2H_5ClN \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Mikroskopische, orangefarbene, sechseckige Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und konc.  $HCl$ . — Pikrat  $C_6H_5ClN \cdot C_6H_5(NO_2)_3O + \frac{1}{2}H_2O$ . Lange, gelbe Nadeln. Das entwässerte Salz schmilzt bei  $142-143^\circ$ .

**Aethyldichloramin**  $C_2H_5 \cdot NCl_2$ . *B.* Durch Einleiten von Chlor in wässrige Aethylaminlösung (WÜRTZ). — *D.* Man destillirt salzsaures Aethylamin wiederholt mit Chlorkalklösung (TSCHERNIAK, *B.* 9, 146). — Höchst stechend riechendes Oel. Siedep.:  $88-89^\circ$  bei 762 mm; spec. Gew. = 1,2300 bei  $15^\circ$ . Unlöslich in Wasser und Säuren. Zerfällt bei längerem Aufbewahren in  $HCl$ ,  $NH_3$ ,  $C_2H_5 \cdot NH_2$ ,  $CHCl_3$ , Acetonitril und Acetylchlorid (KÖHLER, *B.* 12, 1870). Die völlig reine Substanz lässt sich, unter Wasser, unzersetzt aufbewahren (TSCHERNIAK, *B.* 12, 2129). Zerfällt, mit Wasser, in Aethylamin und  $HClO$  (SELIWANOW, *B.* 25, 3621). Bildet mit Schwefelwasserstoff wieder Aethylamin (BAEYER, *A.* 107, 281). Alkalien zersetzen es in Essigsäure und Ammoniak.  $C_2H_5 \cdot NCl_2 + 3KHO = C_2H_5KO_2 + 2KCl + NH_3 + H_2O$ . Zinkäthyl bildet Triäthylamin. Verhält sich gegen viele Körper wie freies Chlor (PIERSON, HEUMANN, *B.* 16, 1047). So wird z. B. aus Anilin und Aethyldichloramin Di- und Trichloranilin gebildet. I.  $C_6H_5 \cdot NCl_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 = C_6H_5Cl_2 \cdot NH_2 + C_2H_5 \cdot NH_2$ . — II.  $3C_2H_5 \cdot NCl_2 + 2C_6H_5 \cdot NH_2 = 2C_6H_5Cl_2 \cdot NH_2 + 3C_2H_5 \cdot NH_2$ . Mit p-Toluidin entsteht p-Azotoluol, mit Hydrazobenzol Azobenzol.  $C_2H_5 \cdot NCl_2 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5 + C_2H_5 \cdot NH_2 + 2HCl$ .

Ebenso entstehen Aethyldiodamin  $C_2H_5 \cdot NJ_2$ , schwarzblaue Flüssigkeit, und Aethyl-dibromamin  $C_2H_5 \cdot NBr_2$  (WÜRTZ).

**2-( $\beta$ )Bromäthylamin**  $C_2H_5BrN = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ . *B.* Das Salz  $C_2H_5BrN \cdot HBr$  entsteht durch Erhitzen von (20 g) Bromäthylphthalimid  $C_8H_5O_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  mit (50 bis 60 ccm)  $HBr$  (spec. Gew. = 1,49) auf  $180-200^\circ$  (GABRIEL, *B.* 21, 567). Man verdünnt das Produkt mit kaltem Wasser, verdunstet die filtrirte Lösung und krystallisirt den Rückstand aus  $15-20$  ccm heissem absol. Alkohol um. Entsteht auch beim Eindampfen von Vinylamin mit stark überschüssiger Bromwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* 21, 1054). — Spitze, rhombische Krystalle. Schmelzp.:  $155-160^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. Konc. Kali scheidet die flüssige, in  $H_2O$  sehr leicht lösliche, übelriechende, leicht zersetzbare freie Base ab. Liefert mit  $CS_2$  Merkaptothiazolin  $C_3H_5N_2S$ . Mit Essigsäureanhydrid entsteht  $\mu$ -Methyloxazolin  $\begin{matrix} CH_3 \cdot O \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} > C \cdot CH_3$ . Mit Benzoylchlorid entsteht  $\beta$ -Bromäthylbenzamid  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Beim Kochen des Hydrobromids mit  $Ag_2CO_3$  entsteht die Verbindung  $C_2H_4 \cdot \begin{matrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{matrix} CO$ . Beim Kochen des Hydrobromids mit  $Ag_2O$  und Wasser entsteht Vinylamin  $C_2H_3 \cdot NH_2$ . Mit  $AgNO_3$  entsteht Oxäthylaminnitrat  $OH \cdot C_2H_4 \cdot NH_2 \cdot HNO_3$ ; mit  $Ag_2SO_4$  entsteht Aminoäthylschwefelsäure  $NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot OSO_3H$ . — Pikrat  $C_2H_5BrN + C_6H_5N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ . Bernsteingelbe, monokline (Fock, *B.* 21, 1054) Tafeln oder lange Nadeln. — Das wasserfreie Salz schmilzt bei  $130-131,5^\circ$ .

**2-( $\beta$ )Jodäthylamin**  $C_2H_5JN = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Eindampfen von Vinylamin mit stark überschüssiger Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* 21, 1055). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei  $192-194^\circ$ . — Pikrat  $C_2H_5JN \cdot C_6H_5N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ . Kurze, gelbe Säulen. Schmilzt, nach dem Entwässern, bei  $129-131^\circ$ .

**1,1-Dijodäthylamin**  $CH_3 \cdot CJ_2 \cdot NH_2$  s. Acetonitril.

**Nitroäthylamin**  $C_2H_5 \cdot N_2O_2 = C_2H_5 \cdot NH(NO_2)$ . *B.* Aus (1 Thl.) Aethylcarbaminsäuremethylester und (5 Thln.) höchst concentrirter Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 356). — Schmelzp.:  $3^\circ$ .

**Aethyltrimethyliumjodid**  $C_5H_{14}NJ = (C_2H_5)(CH_3)_3NJ$ . *B.* Aus  $(CH_3)_3N$  und  $C_2H_5J$  (MÜLLER, *A.* 108, 1). Beim Erhitzen von Methyläthylamin mit überschüssigem  $CH_3J$  (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* 10, 111). — Lange Nadeln. Sublimirt, vorsichtig erhitzt, unzersetzt. Bei der trockenen Destillation des Chlorids  $C_2H_5N(CH_3)_3Cl$  entstehen  $CH_3Cl$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $N(CH_3)_3$  und  $N(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$  (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 768), während die freie Base  $C_2H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$ , in der Hitze, in  $N(CH_3)_3$ ,  $C_2H_4$  und  $H_2O$  zerfällt (LOSSEN, *A.* 181, 381).

Salze: Topsoë, *J.* 1883, 620. —  $2C_2H_4 \cdot NCl \cdot HgCl_2$ . Trimetrische Krystalle. —  $C_3H_{14} \cdot NCl \cdot HgCl_2$ . Monokline Krystalle. —  $C_5H_{14} \cdot NCl \cdot 2HgCl_2$ . Trimetrische Krystalle. —

$2C_5H_{11}NCl.CuCl_2$ . Trimetrische Krystalle. —  $C_5H_{11}NCl.AuCl_3$ . Tetragonale Krystalle. —  $C_5H_{11}N.J_3$ . Blauviolette, reguläre (LÜDDEKE, A. 240, 90) Prismen. Schmelzp.:  $64^\circ$  (M.). —  $(C_5H_{11}NCl)_2.PtCl_4$ . Reguläre Krystalle. —  $C_5H_{11}N.J_3$ . Gelblichbraune, grünmetallglänzende, quadratische Blättchen (M.). Schmelzp.:  $26^\circ$  (GEUTHER, A. 240, 70). —  $C_5H_{11}N.J_3$ . Schwarzgrüne Krystalle. Schmelzp.:  $38^\circ$  (GEUTHER). — Das Pikrat des Trimethyläthylens schmilzt bei  $299-300^\circ$  (LOSSEN, A. 181, 374).

Chloräthyltrimethyliumchlorid  $C_2H_5Cl.N(CH_3)_3Cl$ . B. Aus Trimethylchloräthoxylumchlorid  $OH.C_2H_5Cl.N(CH_3)_3Cl$  mit  $Sn + HCl$  (BODE, A. 267, 290). —  $C_2H_5Cl.N(CH_3)_3.PtCl_4$ . Hellgelber Niederschlag. Schmelzp.:  $260^\circ$ .

2-Bromäthyltrimethyliumbromid  $C_2H_5Br.N(CH_3)_3Br$ . B. Aus Äthylbromid und  $N(CH_3)_3$  bei  $40-50^\circ$  (HOFMANN, J. 1858, 338). Das Jodid entsteht aus 2-Bromäthylamin, gelöst in Benzol, und  $CH_3J$  (GABRIEL, B. 22, 1140). — Monokline (HÖFINGHOFF, A. 267, 269) Tafeln. Schmelzp.:  $230^\circ$  (BODE, A. 267, 268). Äußerst leicht löslich in heißem, weniger in kaltem, absolutem Alkohol. Durch Silbersalze wird nur ein Atom Brom ausgetauscht. Durch  $Ag_2O$  (oder  $NH_3$  — J. 1859, 376) wird alles Brom entzogen, und es entsteht die Vinylbase  $C_2H_3.N(CH_3)_3.OH$ . Kocht man tagelang mit Silbernitratlösung, so entsteht Cholin.

$(C_2H_5Br.N(CH_3)_3)_2.PtCl_4$ . Oktaeder, in kaltem  $H_2O$  fast unlöslich (H.). Schmelzp.:  $248$  bis  $249^\circ$  (BODE, A. 267, 270). —  $C_2H_5Br.NCl.AuCl_3$ . Niederschlag. Schmelzp.:  $217^\circ$  (BODE). —  $C_2H_5Br.N(CH_3)_3$ . Goldgelbe Blättchen. Schmelzp.:  $147-148^\circ$  (B.). Unlöslich in kaltem Alkohol. —  $C_2H_5Br.N(CH_3)_3$  (BAEYER, A. 140, 312).

1,2-Dibromäthyltrimethyliumbromid  $C_2H_4NBr_3 = CHBr.CH_2Br.N(CH_3)_3.Br$ . B. Aus Trimethylvinylumbromid  $(CH_3)_2N(CH_3)_3Br$  und Brom (BODE, A. 267, 278). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $165^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. Alkoholisches Kali erzeugt die Verbindung  $C_2H_4Br.N(CH_3)_3.Br$ . Silberoxyd spaltet sofort Trimethylamin ab. —  $C_2H_4Br_2.N(CH_3)_3Cl$ . Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. —  $[C_2H_4Br_2.N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$ . Hellgelber Niederschlag; orangefarbige Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.:  $220^\circ$ . —  $C_2H_4Br_2.N(CH_3)_3Cl.AuCl_3$ . Niederschlag; goldglänzende Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmelzp.:  $216^\circ$ . —  $C_2H_4NBr_3.Br$ . Rothbraune Krystalle. Schmelzp.:  $73^\circ$ .

Tribromäthyltrimethyliumbromid  $C_2H_4NBr_4 = CHBr_2.CHBr.N(CH_3)_3.Br$ . B. Aus Trimethylbromvinylumbromid  $C_2H_3Br.N(CH_3)_3.Br$  und Brom (BODE, A. 267, 285). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $152^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol.

Tetrabromäthyltrimethyliumbromid  $C_2H_4NBr_5 = CHBr_2.CBr_2.N(CH_3)_3.Br$ . B. Aus Trimethylacetenyliumbromid  $CH:C.N(CH_3)_3.Br$  und Brom (BODE, A. 267, 288). — Schmelzp.:  $146^\circ$ .

2-Jodäthyltrimethyliumjodid  $C_2H_5NJ_3 = CH_2J.CH_2.N(CH_3)_3.J$ . B. Aus Bilineurin mit  $HJ$  und rothem Phosphor bei  $120-150^\circ$  (BAEYER, A. 140, 309). Bei anhaltendem Behandeln von Neurin  $CH_3.CH.N(CH_3)_3.OH$  mit  $HJ$  (BAEYER, A. 142, 324; E. SCHMIDT, A. 267, 302). Aus Äthylenjodid und alkoholischem Trimethylamin, in der Kälte (SCHMIDT). — Würfel. Schmelzp.:  $230-231^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Feuchtes Silberoxyd erzeugt Neurin. Bei tagelangem Kochen mit wässriger Silbernitratlösung entsteht Cholin. —  $[C_2H_4J.N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$ . Kleine, orangegelbe Krystalle. Schmelzp.:  $234^\circ$ . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. —  $C_2H_5NJ_3Cl.AuCl_3$ . Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.:  $193,5^\circ$  (SCHM.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Äthylmethyamin  $C_3H_7N = CH_3.NH.C_2H_5$ . B. Aus Äthylamin mit  $CH_3J$  und Alkohol bei  $100^\circ$  (SKRAUP, WIEGMANN, M. 10, 107). Bei 4–6stündigem Erhitzen auf  $180^\circ$  von (1 Thl.) Morphin mit 10–15 Thln. alkoholischem Kali (von  $20\%$ ) (SKR., W.). Aus  $C_3H_7SO_2.N(CH_3)_3.C_2H_5$  und konzentrierter  $HCl$  bei  $150^\circ$  (HINSBERG, A. 265, 181). — Flüssig. Siedep.:  $34-35^\circ$ . —  $C_3H_7N.HCl$ . Nadeln. Schmelzp.:  $126-130^\circ$ . Leicht löslich in  $CHCl_3$ , unlöslich in Aether. —  $(C_3H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ . Lange trimetrische (LIPPITSCH, M. 10, 111) Prismen. Schmelzp.:  $207-208^\circ$ . —  $C_3H_7N.HCl.AuCl_3$ . Lange Nadeln. Schmelzp.:  $179$  bis  $180^\circ$ . — Dioxalat  $C_3H_8N.C_2H_2O_4$ . Feine Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $154-155^\circ$ . Schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol, leicht in Wasser.

Diäthylamin  $C_4H_{11}N = (C_2H_5)_2NH$ . B. Bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Äthyljodid (HOFMANN, A. 73, 91; J. 1861, 494) oder auf Salpeteräther (LEA, J. 1861, 493). Beim Faulen von Fischen (Hecht) (BOCKLISCH, BRIEGER, *Ptomaine* III, 55). — D. Man kocht schwefelsaures Nitrosodiäthylin mit sehr verdünnter Natronlauge (KOPP, B. 8, 622). Man kocht Dinitrosodiäthylanilin mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,08) (ROMBURGH, R. 2, 39). Aus rohem Äthylchlorid s. Äthylamin. — Brennbare Flüssigkeit. Erstarrt bei  $-50^\circ$  krystallinisch und ist bei  $-40^\circ$  wieder flüssig (HOFMANN, B. 22, 705). Siedep.:  $55,5^\circ$  bei 759 mm. Kritische Temperatur =  $223^\circ$  (SCHMIDT, A. 266, 287). Kritische Temperatur



= 216°, kritischer Druck = 40 Atm. (VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Spec. Gew. = 0,7226 bei 4°; 0,7116 bei 15°; 0,7028 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 691). Spec. Gew. = 0,72623 bei 0°; Ausdehnungskoeffizient: OUDEMANS, *R.* 1, 59. Spec. Gew. = 0,6685 bei 56°/4° (R. SCHIEFF, *B.* 19, 565). Verbrennungswärme = 724,400 Cal. (A. MÜLLER, *Bl.* 44, 609). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 363; BARTOLI, *G.* 15, 397. In Wasser sehr leicht löslich. Das Nitrat zerfällt bei 170° plötzlich unter Bildung von Nitrosodiäthylamin (FRANCHIMONT, *R.* 2, 95). — Reaktionen: LEA, *J.* 1862, 331. —  $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$ . Nicht zerfließliche Blätter (aus Aetheralkohol). Leicht löslich in  $CHCl_3$  (BEHREND, A. 222, 119). Schmelzp.: 215–217°; Siedep.: 320–330° (WALLACH, A. 214, 275). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* 16, 1650). —  $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl \cdot HgCl_2$ . Trimetrische Krystalle (TOPSOE, *J.* 1883, 619). —  $[(C_2H_5)_2NH \cdot HCl]_5 \cdot 5HgCl_2$ . Dimorph; die  $\alpha$ -Modifikation ist monoklin (TOPSOE). —  $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl \cdot 5HgCl_2$ . Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOE). —  $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Trimetrische Krystalle (TOPSOE). —  $[(C_2H_5)_2NH \cdot HCl]_5 \cdot PtCl_4$ . Orange gelbe, monokline Krystalle (TOPSOE). —  $[(C_2H_5)_2NH \cdot HBr]_5 \cdot PtBr_4$ . Monokline Krystalle (TOPSOE). —  $C_4H_{11}N \cdot HNO_3$ . Schmelzp.: 99–100° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). —  $(C_2H_5)_2NH \cdot H_2S$ . Dampftension: ISAMBERT, *J.* 1883, 81. —  $2C_2H_5N + H_2Ur_2O_7$ . Hell orangefarbener, gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 220). — Dioxalat  $(C_2H_5)_2NH \cdot C_2H_2O_4$ . Lange Nadeln, ziemlich löslich in Wasser (DUVILLIER, BUISINE, A. *ch.* [5] 23, 342).

**Nitrosodiäthylin**  $C_4H_{10}N_2O = (C_2H_5)_2N(NO)$ . B. Man destillirt die neutrale Lösung eines Diäthylaminsalzes mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumnitrit (GEUTHER, A. 128, 151; *J.* 1871, 695). Beim Erhitzen von Diäthylaminnitrat auf 170° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 95; ROMBURGH, *R.* 5, 249). — Gelbliches Oel. Siedep.: 176,9° (kor.); spec. Gew. = 0,951 bei 17,5°. Zerfällt mit konc. HCl, in Diäthylamin und salpetrige Säure. Alkoholisches Kali wirkt bei 140° ein und bildet  $NH_3$  und  $C_2H_5NH_2$ .  $H_2S$  ist ohne Wirkung. Natriumamalgam bildet Stickoxydul und Diäthylamin. Entwickelt mit  $P_2O_5$  Aethylen (MICHAEL, *B.* 14, 2106).

**Nitrodiäthylamin**  $C_4H_{10}N_2O_2 = (C_2H_5)_2N \cdot NO_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Diäthylharnstoff  $NH_2 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$  und höchst konzentrierter  $HNO_3$  (FRANCHIMONT, *R.* 6, 149). — Flüssig. Siedep.: 206,5° (i. D.) bei 757 mm.

**Diäthylmethylamin**  $C_5H_{13}N = (C_2H_5)_2(CH_3)N$ . B. Bei der trockenen Destillation von  $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl$  oder bequemer von  $(C_2H_5)_3N(OH)$  (MEYER, LECCO, A. 180, 184; LOSSEN, A. 181, 379). Aus Diäthylamin und überschüssigem, methylschwefelsaurem Kalium (und Wasser) bei 100° oder bei 40stündigem Erhitzen auf 70–80°, im Rohr, von Methylamin mit überschüssigem, äthylschwefelsaurem Kalium (PASSON, *B.* 24, 1681). — Flüssig. Siedep.: 63–65° (P.). Leicht löslich in Wasser. —  $C_5H_{13}N \cdot HCl$ . Grofse, zerfließliche Blätter. —  $[N(CH_3)(C_2H_5)_2 \cdot HCl]_5 \cdot PtCl_4$ . Monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 476). —  $C_5H_{13}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Kurze, gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

**Triäthylamin**  $C_6H_{15}N = (C_2H_5)_3N$ . B. Bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Aethyljodid (HOFMANN, A. 73, 91; *J.* 1861, 494) oder auf Aethylnitrat (LEA, *J.* 1861, 493). — D. Aus Salpeteräther (LEA, *J.* 1862, 331); durch Destillation von Tetraäthylumhydrat. Man behandelt rohes Aethylamin (aus  $C_2H_5Cl$  und  $NH_3$  bereitet), in alkoholischer Lösung, mit  $C_2H_5Cl$  (DUVILLIER, BUISINE). — Ammoniakalisch riechendes, in Wasser wenig lösliches Oel. Bleibt bei –75° und 10 mm Druck flüssig; spec. Gew. = 0,735 bei 15° (HOFMANN, *B.* 22, 705). Siedep.: 89–89,5° bei 736,5 mm (BRÜHL, A. 200, 186). Siedep.: 88,8 bis 89° bei 758,3 mm; spec. Gew. = 0,6621 bei 89°/4° (R. SCHIEFF, *B.* 19, 566). Kritische Temperatur: 267,1° (PAWLEWSKI, *B.* 16, 2633); 259°; kritischer Druck: 30 Atm. (VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Spec. Gew. = 0,7426 bei 4°; 0,7331 bei 15°; 0,7257 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 692). Verbrennungswärme = 1047,100 Cal. (A. MÜLLER, *Bl.* 44, 609). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 364. Beim starken Einkochen eines Triäthylaminsalzes mit Kaliumnitritlösung wird das Triäthylamin zerstört, unter Bildung von wenig Nitrosodiäthylin (GEUTHER, *Z.* 1866, 513). Zerlegt  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Brompropylen  $C_3H_5Br$  bei 100° in HBr und Allylen. Ebenso wird bei 100° Isopropyljodid in HJ und Propylen zerlegt, während beim Erhitzen von Triäthylamin mit Isopropyljodid und absolutem Alkohol Aethylisopropyläther gebildet wird. Ebenso entstehen aus Triäthylamin und Pseudo-butyljodid HBr und Isobutylen, während, in Gegenwart von absolutem Alkohol, Aethylisobutyläther gebildet wird (REBOUL, *J.* 1881, 408).

$[(C_2H_5)_3N \cdot HCl]_5 \cdot HgCl_2$ . Hexagonale Krystalle (TOPSOE). —  $(C_2H_5)_3N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ . Monokline Krystalle (TOPSOE). —  $(C_2H_5)_3N \cdot HCl \cdot 5HgCl_2$ . Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle (TOPSOE). —  $[(C_2H_5)_3N \cdot HCl]_5 \cdot PtCl_4$ . Monokline Krystalle (TOPSOE). In Wasser sehr leicht löslich (HOFMANN). —  $[(C_2H_5)_3N \cdot HCl]_5 \cdot CuCl_2$ . Monokline Krystalle (TOPSOE). —  $(C_2H_5)_3N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Monokline Krystalle (TOPSOE). —  $C_6H_{15}N \cdot HBr$ . Schmilzt bei 248 bis 250° unter Zersetzung (GARZINO, *J.* 1889, 1327). —  $[(C_2H_5)_3N \cdot HBr]_5 \cdot PtBr_4$ . Monokline

Krystalle (TOPSOË). —  $(C_2H_5)_3N.HJ.BiJ_3$ . Scharlachrothe, kurze, trikline (?) Prismen (KRAUT, *A.* 210, 317). —  $(C_2H_5)_3N.HNO_3$ . Schmelzp.:  $98-99^\circ$  (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). —  $2C_6H_{15}N + H_2Ur_2O_7$ . Braungelber, gelatinöser Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 221). — Acetat  $C_6H_{15}N.4C_2H_3O_2$ . Dickes Oel. Siedep.:  $162^\circ$  (GARDNER, *B.* 23, 1539). — Oxalat  $(C_2H_5)_3N.C_2H_2O_4$ . Rektanguläre, trimetrische Blättchen (LOSCHMIDT, *J.* 1865, 375).

**Triäthylaminoxid**  $C_6H_{15}NO = N(C_2H_5)_3.O$ . *B.* Aus Zinkäthyl und Nitroäthan (BEWAD, *Ж.* 20, 126).  $Zn(C_2H_5)_2 + C_2H_5.NO_2 = (C_2H_5)_3NO + ZnO$ . — *D.* Die ätherische Lösung gleicher Moleküle  $Zn(C_2H_5)_2$  und Nitroäthan bleibt 2–3 Wochen stehen, wird dann in Eiswasser ausgegossen und destillirt. Das Destillat schüttelt man mit HCl, verdunstet die saure Lösung zum Syrup, bringt diesen in einen Exsiccator und zerlegt das auskrystallisirte Hydrochlorid durch Alkalien. — Dickes Oel. Siedep.:  $154-157^\circ$  (i. D.) bei 753 mm; spec. Gew. = 0.8935 bei  $0^\circ$ . Etwas löslich in Wasser. Miscbar mit Alkohol, Aether und Benzol. Reagirt stark alkalisch. Die freie Base und die Salze reduciren Silber-, Kupfer- und Quecksilbersalze. Wird von Zink (und  $H_2SO_4$ ) zu Triäthylamin reducirt. —  $C_6H_{15}NO.HCl$ . Sehr hygroskopische Nadeln. — Dioxalat  $(C_6H_{15}NO)_2.C_2H_2O_4$ . Krystallpulver.

**Triäthylmethylumjodid**  $C_7H_{17}NJ = (C_2H_5)_3(CH_3)NJ$ . *B.* Aus  $(C_2H_5)_3N$  und  $CH_3J$  (HOFMANN, *A.* 78, 277). — In Wasser äußerst leicht löslich; daraus durch Kali fällbar.

Salze: TOPSOË, *J.* 1883, 620. —  $[(C_2H_5)_3(CH_3)NCl]_2.HgCl_2$ . Tetragonale Krystalle (TOPSOË). —  $[(C_2H_5)_3(CH_3)NCl]_2.5HgCl_2$ . Monokline Krystalle (T.). —  $(C_2H_5)_3(CH_3)NCl$ .  $2HgCl_2$ . Monokline Krystalle (T.). —  $[(C_2H_5)_3(CH_3)NCl]_2.PtCl_4$ . Tetragonale Krystalle (T.). —  $[(C_2H_5)_3(CH_3)NCl].CuCl_2$ . Tetragonale Krystalle (T.). —  $(C_2H_5)_3(CH_3)NCl.AuCl_3$ . Tetragonale Krystalle (T.). —  $(C_2H_5)_3CH_3.NJ_3$  (MÜLLER, *A.* 108, 5). —  $C_7H_{17}NJ.J$ . Dunkelgrüne Blättchen; Schmelzp.:  $16^\circ$  (GEUTHER, *A.* 240, 71). —  $C_7H_{17}NJ.J_3$ . Dunkelbraunviolette Blättchen; Schmelzp.:  $42^\circ$  (GEUTHER). — Das Pikrat des Methyltriäthylums schmilzt bei  $267-268^\circ$  (LOSSEN, *A.* 181, 374).

**Triäthyljodmethylumjodid**  $C_7H_{17}NJ_2 = CH_3J.N(C_2H_5)_3J$ . *B.* Aus Methylenjodid und alkoholischem  $N(C_2H_5)_3$  bei  $100^\circ$  (LERMONTOW, *B.* 7, 1253). — Quadratische Tafeln. In  $H_2O$  sehr löslich, daraus durch Aetzkali fällbar. Durch Silbersalze wird nur ein Jodatom ausgewechselt. Auch beim Kochen mit  $Ag_2O$  wird nur  $CH_3J.N(C_2H_5)_3.OH$  gebildet. —  $[CH_3J.N(C_2H_5)_3.Cl]_2.PtCl_4$ . Oktaëder, in  $H_2O$  ziemlich löslich.

**Diäthylidimethylumjodid**  $C_6H_{16}NJ = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ$  entsteht sowohl aus Diäthylamin und Methyljodid, wie aus Dimethylamin und Äthyljodid (V. MEYER, LECCO, *A.* 180, 177). I.  $2(C_2H_5)_2NH + 2CH_3J = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ + (C_2H_5)_2NH.HJ$ . — II.  $2(CH_3)_2NH + 2C_2H_5J = (C_2H_5)_2(CH_3)_2NJ + (CH_3)_2NH.HJ$ . — Das Chlorid zerfällt bei der trockenen Destillation:  $(C_2H_5)_2(CH_3)_2NCl = (C_2H_5)_2(CH_3)_2N + CH_3Cl$  (MEYER, LECCO, *A.* 180, 177). —  $2C_6H_{16}NCl.HgCl_2$ . Trimetrische Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 620). —  $C_6H_{16}NCl.HgCl_2$ . Trimetrische (?) Krystalle (TOPSOË). —  $C_6H_{16}NCl.2HgCl_2$ . Trimetrische Krystalle (TOPSOË). —  $C_6H_{16}NCl.HgCl_2$  (?). Hexagonal-rhombödrische Krystalle (TOPSOË). —  $(C_6H_{16}NCl)_2.PtCl_4$ . Tetragonale Krystalle (TOPSOË). Vom Platindoppelsalz lösen 100 Thle. Wasser bei  $15^\circ - 1,025$  Thle. —  $C_6H_{16}NCl.AuCl_3$ . Tetragonale Krystalle (TOPSOË). — Das Pikrat bildet lange, rhombische Nadeln, die bei  $285-287^\circ$  schmelzen (LOSSEN, *A.* 181, 374).

**Teträthylumhydrat**  $(C_2H_5)_4N.OH$ . Das Jodid  $(C_2H_5)_4NJ$  dieser Base entsteht aus Triäthylamin und Äthyljodid (HOFMANN, *A.* 78, 257). Aus dem Jodid erhält man die freie Base durch Silberoxyd. Triäthylamin verbindet sich nicht mit  $C_2H_5Cl$  (VINCENT, CHAPPUIS, *Bl.* 45, 504). — Äußerst zerfließliche Nadeln, die begierig Kohlensäure anziehen. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 365. Stark alkalisch, verseift Fette, macht die Haut schlüpfrig, treibt Ammoniak aus, fällt Metalloxyde, giebt mit Zucker und Kupfervitriol eine blaue Lösung. Zerfällt bei der trockenen Destillation:  $(C_2H_5)_4N(OH) = (C_2H_5)_3N + C_2H_4 + H_2O$ . Verbindet sich mit Äthyljodid wieder zu Teträthylumjodid.

Salze: HOFMANN; CLASSEN, *J.* 1864, 420. —  $(C_2H_5)_4N.Cl_2J$ . Reguläre Krystalle (TILDEN, *Z.* 1866, 350). Lange, gelbe Nadeln (aus Holzgeist); Schmelzp.:  $146-148^\circ$  (ZINCKE, LAWSON, *A.* 240, 124). —  $[(C_2H_5)_4N.Cl]_2.HgCl_2$ . Tetragonale Krystalle (TOPSOË, *J.* 1883, 620). —  $(C_2H_5)_4NCl.HgCl_2$ . Triklone Krystalle (TOPSOË). —  $(C_2H_5)_4NCl.2HgCl_2$ . Triklone Krystalle (TOPSOË). —  $(C_2H_5)_4NCl.3HgCl_2$ . Monokline Krystalle (TOPSOË). —  $(C_2H_5)_4NCl.5HgCl_2$ . Hexagonal-rhombödrische Krystalle (TOPSOË). —  $3N(C_2H_5)_4Cl.2BiCl_3$ . Farblose, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 344). —  $[(C_2H_5)_4NCl]_2.PtCl_4$ . Orangegelber Niederschlag, schwer löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. Monokline Krystalle (TOPSOË). —  $[(C_2H_5)_4NCl]_2.CuCl_2$ . Tetragonale Krystalle (TOPSOË). —  $(C_2H_5)_4NCl.AuCl_3$ . Citronengelbes Pulver, wenig löslich in kaltem Wasser. Monokline Krystalle (TOPSOË).



—  $(C_2H_5)_4NBr_3$ . Hellorangerothe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $78^\circ$ . Giebt mit einer alkoholischen Jodlösung nach einiger Zeit einen Niederschlag des Trijodids. Verbindet sich mit Brom zu einem unbeständigen Pentabromid (MARQUART, *B.* 3, 284). —  $3N(C_2H_5)_4Br$ . 2BiBr<sub>3</sub>. Bräunlichgelbe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 341). —  $(C_2H_5)_4NJ$ . Große Krystalle; leicht löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Spec. Gew. = 1,559 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Wird aus der wässrigen Lösung durch Aetzkali gefällt. —  $(C_2H_5)_4NJ_3$ . Tetragonale (HAIDINGER, *A.* 91, 34; LÜDECKE, *A.* 240, 91) Prismen (WELTZEN, *B.* 91, 33). —  $(C_2H_5)_4N \cdot J_7$ . Violett-schwarze Blättchen; Schmelzp.:  $108^\circ$  (GEUTHER, *A.* 240, 69). Trimetrische Krystalle (LÜDECKE, *A.* 240, 86). —  $(C_2H_5)_4NJ \cdot HgJ_2$  (RISSE, *A.* 107, 223). —  $2(C_2H_5)_4NJ \cdot 3HgJ_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf  $N_2Hg_3$  (MÜLLER, *A.* 108, 6),  $NHg_3H_2Cl$  (SONNENSCHN, *A.* 101, 20) oder auf  $3HgO \cdot N_2HgH_4 + 2H_2O$  (GERRESHEIM, *A.* 195, 381). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.:  $153-154^\circ$  (G.). —  $3N(C_2H_5)_4J \cdot 2BiJ_3$ . Bräunlichrothe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 339). —  $(C_2H_5)_4N(OH) \cdot 3SnO_2$  und  $(C_2H_5)_4N(OH) \cdot 3\frac{1}{2}SnO$ . Unlösliche Quadratoctaeder (CL.). —  $(C_2H_5)_4N \cdot AsO_3$  (CL.). —  $[(C_2H_5)_4N]_2SbO_4H$ . —  $[(C_2H_5)_4N]_2CrO_4$ . Amorph. —  $[(C_2H_5)_4N]_2Cr_2O_7$ . Säulen. —  $(C_2H_5)_4NHMoO_4$ . —  $(C_2H_5)_4N \cdot HWO_4$  (CL.). — Das Pikrat schmilzt bei  $249-251^\circ$  (LOSSEN, *A.* 181, 375).

$\beta$ -Bromäthyltriäthylumbromid  $C_8H_{19}NBr_2 = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_3Br_2$ . *B.* Aus Aethylenbromid und  $N(C_2H_5)_3$  (HOFMANN, *J.* 1859, 376). Geht, beim Behandeln mit Ammoniak, in das Bromid der Vinylbase  $C_8H_9N(C_2H_5)_3Br$  über.

Thionyläthylamin  $C_2H_5N \cdot SO$ . *B.* Man tröpfelt zu einer gut gekühlten ätherischen Lösung von Aethylamin eine Lösung von  $SOCl_2$  in Aether (MICHAELIS, STORBECK, *B.* 24, 756). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $73^\circ$ . Wird durch Wasser zersetzt.

**3. Propylamine**  $C_3H_7N$ . 1. *Normalpropylamin, 1-Aminopropan*  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus Aethyleyanid, Zink und Salzsäure (MENDIUS, *A.* 121, 133; SIERSCH, *A.* 144, 137; SILVA, *Z.* 1869, 638; LINNEMANN, *A.* 161, 44). Man erhitzt 2–3 Stunden lang 10 Thle. Propylnitrat mit 19 Thln. zehnpotentigem alkoholischen Ammoniak auf  $100^\circ$  (WALLACH, SCHULZE, *B.* 14, 422). Man lässt die Lösung von 1 Mol. Butyramid in 1 Mol. Brom, allmählich und unter Umschütteln, in überschüssige, zehnpotentige Kalilösung einfließen und destilliert die entfärbte Lösung (HOFMANN, *B.* 15, 769). Entsteht auch beim Glühen von salzsauerm Glycinäthylester mit trockner Soda (CURTIUS, GÜBEL, *J. pr.* [2] 37, 163).  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 = NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 + CO_2$ . Aus Propyljodid und alkoholischem  $NH_3$  (VINCENT, *J.* 1886, 694). Darstellung aus Propylchlorid und  $NH_3$ : CHANCEL, *B.* [3] 7, 405. — Siedep.:  $49,7^\circ$  (MENDIUS). Siedep.:  $49^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7283 bei  $0^\circ$ ; = 0,7186 bei  $20^\circ$  (LINNEMANN). Spec. Gew. = 0,7330 bei  $4^\circ$ ; = 0,7222 bei  $15^\circ$ ; = 0,7144 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 55, 693). Siedep.:  $49,3-49,8^\circ$  bei 755,5 mm; spec. Gew. = 0,6883 bei  $49,5^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *B.* 19, 565). Kritische Temperatur =  $218^\circ$ ; kritischer Druck = 50 Atm. (VINCENT, CHAPPUIS, *J.* 1886, 202). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 361. Von Chromsäure wird das Propylamin zu Propionsäure oxydiert (CHAPMANN, THORPE, *A.* 142, 176). Salpetrige Säure bildet Propylalkohol, Propylen und Isopropylalkohol (METER, FORSTER, *B.* 9, 535).

Salze: TOPSOE, *J.* 1883, 621. —  $C_3H_7N \cdot HCl$ . Lange Spiefse; schmilzt bei  $157-158^\circ$ . —  $C_3H_7N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ . Hexagonale Krystalle. —  $C_3H_7N \cdot HCl \cdot 5HgCl_2$ . Hexagonal-rhomboëdrische Krystalle. —  $C_3H_7N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Monokline Krystalle. — Platosamidipropylaminchlorid  $Cl \cdot Pt \cdot C_3H_7N \cdot C_3H_7N \cdot Cl$ . *B.* Wie beim analogen Aethylaminsalz (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 33, 534). — Blassgelbe, glänzende Nadeln (aus heißer, verd. HCl). Ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser. — Platosopropylaminjodid  $Pt(C_3H_7N \cdot J)_2$ . *B.* Durch Kochen von Platosidipropylaminchlorid  $Pt(C_3H_7N \cdot C_3H_7N \cdot Cl)_2$  (aus dem Salz  $Cl \cdot Pt \cdot C_3H_7N \cdot C_3H_7N \cdot Cl$  und Propylamin bereitet) mit überschüssigem KJ (J.). — Wird aus der Lösung in heißem Weingeist, durch  $H_2O$ , in hellgelben Schuppen gefällt. Unlöslich in Wasser. —  $(C_3H_7N \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Große monokline Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 476; TOPSOE). Schmelzp.:  $214^\circ$  (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* 10, 112). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei  $169^\circ$  (SK., W.). — Dioxalat  $C_3H_7N \cdot C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  14,8 Thle. (CHANCEL).

3- oder  $\gamma$ -Chlorpropylamin  $C_3H_7ClN = CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Phenoxypropylphthalimid  $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot C_2H_4 \cdot N \cdot C_6H_4O_2$  und rauchender HCl bei  $180^\circ$  (LOHMANN, *B.* 24, 2636). —  $(C_3H_7ClN \cdot HCl)_2PtCl_4$ . Zersetzt sich bei  $220^\circ$ .

Propylchloramin  $C_3H_7ClN = C_3H_7 \cdot NHCl$ . Stechend riechendes Oel. Spec. Gew. = 1,021. Nicht destillierbar (BERG, *B.* 26 [2] 188).

Propyldichloramin  $C_3H_7Cl_2N = C_3H_7 \cdot NCl_2$ . Gelbes Oel. Siedep.:  $117^\circ$ ; spec. Gew. = 1,177 bei  $0^\circ$  (BERG).

**Trichlorpropylamin**  $C_3H_6Cl_3N = C_3H_4Cl_3NH_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dinitroallylendichlorid  $C_3H_4Cl_2(NO_2)_2$  (?) (PINNER, A. 179, 55). — Unzersetzt siedende Flüssigkeit. — Das salzsaure Salz krystallisiert in Blättern; leicht löslich in Alkohol. Das Platindoppelsalz bildet dicke, rhombische Blättchen; in Wasser und Alkohol leicht löslich.

**Brompropylamin**  $C_3H_6BrN$ . a. **2-( $\beta$ )-Brompropylamin**  $CH_3.CHBr.CH_2.NH_2$ . *B.* Das Hydrobromid entsteht bei zweistündigem Erhitzen von Allylaminhydrobromid mit rauch. Bromwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  (GABRIEL, WEINER, B. 21, 2675). — Beim Erwärmen mit Kali entsteht 1-Aminopropylen. Liefert mit  $CS_2$   $\mu\beta$ -Merkaptomethylthiazolin  $C_4H_7NS_2$ . —  $C_3H_5Br.N.HBr$ . Schmelzp.:  $156^\circ$  (ELFELDT, B. 24, 3220). — Pikrat  $C_3H_5BrN.C_6H_3N_3O_7$ . Gelbe, zugespitzte Prismen. Schmelzp.:  $154^\circ$ .

b. **3-( $\gamma$ )-Brompropylamin**  $CH_3Br.CH_2.CH_2.NH_2$ . Hydrobromid  $C_3H_5Br.N.HBr$  (bei  $100^\circ$ ). *B.* Bei 3–4 stündigem Erhitzen auf  $180$ – $200^\circ$  von (70 g)  $\gamma$ -Brompropylalimid  $CH_2Br.CH_2.CH_2.N.C_6H_4O_2$  mit (70 cem) Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (GABRIEL, WEINER, B. 21, 2673). — Feine Nadeln (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.:  $162^\circ$ . Liefert, beim Erhitzen mit Kali, die Basen  $C_3H_7N$  und  $C_6H_{11}N_2$ . — Pikrat  $C_3H_5BrN.C_6H_3N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ . Gelbe, trikline (Fock, B. 21, 2674) Tafeln. Das entwässerte Salz schmilzt bei  $125$ – $127^\circ$ .

**2,3-Dibrompropylamin**  $C_3H_4Br_2N = CH_2Br.CHBr.CH_2.NH_2$ . Salzsaures Allylamin verbindet sich direkt mit Brom zu  $C_3H_5Br_2.NH_2.HCl$ . Nadeln (HENRY, B. 8, 399; PAAL, HERMANN, B. 22, 3076). — Die freie Base  $C_3H_4Br_2.NH_2$  ist ein Oel, das sich, beim Trocknen über Schwefelsäure, in ein Harz zersetzt. Liefert mit Natriumäthylat Propargylamin  $C_3H_5N$ . — Das Platindoppelsalz  $(C_3H_4Br_2.NH_2Cl)_2.PtCl_4$  bildet rothe Tafeln. —  $C_3H_4Br_2.N.HBr$ . Rhomboëder (aus Wasser). Schmelzp.:  $164^\circ$  (PAAL, HERMANN, B. 22, 3077). Schwer löslich in kaltem Wasser und in heissem Alkohol. Unverändert löslich in mäßig konc. Schwefelsäure. —  $(C_3H_4Br_2.N.HBr)_2.PtCl_4$ . Orangerothe Blättchen. Schwärzt sich bei  $200^\circ$ , ohne zu schmelzen (P., H.). — Das Goldchloriddoppelsalz schmilzt bei  $124^\circ$ .

**Tribrompropylamin**  $C_3H_2Br_3N = C_3H_2Br_3.NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Eintragen von (1 Mol.) Brom in eine gut gekühlte, konzentrierte, wässrige Lösung von Bromallylaminhydrochlorid  $C_3H_4Br.NH_2.HCl$  (PAAL, B. 21, 3193; PAAL, HERMANN, B. 22, 3079). — Schweres, stechend riechendes Oel. Höchst unbeständig. Das Hydrobromid liefert, mit alkalischem Kali, eine Base  $C_3H_2Br_3N$ . —  $C_3H_2Br_3.N.HCl$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). —  $(C_3H_2Br_3.N.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangegelbe, lange Blätter (aus Wasser). Schmilzt bei  $245^\circ$  unter Zersetzung. —  $C_3H_2Br_3.N.HCl.AuCl_3$ . Glänzende, gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $170^\circ$ . Mäßig löslich in Wasser. —  $C_3H_2Br_3.N.HBr + \frac{1}{2}H_2O$ . Blätter (aus Wasser). Schmilzt, unter partieller Zersetzung, bei  $210^\circ$  (PAAL, HERMANN, B. 22, 3079). Krystallisiert aus Aetheralkohol in wasserfreien, kleinen Nadeln.

**Chlorjodpropylamin**  $C_3H_7ClJN = C_3H_5ClJ.NH_2$  entsteht aus salzsaurem Allylamin und ClJ (HENRY, B. 8, 399). — Das salzsaure Salz ist harzig. —  $(C_3H_5ClJ.NH_2Cl)_2.PtCl_4$ . Gelbrothe Platten, in kaltem Wasser wenig löslich.

**Propylnitramin**  $C_3H_7N_2O_2 = C_3H_7.NH.NO_2$ . *B.* Man leitet trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Propylnitrocarbonsäureester  $N(C_3H_7.NO_2).CO_2.C_2H_5$ , übergießt den gebildeten Niederschlag mit verd.  $H_2SO_4$  (1 Vol.  $H_2SO_4$ , 10 Vol.  $H_2O$ ) und schüttelt mit Aether aus (THOMAS, R. 9, 75). — Erstarrt im Kältemisch und schmilzt bei –23 bis –21°. Siedet unzersetzt bei  $128$ – $129^\circ$  bei 40 mm. Spec. Gew. = 1,102 bei  $15^\circ$ . Wenig löslich in Wasser; die Lösung reagiert sauer. Mischt sich mit Alkohol und Aether. Durch Behandeln der Salze mit Alkyljodiden u. s. w. gelingt die Einführung von Alkylen, aber nicht von Säureradikalen. Benzoylchlorid wirkt nach der Gleichung  $C_3H_7.N.Ag.NO_2 + C_7H_5OCl = C_3H_7.N(NO_2).C_7H_5O + AgCl = C_7H_5O_2.C_3H_7 + N_2O + AgCl$ . —  $K.C_3H_7N_2O_2$ . Glänzende Schuppen. —  $Ag.C_3H_7N_2O_2$ . Sehr feine Nadeln (aus Wasser).

**Propyltrimethyliumjodid**  $C_6H_{16}NJ = C_3H_7.N(CH_3)_3J$ . *B.* Aus Propylamin,  $CH_3J$  und Holzgeist (LANGEL, G. 16, 385; WEISS, A. 268, 145). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $190^\circ$ . — Die freie Base, aus dem Jodid durch  $Ag_2O$  abgeschieden, zerfällt bei der trockenen Destillation in Propylen und Trimethylamin. —  $(C_6H_{16}NCl)_2.PtCl_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag. —  $C_6H_{16}NCl.AuCl_3$ . Lange, goldglänzende Nadeln. Schmelzp.:  $215^\circ$  (WEISS).

**3-( $\gamma$ )-Chlorpropyltrimethyliumchlorid**  $C_6H_{15}Cl_2N = (CH_3)_3N(CH_2.CH_2.CH_2Cl)Cl$ . *B.* Beim Erhitzen von Allyltrimethyliumchlorid mit Salzsäure auf  $160$ – $170^\circ$  (PARTHEIL, A. 268, 188). —  $C_6H_{15}Cl_2N.AuCl_3$ . Goldglänzende Blättchen. Schmelzp.:  $185^\circ$ . —  $(C_6H_{15}Cl_2N)_2.PtCl_4$ . Dunkelbraunrothe, federartige Krystalle. Schmelzp.:  $238^\circ$ .

**3-( $\gamma$ )-Brompropyltrimethyliumbromid**  $C_6H_{15}Br_2N = (CH_3)_3N.Br(CH_2.CH_2.CH_2Br)$ . *B.* Aus Allyltrimethyliumbromid und konc.  $HBr$  bei  $160^\circ$  (PARTHEIL, A. 268, 185). — Leicht



löslich in Alkohol. —  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br})\text{Cl}]_2\cdot\text{PtCl}_4$ . —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Br}\cdot\text{N}\cdot\text{Cl}\cdot\text{AuCl}_3$ . Braunrothe Blättchen. Schmelzp.:  $177^\circ$ .

**2,3-Dibrompropyltrimethyliumbromid**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br})\cdot\text{Br}$ . *B.* Aus Trimethylallylumbromid  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br})\cdot\text{Br}$ , gelöst in Alkohol, und Brom entsteht das rothgelbe, Nadeln bildende Superbromid  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2)_2\text{Br}_3$ , das, beim Erwärmen mit Alkohol, das in seideglänzenden Nadeln krystallisirende Bromid  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2)_2\text{Br}$  liefert (WEISS, A. 268, 146). Dieses schmilzt bei  $173^\circ$  (PARTHEIL, A. 268, 155). —  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2)_2\text{Cl}\cdot\text{AuCl}_3$ . Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.:  $148^\circ$  (P.). Wenig löslich in kaltem Wasser.

**Allyltrimethyliumtribromid**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2)\cdot\text{Br}$ . *B.* Aus Trimethylallylumbromid  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_5\text{Br})\cdot\text{Br}$  und Brom. — Schmelzp.:  $173^\circ$  (PARTHEIL, B. 22, 3318). Alkoholische Kalilauge (oder überschüssiges  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) erzeugt Monobromallyltrimethylammoniumbromid  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CHBr})\cdot\text{Br}$ . —  $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClBr}_2\cdot\text{N}\cdot\text{AuCl}_3$ . Schmelzp.:  $148^\circ$ .

**Monobromallyldibromidtrimethyliumbromid**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_4\text{N} = (\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}_2)\cdot\text{Br}$ . *B.* Beim Kochen des, durch Einwirkung von Brom auf Monobromallyltrimethyliumbromid gebildeten, Perbromids mit absol. Alkohol (PARTHEIL, A. 268, 159). — Schuppen. Schmelzp.:  $156^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

**3-( $\gamma$ )-Jodpropyltrimethyliumjodid**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{J}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{J})\cdot\text{J}$ . *B.* Beim Erhitzen von Allyltrimethylumoxydhydrat mit konc. Jodwasserstoffsäure auf  $100^\circ$  (PARTHEIL, A. 268, 170). — Nadeln. Schmelzp.:  $151^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Feuchtes Silberoxyd oder Kalilauge erzeugen Allyltrimethylumoxydhydrat. Bei anhaltendem Kochen mit  $\text{AgNO}_3$  entsteht  $\gamma$ -Homocholin  $\text{OH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . —  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{JN}\cdot\text{Cl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Rothgelbe Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $237^\circ$ . —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{JN}\cdot\text{Cl}\cdot\text{AuCl}_3$ . Braugelbe Schuppen. Schmelzp.:  $135^\circ$ . Schwer löslich in Wasser.

**Propyltriäthylumjodid**  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NJ} = \text{C}_3\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NJ}$ . Lange Nadeln (MENDIUS, A. 121, 136). —  $[\text{C}_3\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NCl}]_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Dunkelorangeothe Oktaëder.

**Dipropylamin**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N} = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ . *B.* Aus Propyljodid und alkoholischem  $\text{NH}_3$  (VINCENT, J. 1886, 695). — Flüssig. Siedep.:  $109,4\text{--}110,4^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7524 bei  $4^\circ$ ; 0,7430 bei  $15^\circ$ ; 0,7357 bei  $25^\circ$  (PERKIN, Soc. 55, 693). Spec. Gew. = 0,756 bei  $19^\circ$ . Reaktionen: VINCENT, Bl. 46, 287. Neutralisationswärme: COLSON, A. ch. [6] 19, 412. — Dioxalat  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Flache Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei  $19^\circ$  5 Thle. (CHANCEL).

**Dipropylechloramin**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ClN} = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NCl}$ . Flüssig) Siedep.:  $143^\circ$ ; spec. Gew. = 0,923 bei  $0^\circ$  (BERG, B. 26 [2] 188).

**Nitrosodipropylamin**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O} = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}(\text{NO})$  entsteht, neben Propylalkohol u. s. w., aus salzsauerm Propylamin und Silbernitrat (SIERSCH, A. 144, 144). — Flüssig. Siedep.:  $295,9^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,931 bei  $0^\circ$  (VINCENT); spec. Gew. = 0,924 bei  $14^\circ$  (S.). In Wasser schwer löslich.

**Dipropylnitramin**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2 = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}\cdot\text{N}\cdot\text{NO}_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz des Propylnitramins und Propyljodid (THOMAS, R. 9, 79). — Flüssig. Siedep.:  $76\text{--}79^\circ$  bei 10 mm.

**Dipropylmethylamin**  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N} = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Beim Erwärmen, auf dem Wasserbade, einer wässrigen Lösung von Dipropylamin mit einem großen Ueberschuss von methylschwefelsauerm Kalium (PASSON, B. 24, 1680). — Oel. Siedep.:  $117^\circ$ . —  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl}$ . —  $(\text{C}_7\text{H}_{17}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Orangerothe, lange Nadeln.

**Dipropyläthylamin**  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N} = (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von Dipropylamin mit einem grossen Ueberschuss von äthylschwefelsauerm Kalium, gelöst in Wasser (PASSON, B. 24, 1680). — Oel. Siedep.:  $132\text{--}134^\circ$ . —  $(\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aetheralkohol. —  $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$ . Nadeln. Schmelzp.:  $96^\circ$ . Ziemlich löslich in Wasser.

**Tripropylamin**  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N} = (\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}$ . Flüssig (RÖMER, B. 6, 1101). Siedep.:  $156,5^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,7563 bei  $18,2^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, A. 214, 171. —  $(\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Wenig lösliche Tafeln (MALBOT, A. ch. [6] 13, 482).

**Tetrapropylumjodid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NJ} = (\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NJ}$ . *B.* Aus Propyljodid und konc. wässrigem  $\text{NH}_3$  bei  $150^\circ$  (MALBOT, A. ch. [6] 13, 483). — Prismatische Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser, leichter in Alkohol, wenig in Aether.

**2. Isopropylamin, 2-Aminopropan**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Beim Behandeln von Isopropylcarbylamin  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{NC}$  mit Salzsäure (SIERSCH, A. 148, 263; GAUTIER, A. ch. [4] 17, 251). Bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Isopropyljodid entstehen Propylen, Polypropylene,  $\text{NH}_4\text{J}$  und nur wenig Isopropylamin (JAHN, M. 3, 166; vgl. MALBOT, Bl. [3] 4, 632, 691). Aus Isobutyramid, Brom und Kalilauge (HOFMANN, B. 15, 768). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Acetonphenylhydrazin mit Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, B. 19,

1926).  $(CH_3)_2C.N.NH.C_6H_5 + H_4 = (CH_3)_2CH.NH_2 + NH_2.C_6H_5$ . Beim Behandeln der Lösung von 3 g Acetoxim in 30 ccm Alkohol mit 160 g Natriumamalgam (mit 2,5% Na) und 14 g Eisessig (GOLDSCHMIDT, *B.* 20, 728). — Ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 31,5° bei 743 mm; spec. Gew. = 0,690 bei 18°. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Salpetrige Säure bildet Isopropylalkohol (SIERSCH; MEYER, FORSTER, *B.* 9, 535).

$C_3H_7.NH_2.HCl$ . Sehr zerfließliche Krystalle. Schmelzp.: 139,5° (G.); 153—155° (SKRAUP, WIEGMANN, *M.* 10, 112). —  $(C_3H_7.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Schwer lösliche, goldglänzende Schüppchen. Kleine, gelblichrothe, trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1882, 476). Schmelzp.: 227—228° (SKR., W.). —  $C_3H_7N.HCl.AuCl_3$ . Gelbe Täfelchen. Schmelzp.: 72—73° (SKR., W.). —  $C_3H_7N.HJ$ . Nadeln (*M.*, *Bl.* [3] 4, 692).

**Isopropylnitramin**  $C_3H_8N_2O_2 = (CH_3)_2CH.NH.NO_2$ . *B.* Analog dem Propylnitramin (THOMAS, *R.* 9, 77). — Erstarrt, im Kältegemisch, zu feinen Nadeln, die bei -4° schmelzen. Siedep.: 90—91° bei 10 mm; spec. Gew. = 1,098 bei 15°. —  $K.C_3H_7N_2O_2$ . Nadeln. —  $Ag.C_3H_7N_2O_2$ . Tafeln.

**Isopropyltrimethylammonjodid**  $C_6H_{16}NJ = (CH_3)_2CH.N(CH_3)_3J$ . *B.* Aus Trimethylamin und Isopropyljodid (H. u. A. MALBOT, *Bl.* [3] 7, 137). —  $(C_6H_{16}NCl)_2.PtCl_4 + xH_2O$ . Granatrothe, lange Prismen.

**Isopropyläthylaminoxid**  $C_7H_{17}NO = (C_2H_5)_2N(C_3H_7).O$ . *D.* Man lässt eine Lösung von (2 Mol.) Zinkäthyl in Aether 5 Tage lang mit (1 Mol.) Nitroisopropan stehen und gießt das Produkt in Wasser (BEWAD, *J.* 21, 46). — Oel. Siedep.: 156—161°; spec. Gew. = 0,8959 bei 0°.

**Diisopropylamin**  $C_6H_{15}N = (C_3H_7)_2NH$ . *B.* Entsteht, neben Isopropylamin, beim Behandeln von rohem Isopropylcarbylamin mit Salzsäure (SIERSCH, *A.* 148, 265). Bei 4½ stündigem Erhitzen auf 100° von (40 g) Isopropyljodid mit (40 g) alkoholischem Ammoniak (mit 15%  $NH_3$ ) (ZANDE, *R.* 8, 205). Die hierbei gebildeten Basen werden noch eine halbe Stunde lang mit Isopropyljodid auf 100° erhitzt. Man stellt dann das Nitrosoderivat dar. — Siedep.: 83,5—84° bei 743 mm; spec. Gew. = 0,722 bei 22°. —  $[(C_3H_7)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$ . Rothgelbe Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrit  $C_6H_{15}N.HNO_2$ . Feine Nadeln (aus Essigäther). Schmelzp.: 140° (ZANDE). Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in heißem Essigäther, Ligroin und Benzol. Liefert, beim Kochen mit Wasser oder beim Schmelzen, Nitrosodiisopropylamin.

**Nitrosoderivat**  $C_6H_{14}N_2O = (C_3H_7)_2N(NO)$ . *B.* Beim Schmelzen oder Erhitzen mit Wasser von Diisopropylaminnitrit (ZANDE, *R.* 8, 210). — Schmelzp.: 46°. Siedep.: 194,5° (kor). Sehr flüchtig. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol.

**Diisopropylnitramin**  $C_6H_{14}N_2O_2 = [(CH_3)_2CH]_2N.NO_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz des Isopropylnitramins und Isopropyljodid, in Gegenwart von Aether (THOMAS, *R.* 9, 82). — Flüssig. Siedep.: 55—57° bei 10 mm.

**Propylnisopropylnitramin**  $C_8H_{14}N_2O_2 = (CH_3)_2CH.N(C_3H_7).NO_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz des Propylnitramins und Isopropyljodid (THOMAS, *R.* 9, 80). — Flüssig. Siedep.: 65—68° bei 10 mm.

3. **Isopropylamin** (?) findet sich in den Destillationsprodukten der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 304). — *D.* Siehe Trimethylamin. —  $(C_3H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangegelbe Krystallkörner.

#### 4. Butylamine $C_4H_{11}N$ .

1. **Normalbutylamin, 1-Aminobutan**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . *B.* Aus Butylcarbonimid  $C_4H_9N.CO$  und Kali (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 172; MEYER, *B.* 10, 131). Aus Butyronitril mit Zink und Schwefelsäure (LINNEMANN, ZOTTA, *A.* 162, 3). Aus Nitrobutan mit Sn und HCl (ZÜBLIN, *B.* 10, 2083). — Siedep.: 75,5° bei 740 mm; spec. Gew. = 0,7553 bei 0° (L., R.); 0,7401 bei 20° (L., Z.); 0,7333 bei 26° (L., R.). Mit Wasser mischbar. Reducirt leicht alkalische Kupfer-, Silber- und Quecksilberlösungen. —  $(C_4H_9.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Goldgelbe Krystallblätter, schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Chlorbutylamin  $C_4H_9ClN = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\delta$ -Phenoxybutylaminhydrochlorid mit (3 Thln.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) auf 180—185° (GABRIEL, *B.* 24, 3232). — Die freie Base zerfällt, beim Erhitzen mit KOH, in Pyrrolidin  $C_4H_9N$  und HCl. —  $(C_4H_9ClN.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangegelber, krystallinischer Niederschlag.

4-Brombutylamin  $C_4H_9BrN = CH_2Br.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . *B.* Bei 4—5 stündigem Erhitzen auf 150° von 6 g  $\delta$ -Phenoxybutylaminhydrobromid mit 20 ccm rauchender HBr (BLANK, *B.* 25, 3044). — Pikrat  $C_4H_9BrN.C_6H_3N_3O_7$ . Blättchen. Schmelzp.: 105°.

**Dibutylamin**  $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2NH$ . *B.* Entsteht, neben Butylamin, beim Behandeln von Butylcarbonimid mit Kali (LIEBEN, ROSSI, *A.* 158, 175). — Siedep.: 160°.



Giebt mit salpetriger Säure normalen und sekundären Butylalkohol, neben Normalbutylen (MEYER, *B.* 10, 130). —  $[(C_4H_9)_2NH.HCl]_2.PtCl_4$ . Lange, gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser.

**Nitrosodibutylamin**  $C_8H_{18}N_2O = (C_4H_9)_2N.NO$ . Siedep.:  $234-237^\circ$  (kor.) (MEYER, *B.* 10, 132).

**Tributylamin**  $C_4H_9)_3N = (C_4H_9)_3N$ . *B.* Aus Butylcarbonimid und Kali, neben  $NH_3$ .  $C_4H_9$  und  $NH(C_4H_9)_2$  (LIEBEN, ROSSI, *A.* 165, 115). — Siedep.:  $211-215^\circ$  (kor.) bei 740 mm; spec. Gew. = 0,791 bei  $0^\circ$ ; = 0,7782 bei  $20^\circ$ ; = 0,7677 bei  $40^\circ$ .

**Tetrabutyljodid**  $C_{16}H_{36}NJ = (C_4H_9)_4NJ$ . Blättchen (L., R., *A.* 165, 113).

**2. Sekundärbutylamin, 2-Aminobutan**  $C_4H_9.CH(NH_2).CH_3$ . *B.* Aus Sekundärbutylcarbonimid und Kali oder aus Sekundärbutyljodid und  $NH_3$  (HOFMANN, *B.* 7, 513). Aus Sekundärbutylsenfölen und Vitriolöl (REYMAN, *B.* 7, 1289). — Siedep.:  $63^\circ$ . —  $(C_4H_9.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Leicht lösliche, goldgelbe Blätter (R.).

**3. Isobutylamin, 1-Aminomethylpropan**  $(CH_3)_2CH.CH_2.NH_2$ . *B.* Aus Isobutylcarbonimid und Kali (LINNEMANN, *A.* 162, 23). Aus Isobutyljodid und  $NH_3$  (HUGHES, RÖMER, *B.* 7, 511). Aus Isobutylalkohol und  $ZnCl_2.NH_3$  bei  $260-280^\circ$  (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 624), neben Isobutylen. Aus Isovaleramid, Brom und Kalilauge wie bei Methylamin (HOFMANN, *B.* 15, 769). — *D.* Man erhitzt ein äquivalentes Gemisch von Isobutylchlorid und  $NH_3$  und trennt die gebildeten Basen durch Oxaläther. Das Kalksalz der Isobutylloxaminsäure ist viel weniger in Wasser löslich, als jenes der Diisobutylloxaminsäure (MALBOT, *Bl.* 47, 957; [3] 4, 693). — Siedep.:  $68-69^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7464 bei  $4^\circ$ ; 0,7363 bei  $15^\circ$ ; 0,7288 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 55, 695). Siedep.:  $67,7^\circ$  bei  $755,7$  mm; spec. Gew. = 0,6865 bei  $67,7/4^\circ$  (R. SCHIFF, *B.* 19, 565). Elektrisches Leitungsvermögen: ÖSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 361. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Mit Isobutyljodid entsteht die Verbindung  $C_4H_9.NH_2.HJ + C_4H_9.NH_2$ . —  $C_4H_9.NH_2.HCl$ . Schmelzp.:  $160^\circ$ ; 1 Thl. löst sich in 0,75 Thln. Wasser bei  $15^\circ$ . —  $(C_4H_9.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangefarbene Säulen. Zersetzt sich gegen  $225^\circ$  (HECHT, *B.* 25, 873). —  $2C_4H_9.N + H_2U_2O_7$  (?). Hellorangefarbener Niederschlag (CARSON, NORTON, *Am.* 10, 221). — Oxalat  $(C_4H_9.N)_2.C_2H_2O_4$ . Große Tafeln (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 537). —  $C_4H_9.N.C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Feine Nadeln (MALBOT). — Verbindung  $C_4H_9.NH_2.HJ + C_4H_9.NH_2$ . *B.* Beim Stehen von Isobutylamin mit Isobutyljodid (RUDNEW, *J. pr.* [2] 46, 312). — Große Tafeln. Wird durch Wasser zersetzt.

**Isobutylchloramin**  $C_4H_{10}ClN = C_4H_9.NHCl$ . *B.* Aus salzsaurem Isobutylamin und  $NaClO$  (BERG, *Bl.* [3] 7, 543). — Stechend riechendes Oel. Spec. Gew. = 0,986 bei  $0^\circ$ . Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung entstehen Isobutylamin und Chlor.

**Isobutylldichloramin**  $C_4H_9Cl_2N = C_4H_9.NCl_2$ . *B.* Aus salzsaurem Isobutylamin und überschüssigem Chlorkalk (BERG). — Goldgelbes, erstickend riechendes Oel. Siedep.:  $37^\circ$  bei 24 mm; spec. Gew. = 1,093 bei  $0^\circ$ . Salzsäuregas bewirkt Spaltung in Chlor und Isobutylamin.

**Isobutyltrimethyliumchlorid**  $(CH_3)_3N.(C_4H_9)Cl$ . Zerfällt, bei der trocknen Destillation, glatt in  $N(CH_3)_3$  ( $C_4H_9$ ) und  $CH_3Cl$  (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 774). —  $[(CH_3)_3N.C_4H_9Cl]_2.PtCl_4$  (MALBOT, *Bl.* [3] 6, 710).

**Isobutylpropylamin**  $C_7H_{17}N = C_4H_9.NH.C_3H_7$ . *B.* Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Propargylisobutylamin mit Natrium (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3048). — Flüssig. Siedep.:  $123-125^\circ$ . — Das Hydrochlorid krystallisiert in kleinen, bei  $135^\circ$  schmelzenden Blättchen. — Das Dioxalat bildet Nadelchen, die bei  $224^\circ$  schmelzen.

**Isobutylldibrompropylamin**  $C_7H_{15}Br_2N = C_4H_9.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$ . Unbeständiges Oel (PAAL, *B.* 21, 3194). — Hydrobromid  $C_7H_{15}Br_2N.HBr$ . *D.* Man versetzt eine gutgekühlte, eisessigsäure Lösung von (1 Mol.) Allylisobutylamin mit (1 Mol.) Brom und dann mit überschüssiger, konzentrierter Bromwasserstoffsäure (PAAL). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $192^\circ$  (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3045). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. Liefert mit  $AuCl_3$  ein öliges Doppelsalz.

**Isomeres Hydrobromid**  $C_7H_{15}Br_2N.HBr$ . *B.* Beim Eintragen von Isobutylbromallylamin  $C_7H_9.NH.C_3H_6Br$  in überschüssige verd. Bromwasserstoffsäure (PAAL, *B.* 21, 3195). — Große Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Liefert mit  $AuCl_3$  blutrothe Nadeln.

**Diisobutylamin**  $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2NH$ . *B.* Aus Isobutylbromid und alkoholischem Ammoniak bei  $150^\circ$  (LADENBURG, *B.* 12, 949). Aus Isobutylalkohol und  $ZnCl_2.NH_3$  bei  $260-280^\circ$  (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 627). — Siedep.:  $139-140^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,7577 bei  $4^\circ$ ; 0,7491 bei  $15^\circ$ ; 0,7425 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 55, 697). Neutralisationswärme: COLSON, *A. ch.* [6] 19, 412. —  $C_8H_{19}N.HCl$ . Durchsichtige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Isobutylalkohol und noch weniger in Aether (MALBOT,

*A. ch.* [6] 13, 497). —  $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Dunkelrothe, lange Prismen (M.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei  $212-213^\circ$  (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 36, 125). —  $C_8H_{19}N.HJ$ . Blättchen (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 556). —  $C_8H_{19}N.HCl.AuCl_3$ . Gelbe, rechtwinklige Tafeln, schwer löslich in kaltem Wasser. Schmilzt bei  $220-223^\circ$  (EHRENBERG). — Oxalat  $C_8H_{19}N.C_2H_2O_4$ . Glänzende Tafeln (aus Alkohol) (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 535). — Aethylloxalat  $OH.C_2O_2.O.C_2H_5 + C_8H_{19}N$ . Krystalle (MALBOT, *Bl.* [3] 4, 253).

**Diisobutylchloramin**  $C_8H_{18}ClN = (C_4H_9)_2.NCl$ . *B.* Aus salzsaurem Diisobutylamin und  $NaClO$  (BERG, *Bl.* [3] 7, 545). — Siedep.:  $61^\circ$  bei 19 mm; siedet nicht unzersetzt bei  $163^\circ$ . Spec. Gew. = 0,891 bei  $0^\circ$ . Salzsäuregas spaltet in Chlor und Diisobutylamin. Natriumalkoholat erzeugt Isobutylisobutylidenamin.

**Nitrosodiisobutylamin**  $C_8H_{18}N_2O = (C_4H_9)_2.N.NO$ . *B.* Aus salzsaurem Diisobutylamin und Kaliumnitrit (LADENBURG, *B.* 12, 949). — Unangenehm riechendes Oel. Erstarrt in einer Kältemischung, schmilzt aber schon unter  $0^\circ$ . Siedet nicht unzersetzt bei  $213$  bis  $216^\circ$ . Geht, beim Behandeln mit Salzsäuregas bei  $110^\circ$ , in Diisobutylamin über.

**Triisobutylamin**  $C_{12}H_{27}N = (C_4H_9)_3N$ . *B.* Aus Diisobutylamin und Isobutylbromid (REIMER, *B.* 3, 757). Aus Isobutylalkohol und  $ZnCl_2.NH_3$  bei  $260-280^\circ$  (MERZ, GASIOROWSKI, *B.* 17, 627). — Siedep.:  $177-180^\circ$  (REIMER);  $184-186^\circ$ ; spec. Gew. = 0,785 bei  $21^\circ$  (SACHTLEBEN, *B.* 11, 733). Nicht mischbar mit Wasser. Giebt mit Isobutylbromid keine Ammoniumbase:  $(C_4H_9)_3N + C_4H_9Br = (C_4H_9)_3N.HBr + C_4H_9$  (REIMER). Beim Erhitzen von Triisobutylamin mit Isobutylchlorid auf  $100^\circ$  entsteht salzsaures Diisobutylamin; bei  $170$  bis  $180^\circ$  wird daneben noch Isobutylen frei (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 548). Salzsaures Triisobutylamin zersetzt sich bei  $200^\circ$  langsam in  $C_4H_9$  und  $NH(C_4H_9).HCl$  (M.) (?). — Die Salze mit  $HCl$ ,  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  sind schwer krystallisierbar und äußerst löslich. —  $[(C_4H_9)_3N.HCl]_2.PtCl_4$ . Orangefarbene Blätter, in heissem Wasser ziemlich löslich. Wenig löslich in Alkohol (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 499). —  $(C_4H_9)_3N.HCl.AuCl_3$ . Amorpher, hellgelber Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (S.; vgl. LADENBURG, *B.* 12, 950).

**Isobutylisobutylidenamin**  $C_8H_{17}N = (CH_3)_2.CH.CH_2.N:CH.CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Diisobutylchloramin  $(C_4H_9)_2.NCl$  und Natriumalkoholat; aus Isobutyraldehyd und Isobutylamin (BERG, *Bl.* [3] 7, 547). — Flüssig. Siedep.:  $130-131^\circ$ .

**Petinin** (Isobutylamin?). *B.* Bei der trockenen Destillation der Knochen. — Siedep.:  $70,5^\circ$  (ANDERSON, *A.* 70, 32; 80, 53). Entsteht auch, neben Amylamin, bei der Destillation von Wolle, mit Kali (?) (WILLIAMS, *A.* 109, 127).

Ein **Butylamin** (Isobutylamin?) findet sich in den Produkten der trockenen Destillation der Schlempe aus Rübenmelasse (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 302). — *D.* Siehe Trimethylamin. —  $(C_4H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Dem Jodblei ähnliche Blättchen (aus Wasser). Etwas löslich in Alkohol.

4. **Tertiärbutylamin** (Trimethylcarbinamin, 2-Aminomethylpropan)  $(CH_3)_3C.NH_2$ . *B.* Aus Isobutylcarbonimid und Kali (LINNEMANN, *A.* 162, 19), neben Isobutylamin (HOFMANN, *B.* 7, 513; BRAUNER, *A.* 192, 65). Wird als Nebenprodukt bei der Darstellung von Trimethyllessigsäure [aus Trimethylcarbinoljodid und  $Hg(CN)_2$ ] gewonnen (RUDNEW, *Ж.* 11, 163). — Flüssig. Siedep.:  $45,2^\circ$  (i. D.) bei 760 mm (R.). Spec. Gew. = 0,7137 bei  $0^\circ$ ; = 0,7054 bei  $8^\circ$ ; + 0,6931 bei  $15^\circ$  (R.). Mit Tertiärbutyljodid oder Tertiäramyljodid entsteht die Verbindung  $C_4H_9.NH_2.HJ + C_4H_9.NH_2$ . —  $C_4H_{11}N.HCl$ . Ziemlich große Tafeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $270-280^\circ$  (B.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. —  $(C_4H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Monokline Krystalle (B.). Leicht löslich in Alkohol und noch leichter in Wasser. —  $C_4H_{11}N.HJ$ . Äußerst löslich in Alkohol (R.). —  $C_4H_{11}N.HNO_3$ . Sehr lösliche Prismen (R.). — Das neutrale Sulfat verliert, beim Verdunsten, einen Theil der Base und geht in saures Sulfat über.

Verbindung  $C_4H_9.NH_2.HJ + C_4H_9.NH_2$ . *B.* Beim Stehen von 1 Thl. Tertiärbutylamin mit 2 Thln. Tertiärbutyljodid oder Tertiäramyljodid (RUDNEW, *J. pr.* [2] 46, 309). — Große prismatische Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

**Ditrimethylcarbinamin**  $C_8H_{19}N = (C_4H_9)_2.NH$ . *B.* Aus Trimethylcarbinoljodid und Trimethylcarbinamin, bei höchstens  $50^\circ$ , entsteht das Jodid der sekundären Base. Erwärmt man das Gemisch auf  $70^\circ$  oder darüber, so erhält man nur Isobutylen und jodwasserstoffsaures Trimethylcarbinamin (RUDNEW, *Ж.* 11, 174). — Das Hydrojodid  $(C_4H_9)_2.NH.HJ$  ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird, aus der alkoholischen Lösung, nicht durch Aether gefällt. Versetzt man es mit Kali, oder wird es mit Wasser gekocht, so zerfällt es in Trimethylcarbinamin  $C_4H_9.NH_2$  (und Isobutylen?).

5. **Amylamine**  $C_5H_{13}N$ . 1. **Normalamylamin**, 1-Aminopentan  $CH_3(CH_2)_4.CH_2.NH_2$ . *B.* Aus dem Amid der Normalcapronsäure mit Brom und Kalilauge, wie bei Methylamin (HOFMANN, *B.* 15, 770). — Siedep.:  $103^\circ$ . —  $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ .



**5-Chloramylamin**  $C_6H_9ClN = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . *B.* Bei 3 stündigem Erhitzen auf  $180^\circ$  von (6 g)  $\epsilon$ -Phenoxylamylaminhydrochlorid  $C_6H_5O.C_5H_{10}.NH_2.HCl$  mit (20 ccm) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (GABRIEL, *B.* 25, 421). — Beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, entsteht Piperidinhydrochlorid. —  $C_6H_9ClN.HCl$ . Schuppen. Schmelzp.:  $152^\circ$ . —  $(C_6H_9ClN.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelblicher Niederschlag. —  $C_6H_9ClN.HCl.AuCl_3$ . Citronengelbe Blätter. Schmelzp.:  $95-97^\circ$ . Mäßig löslich in kaltem Wasser. — Pikrat  $C_6H_9ClN.C_8H_3N_3O_7$ . Flache, gelbe Nadeln. Schmelzp.:  $123-125^\circ$ .

Base  $CH_3.CHCl.C_4H_8.CH_2.N(CH_3)_2$  s. Piperidin.

**5-Bromamylamin**  $C_6H_9BrN = CH_2Br.(CH_2)_4.NH_2$ . *B.* Bei 5 stündigem Erhitzen auf  $150^\circ$  von 4 g 5-p-Kresoxylamylaminhydrobromid mit rauchender HBr (BLANK, *B.* 25, 3047). — Pikrat  $C_6H_9BrN.C_8H_3N_3O_7$ . Gelbe Nadeln. Schmelzp.:  $108-110^\circ$ .

**2. Sekundäramylamin, 2-Aminopentan**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$ . *B.* Beim Schütteln der Lösung von 1 Thl. Methylpropylketonphenylhydrazon  $(CH_3)_2C(C_6H_5):N.NH.C_6H_5$  in 10 Thln. Alkohol von (96%) mit 25 Thln.  $2\frac{1}{2}$  procentigem Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, *B.* 19, 1927). — Flüssig. Siedep.:  $91,5^\circ$  (i. D.) bei 755 mm (T., *B.* 22, 1856). Riecht stark ammoniakalisch. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Wird aus der wässrigen Lösung durch NaOH gefällt. —  $C_5H_{13}N.HCl$ . Lange, seidenglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $168^\circ$ . —  $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Hellgelbe Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser und in heissem Alkohol. — Dioxyalat  $C_5H_{13}N.C_2H_2O_4$ . Schmelzp.:  $131^\circ$ . — Oxalat  $(C_5H_{13}N)_2.C_2H_2O_4$ . Dünne Blätter (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $230^\circ$ .

**3. Isoamylamin, 4-Amino-2-Methylbutan**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.NH_2$ . *B.* Aus Isoamylcarbonimid und Kali (WÜRTZ, *A.* 76, 334; BRAZIER, GOSSLETH, *A.* 76, 252). Bei der trocknen Destillation der Knochen (ANDERSON, *A.* 105, 335) oder von Leucin (SCHWANERT, *A.* 102, 225). Aus isoamylschwefelsaurem Kalk und alkalischem Ammoniak bei  $250^\circ$  (BERTHELOT, *A.* 87, 372). Durch Destillation von Horn mit Kalilauge (LIMPRICHT, *A.* 101, 296). Aus dem Amid der Isobutylelessigsäure mit Brom und Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 770). Bei der Fäulniß der Hefe (A. MÜLLER, *J.* 1857, 403; HESSE, *J.* 1857, 403). — *D.*: BERG, *B.* 23 [2] 733. — Siedep.:  $95^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7503 bei  $18^\circ$  (WÜRTZ). Spec. Gew. = 0,6848 bei  $95^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *B.* 19, 565). Verbrennungswärme = 876,400 Cal. (A. MÜLLER, *Bl.* 44, 609). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 362. Wird von Chromsäure zu Isovaleriansäure oxydirt (CHAPMAN, THORPE, *A.* 142, 177). Neutralisationswärme durch HCl und  $CO_2$ : MÜLLER, *Bl.* 43, 215. —  $C_5H_{11}N.H_2.HCl$ . Schuppen (WÜRTZ). —  $(C_5H_{11}.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Goldgelbe Blättchen (W.). —  $C_5H_{13}N.HCl$ . COPTCl<sub>2</sub>. Goldgelbe Blättchen (aus verd. HCl). Schmelzp.:  $184^\circ$  (MYLIUS, FÖRSTER, *B.* 24, 2428). Wird durch Wasser zersetzt. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Verbindung  $C_5H_{11}NH_2.HJ + C_5H_{11}.NH_2$ . *B.* Beim Lösen von 19 g des Hydrojodids  $C_5H_{11}NH_2.HJ$  in 29 g Isoamylamin (RUDNEW, *J. pr.* [2] 46, 314). — Blätter.

**Isoamylchloramin**  $C_5H_{11}ClN = C_5H_{11}.NHCl$ . *B.* Beim Versetzen von (neutralem) salzsaurem Isoamylamin mit (1 Mol.) einer neutralen Lösung von NaClO (BERG, *Bl.* [3] 3, 687). — Unangenehm riechendes Oel. Spec. Gew. = 0,968 bei  $0^\circ$ . Zersetzt sich schnell, unter Bildung von salzsaurem Isoamylamin. Verdünnte Säuren bewirken Spaltung in Isoamylamin und Isoamylchloramin.

**Isoamylchloramin**  $C_5H_{11}Cl_2N = C_5H_{11}.N.Cl_2$ . *B.* Beim Destilliren von salzsaurem Isoamylamin mit einem großen Ueberschuss von Chlorkalk (mit Wasser zu einem Brei angerührt) (BERG, *Bl.* [3] 3, 688). — Goldgelbes, heftig riechendes Oel. Siedep.:  $49^\circ$  bei 14 mm;  $58^\circ$  bei 22 mm; spec. Gew. = 1,063 bei  $0^\circ$ . Viel beständiger als Isoamylmonochloramin. Wird von kalten, verdünnten Säuren nicht angegriffen.

**Isoamylbromamin**  $C_5H_{11}BrN = C_5H_{11}.NBr$ . *B.* Aus Isoamylamin und  $CH_3.CO.NBr_2$  (SELIWANOW, *B.* 26, 426). — Rothbraunes Oel. Zerfällt, durch Wasser, in HBrO und Isoamylamin.

**Isoamylmethyldiamin**  $C_7H_{17}N = (CH_3)_2.N.C_5H_{11}$ . Flüssig. Siedep.:  $113-114^\circ$  (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 774).

**Isoamyltrimethyliumjodid**  $C_8H_{20}NJ = (C_5H_{11})N(CH_3)_3J$ . *B.* Aus Trimethylamin und Isoamyljodid (R. MÜLLER, *A.* 108, 4). — Die freie Base  $(CH_3)_3N(C_5H_{11}).OH$  zerfällt, bei der Destillation, wesentlich in  $N(CH_3)_3$ ,  $C_5H_{10}$  und  $H_2O$ , daneben entstehen aber auch  $(CH_3)_3N(C_5H_{11})$  und  $CH_3.OH$  (COLLIE, SCHRYVER, *Soc.* 57, 775). —  $(C_5H_{11})N(CH_3)_3Cl$ . Zerflüßlich. — Das Platindoppelsalz krystallisirt tafelförmig (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 805). —  $C_8H_{20}N_2$ . Rhombische Prismen. Schmelzp.:  $80^\circ$  (M.).

**Isoamyläthylamin**  $C_9H_{21}N = (C_5H_9).N(C_2H_5)$ . *B.* Siehe Triäthylisoamylumjodid (HOFMANN). — Siedep.:  $154^\circ$ . —  $(C_9H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln.

**Isoamylmethyldiäthylumjodid**  $C_{10}H_{24}NJ = C_5H_{11}(C_2H_5)_2(CH_3)NJ$ . *B.* Aus Di-

äthylisoamylamin und Methyljodid (HOFMANN, A. 78, 283). —  $(C_{10}H_{21}NCl)_2.PtCl_4$ . — Die freie Base zerfällt bei der Destillation in Aethylen, Wasser und Methyläthylisoamylamin  $C_5H_{11}.C_2H_5.CH_3.N$ , welches bei  $135^\circ$  siedet (HOFMANN); —  $(C_5H_{11}).(C_2H_5).(CH_3).N.HCl)_2.PtCl_4$ . Nadeln.

Isoamyltriäthylumjodid  $C_{11}H_{26}NJ = (C_5H_{11})(C_2H_5)_3NJ$ . B. Aus Triäthylamin und Isoamyljodid (HOFMANN, A. 78, 279). — Die freie Base zerfällt bei der Destillation nach der Gleichung:  $C_5H_{11}(C_2H_5)_3N.OH = (C_5H_{11})(C_2H_5)_2N + C_2H_4 + H_2O$ . —  $[C_5H_{11}(C_2H_5)_3NCl]_2.PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln.

Isoamyl dibrompropylamin  $C_8H_{17}Br_2N = C_5H_{11}.NH.CH_2.CHBr.CH_2.Br$ . D. Man versetzt die eisessigsäure Lösung von Allylisoamylamin erst mit Brom, dann mit konc. Bromwasserstoffsäure (PAAL, B. 21, 3195). — Oelig. —  $C_8H_{17}Br_2N.HBr$ . Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $230-231^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Isoomeres Hydrobromid  $C_5H_{11}.Br_2N.HBr$ . B. Aus Bromallylisoamylamin  $C_5H_{11}.NH.C_3H_7Br$  und verd. Bromwasserstoffsäure (PAAL, B. 21, 3195). — Nadeln. Schmelzp.:  $150^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Diisoamylamin  $C_{10}H_{23}N = (C_5H_{11})_2NH$ . B. Aus Isoamylamin und Isoamylbromid (HOFMANN, A. 79, 21). Aus Isoamylcarbonimid und Kali (SILVA, Z. 1867, 457). Aus Isoamylbromid und alkoholischem Ammoniak (CUSTER, B. 10, 1333; vgl. Hofm.). — Siedep.:  $178-180^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7825 bei  $0^\circ$  (SILVA, Z. 1867, 457). Siedep.:  $185-187^\circ$  (BELL, B. 10, 1867);  $187^\circ$  (CUSTER). —  $(C_5H_{11})_2NH.HCl$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser (HOFMANN). Ziemlich löslich in Alkohol (MALBOT, A. ch. [6] 13, 504). —  $[(C_5H_{11})_2NH.HCl]_2.PtCl_4$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. —  $(C_5H_{11})_2NH.HJ$ . Blättchen (MALBOT).

Diisoamylchloramin  $C_{10}H_{23}ClN = (C_5H_{11})_2NCl$ . B. Aus salzsäurem Diisoamylamin und (1 Mol.)  $NaClO$  (BERG, Bl. [3] 3, 689). — Erstarrt bei  $-20^\circ$ . Siedep.:  $89^\circ$  bei 12 mm. Spec. Gew. = 0,897 bei  $0^\circ$ . Liefert, mit alkoholischem  $NH_3$ , Amylamylenamin  $C_5H_{11}.N:C_5H_{10}$ .

Triisoamylamin  $C_{15}H_{33}N = (C_5H_{11})_3N$ . B. Aus Diisoamylamin und Isoamylbromid (HOFMANN, A. 79, 22). Aus Isoamylcarbonimid und Kali (SILVA, Z. 1867, 548). — Siedep.:  $257^\circ$  (HOFMANN);  $205^\circ$  (SILVA);  $233-236^\circ$  (MALBOT, A. ch. [6] 13, 504). Isoamylchlorid wirkt bei  $180^\circ$  nach der Gleichung:  $N(C_5H_{11})_3 + C_5H_{11}Cl = N(C_5H_{11})_3HCl + C_5H_{10}$ . Isoamyljodid erzeugt bei  $180^\circ$  Diisoamylamin (MALBOT).  $N(C_5H_{11})_3 + C_5H_{11}J = NH(C_5H_{11})_2.HJ + 2C_5H_{10}$ . Bei höchstens  $150^\circ$  und namentlich in Gegenwart von Alkohol entsteht Tetraisoamylumjodid (M.). —  $(C_5H_{11})_3N.HCl$ . Perlmutterglänzende Krystallmasse (H.). Hält  $1 H_2O$  (MALBOT). —  $[(C_5H_{11})_3N.HCl]_2.PtCl_4$ . Rhombische Prismen (S.).

Tetraisoamylumjodid  $C_{20}H_{44}NJ = (C_5H_{11})_4NJ$ . B. Aus Triisoamylamin und Isoamylbromid oder aus Isoamylbromid und  $NH_3$  (HOFMANN, A. 79, 24). — Fettartige Blättchen, wenig löslich in Wasser. Monokline Krystalle (LANG, J. 1867, 491). — Die freie Base ist ölig, bildet aber ein krystallisiertes Hydrat. —  $[(C_5H_{11})_4NCl]_2.PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln. — Krystallform verschiedener Salze des Tetraisoamylumhydrates: LANG.

Das Isoamylamin aus aktivem Isoamylalkohol ist linksdrehend, das entsprechende Di- und Triisoamylamin rechtsdrehend. Die Salze der aktiven Isoamylamine sind leichter löslich und krystallisiren schlechter als jene der inaktiven Isoamylamine (PLIMPTON, Soc. 39, 332).

Inaktives Isoamylamin  $C_5H_{11}.NH_2$  (aus inaktivem  $C_5H_{11}Cl$  und  $NH_3$  bereitet) ist flüssig. Siedep.:  $96-97^\circ$  bei 766 mm. Spec. Gew. = 0,7678 bei  $0^\circ$ , = 0,7501 bei  $22,5^\circ$ . — Vom Platindoppelsalz lösen 100 Thle. Wasser bei  $14^\circ$  1,7 Thle. (P.).

Inaktives Diisoamylamin  $(C_5H_{11})_2NH$ . Siedep.:  $185-186^\circ$ . Spec. Gew. = 0,7878 bei  $0^\circ$ , = 0,7776 bei  $14^\circ$ . Unlöslich in Wasser (P.). —  $C_{10}H_{23}N.HCl$ . Tafeln, wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, ganz unlöslich in Aether (Trennung von Triisoamylaminsalz). — Das Platin- und Golddoppelsalz sind löslich in Alkohol, aber unlöslich in Wasser.

Inaktives Triisoamylamin  $(C_5H_{11})_3N$ . Siedep.:  $237^\circ$ . Spec. Gew. = 0,7882 bei  $13^\circ$ . —  $C_{15}H_{33}N.HCl$ . Schuppen. Löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. — Das Platin- und Golddoppelsalz lösen sich in Alkohol, aber nicht in Wasser (P.).

Aktives Isoamylamin  $C_5H_{11}.NH_2$  (bereitet aus aktivem Amylalkohol). Siedep.:  $96-97^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7725 bei  $0^\circ$ . Rechtsdrehend (P.). —  $C_5H_{11}.NH_2.HCl$ . Sehr zerfließlich. Schwach rechtsdrehend. —  $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Schuppen. Gleich ganz dem Salz des inaktiven Isoamylamins. 100 Thle. Wasser lösen bei  $14^\circ$  2,4 Thle. Fast unlöslich in Alkohol.

Aktives Diisoamylamin  $(C_5H_{11})_2NH$ . Siedep.:  $182-184^\circ$ . Spec. Gew. = 0,7878 bei  $0^\circ$ . Rechtsdrehend (P.). —  $C_{10}H_{23}N.HCl$ . Glasige Masse, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. — Das Platindoppelsalz ist löslich in Alkohol und sehr wenig in Wasser.



— Das Goldsalz fällt als gelber, amorpher Niederschlag aus und scheidet sich, aus wässrigem Alkohol, als eine Krystallhaut ab.

**Aktives Triisoamylamin**  $(C_5H_{11})_3N$ . Siedep.: 230–237°. Spec. Gew. = 0,7964 bei 13°. Stark rechtsdrehend (P.). — Das salzsaure Salz ist ein Syrup, der im Exsiccator erstarrt. — Das Platinsalz und Goldsalz (Nadeln aus schwachem Alkohol) lösen sich in Alkohol, aber nicht in Wasser.

**Isoamylisoamylidenamin**  $C_{10}H_{21}N$  s. S. 952.

**Isoamylamin und Oenanthol** (Diisoamylidionanthylidenamin) s. S. 955.

**4. Tertiärämylamin (Dimethyläthylcarbinamin, 2-Amino-2-Methylbutan)**  $(CH_3)_2(C_2H_5).C.NH_2$ . B. Aus Pseudoamylharnstoff und Kali (WÜRTZ, Z. 1867, 38). Entsteht, neben Dimethyläthyllessigsäurenitril, bei der Einwirkung von Dimethyläthylcarbinoljodid auf Kalium- und Quecksilbercyanür (WYSCHNEGRADSKY, A. 174, 60). Bei der Einwirkung von Dimethyläthylcarbinoljodid auf Silbercyanat und Zerlegen des gebildeten Amylcarbonimids mit konzentrierter HCl im Rohr (RUDNEW, Z. 11, 171). — Flüssig. Siedep.: 77,5–78° (i. D.) bei 757,7 mm von 0° (R.). Spec. Gew. = 0,7611 bei 0°; = 0,7475 bei 15,5° (R.). Tertiärbutyljodid erzeugt die Verbindung  $C_5H_{11}.NH_2.HJ + C_5H_{11}.NH_2$ .

$C_5H_{13}N.HCl$ . Oktaeder. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Aether. —  $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.). —  $C_5H_{11}.NH_2.HJ + C_5H_{11}.NH_2$ . B. Beim Stehen von 14 g Tertiärämylamin mit 28 g Tertiärbutyljodid (RUDNEW, J. pr. [2] 46, 309). — Große blättrige Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt.

Mit Brom liefert 2-Amino-2-Methylbutan **Bromamylamin**  $C_5H_{12}Br.N$ , das sich nur mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt (W.).

**5. Tertiärbutylcarbinamin (Trimethyläthylamin, Trimethylcarbincarbinamin, Aminodimethylpropan)**  $(CH_3)_3C.CH_2.NH_2$ . B. Aus Trimethylacetonitril, gelöst in 10 Thln. absol. Alkohol, und Natrium (FREUND, LENZE, B. 23, 2867; 24, 2156). — Flüssig. Siedep.: 82–83°. Liefert, mit  $HNO_3$ , Dimethyläthylcarbinol (TISSIER, B. 24 [2] 557). —  $C_6H_{13}N.HCl$ . Schmilzt gegen 275°. —  $(C_5H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. —  $C_5H_{13}N.HCl.AuCl_3$ . Citronengelbe Nadeln.

**Butylamylamin** (mit tertiären Radikalen).  $C_6H_{21}N = C(CH_3)_3.NH(C[CH_3]_2C_2H_5)$ . B. Trimethylcarbinamin und tertiäres Amyljodid verbinden sich, bei längerem Stehen in der Kälte, zu dem Hydrojodid  $C_4H_9.(C_5H_{11})NH.HJ$ . Das Hydrojodid ist unbeständig, zersetzt sich beim Aufbewahren und zerfällt, schon beim Auflösen in Wasser, unter Abscheidung von Trimethylcarbinamin (RUDNEW).

**6. Hexylamine**  $C_6H_{15}N$ . 1. **1-Normalhexylamin, 1-Aminohexan**  $CH_3(CH_2)_4.CH_2.NH_2$ . B. Aus (Petroleum-) Hexylchlorid und Ammoniak (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 527). Aus dem Amid der Oenanthsäure mit Brom und Alkali (HOFMANN, B. 15, 771). Man behandelt Methylnormalhexylketoxim mit  $PCl_5$  (und Aether) und dann mit Wasser und kocht das in der Aetherschicht befindliche Normalhexylacetamid mit Kalilauge (HANTZSCH, B. 24, 4021). — D. Man behandelt (1 Mol.) Oenanthylamid, in alkalischer Lösung (4 Mol. Alkali in fünfprocentiger Lösung), mit (1 Mol.) Brom (FRENTZEL, B. 16, 744). — Siedep.: 128 bis 130° (HOFMANN); 125–128°; spec. Gew. = 0,768 bei 17° (PELOUZE, CAHOURS). —  $C_6H_{13}.NH_2.HCl$ . Blättchen. —  $(C_6H_{13}.NH_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Schuppen.

Base  $CH_3.CHCl[CH_2]_4.N(CH_3)_2$  s. Pentallylcarbindimethylamin.

**Dihexylamin**  $C_{12}H_{27}N = (C_6H_{13})_2NH$ . B. Aus (Petroleum-) Hexylchlorid und alkoholischem Ammoniak (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 528). — Siedep.: 190–195°.

**Trihexylamin**  $C_{18}H_{39}N = (C_6H_{13})_3N$ . B. Bei der Destillation von Oenantholammoniumdisulfid mit Kalk (PETERSEN, A. 101, 310; 102, 312). Aus (Petroleum-) Hexylchlorid und alkoholischem Ammoniak (PELOUZE, CAHOURS, J. 1863, 527). — Siedep.: 260° (P.). —  $C_{18}H_{39}N.HCl$ . —  $(C_{18}H_{39}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Glänzende Blättchen. — Verbindet sich mit Aethyljodid zu flüssigem Aethyltrihexyliumjodid  $(C_6H_{13})_3(C_2H_5)NJ$  (P.).

2. **2-(β)-Hexylamin, 2-Aminohexan**  $CH_3.CH(NH_2).C_4H_9$ . B. Aus (Mannit-) Hexyljodid und  $NH_3$  (UPPENKAMP, B. 8, 56). Daneben entstehen Hexylen- und Polyhexylene (JAHN, M. 3, 170). Aus 2-Nitrohexan mit Zinkstaub und alkoholischer Essigsäure (KONOWALOW, B. 24 [2] 108). — Siedep.: 116° (i. D.); spec. Gew. = 0,7638 (UPPENKAMP). Zerfällt, beim Erhitzen mit β-Hexyljodid, in Hexylen und jodwasserstoffsäures β-Hexylamin. —  $(C_6H_{18}NCl)_2.PtCl_4$ . Leicht lösliche, gelbe Blättchen.

3. **1-Amino-1-Methylpentan**  $C_4H_9.CH(NH_2).CH_3$ . Base  $CH_3.CHCl.C_2H_4.CH(CH_3).NH_2$  s. Methylbutallylcarbinamin  $C_6H_{13}N$ .

4. **Isohexylamin, 5-Amino-2-Methylpentan**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . B. Aus Isohexylchlorid und alkoholischem Ammoniak (ROSSI, A. 133, 181). —  $(C_6H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Schuppen.

5. **Pseudohexylamin, 3'-Amino-3-Methylpentan**  $(C_2H_5)_3CH.CH_2.NH_2$ . B. Durch Reduktion einer siedenden alkoholischen Lösung von Diäthylacetoneitril  $(C_2H_5)_3CH.CN$  mit Natrium (FREUND, HERRMANN, B. 23, 192). — Ammoniakalisch riechendes Öl. Siedep.:  $125,3^\circ$  (kor.). —  $C_6H_{15}N.HCl$ . Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung gegen  $187^\circ$ . Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_6H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Niederschlag, aus goldgelben, glänzenden Schuppen bestehend.

6. **Methyläthylcarbinolamin, 3-Amino-3-Methylpentan**  $(C_2H_5)_3C(NH_2).CH_3$ . B. Aus dem Isonitril  $(C_2H_5)_3C(CH_3).NC$  und  $HCl$  (SHDANOW, A. 185, 123). — Siedep.:  $108-110^\circ$

7. **Heptylamine**  $C_7H_{17}N$ . 1. **Normalheptylamin, 1-Aminoheptan**  $CH_3(CH_2)_5CH_2.NH_2$ . Beim Eintragen eines Gemenges von 1 Mol. Caprylsäureamid und 1 Mol. Brom in fünfprocentige Kalilauge (HOFMANN, B. 15, 772). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Oenantholphenylhydrazin mit Natriumamalgam und Eisessig (TAFEL, B. 19, 1928). Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Oenanthaldoxim mit Natriumamalgam und Eisessig (GOLDSCHMIDT, B. 20, 729). — D. Man trägt 1 Mol. Caprylamid in die Lösung von 1 Mol. Brom in 4 Mol.  $KOH$  (gelöst in der 16fachen Menge  $H_2O$ ) ein und erhitzt die Lösung (durch Einleiten von Dampf) möglichst schnell zum Kochen (HOOGWERFF, DORP, R. 6, 386). — Siedep.:  $153-155^\circ$ . —  $(C_7H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$  (H.). Schwärzt sich bei  $220$  bis  $230^\circ$  (H., D.). — Pikrat  $C_7H_{17}N.C_6H_3(NO_2)_3O$ . Nadeln. Schmelzp.:  $120-121,5^\circ$  (HOOGWERFF, DORP).

2. **2-Aminoheptan** (?)  $CH_3(CH_2)_4CH(NH_2).CH_3$  (?). B. Aus (Petroleum-) Heptylchlorid und  $NH_3$  (CAHOURS, PELOUZE, J. 1863, 528). — Siedep.:  $145-147^\circ$  (SCHORLEMMER, A. 127, 318). —  $(C_7H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Schuppen.

## 8. Oktylamine $C_8H_{19}N$ .

1. **Normaloktylamin, 1-Aminooktan**  $CH_3(CH_2)_6CH_2.NH_2$ . B. Aus Oktyljodid und alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$  (RENESE, A. 166, 85). Aus Nitrooktan mit Eisenfeile und Eisessig (EICHLER, B. 12, 1885). Aus Oktylalkohol und  $ZnCl_2.NH_3$  bei  $280^\circ$  (MERZ, GASIOROWSKI, B. 17, 629). — Siedep.:  $185-187^\circ$  (E.). Zieht an der Luft  $CO_2$  an. Liefert mit Brom und Kali die ölige Verbindung  $C_8H_{17}.NBr_2$ , welche, beim Kochen mit Natronlauge, in das Säurenitril  $C_8H_{15}.CN$  übergeht (HOFMANN, B. 17, 1920). —  $C_8H_{19}N.HCl$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol (R.). —  $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe Blättchen, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Das Oktylamin, aus Nonansäureamid mit Brom und Kalilauge bereitet, siedet bei  $171-174^\circ$  (HOFMANN, B. 15, 773). Darstellung aus Nonanamid: HOOGWERFF, DORP, R. 6, 387. — Siedep.:  $179-180^\circ$  (i. D.) (H., D.). — Pikrat  $C_8H_{19}N.C_6H_3(NO_2)_3O$ . Längliche Tafeln. Schmelzp.:  $112-114^\circ$  (H., D.). —  $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$  (H.).

**Dioktylamin**  $C_{16}H_{35}N = (C_8H_{17})_2NH$ . B. Entsteht, neben Oktylamin, aus  $C_8H_{17}.J$  und  $NH_3$  (RENESE). Aus Oktylalkohol und  $ZnCl_2.NH_3$  bei  $280^\circ$  (MERZ, GASIOROWSKI, B. 17, 630). — Nadeln. Schmelzp.:  $36,5^\circ$ ; Siedep.:  $297-298^\circ$  (M., G.). Riecht nach Talg. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Aether. —  $C_{16}H_{35}N.HCl$ . Blätter (aus Alkohol). Kaum löslich in Wasser und noch weniger in Aether. Leicht löslich in Alkohol (M., G.). —  $(C_{16}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Kleine Schuppen (aus Alkohol).

**Trioktylamin**  $C_{24}H_{51}N = N(C_8H_{17})_3$ . B. Aus Isobutylalkohol und  $ZnCl_2.NH_3$  bei  $280^\circ$  (MERZ, GASIOROWSKI, B. 17, 632). — Langsam erstarrendes Öl. Siedep.:  $365-367^\circ$ . Reichlich löslich in Aether und absolutem Alkohol. Die Salze sind theilweise ölig. —  $(C_{24}H_{51}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Bräunliches Öl, das zu einer klebrigen Masse eintrocknet.

2. **Sekundäroktylamin, 2-Aminooktan**  $CH_3.CH(NH_2).C_6H_{13}$ . B. Aus sekundärem Oktyljodid (aus Ricinusöl) und  $NH_3$  (CAHOURS, A. 92, 399; SQUIRE, A. 92, 400). Aus Methylhexylcarbinol und  $ZnCl_2.NH_3$  bei  $280^\circ$  (MERZ, GASIOROWSKI, B. 17, 634). — Siedep.:  $162,5^\circ$  (JAHN, M. 3, 172; vgl. B. 8, 805). BOUS (J. 1855, 526) giebt den Siedepunkt  $175^\circ$ , CAHOURS  $172-175^\circ$ ; spec. Gew. = 0,786. Liefert, beim Erhitzen mit sekundärem Oktyljodid:  $NH_4J$ , Oktylen, Polyoktylene und jodwasserstoffsäures Sekundäroktylamin. Selbst Methyljodid bewirkt nur sehr langsam eine Methylierung des Sekundäroktylamins (JAHN). —  $C_8H_{19}NCl$ .  $AuCl_3$ . Blättchen (B.). —  $(C_8H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Goldglänzende Blättchen (S.; B.). — Salze: CAHOURS.



Aus (Petroleum-) Oktylchlorid und Ammoniak soll (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529) dasselbe (?) Oktylamin (Siedep.: 168—172°) entstehen.

**Dioktylamin**  $C_{16}H_{35}N = (C_8H_{17})_2.NH$ . *B.* Aus Methylhexylcarbinol und  $ZnCl_2.NH_3$  bei 280° (MERZ, GASTOROWSKI, *B.* 17, 636). — Flüssig. Siedep.: 260—270°. —  $C_{16}H_{35}N.HCl$ . Blättchen (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 511). —  $(C_{16}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Braune, zähe Masse. —  $C_{16}H_{35}N.HCl.AuCl_3$ . Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol).

**Trioktylamin**  $C_{24}H_{51}N = (C_8H_{17})_3.N$ . *B.* Aus Methylhexylcarbinol und  $ZnCl_2.NH_3$  bei 280° (MERZ, GASTOROWSKI, *B.* 17, 637). — Flüssig. Siedep.: 370°. — Das Hydrochlorid ist ölig. —  $(C_{24}H_{51}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Rothbraunes Harz.

## 9. Nonylamine $C_9H_{21}N$ .

1. **Normalnonylamin**  $C_8H_{17}.CH_2.NH_2$  (?). *B.* Aus (Petroleum-) $C_9H_{19}Cl$  und  $NH_3$  (PELOUZE, CAHOURS, *J.* 1863, 529). — Siedep.: 190—192°.

Das Nonylamin, aus Caprinsäureamid mit Brom und Kalilauge bereitet, siedet gegen 195° (HOFMANN, *B.* 15, 773). —  $(C_9H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$ .

2. **1-Amino-2-Methyloktan, Nonylamin**  $C_8H_{13}.CH(CH_3).CH_2.NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von Methylhexylcarbinyanid  $C_9H_{17}N$  mit Natrium (und absolutem Alkohol) (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3355). — Oel. Siedep.: 185—186°.  $HNO_3$  erzeugt Nonylen und Nonylalkohol. —  $C_9H_{21}N.HCl$ . Nadeln. Schmelzp.: 130°. —  $(C_9H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Niederschlag, aus gelben Nadeln bestehend.

**10. I-Dodekylamin**  $C_{12}H_{27}N = C_{12}H_{25}.NH_2$ . *B.* Beim Kochen von Dodekyltridekylharnstoff  $NH(C_{12}H_{25}).CO.NH.C_{13}H_{27}$  mit Kali (LUTZ, *B.* 19, 1440). Durch Reduktion von Lauronitril mit Natrium (und Alkohol) (KRAFFT, *B.* 23, 2363). — Perlmutterglänzende Krystallmasse. Schmelzp.: 25°; Siedep.: 247—249° (L.). Schmelzp.: 27—28°; Siedep.: 134—135° bei 15 mm (K.R.). —  $C_{12}H_{27}N.HCl$ . Nadeln. —  $(C_{12}H_{27}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe, glänzende Flitter (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 215°.

**11. I-Tridekylamin**  $C_{13}H_{29}N = C_{13}H_{27}.NH_2$ . *B.* Beim Destilliren von 1 Thl. Tridekylmyristylharnstoff mit 1 Thl. festen Kalis (LUTZ, *B.* 19, 1436). — Glänzende, fettige Masse von laugenartigem Geruch. Schmelzp.: 27°; Siedep.: 265°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. —  $C_{13}H_{29}N.HCl$ . Nadeln. —  $(C_{13}H_{29}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Glänzende, gelbe Flitterchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 233°. Schwer löslich in heißem Alkohol. —  $(C_{13}H_{29}N)_2.H_2SO_4$ . Seideglänzende Nadeln. Zersetzt sich bei 200°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

**12. I-Tetradekylamin**  $C_{14}H_{31}N = C_{14}H_{29}.NH_2$ . *B.* Durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Tetradekylalldoxim mit Natriumamalgam (KRAFFT, *B.* 23, 2361). Man hält die Lösung, durch zeitweiligen Zusatz von Essigsäure, stets sauer. Durch Reduktion von Myristonitril, gelöst in Alkohol, mit Natrium (KRAFFT). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 37°; Siedep.: 162° bei 15 mm. —  $C_{14}H_{31}N.HCl$ . Silberglänzende Blättchen (aus Aether). Schwer löslich in kaltem Aether, leicht in Alkohol. —  $(C_{14}H_{31}N.HCl)_2.PtCl_4$ .

**13. Cetylamin (I-Hexadekylamin)**  $C_{16}H_{35}N = C_{16}H_{33}.NH_2$ . *B.* Man trägt in eine Lösung von (3 Thln.) Palmitonitril in (30 Thln.) absol. Alkohol (4 g) Natrium in kleinen Portionen ein, erwärmt dann allmählich bis 120°, gießt die warme Lösung in viel Wasser und säuert mit Salzsäure an. Das gefällte Hydrochlorid löst man in wenig Alkohol und fällt es, bei 0°, mit viel Aether (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 812). — Silberglänzende Blätter. Schmelzp.: 45—46°. Siedep.: 330° (kor.); 187° bei 15 mm. Sehr unbeständig. —  $C_{16}H_{35}N.HCl$ . Silberglänzende Blätter (aus Aetheralkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol. —  $(C_{16}H_{35}N.HCl)_2.PtCl_4$  (im Vakuum getrocknet). Niederschlag. — Das Hydrojodid schmilzt unter Zersetzung, bei 170—172°.

**Cetyläthylamin**  $C_{18}H_{39}N = C_{16}H_{33}.NH.C_2H_5$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Cetylamin und überschüssigem  $C_2H_5J$  bei 150° (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 814). — Krystallinische Masse. Schmelzp.: 27—28°. Siedet, nicht unzersetzt, bei 342° (kor.); siedet, unzersetzt, bei 195—196° bei 15 mm. —  $C_{18}H_{39}N.HJ$ . Silberglänzende Blättchen (aus Aetheralkohol). Zersetzt sich bei 162—166°.

**Cetyldiäthylamin**  $C_{20}H_{43}N = C_{16}H_{33}.N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 5 Thln. Cetyljodid mit (2 Thln.) Diäthylamin bei 150° (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 814). — Blätterig-krystallinisch. Schmelzp.: 6—8°; Siedep.: 355° (kor.); 204—206° bei 15 mm. Unbeständig. —  $(C_{20}H_{43}N.HCl)_2.PtCl_4$ .

**Cetyltriäthyljumjodid**  $C_{22}H_{48}JN = C_{16}H_{33}.N(C_2H_5)_2.C_2H_5J$ . *B.* Aus Diäthylecetylamin und  $C_2H_5J$  (KRAFFT, MOYE). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $180-181^\circ$ .

**Tricetylamin**  $C_{48}H_{99}N = (C_{16}H_{33})_3N$ . *B.* Aus  $C_{16}H_{33}J$  und  $NH_3$  (FRIDAU, A. 83, 25). — Nadeln. Schmelzp.:  $39^\circ$ . —  $(C_{48}H_{100}NCl)_2.PtCl_4$ . Gelber Niederschlag.

**14. 1-Septdekylamin**  $C_{17}H_{37}N = C_{17}H_{35}.NH_2$ . *B.* Beim Schmelzen von Septdekylstearyl-harnstoff  $NH(C_{17}H_{35}).CO.NH(C_{18}H_{35}O)$  mit Kali oder beim Erhitzen desselben mit  $HCl$  auf  $200^\circ$  (HOFMANN, B. 15, 774). — *D.* Man erhitzt Septdekylstearylharnstoff mit  $CaO$  (TURPIN, B. 21, 2487). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $49^\circ$ ; Siedep.:  $335-340^\circ$  (TURPIN). Nicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. —  $C_{17}H_{37}N.HCl$ . Fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (T.). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht aber löslich in Alkohol. —  $(C_{17}H_{37}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Niederschlag, aus gelben Krystallfittern bestehend.

**15. Dimyricylamin**  $C_{60}H_{123}N = (C_{30}H_{61})_2NH$ . *B.* Bei anhaltendem Einleiten von Ammoniakgas in Myricyljodid bei  $120^\circ$  (PREVERLING, A. 183, 351). — Krystallinisch; Schmelzp.:  $78^\circ$ .

## Anhang. Derivate des Hydroxylamins.

**1. Basen**  $CH_5NO$ . 1.  **$\alpha$ -Methylhydroxylamin**  $CH_3O.NH_2$ . *B.* Aus äthylbenzhydroxamsaurem Methyl ester und Salzsäure (LOSSEN, ZANNI, A. 182, 225). —  $CH_5NO.HCl$ . Prismen. Schmelzp.:  $149^\circ$  (LOSSEN, B. 16, 827). Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in perlmutterglänzenden Schuppen gefällt (PETRACEK, B. 16, 827). —  $(CH_5NO.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangefarbene Prismen oder Tafeln.

2.  **$\beta$ -Methylhydroxylamin, Oxyaminomethan**  $CH_3.NH.OH$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -Benzaldoximethyläther mit Salzsäure (DITTRICH, B. 23, 3598). Entsteht, neben Methylamin, bei der Reduktion von Nitromethan mit (1 Mol.) eisenfreiem  $SnCl_2$  (+  $HCl$ ) (HOFFMANN, V. MEYER, B. 24, 3531). —  $CH_5NO.HCl$ . Lange Prismen. Schmelzp.:  $85-90^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit FEHLING'scher Lösung entstehen  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Methylamin (KIRPAL, B. 25, 1715).

**2. Aethylhydroxylamin (Aethoxylamin)**  $C_2H_7NO$ . 1.  **$\alpha$ -Aethylhydroxylamin**  $NH_2.OC_2H_5$ . *B.* Aus äthylbenzhydroxamsaurem Aethyl ester  $C_2H_5O.N(C_2H_5)(OC_2H_5)$  und Salzsäure (LOSSEN, ZANNI, A. 182, 223). — Stark, aber nicht nach  $NH_3$  riechende, brennbare Flüssigkeit. Siedep.:  $68^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8827 bei  $7,5^\circ$  (GÜRKE, A. 205, 277). In jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar. Reagirt alkalisch. Natrium wirkt nach einiger Zeit lebhaft ein und erzeugt  $NH_3$  und ein stickstoffhaltiges Natriumsalz. In Silberlösung bewirkt Aethylhydroxylamin einen weissen Niederschlag, der beim Kochen, unter Gasentwicklung, in metallisches Silber übergeht. Ueberschüssiges Aethylhydroxylamin färbt Kupferlösung azurblau und lässt, beim Kochen, einen apfelgrünen, flockigen Niederschlag ausfallen, ohne dass hierbei Reduktion des Kupferoxyds eintritt, selbst nach dem Zusatz von Kali (G.).

Salze: GÜRKE. —  $C_2H_7NO.HCl$ . *D.* Man sättigt wasserhaltigen Aether mit Salzsäuregas und erhitzt damit Aethylbenzhydroxamsäureester. — Schuppige Blätter. Schmelzp.:  $128^\circ$ . Verflüchtigt sich leicht beim Abdampfen der Lösungen. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,14) auf  $150^\circ$ , in  $C_2H_5.Cl$ , Hydroxylaminsalz und zuletzt in  $NH_4Cl$ . Auch bei der trockenen Destillation des Salzes wird  $NH_4Cl$  gebildet. —  $(C_2H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$ . Prismatische Krystalle; in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich (LOSSEN, ZANNI). —  $C_2H_7NO.H_2SO_4$ . Krystallisirt sehr schwer; äusserst leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol. — Dioxalat  $C_2H_7NO.C_2H_4O_4$ . Pulver.

2.  **$\beta$ -Aethylhydroxylamin, Oxyaminoäthan**  $C_2H_5.NH.OH$ . *B.* Bei 8stündigem Erhitzen auf  $140^\circ$  von  $\beta$ -Aethyl- $\alpha$ -Benzylhydroxylamin mit konc. Salzsäure (BEHREND, LEUCHS, A. 237, 239). — Reducirt FEHLING'sche Lösung.

Basen  $C_4H_9NO$ . a. **Aethoxyläthylamin**  $C_4H_9O.NH.C_2H_5$ . *B.* Entsteht, neben höher äthylirten Derivaten, beim Erwärmen von  $\alpha$ -Aethylhydroxylamin mit  $C_2H_5Br$  (LOSSEN, A. 252, 230). Man zersetzt die gebildeten Salze durch  $KOH$ , fraktionnirt die freien Basen und stellt aus den niedriger siedenden Theilen ein saures Oxalat dar. — Flüssig. Siedep.:  $83^\circ$ ; spec. Gew. = 0,829 bei  $0^\circ$ . Riecht nach Häringlake. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reducirt, in der Wärme, Silberlösung. Beim Erhitzen mit konc.  $HCl$  auf  $220^\circ$  entstehen  $C_2H_5Cl$  und Aethylamin. —  $C_4H_9NO.HCl$ . Oel. —  $(C_4H_9NO$ .



$\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$ . Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol, durch Aether und Benzol, in gelben Nadeln gefällt. Schmelzp.:  $158^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Blättchen (aus absolutem Alkohol + Benzol). Ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol. — Dioxalat  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Triklone (Hеснт, A. 252, 237) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $112^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol.

b. **Aethyloxyäthylamin (Diäthylhydroxylamin?)**  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO} = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  entsteht, neben Hydroxylamin, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpeteräther (Lossen, A. Spl. 6, 238). Seine Salze sind in Wasser und Alkohol löslicher, als die des Hydroxylamins. Die freie Base ist ein in Wasser leicht löslicher Syrup, der stark alkalisch reagiert und sich mit den Wasserdämpfen schwer verflüchtigt. —  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ . Syrup. —  $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Orange gelbe Blättchen, in warmem absolutem Alkohol und Wasser leicht löslich. —  $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . Blättchen. —  $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO})_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ . — Dioxalat  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Prismen. — Oxalat  $(\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Prismen.

**Propyldiäthylaminoxid**  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7) \cdot \text{O}$ . B. Man lässt eine Lösung von (2 Mol.) Zinkäthyl in Aether mit (1 Mol.) Nitropropan 5 Tage stehen und gießt das Produkt in Eiswasser (BEWAD, Z. 21, 44).  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 (\text{OZn} \cdot \text{C}_3\text{H}_5)_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO} + 2\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Man destilliert mit Wasserdämpfen, behandelt das Destillat mit Salzsäure, übersättigt die abfiltrirte, salzsaure Lösung mit Kali und destilliert. — Flüssig. Siedep.:  $167\text{—}170^\circ$ . Spec. Gew. = 0,8880 bei  $0^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Reducirt Silber und Kupfersalze. Wird von Zink und Schwefelsäure zu Diäthylpropylamin reducirt. —  $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ . Krystalle.

## B. Basen $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}$ .

Zu den Basen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}$  gehören die Aminoderivate der Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Allylamin  $\text{CH}_2\text{:CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$  = Aminopropylen. Man erhält sie, analog den Basen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$ , durch Behandeln der Jodide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{J}$  (oder auch der Bromide  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$ ) mit Ammoniak.  $\text{C}_3\text{H}_5\text{J} + \text{NH}_3 = \text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HJ}$ . —  $\text{C}_4\text{H}_8 \cdot \text{Br}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr} + \text{NH}_4\text{Br}$ .

Eine Reihe sekundärer Basen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}$  entsteht durch Behandeln der Pyridinbasen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\text{N}$ , in alkoholischer Lösung, mit Natrium. In diesen Basen sind die Elemente, wie bei den Körpern der aromatischen Reihe, ringförmig gebunden. Dieselben sind in der aromatischen Reihe abgehandelt.

**I. Vinylamin, Aminoäthen**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} = \text{CH}_2\text{:CH} \cdot \text{NH}_2$ . B. Beim Kochen einer Lösung von 2-Bromäthylamin-Hydrobromid  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$  in Wasser mit Silberoxyd (GABRIEL, B. 21, 1049). Beim Erwärmen von 2,05 g  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$ , gelöst in 10 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  mit (10 ccm) Normalkalilauge auf  $45\text{—}48^\circ$  (G., B. 21, 2665). Man destillirt, nach Zusatz von überschüssigem Kali, so lange eine Probe mit Pikrinsäurelösung (von 1/10) keine Fällung giebt. — Reagirt stark alkalisch. Zersetzt sich sehr leicht: schon beim Stehen der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes entsteht eine Base  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ . Beim Abdampfen mit überschüssiger  $\text{HCl}$  (HBr oder HJ) entstehen die Salze des  $\beta$ -Chloräthylamins. Liefert, mit überschüssiger Schwefelsäure, die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{SO}_4$ . Mit  $\text{SO}_2$  entsteht Taurin. Beim Abdampfen mit Salpetersäure entsteht  $\beta$ -Oxäthylamininitrat  $\text{OH} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ . — Giftig. —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Kleine Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit  $\text{H}_2\text{O}$ . —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HJ})_3 \cdot (\text{BiJ}_3)_2$  bei  $90^\circ$ . Zinnoberrother Niederschlag, aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. — Pikrat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ . Kleine monokline (Fock, B. 21, 1050) Tafeln. Schmelzp.:  $142^\circ$ . Leicht löslich in lauwarmem Wasser.

**Verbindung**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . B. Beim Verdunsten von Vinylamin mit überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (GABRIEL, B. 21, 1056). — Rhomboëder (aus Wasser). Schmilzt oberhalb  $230^\circ$  unter Bräunung. Leicht löslich in warmem Wasser. Wird durch  $\text{BaCl}_2$  und durch  $\text{BiJ}_3 \cdot \text{KJ}$  nicht gefällt.

**Base**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$ . B. Beim Eindampfen einer wässrigen Lösung von salzsaurem Vinylamin (GABRIEL, B. 21, 1053).  $2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}(\text{NH}_2)_2$ . — Pikrat  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7)_2$ . Citronengelber Niederschlag. Erweicht gegen  $180^\circ$ ; schmilzt bei  $195\text{—}200^\circ$ .

**2,2-Dijodvinylamin**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{J}_2\text{N} = \text{CJ}_2\text{:CH} \cdot \text{NH}_2$ . B. Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Diazoxyakrylsäureäthylester mit einer ätherischen Jodlösung (BUCHNER, CURTIUS, B. 19, 851). Man verdunstet die ätherische Lösung und lässt den Rückstand mit konc. wässrigem  $\text{NH}_3$  stehen. — Kleine Prismen (aus Wasser). Wird bei  $170^\circ$  gelb und

schmilzt unter völliger Zersetzung bei  $192^\circ$ . Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leichter in heißem Alkohol. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl.

**Vinyltrimethylumhydrat (Neurin)**  $C_5H_9NO = C_5H_9.N(CH_3)_3.OH$ . V. Findet sich als höchst giftiges glycerinphosphorsaures (?) Salz in den Nebennieren (MARINO, *G.* 18, 203). — B. Beim Behandeln von Protagon mit Baryt (LIEBREICH, *B.* 2, 12). Beim Erhitzen des Bromids  $C_5H_9Br.N(CH_3)_3$  mit  $Ag_2O$  (HOFMANN, *J.* 1858, 339; BAeyer, *A.* 140, 311). Entsteht, neben Neuridin  $C_5H_{11}N_3$ , bei 5–6 tägiger Fäulniss von Fleisch (BRIEGER, *B.* 16, 1190, 1406; 17, 516, 1137). — Aeufserst löslich in Wasser; wird deshalb der wässerigen Lösung durch Aether,  $CHCl_3$  oder Fuselöl nur langsam entzogen (MARINO, *G.* 13, 441). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 367. Reagirt stark alkalisch und bildet mit Salzsäure Nebel. Die verdünnte wässerige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen, aus der konzentrierten Lösung entweicht aber, beim Sieden, Trimethylamin. — Das Hydrochlorid bildet sehr zerfließliche Nadeln. Aeufserst giftig. —  $(C_5H_9.NCl)_2$ .  $PtCl_4$ . Oktaëder. Schmelzp.:  $213-214^\circ$  (BODE, *A.* 267, 275). Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $C_5H_9.NCl.AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem. —  $C_5H_9.NBr$ . Warzen. Schmelzp.:  $193^\circ$  (BODE). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. —  $C_5H_9.NJ$ . Nadeln. Schmelzp.:  $196^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Alkohol (B.).

**2-Bromvinyltrimethylumbromid**  $C_5H_{11}NBr = CHBr:CH.N(CH_3)_3$ . B. Beim Versetzen von Dibromäthyltrimethylumbromid  $CH_2Br.CHBr.N(CH_3)_2$  mit (1 Mol.) alkoholischer Kalilauge (BODE, *A.* 267, 283). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.:  $146-147^\circ$ . —  $[C_5H_9Br.N(CH_3)_3Cl]_2.PtCl_4$ . Säulen. Schmelzp.:  $202^\circ$ . —  $C_5H_9Br.N(CH_3)_3Cl.AuCl_3$ . Goldglänzende Prismen. Schmelzp.:  $223^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser.

## 2. Basen $C_3H_7N$ .

1. **1-Aminopropylen**  $CH_3.CH:CH.NH_2$ . B. Man erwärmt eine Lösung von (13 g)  $\beta$ -Brompropylaminhydrobromid mit (211 ccm)  $\frac{1}{7.14}$  norm. Barytlösung  $\frac{1}{4}$  Stunde lang auf  $40-50^\circ$ , übersättigt dann mit Kali und destillirt im Dampfstrom (HIRSCH, *B.* 23, 968). —  $3(C_3H_7N.HJ).2BiJ_3$  (über  $H_2SO_4$ ). Zinnoberrothe, mikroskopische Blättchen.

Base  $C_3H_7Br.N$ . Aus Tribrompropylaminhydrobromid  $C_3H_7Br_3.NH_2.HBr$  und alko-  
holischem Kali (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3079). — Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Liefert ein Nitrosoderivat. Verbindet sich nicht mit Brom. —  $C_3H_7Br.N.HBr$ . Kry-  
stalle. Schmelzp.:  $214^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $(C_3H_7Br.N.HBr)_2.PtCl_4$ . Goldglänzende Schuppen. Schwärzt sich bei  $230^\circ$ , ohne zu schmelzen.

2. **Allylamin, 3-Aminopropylen**  $CH_2:CH.CH_2.NH_2$ . B. Aus Allylcarbonimid und Kali oder aus Allyljodid und  $NH_3$  (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 102, 301). Aus Senföl mit Zink und Salzsäure (OESER, *A.* 134, 8); aus Senföl und dem gleichen Volumen konc. Schwefel-  
säure (Darstellung von Allylamin: HOFMANN, *B.* 1, 182; RINNE, *A.* 168, 262) — Flüssig. Siedep.:  $56-56,5^\circ$  bei 756,2 mm; spec. Gew. = 0,7261 bei  $56^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *B.* 19, 565). Siedep.:  $53,3^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7799 bei  $4^\circ$ ; 0,7688 bei  $15^\circ$ ; 0,7583 bei  $25^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 55, 697). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 362. Riecht penetrant ammoniakalisch, zum Niesen und Weinen reizend. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Verbindet sich direkt mit Brom, Chlorjod u. s. w. Erhitzt man Allylamin oder dessen Alkylderivate mit Vitriolöl auf  $240^\circ$  und giebt dann Wasser hinzu, so entstehen Wasseradditionsprodukte jener Basen. Aus Allylamin resultirt auf diese Weise Oxy-  
propylamin  $OH.C_3H_6.NH_2$ . Starke Base. —  $(C_3H_7N.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangegelbe, monokline Tafeln. Liefert, bei einigem Kochen mit Wasser, das in hellockerfarbenen, kugelförmig  
gruppirten Nadeln krystallisierende Salz  $(C_3H_7N.HCl)_2.PtCl_4$  (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 530). —  $(C_3H_7N)_2.H_2SO_4$ . Erstarrt über  $H_2SO_4$  langsam krystallinisch. Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ANDREASCH, *M.* 5, 35).

**Bromallylamin**  $C_3H_6BrN = CH_2:CHBr.CH_2.NH_2$  (?). B. Beim Eintragen von Di-  
brompropylaminhydrochlorid  $CH_2Br.CHBr.CH_2Br.NH_2.HCl$  in überschüssiges alko-  
holisches Kali (PAAL, *B.* 21, 3191). Aus Allyltribromid und überschüssigem, alkoholischem  
 $NH_3$  bei  $100^\circ$  (GALEWSKY, *B.* 23, 1067). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $125^\circ$ . Mischbar mit Wasser, Alkohol u. s. w. Sehr unbeständig. —  $C_3H_6BrN.HCl$ . Nadeln oder  
Prismen. Schmelzp.:  $177-180^\circ$ . Leicht löslich in Wasser oder heißem Alkohol. —  $(C_3H_6BrN.HCl)_2.PtCl_4$ . Glänzende, gelbe Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem  
Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. —  $C_3H_6BrN.HCl.AuCl_3$ . Kleine, gelbe Nadeln  
(aus Wasser). —  $C_3H_6BrN.HBr$ . Große Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $175^\circ$  (PAAL,  
HERMANN, *B.* 22, 3079). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Oxalat



$C_8H_6BrN.C_2H_2O_4$ . Glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 136–138°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und in Aether.

**Allyltrimethyljodid**  $C_6H_{14}NJ = C_3H_5.N(CH_3)_3J$ . *B.* Aus Allyljodid und  $N(CH_3)_3$  (H. u. A. MALBOT, *Bl.* [3] 7, 138; WEISS, A. 268, 147; PARTHEIL, B. 268, 153). — Nadeln (aus Alkohol). —  $(C_6H_{14}NCl)_2.PtCl_4$ . Orangerothe Oktaeder. Schmilzt unter Zersetzung bei 215°. —  $C_6H_{14}NCl.PtCl_2$ . Citronengelbe Warzen. —  $C_6H_{14}NCl.AuCl_3$ . Goldgelbe Blätter. Schmelzp.: 215° (W.). —  $C_6H_{14}NBr$  (P.).

**Monobromallyltrimethylammoniumbromid**  $C_6H_{13}Br_2N = (CH_3)_3N(CH_2.CH:CHBr)Br$ . *B.* Aus Allyltrimethylammoniumtribromid  $(CH_3)_3N(C_3H_5Br_2).Br$  und (1 Mol.) alkoholischem Kali (PARTHEIL, A. 268, 157). — Kleine Säulen. Schmelzp.: 165°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem  $CHCl_3$ , unlöslich in Aether. Alkoholisches Kali erzeugt Trimethyltrimethinammoniumbromid  $(CH_3)_3N(CH<\begin{smallmatrix} CH \\ CH \end{smallmatrix})Br$ , während Silberoxyd bloß die freie Base  $(CH_3)_3N(C_3H_4Br).OH$  isolirt. Brom erzeugt ein Additionsprodukt, das, beim Kochen mit absolutem Alkohol, in Bromallyldibromidtrimethylammoniumbromid  $(CH_3)_3N(CH_2.CHBr.CHBr_2)Br$  übergeht. —  $(C_6H_{13}BrN.Cl)_2.PtCl_4$ . Rothbraune Täfelchen. Schmilzt unter Zersetzung, bei 220°. —  $C_6H_{13}BrN.Cl.AuCl_3$ . Schwefelgelbe Nadeln. Schmelzp.: 141°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

**Dibromid**  $C_6H_{13}Br_2NO = (CH_3)_3N(OH)CH<\begin{smallmatrix} CHBr \\ CHBr \end{smallmatrix}$ . Siehe Trimethyltrimethinammoniumbromid  $(CH_3)_3N(CH<\begin{smallmatrix} CH \\ CH \end{smallmatrix})Br$ .

**Allyläthylamin**  $C_5H_{11}N = (C_2H_5)_2N(C_2H_5)$ . *B.* Aus Allylamin und Aethyljodid bei 100° (RINNE, A. 168, 261). — Siedep.: 84°. Mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar. Gibt, bei 400–500° über Bleiglätte geleitet, viel  $CO_2$ ,  $NH_3$ , Pyrrol und etwas Pyridin (?) (KOENIGS, B. 12, 2344). —  $C_5H_{11}N.HCl$ . Blättchen, in Wasser sehr leicht löslich, schwieriger in Alkohol. —  $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Rothe, monokline Prismen, in Wasser leicht löslich. Schmilzt unter Erweichen bei 154–156° (LIEBERMANN, PAAL, B. 16, 526). Liefert, bei einigem Kochen mit Wasser, das Salz  $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_2$  in citronengelben Nadeln. Dieses Salz schwärzt sich bei 200° und schmilzt unter Gasentwicklung bei 200° (L., P.). —  $(C_5H_{11}N)_2.H_2SO_4$ . In Wasser äußerst lösliche Tafeln.

**Allyldiäthylamin**  $C_7H_{15}N = (C_2H_5)_2N(C_3H_5)$ . Entsteht, neben Aethylallylamin, bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Allylamin (RINNE, A. 168, 265). — Siedep.: 100 bis 103° (R.); 110–113° (LIEBERMANN, PAAL, B. 16, 526). Löst sich in 20 Vol. Wasser bei 18°; die Lösung trübt sich beim Erwärmen. —  $C_7H_{15}N.HCl$ . Sehr leicht lösliche Krystalle (R.). —  $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Grofse, hellorange gefärbte, spiefisige Krystalle. Schmelzp.: 128–130° (L., P.). Liefert, bei einigem Kochen mit Wasser, das Salz  $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_2$  in chamoisfarbenen, kugelförmig vereinigten Nadelchen, die bei 189° schmelzen (L., P.).

**Allyltriäthyljumbromid**  $C_9H_{20}NBr = C_3H_5(C_2H_5)_2NBr$ . *B.* Aus Triäthylamin und Allylbromid (REBOUL, J. 1881, 408). — Sehr zerfliefsliche Krystalle. Zerfällt bei der Destillation, unter Zusatz von etwas Wasser, in Triäthylamin, Allylbromid, Aethylen und Diäthylamin. —  $C_9H_{20}NCl$ . Zerfliefsliche Lamellen. —  $(C_9H_{20}NCl)_2.PtCl_4$ . Dunkelgelbe Krystalle.

**Chlorallyltriäthyljumbromid**  $C_9H_{19}Cl_2N = (C_3H_4Cl)N(C_2H_5)_2Cl$ .

a.  **$\alpha$ -Verbindung**  $(CH_2:CClCH_2)N(C_2H_5)_2Cl$ . *B.* Entsteht, neben der  $\beta$ -Verbindung, beim Erhitzen von Trichlorhydrin  $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$  mit 3 Vol. Triäthylamin auf 100° (REBOUL, *Bl.* 39, 521). Man löst die gebildeten Salze in Wasser und erhält, durch Zusatz von  $PtCl_4$ , zunächst einen Niederschlag des Salzes der  $\alpha$ -Verbindung. Entsteht auch bei der Einwirkung von Triäthylamin auf  $\alpha$ -Epidichlorhydrin.

Das Platindoppelsalz bildet orangerothe Nadeln, die sich wenig in kaltem Wasser, aber sehr leicht in heifsem Wasser lösen.

b.  **$\beta$ -Verbindung**  $(CH_2:CH.CHCl)N(C_2H_5)_2Cl$ . *B.* Siehe die  $\alpha$ -Verbindung.

Das Platindoppelsalz ist orange gelb.

**Allylpropylamin**  $C_6H_{13}N = C_3H_5.NH(C_3H_7)$ . Siedep.: 110–114°. Spec. Gew. — 0,7708 bei 18° (LIEBERMANN, PAAL, B. 16, 526). —  $(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle. — Dioxalat  $C_6H_{13}N.C_2H_2O_4$ . Nadeln, schwer löslich in Alkohol. — Das trockene neutrale Oxalat verliert bei 100° die Hälfte der Base.

**Allyldipropylamin**  $C_9H_{19}N = C_3H_5N(C_3H_7)_2$ . Siedep.: 145–150° (LIEBERMANN, PAAL, B. 16, 527). —  $(C_9H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Dicke, orangerothe, trimetrische Krystalle (aus Wasser). Kocht man das Platindoppelsalz einige Zeit mit Wasser, so entsteht das Salz  $(C_9H_{19}N$ .

$HCl)_2.PtCl_2$ . Dasselbe bildet feine citronengelbe Nadeln, schmilzt bei  $152-153^\circ$  und löst sich ziemlich schwer in Wasser.

**Isobutylallylamin**  $C_7H_{15}N = C_4H_9.NH.C_3H_5$ . *B.* Aus Allylamin und Isobutylbromid (PAAL, *B.* 21, 3193). — Flüssig. Siedep.:  $123^\circ$  (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3043). In Wasser leicht löslich. —  $C_7H_{15}N.HCl$ . Glänzende, fettige Blättchen. Schmelzp.:  $216^\circ$ . Außerordentlich löslich in Wasser. —  $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Rothe Krystalle. Schmelzp.:  $182^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$ . Niederschlag; gelbe Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.:  $140^\circ$ . —  $C_7H_{15}N.HBr$ . Atlasglänzende Blätter. Schmelzp.:  $222^\circ$ . — Dioxalat  $C_7H_{15}N.C_2H_2O_4$ . Niederschlag, aus kleinen Täfelchen bestehend. Schmelzp.:  $221^\circ$ .

**Isobutylbromallylamin**  $C_7H_{14}BrN = C_4H_9.NH.C_3H_4Br$ . *D.* Man lässt Dibrompropylisobutylaminhydrobromid  $C_4H_9.NH.C_3H_5Br_2.HBr$ , in der Kälte, mit überschüssigem Kali stehen, verdünnt mit Wasser und fällt durch festes  $K_2CO_3$ . Die abgehobene Schicht trägt man in alkoholische Oxalsäurelösung ein (PAAL, *B.* 21, 3194). — Oel. — Oxalat  $C_7H_{14}BrN.C_2H_2O_4$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $230-231^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**Isoamylallylamin**  $C_8H_{17}N = C_5H_9.NH(C_3H_{11})$ . Siedep.:  $148-153^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7777 bei  $18^\circ$  (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 531).

**Isoamylbromallylamin**  $C_8H_{16}BrN = C_5H_{11}.NH.C_3H_4Br$ . *B.* Aus Dibrompropylisoylaminhydrobromid  $C_5H_{11}.NH.C_3H_5Br_2.HBr$  und alkoholischem Kali (PAAL, *B.* 21, 3195). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt gegen  $150^\circ$ .

**Diallylamin**  $C_6H_{11}N = (C_3H_5)_2NH$ . *B.* Aus Allylamin und Allylbromid (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — Siedep.:  $111^\circ$ . Verhalten gegen  $H_2SO_4$ : LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 16, 1641.

**Dichlordiallylamin**  $C_6H_9Cl_2N = (CH_2:CCl.CH_2)_2NH$  (?). *B.* Aus Trichlorhydrin  $C_3H_5Cl_3$  und 7–8 Vol. alkoholischem Ammoniak bei  $130-140^\circ$  (ENGLER, *A.* 142, 77; 144, 72). — Schweres Oel, in Wasser wenig löslich. Siedet bei  $194^\circ$  nicht ohne Zersetzung. Seine Salze sind zerfließlich. —  $(C_6H_9Cl_2N.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether.

**Tetrachlordiallylamin**  $C_6H_7Cl_4N = (CHCl.CCl.CH_2)_2NH$ . *B.* Aus 1,2,2,3-Tetrachlorpropan (*S.* 150) und alkoholischem Ammoniak bei  $120^\circ$  (FITZIG, PFEFFER, *A.* 135, 363). — Nicht unzersetzt siedende Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser wenig löslich. Reagirt stark alkalisch. —  $C_6H_7Cl_4N.HCl$ . Nadeln, in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich. — Dioxalat  $C_6H_7Cl_4N.C_2H_2O_4$ . Blättchen, in siedendem Wasser sehr schwer löslich, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, mehr in heissem.

**Dibromdiallylamin**  $C_6H_9Br_2N = (C_3H_4Br)_2NH$ . *B.* Aus Tribromhydrin und alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$  (SIMPSON, *A. ch.* [3] 56, 129). Aus  $\beta$ -(?)Epidibromhydrin  $C_3H_4Br_2$  und alkoholischem  $NH_3$  bei  $100^\circ$  (REBOUL, *A. Spl.* 1, 232). — Nicht unzersetzt siedendes Oel, in Wasser sehr wenig löslich, sehr leicht in Alkohol. Geht, beim anhaltenden Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $250^\circ$ , in  $\alpha$ -Pikolin  $C_5H_7N$  über. Aus dem salzsauren Salz fällt  $AgNO_3$  bromfreies  $AgCl$ . —  $C_6H_9Br_2N.HgCl_2$ . —  $(C_6H_9Br_2N.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangegelber Niederschlag.

**Dichlordiallylathylamin**  $C_8H_{13}Cl_2N = (C_2H_5)(C_3H_4Cl)_2N$ . *B.* Aus Dichlordiallylamin und  $C_2H_5J$  bei  $100^\circ$  (ENGLER, *A.* 142, 81). — Siedet über  $200^\circ$  nicht ohne Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Bildet zerfließliche Salze.

**Dibromdiallylathylamin**  $C_8H_{13}Br_2N = C_2H_5(C_3H_4Br)_2N$ . *B.* Aus Dibromdiallylamin und  $C_2H_5J$  (SIMPSON). — In Wasser unlösliches Oel.

**Triallylamin**  $C_9H_{15}N = (C_3H_5)_3N$ . *B.* Bei der Destillation von Tetrallylaminhydrat (CAHOURS, HOFMANN, *B.* 102, 304). Aus Allylchlorid und alkoholischem Cyankalium in der Kälte (PINNER, *B.* 12, 2054). — *D.* Man destillirt Tetrallylaminbromid mit viel überschüssigem, frisch geschmolzenem Aetzkali (GROSHEINTZ, *Bl.* 31, 391). Aus Allylchlorid und  $NH_3$ , in der Kälte (MALBOT, *Bl.* 50, 90). — Flüssig, sehr unangenehm riechend. Siedep.:  $150-151^\circ$  (PINNER). Siedep.:  $155-156^\circ$  (i. D.); spec. Gew. = 0,8094 bei  $14,8^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: ZANDER, *A.* 214, 151. Leichter als Wasser. Wird aus der wässrigen Lösung durch  $KHO$  gefällt. Verhalten gegen  $H_2SO_4$ : LIEBERMANN, HAGEN, *B.* 16, 1641. —  $C_9H_{15}N.HCl$  (PINNER). —  $(C_9H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$  (H., C.).

**Tetrallylumbromid**  $C_{12}H_{20}NBr = N(C_3H_5)_4Br$ . *D.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Allylbromid. Das Produkt wird durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, unter Zusatz von etwas Aether, gereinigt (GROSHEINTZ, *Bl.* 31, 390). Aus Allylchlorid und  $NH_3$  bei  $100-140^\circ$  (MALBOT, *Bl.* 50, 89). — Kleine Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether. — Tetrallylaminjodid  $C_{12}H_{20}NJ = N(C_3H_5)_4J$  ist das Hauptprodukt der Einwirkung von  $NH_3$  auf



Allyljodid, sogar bei gewöhnlicher Temperatur (CAHOURS, HOFMANN, A. 102, 305). — Krystalle, unlöslich in konzentrierter Kalilauge. Durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  wird daraus die freie Base als stark kaustische Flüssigkeit erhalten, die bei der Destillation in  $\text{H}_2\text{O}$  und Triallylamin zerfällt. —  $(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Wenig löslich (MALBOT, A. ch. [6] 13, 488).

3. **Trimethylenimin**  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$  (?). B. Entsteht, neben einer Base  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$ , bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen im verschlossenen Gefäß auf  $80^\circ$  von (11 g)  $\gamma$ -Brompropylaminhydrobromid  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HBr}$  mit (20 ccm) Wasser und (50 ccm) Normalkalilösung (GABRIEL, WEINER, B. 21, 2676). Man übersättigt mit Alkali, destillirt im Dampfstrom, neutralisirt das Destillat, dampft ein, zerlegt die Salze durch konc. Kali und trennt die beiden Basen durch Fraktionniren. Entsteht, neben  $\beta$ - und  $\beta'$ -Pikolin, bei der Destillation von Trimethyleniminhydrochlorid (LADENBURG, SIEBER, B. 23, 2727). — Oel. Siedep.:  $66-70^\circ$  (L., S.). Mischbar mit Wasser und Alkohol. —  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Grofse, orangegelbe Nadeln. Schmilzt bei  $200-203^\circ$  (G., W.), bei  $196^\circ$  (L., S.) unter Zersetzung. —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$ . Goldgelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HJ})_3 \cdot 2\text{BiJ}_3$ . Rother, krystallinischer Niederschlag; Nadeln. — Pikrat  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ . Gelbe Nadeln oder Körner. Schmelzpt.:  $166-167^\circ$ .

### 3. Basen $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ .

1.  **$\alpha$ -Crotylamin, 1-Amino-2-Buten**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Crotonaloxim  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$  und Natriumamalgam, in Gegenwart von Essigsäure (SCHINDLER, M. 12, 416). — Flüssig. Siedep.:  $81-85^\circ$ . Riecht durchdringend ammoniakalisch. Ziemlich löslich in Wasser. —  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Gelbe, mikroskopische Tafeln. Schmilzt bei  $193^\circ$  unter Zersetzung.

2. **Crotylamin**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$ . B. Aus Isobutylbromid und alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$  (HOFMANN, B. 7, 515). — Flüssig; Siedep.:  $75-80^\circ$  (HOFMANN, B. 12, 992). —  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Gelbe Schuppen, in Wasser ziemlich löslich.

3. **Aminotetramethylen, Aminocyclobutan**  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{NH}_2$ . B. Beim Versetzen von (5 g) Tetramethylen-carbonsäureamid mit (8 g) Brom und dann mit überschüssiger Kalilauge (von  $10\%$ ) (FREUND, GUDEMAN, B. 21, 2695). —  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Löslich in Alkohol.

### 4. Basen $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ .

1. **Valerylamin**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}_2$ . B. Entsteht, neben Oxyamylamin, aus salzsaurem Amylenglykol und  $\text{NH}_3$  bei  $100^\circ$  (WÜRTZ, A. Spl. 7, 89). —  $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Dunkel-orangefarbene Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol.

**Valeryltrimethylamin**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO} = \text{C}_5\text{H}_9 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ . B. Aus (rohem) Amylenbromid und Trimethylamin bei  $50-60^\circ$  (SCHMIEDEBERG, HARNACK, J. 1867, 805). —  $(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Unregelmäßige Blättchen.

**Brompentenyltrimethylaminbromid (Valerylentrimethylaminbromid)**  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NBr}_2$  =  $\text{C}_5\text{H}_9\text{Br} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Br}$ . B. Aus Valerylenbromid  $\text{C}_5\text{H}_8\text{Br}_2$  und Trimethylamin (LADENBURG, B. 14, 231, 1342). — Tauscht bei doppelten Umsetzungen ein Bromatom aus. HJ fällt aus der Lösung des Salzes das schwer lösliche Bromojodid  $\text{C}_5\text{H}_9\text{BrN} \cdot \text{J}$ , das man leichter erhält, wenn man das Bromid  $\text{C}_5\text{H}_9\text{BrN} \cdot \text{Br}$  erst mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  und dann mit HJ behandelt. Aus dem Bromojodid entsteht durch  $\text{AgCl}$  das Chlorobromid. —  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{BrN} \cdot \text{Cl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Prismen; ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{BrN} \cdot \text{Cl} \cdot \text{AuCl}_3$ . Glänzende Blätter, schwer löslich in Wasser.

2.  **$\alpha$ -Allylthylamin, 4-Amino-1-Penten**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2$ . B. Entsteht bei der Reduktion von Allylnitroäthan (S. 212) mit Zink und Salzsäure (GAL, J. 1873, 333). — Siedep.:  $85^\circ$ .

3. **Tetramethylenmethylamin, 1'-Aminomethylcyclobutan**  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{NH}_2$ . B. Bei der Reduktion einer Lösung von Tetramethylen-carbonsäureamid  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  in (30—40 ccm) absol. Alkohol durch (8 g) Natrium (FREUND, GUDEMAN, B. 21, 2698). — Oel. Siedep.:  $82-83^\circ$ . Zieht  $\text{CO}_2$  an. —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$ . Schmilzt unter Zersetzung bei  $234-236^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. —  $(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ .

4. **Base**  $C_5H_{11}N$ . *B.* Bei der Einwirkung von Tetanusbakterien auf Rindfleisch (BRIEGER, *B.* 19, 3120). — Flüssig. Siedep.:  $100^\circ$ . Bewirkt Krämpfe. — Das Hydrochlorid schmilzt bei  $205^\circ$  und löst sich sehr leicht in Wasser und in absol. Alkohol. —  $(C_5H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Blättchen. Schwer löslich in Wasser. —  $C_5H_{11}N.HCl.AuCl_3$ . Schmelzp.:  $130^\circ$ . Leicht löslich.

## 5. Basen $C_6H_{13}N$ .

1. **Methylbutallylcarbinamin, 5-Amino-1-Hexen**  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$ . *B.* Die Lösung des Phenylhydrazinderivates von (40 g) Allylacetone in 800 ccm Weingeist (von 96%) wird mit 120 g Eisessig versetzt, auf  $60-70^\circ$  erwärmt und allmählich 1200 g Natriumamalgam (von 2%) eingetragen. Man gießt dann 120 g Eisessig hinzu und trägt nochmals 1200 g Natriumamalgam ein (MERLING, *A.* 264, 324). Aus der abgegossenen heißen Flüssigkeit (ausgeschiedenes Natriumacetat ist durch Zutropfen heißen Wassers zu lösen) wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Natronlauge gefällt. Die freien Basen versetzt man mit verd.  $H_2SO_4$  bis zur neutralen Reaktion und entfernt dann das freie Anilin durch Ausschütteln mit Aether. — Nach Piperidin riechendes Öl. Siedep.:  $117-118^\circ$ ; spec. Gew. = 0,779 bei  $15^\circ$ . Mit Wasser mischbar. —  $(C_6H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe Nadeln.

**Dimethylderivat**  $C_6H_{17}N = C_6H_{11}.N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen des (scharf getrockneten) Chlorids des Trimethylderivates (s. u.) (MERLING, *A.* 264, 326). — Öl, von betäubendem Geruche. Siedep.:  $138-140^\circ$ ; spec. Gew. = 0,780 bei  $15^\circ$  (M.). Spec. Gew. = 0,7834 bei  $11,8^\circ/4$ ; Molekularrefraktion = 68,01 (EYKMAN, *B.* 25, 3072). Unlöslich in Wasser. —  $(C_6H_{17}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangegelbe Warzen. Leicht löslich in Wasser.

**Jodid des Trimethylderivates**  $C_6H_{15}NJ = C_6H_{11}.N(CH_3)_2J$ . *B.* Aus Methylbutallylcarbinamin mit  $CH_3J$ , KOH und  $CH_3.OH$  (MERLING). — Prismen (aus Weingeist). Schmelzp.:  $199-200^\circ$ . Die freie Base, aus dem Jodid, durch  $Ag_2O$  abgeschieden, zerfällt bei  $160^\circ$  in Trimethylamin, Diallyl und Isodiallyl.

**Hydrochlormethylbutallylcarbinamin**  $C_6H_{14}ClN = CH_2.CHCl.C_2H_4.CH(CH_3).NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas (schließlich bei  $130^\circ$ ) in Methylbutallylcarbinamin (MERLING, *A.* 264, 327). — Wandelt sich bei  $100^\circ$  in salzsaures 2,5-Dimethylpyrrolidin um. —  $(C_6H_{14}ClN.HCl)_2.PtCl_4$ . Blassgelber, krystallinischer Niederschlag.

**Dimethylderivat**  $C_6H_{18}ClN = C_6H_{12}Cl.N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Einleiten bei  $130^\circ$  von Salzsäuregas in salzsaures Methylbutallylcarbindimethylamin  $C_6H_{11}.N(CH_3)_2$  (M., *A.* 264, 332). — Öl. Wandelt sich bei  $100^\circ$  um in das Chlorid des Dimethylpyrrolidindimethylaminchlorids  $C_6H_{12}.N(CH_3)_2.Cl$ . —  $(C_6H_{18}ClN.HCl)_2.PtCl_4$ . Fahlgelber Niederschlag. Schmelzp.:  $91-93^\circ$ . —  $C_6H_{18}ClN.HCl.AuCl_3$ . Goldgelber, pulveriger Niederschlag. Schmelzp.:  $76-77^\circ$ .

2. **Pentallylcarbinamin, 6-Amino-1-Hexen**  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . **Pentallylcarbindimethylamin**  $C_8H_{17}N = CH_2:CH.(CH_2)_4.N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Dimethyl- $\alpha$ -Pipekoliniumhydrat auf  $140^\circ$  (MERLING, *A.* 264, 337).  $CH_2 \begin{matrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2 \end{matrix} N(CH_3)_2.OH = C_8H_{17}N + H_2O$ . — Öl; riecht nach Piperidin. Siedep.:  $143-143,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,767 bei  $15^\circ$ . Spec. Gew. = 0,7730 bei  $12,1^\circ/4$ ; Molekularrefraktion = 68,40 (EYKMAN, *B.* 25, 3072). Mit Wasser nicht mischbar.

**Jodmethylat**  $C_8H_{20}NJ = C_8H_{17}.N(CH_3)_2J$ . Blättchen. Schmelzp.:  $126-129^\circ$  (MERLING, *A.* 264, 342). Die freie Base, aus dem Jodid durch  $Ag_2O$  abgeschieden, zerfällt, bei  $150^\circ$ , in Trimethylamin, Diallyl und Isodiallyl  $C_6H_{10}$ .

**Hydrochlorpentallylcarbindimethylamin**  $C_8H_{18}ClN = CH_2.CHCl.(CH_2)_4.N(CH_3)_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in salzsaures Pentallylcarbindimethylamin bei  $160-180^\circ$  (MERLING, *A.* 264, 338). — Die freie Base ist ölig, mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie wandelt sich bei  $120^\circ$  in Dimethyl- $\alpha$ -Pipekoliniumchlorid  $C_6H_{12}.N(CH_3)_2.Cl$  um.

## 3. $\beta$ -Methylpentamethylenamin, 3-Amino-1-Methyleyclopentan

$CH_3.CH.CH_2 \begin{matrix} \diagup \\ CH_2 \end{matrix} CH.NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von (10 Thln.) 1-Methyl-3-Ketopentamethylenoxim, gelöst in (50 Thln.) absol. Alkohol, mit (24 Thln.) Natrium (SEMMLER, *B.* 25, 3518). — Siedet gegen  $42^\circ$  bei 12 mm.

## 4. Base $C_6H_{13}N$ (LADENBURG, *B.* 15, 1148).

**Glykosamin**  $C_6H_{12}NO_5$  siehe Chitin.



**6. Heptanaphtenamin**  $C_7H_{15}N = C_7H_{13}.NH_2$ . *B.* Man übergießt (10 g) Heptanaphten-carbonsäureamid allmählich mit einer Lösung von (11,4 g) Brom in einer Lösung von (3 g) NaOH in (200 ccm) Wasser (O. ASCHAN, *B.* 24, 2715). — Flüssig. Siedep.: 151—153° (kor.). Starke Base. —  $C_7H_{15}N.HCl$ . Grofse, glasglänzende Blätter. Aeufserst leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_7H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Grofse, goldglänzende Blätter. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

## 7. Basen $C_9H_{18}N$ .

1. **Aminonononaphten**  $C_9H_{17}.NH_2$ . *B.* Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von Nitronononaphten mit Zinkstaub und Essigsäure (KONOWALOW, *B.* 25 [2] 107). — Siedep.: 173—175°.

2. **Camphelylamin**  $C_9H_{17}.NH_2$ . *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Camphelylcarbonimid in Ligroin (ERRERA, *G.* 22 [1] 221). — Wachsartig. Siedep.: 174°. —  $C_9H_{19}N.HCl$ . Tafeln.

## 8. Basen $C_{10}H_{21}N$ .

1. **Campholamin**  $C_9H_{17}.CH_2.NH_2$ . *B.* Beim Kochen von Campholsäurenitril mit Alkohol und Natrium (ERRERA, *G.* 22 [2] 109). — Flüssig. Siedep.: 210°. Riecht ammoniakalisch, nach Knoblauch. Etwas löslich in Wasser. Liefert, mit salpetriger Säure, den Alkohol  $C_{10}H_{22}O$  und Campholen  $C_{10}H_{18}$ . Starke Base. —  $C_{10}H_{21}N.HCl$ . Silberglänzende Blättchen. Zersetzt sich vor dem Schmelzen. —  $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelber Niederschlag. —  $C_{10}H_{21}N.HNO_3$ . Silberglänzende Blättchen. Schmilzt gegen 210° unter Zersetzung.

2. **Dekamethylenimin**  $C_{10}H_{20}.NH$ . *B.* Beim Erhitzen von 1,10-Diaminodekanhydrochlorid (PHOOKAN, KRAFFT, *B.* 25, 2254).  $(NH_2).CH_2.C_8H_{16}.CH_2.NH_2.2HCl = C_{10}H_{21}N.HCl + NH_4Cl$ . — Schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 104—105° bei 16,5 mm. —  $(C_{10}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$ .

**Nitrosoderivat**  $C_{10}H_{20}(NO).N$ . Gelbes Oel. Siedet gegen 160° bei 15 mm (PHOOKAN, KRAFFT).

## C. Basen $C_nH_{2n-1}N$ .

### I. Aminoacetylen $C_3H_3N = CH:C.NH_2$ .

**Trimethylacetylenylumbromid**  $C_5H_{10}NBr = CH:C.N(CH_3)_3Br$ . *B.* Aus Trimethylbromvinylumbromid  $CHBr:CH.N(CH_3)_3Br$  und alkoholischem Kali (BODE, *A.* 267, 286). —  $[C_2H_3N(CH_3)_3]_2.PtCl_4$  (bei 100°). Orangefarbene Krystalle. Schmelzp.: 218°. Leicht löslich in Wasser. —  $C_5H_{10}NCl.AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln. Schmelzp.: 245°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

## 2. Basen $C_8H_5N$ .

1. **Propargylamin, 3-Aminopropin**  $CH:C.CH_2.NH_2$ . *B.* Bei  $\frac{5}{4}$ stündigem Erhitzen im Wasserbade von (1 Mol.)  $\beta\gamma$ -Dibrompropylamin mit (4 Mol.) alkoholischem Natriumäthylat (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3080). Man destillirt das Produkt und fängt das Destillat in alkoholischer Oxalsäure auf. — Fällt ammoniakalische Silberlösung. Wird von Mineralsäuren zersetzt. —  $C_3H_5N.HCl$ . Blätter (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unbeständig. —  $C_3H_5N.HBr$ . Dünne Blättchen. Schmelzp.: 171°. Unbeständig. —  $C_3H_5N.HJ$ . *B.* Aus Propargylamin, gelöst in Alkohol, und  $C_2H_5J$  (PAAL, HEUFEL, *B.* 24, 3040). — Grofse, glänzende Blätter. Schmelzp.: 205°. — Dioxalat  $C_3H_5N.C_2H_2O_4$ . Feine Nadeln. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Das Pikrat bildet grofse Blättchen, die bei 189° schmelzen.

**Propargylmethylamin**  $C_4H_7N = C_3H_5.NH.CH_3$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Propargylamin mit  $CH_3J$  und Alkohol (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3038). — Flüssig. —  $C_4H_7N.HJ$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: 83°. — Dioxalat  $C_4H_7N.C_2H_2O_4$ . Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 141°. Schwer löslich in Alkohol.

**Isobutylpropargylamin**  $C_7H_{13}N = C_4H_9.NH.CH_2.C:CH$ . *B.* Man trägt, unter Kühlung, (50 g)  $\beta\gamma$ -Dibrompropylisobutylaminhydrobromid in eine Lösung von (13 g) Natrium in (150 g) absol. Alkohol und erhitzt dann  $1\frac{1}{4}$  Stunde lang auf 100° (PAAL, HEUFEL, *B.* 24, 3045). — Flüssig. Siedep.: 134—136°. Miscbar mit Wasser. —  $C_7H_{13}N.HCl$ . Glänzende, grofse Blätter. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_7H_{13}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Rothe Krystallkörner. Schmelzp.: 172°. — Dioxalat  $C_7H_{13}N$ .

$C_8H_{15}O_4$ . Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.:  $210^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

**Isoamylpropargylamin**  $C_8H_{15}N = C_3H_3.NH.C_5H_{11}$ . *B.* Beim Erhitzen im Rohr von Isoamylbrompropylamin mit (etwas mehr als 3 Mol.) alkoholischem Natriumäthylat (PAAL, HERMANN, *B.* 22, 3084). Man verjagt den Alkohol, löst das ausgeschiedene NaBr in Wasser und fügt Potasche hinzu. Die alkoholische Schicht wird abgehoben, über festem Kali entwässert und destilliert. Das Destillat fängt man in alkoholischer Oxalsäure auf. — Flüssig. —  $C_8H_{15}N.HBr$ . Perlmutterglänzende Blätter. Schmelzp.:  $186^\circ$ . — Dioxalat  $C_8H_{15}N.C_2H_2O_4 + H_2O$ . Nadeln. Schmelzp.:  $204^\circ$ .

2. **2-Aminocyclopropen**  $NH_2.CH\begin{smallmatrix} \diagup CH \\ \diagdown CH \end{smallmatrix}$  **Trimethyltrimethinammoniumbromid**

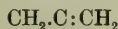
$C_6H_{12}BrN = (CH_3)_3N\begin{pmatrix} CH \\ \diagdown CH \end{pmatrix}Br$ . *B.* Beim Behandeln von (1 Mol.) Monobromallyltrimethylammoniumbromid  $(CH_3)_3N(CH_2.CH:CHBr).Br$  mit (1 Mol.) alkoholischem Kali (PARTHEIL, *A.* 268, 160). — Schmelzp.:  $178-179^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Liefert, mit alkoholischem Kali, die sehr unbeständige, freie Base  $(CH_3)_3N(OH)CH\begin{smallmatrix} \diagup CH \\ \diagdown CH \end{smallmatrix}$ . Brom erzeugt ein Additionsprodukt, das, beim Kochen mit

Alkohol, in das Dibromid  $(CH_3)_3N(OH).CH\begin{smallmatrix} \diagup CHBr \\ \diagdown CHBr \end{smallmatrix}$  übergeht. —  $C_6H_{12}NCl.AuCl_3$ . Gelbe Schüppchen (aus verd. Alkohol). Kaum löslich in Wasser.

**Dibromid**  $C_6H_{13}BrNO = (CH_3)_3N(OH).CH\begin{smallmatrix} \diagup CHBr \\ \diagdown CHBr \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Kochen des, durch Einwirkung von Brom auf Trimethyltrimethinammoniumbromid erhaltenen, Perbromides mit absol. Alkohol (PARTHEIL, *A.* 268, 163). — Schmelzp.:  $187^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. —  $(C_6H_{12}Br_2N.Cl)_2.PtCl_4$ . Braunrothe Tafeln. Schmelzp.:  $232^\circ$ . —  $C_6H_{12}Br_2N.Cl.AuCl_3$ . Citronengelbe Tafeln. Schmelzp.:  $193^\circ$ . Unlöslich in Alkohol. —  $C_6H_{12}Br_2N.NO_3$ . *B.* Beim Kochen des Bromids  $(CH_3)_3NBr.CH\begin{smallmatrix} \diagup CHBr \\ \diagdown CHBr \end{smallmatrix}$  mit (selbst überschüssigem)  $AgNO_3$  (P., *A.* 268, 166). — Schüppchen. Schmelzp.:  $133^\circ$ .

3. **Base**  $C_6H_{11}N$ .

**2-Amino-1-Methylcyclopenten**  $CH_2\begin{smallmatrix} \diagup CH_2.C.CH_3 \\ \diagdown CH_2.C.NH_2 \end{smallmatrix}$ . **Acetylderivat**  $C_8H_{13}NO = C_6H_9.NH.C_2H_3O$ . *B.* Man leitet in ein abgekühltes Gemisch aus 9 g Methylcyclopentenmethylketoxim  $C_6H_9.C(N.OH).CH_3$ , 90 g Eisessig und 20 g Essigsäureanhydrid, unter Abkühlen, trockenes Salzsäuregas ein und erhitzt dann, im Rohr, 4 Stunden lang auf  $100^\circ$  (PERKIN, *Soc.* 57, 238). Man verdünnt mit Wasser, macht das Gemisch alkalisch und destilliert im Dampfstrom. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt. — Flüssig. Siedep.:  $164-165^\circ$ . Riecht stechend und unangenehm. Mischt sich mit Wasser. — Kräftige Base. —  $(C_6H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangerothe Prismen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.



4. **Camphylamin**  $C_{10}H_{19}N = \dot{C}H_2\dot{C}H_2$  (?) *B.* Beim Behandeln von



Campholensäurenitril  $C_{10}H_{15}N$  mit Zn und HCl (GOLDSCHMIDT, KORFF, *B.* 18, 1634) oder besser mit Alkohol und Natrium (GOLDSCHMIDT, *B.* 18, 3294). — *D.* Man trägt Natrium in die Lösung von je 3–5 g Camphersäureanhydrid in 3–5 Vol. Alkohol ein, so lange noch lebhaftere Einwirkung erfolgt, erwärmt schliesslich in Wasserbade, verdünnt mit Wasser, neutralisiert mit HCl und entfernt, durch Aether, freies Camphersäureanhydrid. Dann übersättigt man mit Natron und destilliert das freie Camphylamin mit Wasserdämpfen über (GOLDSCHMIDT, SCHULHOF, *B.* 19, 709). — Flüssig. Siedep.:  $194-196^\circ$ . Zieht  $CO_2$  an. —  $C_{10}H_{19}N.HCl$ . Dünne, trimetrische Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_{10}H_{19}N.HCl.HgCl_2$ . Krystallinischer Niederschlag; glänzende, orthorhombische Blättchen (aus heißem Wasser) (G., SCH.). —  $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$ . Hellgelber Niederschlag (G., K.). Fast unlöslich in Wasser; ziemlich schwer löslich in kochendem, salzsäurehaltigem Alkohol (G., K.). Goldgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol); zersetzt sich oberhalb  $200^\circ$  ohne zu schmelzen (G., SCH.). —  $(C_{10}H_{19}N)_2.H_2SO_4 + H_2O$ . Nadeln oder lange, trimetrische Prismen (G., SCH.). —  $(C_{10}H_{19}N)_2.H_2CrO_4$ . Orangerothe Blättchen; schwärzt sich bei  $70^\circ$  (G., SCH.). — Dioxalat  $C_{10}H_{19}N.C_2H_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Orthorhombische Krystalle. Schmilzt bei  $194^\circ$  unter Zersetzung (G., SCH.). Schwer löslich in kaltem Wasser.



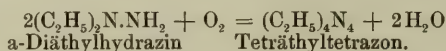
## XXXIV. Basen mit zwei Atomen Stickstoff.

A. Basen  $C_nH_{2n+4}N_2$ .

Die Stickstoffatome sind in diesen Basen entweder unter sich verbunden, oder jedes Stickstoffatom ist nur an Kohlenstoff gebunden. Basen der ersteren Art sind die Hydrazine:  $C_2H_5.NH.NH_2$  — Aethylhydrazin; Basen der zweiten Arten sind als Diaminoderivate der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n+2}$  aufzufassen:  $NH_2.CH_2.CH_2.NH_2$  — Aethylendiamin oder s-Diaminoäthan.

I. Hydrazine  $C_nH_{2n+1}.NH.NH_2$ .

Die Hydrazine entstehen bei der Reduktion der Nitrosoamine mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung (E. FISCHER, A. 199, 281).  $(CH_3)_2N(NO) + H_4 = (CH_3)_2N.NH_2 + H_2O$ . Es sind leicht flüchtige Oele, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Sie verbinden sich mit 1 und 2 Mol. einer einbasischen Säure, doch sind die einfach-sauren Salze beständiger. Die Hydrazine werden durch  $HgO$  u. s. w. leicht oxydirt; sie sind im Allgemeinen beständiger als die Hydrazine der aromatischen Reihe. Die primären Hydrazine  $R.N_2H_3$  verhalten sich gegen Alkyljodide, Säurechloride, zusammengesetzte Aether u. s. w. wie primäre Alkoholbasen. Von salpetriger Säure werden sie zerstört. Die sekundären Hydrazine  $R.N_2H_2.R$ , reduciren FEHLING'sche Lösung nur beim Erwärmen, unter Gasentwicklung. Schüttelt man ihre wässerigen Lösungen mit  $HgO$ , so wird ihnen direkt Wasserstoff entzogen, und so entstehen condensirte Stickstoffderivate.



Das (unsymmetrische) Diäthylhydrazin verhält sich gegen  $C_2H_5J$  wie eine tertiäre Base: es liefert damit ein nicht durch  $KHO$ , sondern nur durch  $Ag_2O$ , zerlegbares Jodid  $(C_2H_5)_3N_2H_2.J$ . — Hydrazine und Ketone siehe Ketone S. 975.

**I. Methylhydrazin**  $CH_3N_2 = NH_2.NH.CH_3$ . A. Man übergießt (1 Thl.) Nitrosomethylharnstoff  $NH_2.CO.N(NO)CH_3$  mit (6 Thln.) kaltem Wasser und ( $2\frac{1}{2}$  Thln.) Eisessig und fügt allmählich (4 Thle.) Zinkstaub hinzu. Die vom Zinkstaub abfiltrirte Flüssigkeit dampft man, mit der gleichen Menge conc. Salzsäure, zum Syrup ein und kocht dann mit der dreifachen Menge conc. Salzsäure 12 Stunden lang am Kühler. Hierauf fügt man, unter Kühlung, conc. Natronlauge hinzu, bis alles Zinkhydroxyd wieder gelöst ist, und destillirt im Dampfstrom. Das Destillat kocht man, zur Entfernung von gebildetem  $NH_3$  und Methylamin, 6—8 Stunden lang am Kühler, versetzt dann mit soviel Schwefelsäure, als zur Bildung des sauren Sulfats erforderlich ist, und dampft zum Syrup ein. Das durch Zusatz von absol. Alkohol gefällte Disulfat krystallisirt man aus verd. Alkohol um und scheidet daraus, durch conc. Natronlauge und festes Natron, die freie Base ab, die man abdestillirt. Das Destillat lässt man 24 Stunden mit festem Natron stehen, destillirt und entfernt die letzten Theile anhängenden Wassers durch Erhitzen mit Baryumoxyd im Rohr (BRÜNING, A. 253, 7). — Flüssig. Siedep.:  $87^\circ$  (i. D.) bei 745 mm. Riecht nach Methylamin. Mischbar mit Alkohol und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung. Wird von  $N_2O_3$  zerstört. Wirkt stark ätzend. —  $CH_3N_2.H_2SO_3$ . Lange Nadeln. Schmelzp.:  $139,5^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Das Pikrat schmilzt bei  $162^\circ$  unter Zersetzung.

**Dimethylhydrazin**  $C_2H_6N_2 = (CH_3)_2N.NH_2$ . B. Aus Nitrosodimethylamin wie bei Diäthylhydrazin (RENOUF, B. 13, 2171). — Stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $62,5^\circ$  bei 717 mm; spec. Gew. = 0,801 bei  $11^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt mit salpetriger Säure in  $N_2O$  und Dimethylamin. —  $C_2H_6N_2.HCl$ . —  $C_2H_6N_2.2HCl$ . Krystalle. —  $(C_2H_6N_2.HCl)_3.PtCl_4$ . Orangegelbe Prismen; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $(C_2H_6N_2)_2.H_2SO_4$ . Nadeln. Schmelzp.:  $105^\circ$ . — Oxalat  $C_2H_6N_2.C_2H_2O_4$ . Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

**Dimethyläthylazoniumchlorid**  $C_4H_{13}N_2Cl = (CH_3)_2N(NH_2)(C_2H_5)Cl$ . B. Entsteht sehr leicht aus Dimethylhydrazin und  $C_2H_5Cl$  (RENOUF). — Krystallisirt schwer; in Wasser sehr leicht löslich. Die freie Base zerfällt, mit Zinkstaub und Essigsäure, in  $NH_3$ ,  $HCl$  und Aethyldimethylamin. —  $(C_4H_{13}N_2Cl)_3.PtCl_4$ . Krystalle.

**Dimethylhydrazinsulfonsäure.** Das Kaliumsalz  $(CH_3)_2N.NH.SO_3K$  entsteht analog dem Salze der Aethylhydrazinsulfonsäure (s. d.) (RENOUF). — Es ist in Wasser leicht lös-

lich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Blättchen. Wird von  $HgO$  und FEHLING'scher Lösung nicht verändert. Heiße Salzsäure zerlegt das Salz glatt in  $H_2SO_4$  und Dimethylhydrazin.

**Tetramethyltetrazon**  $C_4H_{12}N_4 = (CH_3)_2N.N:N.N(CH_3)_2$ . B. Wie bei Tetraäthyltetrazon (S. 1150) (RENOUF). Gelbes Oel. Siedep.:  $130^\circ$ . Explodirt heftig, wenn es etwas über den Siedepunkt erhitzt wird. Wenig löslich in Wasser. Reducirt Silberlösung, schon in der Kälte, mit Spiegelbildung. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, glatt in Ameisensaldehyd, Methylamin, Dimethylamin und Stickstoff.  $(CH_3)_4N_4 + H_2O = CH_2O + CH_3.NH_2 + (CH_3)_2NH + N_2$ . Starke Base: die Salze sind in Wasser und Alkalien leicht löslich.

**2. Aethylhydrazin**  $C_2H_8N_2 = C_2H_5.NH.NH_2$ . D. Man reducirt Nitrosodiäthylharnstoff  $N(C_2H_5)H.CO.N(NO)C_2H_5$  mit Zinkstaub und Essigsäure zu Aethylhydrazinharnstoff  $N(C_2H_5)H.CO.N(NH_2).C_2H_5$ , indem je 30 g des Nitrosoharnstoffes in 180 g Alkohol gelöst und dazu 120–150 g Zinkstaub gegeben werden. Die stets auf  $8-12^\circ$  gehaltene Flüssigkeit wird allmählich mit 60–70 g Eisessig und dann mit kohensäurefreier, höchst concentrirter Natronlauge in großem Ueberschuss versetzt. Die entstandene alkoholische Schicht wird abgehoben und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdampft den Aether und erhitzt den mit concentrirter Salzsäure angesäuerten Rückstand, in Schalen, auf dem Wasserbade. Es hinterbleibt ein Gemenge von salzsaurem Diäthylharnstoff und salzsaurem Aethylhydrazinharnstoff, das man mit dem drei- bis vierfachen Vol. rauchender Salzsäure 10–15 Stunden lang kocht. Dann kühlt man die Lösung mit Eis ab und leitet Salzsäuregas ein, wodurch nur salzsaures Aethylhydrazin gefällt wird. Man zerlegt dasselbe durch höchst concentrirte Kalilauge und festes Aetzkali, entwässert die Base über Kalistücken und destillirt über Baryumoxyd (FISCHER, A. 199, 287). — Aetherisch, schwach nach Ammoniak riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $99,5^\circ$  bei 709 mm. Aeußerst hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Bildet an feuchter Luft dicke, weiße Nebel. Stark ätzend; zerstört rasch Kork und Kautschuk. Reducirt FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte; ebenso  $Ag_2O$  und  $HgO$ . Wird von Bromwasser unter Stickstoffentwicklung zerstört. Fällt Metalloxyde. Giebt mit Chloroform und Kali Isonitrilreaktion. Wird von salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickstoff und anderer Gase zersetzt. Liefert mit Aethyljodid ein Gemenge verschiedener Basen. Erzeugt mit Säurechloriden amidartige Derivate. Verbindet sich heftig mit Aldehyden unter Wasserabspaltung. Verbindet sich mit Diazobenzolsalzen zu Salzen des unbeständigen Diazobenzoläthylazids  $C_2H_5.N_2.N_2H_2(C_2H_5)$ . —  $C_2H_5.N_2.2HCl$ . Feine, weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Hinterlässt bei  $110^\circ$  das einfach-saure Salz  $C_2H_5.N_2.HCl$  als hornartige, amorphe, zerfließliche Masse. — Das Sulfat krystallisirt, aus heißem Alkohol, in feinen Blättern; es ist in Wasser sehr leicht löslich.

**Diäthylhydrazin**  $C_4H_{12}N_2 = (C_2H_5)_2N.NH_2$ . D. 30 g Nitrosodiäthylamin werden in 300 g Wasser gelöst, mit 150 g Zinkstaub und dann allmählich mit 150 g Essigsäure (von 50%) versetzt. Man hält die Temperatur auf  $20-30^\circ$ , und nur zuletzt auf  $40-50^\circ$ . Die Flüssigkeit wird durch  $HCl$  geklärt, heiß colirt, mit Natron übersättigt und destillirt. Das Destillat bindet man an  $HCl$  und entfernt den Salmiak durch Krystallisation. Aus der Mutterlauge wird, durch festes Kali, Diäthylhydrazin, gemengt mit Diäthylamin, gefällt. Man bindet beide Basen an Cyansäure und erhält beim Verdunsten zunächst Diäthylhydrazinharnstoff, der in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Je 4 g des Harnstoffes werden zehn bis zwölf Stunden lang mit 15 g concentrirter Salzsäure im Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt. Der Röhreninhalt wird verdunstet, der meiste Salmiak abgeschieden und die Mutterlauge mit festem Kali versetzt (E. FISCHER, A. 199, 308). — Aetherisch, schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $96-99^\circ$ . Sehr hygroskopisch. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Reducirt FEHLING'sche Lösung nur in der Wärme (Unterschied von primären Hydrazinen):  $2(C_2H_5)_2N.NH_2 + O = 2NH(C_2H_5)_2 + N_2 + H_2O$ . Wird von  $HgO$  zu Tetraäthyltetrazon oxydirt. Versetzt man eine kalte, verdünnte Lösung des Sulfates mit Natriumnitrit, so entweicht Stickoxydul, und es entsteht Diäthylamin, welches von überschüssiger, salpetriger Säure natürlich in Nitrosodiäthylamin übergeführt wird.  $(C_2H_5)_2N.NH_2 + HNO_2 = N_2O + NH(C_2H_5)_2 + H_2O$ . Einsäurige Base. Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig.

$(C_2H_5)_2N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Feine, gelbe Nadeln, leicht löslich in Wasser. — Das Pikrat ist etwas schwerer löslich in Wasser als die anderen Salze. Es krystallisirt in feinen, gelben Nadeln und zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Stickstoffentwicklung.

**Triäthylazoniumjodid**  $C_6H_{17}N_3J = (C_2H_5)_3N(NH_2).J$ . B. Beim Digeriren von 10 g (rohem) Diäthylhydrazin mit 15 g Aethyljodid. Das Produkt wird mit Aether gewaschen



und dann mit concentrirter Kalilauge gekocht (E. FISCHER, A. 199, 316). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether und concentrirten Alkalien. Durch Silberoxyd wird daraus die stark alkalisch reagirende, freie Base abgeschieden. Diese zerfällt, bei höherer Temperatur, grösstentheils in Diäthylhydrazin und Aethylen. Behandelt man das Jodid längere Zeit mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt es in  $\text{HJ}$ ,  $\text{NH}_3$  und Triäthylamin.

**Teträthyltetrazon**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N.N:N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Man versetzt eine kalte, wässrige Lösung von Diäthylhydrazin allmählich mit gelbem Quecksilberoxyd (E. FISCHER, A. 199, 319). — Lauchartig riechendes Oel. Erstarrt nicht bei  $-20^\circ$ . Nicht destillirbar; zersetzt sich bei  $135-140^\circ$  unter Gasentwicklung. Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Verpufft, bei raschem Erhitzen, unter Entwicklung von Stickstoff und Diäthylamin. Reducirt sofort Silberlösung mit Spiegelbildung. Erwärmt man Teträthyltetrazon mit verd. Salzsäure auf  $70-80^\circ$ , so tritt völlige Zerlegung in Aldehyd, Aethylamin, Diäthylamin und Stickstoff ein.  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{.NH}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} + \text{N}_2$ . Bildet mit Jod eine ölige, explosive Verbindung. Starke Base; die Salze sind in Wasser leicht löslich und sehr unbeständig. —  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4\text{.HgCl}_2$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $(\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4\text{.HCl})_2\text{.PtCl}_4$ . Goldgelbe, schmale Prismen. Löslich in Wasser. Die wässrige Lösung entwickelt, beim Kochen, genau die Hälfte des Stickstoffs; gleichzeitig entstehen Aldehyd und Diäthylamin.

**Thionyldiäthylhydrazon**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SO} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N.N:SO}$ . B. Man versetzt eine eiskalte Lösung von 5,5 g (rohem) Diäthylhydrazin in 50 ccm absol. Aether mit einem Gemisch aus 2,5 g  $\text{SOCl}_2$  und 5 g Aether (MICHAELIS, STORBECK, B. 26, 310). — Schwach aromatisch riechendes Oel. Siedep.:  $73^\circ$  bei 20 mm. Wird von Wasser allmählich verseift.

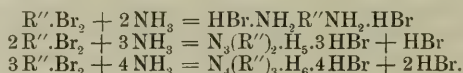
**Aethylhydrazinsulfonsäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{H}_2\text{.SO}_3\text{H}$ . D. Man versetzt je 6 g gepulvertes Kaliumpyrosulfat  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , allmählich mit 1 g wasserfreiem Aethylhydrazin und erwärmt zum Schluss die Mischung  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf  $80-100^\circ$ . Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit 15 g Wasser und 5 g  $\text{KHCO}_3$  versetzt, erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört, und dann im Vakuum bei  $60-70^\circ$  verdunstet. Aus dem Rückstand wird, durch Kochen mit Alkohol, das Kaliumsalz ausgezogen (Fischer, A. 199, 300).  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{.N}_2\text{H}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{.N}_2\text{H}_2\text{.SO}_3\text{H.C}_2\text{H}_5\text{N}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{.N}_2\text{H}_2\text{.SO}_3\text{H.C}_2\text{H}_5\text{N}_2 + \text{KHCO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{.N}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{.N}_2\text{H}_2\text{.SO}_3\text{K} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

$\text{K.C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3$ . Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit starken Säuren, glatt in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und Aethylhydrazin. Wird von Oxydationsmitteln, schon in der Kälte, in diazoäthansulfonsaures Kalium (s. u.) übergeführt.

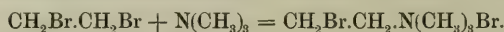
**Diazoäthansulfonsäure**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{N:N.SO}_3\text{H}$ . D. Man erhält das Kaliumsalz durch Versetzen einer concentrirten wässrigen Lösung von äthylhydrazinsulfonsaurem Kalium mit gelbem Quecksilberoxyd (FISCHER, A. 199, 302). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3\text{.K}$ . In Wasser leicht löslich; wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, in feinen Blättchen oder Nadeln gefällt. Verpufft heftig beim Erhitzen. Entwickelt, beim Kochen mit Säuren, Stickstoff und  $\text{SO}_3$ . Wird von Zinkstaub und Essigsäure glatt in äthylhydrazinsulfonsaures Salz übergeführt.

## 2. Diaminbasen.

Mehrwerthige Alkoholradikale vermögen zwei und mehr Moleküle Ammoniak zusammen zu halten. Indem diese Radikale zwei und mehr Atome Wasserstoff in den Ammoniakmolekülen vertreten, entstehen Basen von meist mehrsauriger Natur. Die Basen mit zweiwerthigen Alkylen gewinnt man beim Behandeln von Alkylenbromiden mit überschüssigem Ammoniak.



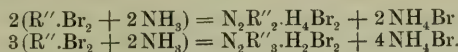
Ist dagegen die Menge des Ammoniaks (oder der Base) eine ungenügende, so entstehen intermediäre (bromhaltige) einsäurige Basen.



Durch überschüssiges Ammoniak u. s. w. gehen die gebromten Basen in Diamine über, doch wird bei dieser Reaktion auch gleichzeitig den gebromten Basen  $\text{HBr}$  entzogen: es entstehen ungesättigte, einsäurige Basen.  $\text{CH}_2\text{Br.CH}_2\text{.N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{.Br} + \text{NH}_3 = \text{CH}_2\text{:CH.N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{.Br} + \text{NH}_4\text{Br}$ . Behandelt man die gebromten Basen mit feuchtem Silberoxyd, so

wird ihnen zum Theil HBr entzogen, zum Theil entstehen sauerstoffhaltige Basen.  $CH_2J \cdot N(CH_3)_3J + Ag_2O + H_2O = OH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH + 2AgJ$ .

Bei Anwendung äquivalenter Mengen von Bromid und  $NH_3$  entstehen nicht blos primäre Diamine  $N_2R'H_4$ . Ganz wie bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Alkyljodide  $C_nH_{2n+1}J$  werden auch mit den Alkylbromiden sekundäre und tertiäre Basen, neben Bromammonium, gebildet.



Die primären Basen  $C_nH_{2n+4}N_2$  entstehen auch bei der Reduktion der Nitrile der zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$  mit Zink und Salzsäure.



Daneben wird aber viel Ammoniak gebildet (LADENBURG, *B.* 16, 1150). Geeigneter ist die Reduktion durch Alkohol und Natrium (LADENBURG). Man scheidet die gebildeten Basen vom Ammoniak durch Fällung als Superjodide.

In den primären und sekundären Diaminbasen kann der Wasserstoff durch Alkyle vertreten werden. Die resultirenden Derivate sind alle flüchtig.

Ammoniumbasen von der Form  $N_2R''_4 \cdot Br_2$  entstehen, neben den anderen Basen, sind aber bis jetzt nicht untersucht. Durch Behandeln der flüchtigen Diamine mit Jodiden  $C_nH_{2n+1}J$  werden substituirte Diammoniumbasen gewonnen; z. B.  $N_2(C_2H_4)(C_2H_5)_6 \cdot J_2$ . Ein solches Jodid wird nur durch  $Ag_2O$  zerlegt und liefert eine nicht flüchtige Base.

Diagnose von Diaminen durch Behandeln mit Aethyljodid: HOFMANN, *J.* 1861, 505.

Zum Abscheiden und Nachweis von Diaminen eignen sich die Benzoylderivate derselben (UDRANZKY, BAUMANN, *B.* 21, 2746). Man schüttelt, zu diesem Zweck, die Base mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Die gebildeten, unlöslichen Benzoylderivate werden, in der Kälte, von Natronlauge nicht zersetzt.

## I. Methylenbasen.

**Teträthylmethylen-diamin**  $C_9H_{22}N_2 = CH_2[N(C_2H_5)_2]_2$ . *B.* Durch Zusammenbringen von 6,5 g Trioxymethylen mit 29,2 g Diäthylamin (KOLOROW, *Z.* 17, 244). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 166–169° (i. D.). Löslich in 10 Thln. Wasser (Ehrenberg, *J. pr.* [2] 36, 119). Mit Alkohol, Aether und  $CHCl_3$  mischbar. Wird durch verdünnte Säuren sofort in Diäthylamin und Trioxymethylen zerlegt. Beim Kochen mit wasserhaltigem  $C_2H_5J$  entsteht  $N(C_2H_5)_3J$  (E.).  $CS_2$  erzeugt eine 130–140° unter Zersetzung siedende Verbindung  $C_9H_{22}N_2 \cdot CS_2$  (E.).

**Tetrapropylmethylen-diamin**  $C_{13}H_{30}N_2 = CH_2[N(C_3H_7)_2]_2$ . *B.* Aus 6 g Trioxymethylen und 40 g Dipropylamin (Ehrenberg, *J. pr.* [2] 36, 122). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 215–225°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Wird durch verd. HCl in Trioxymethylen und Dipropylamin zerlegt.

**Tetraisobutylmethylen-amin**  $C_{17}H_{38}N_2 = CH_2[N(C_4H_9)_2]_2$ . *B.* Aus Trioxymethylen und Diisobutylamin (Ehrenberg, *J. pr.* [2] 36, 124). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 245–255°. —  $C_{17}H_{38}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Fahlgelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 196–198°. — Das Golddoppelsalz schmilzt bei 185–195° langsam unter Zersetzung.

Verbindung mit Schwefelkohlenstoff.  $C_{17}H_{38}N_2 \cdot CS_2$ . Krystallinisch. Schmelzpunkt: 54° (E.).

**Dimethyldimethylen-diamin**  $C_4H_{10}N_2 = (CH_2)_2 \cdot N_2(CH_3)_2$ . *B.* Beim Durchleiten von Trimethylamin im Wasserstoffstrome durch eine glühende Röhre (ROMENY, *B.* 11, 835). — Krystallinisch, nicht unzersetzt flüchtig. Wird, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Ameisensäurealdehyd und Methylamin gespalten. —  $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ .

**Diäthyl-dimethylen-diamin**  $C_6H_{14}N_2 = (CH_2)_2 \cdot N_2(C_2H_5)_2$ . *B.* Man übergießt im Kältegemisch befindliches Trioxymethylen mit etwas weniger als (1 Mol.) Aethylamin, erwärmt das im Einschmelzrohr befindliche Gemisch einige Zeit im Wasserbade und rektificirt dann die gebildete (über KHO entwässerte) Oelschicht (KOLOROW, *Z.* 17, 231). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 205–208° (i. D.). Löslich in kaltem Wasser; beim Erwärmen theilt sich die Lösung in zwei Schichten. Leicht löslich in Alkohol. Wird von Salzsäure, schon in der Kälte, in Trioxymethylen und Aethylamin zerlegt. —  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$  (bei 73°). Hellgelber, krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Eingießen von  $C_6H_{14}N_2$  in eine alkoholische, salzsäurehaltige Lösung von  $PtCl_4$ .



## 2. Aethylenbasen.

**Aethylendiamin, 1,2-Diaminoäthan**  $C_2H_6N_2 + H_2O = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + H_2O$ .  
*B.* Beim Erhitzen von Aethylenchlorid (oder Bromid) mit alkoholischem  $NH_3$  auf  $100^\circ$  (CLOËZ, *J.* 1853, 468). Beim Behandeln von Cyan mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 372). Aus  $C_2H_5Cl$  und alkoholischem  $NH_3$  bei  $150^\circ$  (ENGEL, *Bl.* 48, 96). — *D.* Man erhitzt in Röhren 42 g Aethylenchlorid mit 510 ccm wässerigem Ammoniak fünf Stunden lang auf  $115-120^\circ$ , dampft dann den Röhreninhalt bis zur beginnenden Krystallisation ein und fällt mit dem dreifachen Volumen absoluten Alkohols. Das ausgeschiedene Salz wird mit Alkohol gewaschen und durch Destillation mit gepulvertem Aetznatron zerlegt (KRAUT, *A.* 212, 254; vgl. HOFMANN, *B.* 4, 666). — Erstarrt im Kältegemisch zur Krystallmasse, die bei  $+10^\circ$  schmilzt. Spec. Gew. = 0,970 bei  $15^\circ$ . Die wasserfreie Base siedet bei  $116,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,902 bei  $15^\circ$  (KRAUT); sie erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $+8,5^\circ$ . Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 33, 368. In Wasser leicht löslich; wird der wässrigen Lösung, durch Aether, nicht entzogen. Mischt sich nicht mit Benzol oder Aether. Verliert das Wasser nicht über  $BaO$ , wohl aber beim Destilliren über Natrium, und bei wiederholtem Erhitzen mit festem Natron, im Rohr, auf  $100^\circ$ . Dampfdichte des Hydrates = 1,42, entsprechend 4 Vol. infolge von Dissociation. Wird von salpetriger Säure zersetzt; dabei entstehen Aethylenoxyd und Oxalsäure (HOFMANN, *J.* 1859, 386). Das Hydrochlorid zerfällt bei der trockenen Destillation in salzsaures Diäthylendiamin und  $NH_4Cl$ . —  $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ . Lange, silberglänzende Nadeln, in Alkohol unlöslich. —  $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Gelbe Blättchen, in  $H_2O$  schwer löslich (GRIESS, MARTIUS, *A.* 120, 327). —  $C_2H_5N_2 \cdot 2HBr$ . Schuppen (MASON, *Soc.* 55, 12). — Succinat  $C_2H_5N_2 \cdot C_4H_6O_4$ . Dicke Prismen. Schmelzp.:  $182-184^\circ$  (MASON, *Soc.* 55, 10). Leicht löslich in Wasser. — Tartrat  $C_2H_5N_2 \cdot C_4H_6O_6$ ; — Bitartrat  $C_2H_5N_2 \cdot 2C_4H_6O_6$ . Löst sich bei  $15^\circ$  in 30 Thln. Wasser (COLSON, *Bl.* [3] 7, 809). — Pikrat  $C_2H_5N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ . Schwer lösliche Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $233-235^\circ$  (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2670).

**Aethylendiamin und Metallsalze:** Aethylendiaminluteokobaltchlorid  $Co \cdot 3C_2H_5N_2 \cdot Cl_3 + 3H_2O$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 5 g Chlorpurokobaltchlorid mit 40 ccm Wasser und 5–8 g Aethylendiaminhydrat (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 39, 8). Man fällt mit absol. Alkohol. — Sehr kleine, ledergelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) oder große, glänzende Prismen (aus Wasser). Löst sich sehr leicht in Wasser mit intensiv gelbbrauner Farbe. Wird durch Kochen mit Natronlauge und ebenso durch salpetrige Säure nicht angegriffen. Schwefelammonium bewirkt erst nach einiger Zeit eine Fällung. Geht, durch Abdampfen mit  $HNO_3$ , in das entsprechende Nitrat über. Frisch gefälltes Silberoxyd bewirkt die Bildung eines stark alkalisch reagirenden Hydrates. —  $2(Co \cdot 3C_2H_5N_2 \cdot Cl_3) \cdot 3PtCl_4$ . Große, glänzende, rothbraune Tafeln (aus heisser verd. Salzsäure). Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. —  $2(Co \cdot 3C_2H_5N_2 \cdot Cl_3) \cdot 3PtCl_4 + 12H_2O$ . Ledergelber, krystallinischer Niederschlag aus mikroskopischen Tafeln und Prismen bestehend. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in verd. Salzsäure. —  $Co(C_2H_5N_2)_3(NO_3)_3$ . Ziemlich große Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwerer in verd. Salpetersäure. — Dichlorodiäthylendiaminkobaltchlorid  $Cl_2(Co \cdot 2C_2H_5N_2) \cdot Cl$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen einer Lösung von 20 g krystallisiertem Kobaltchlorür in 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 15 ccm Aethylendiaminhydrat in 10 ccm Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 39, 16). Man leitet einige Stunden Luft hindurch, versetzt mit 100 ccm konc. Salzsäure und erwärmt eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Die nach 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle werden abgesogen, erst mit Salzsäure, dann mit Aetheralkohol und zuletzt mit Aether gewaschen, wobei Salzsäure und Wasser fortgehen. — Chromgrüne Krystalle. Löslich in 3–4 Thln. Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Wird von Natronhydrat, nur sehr langsam, zersetzt. Durch  $AgNO_3$  wird  $\frac{1}{3}$  des Chlors als  $AgCl$  gefällt. Liefert mit frisch gefälltem Silberoxyd eine starke Base. —  $Cl_2(Co \cdot 2C_2H_5N_2) \cdot Cl \cdot HCl + 2H_2O$ . Große, dunkelgrüne Tafeln. Leicht löslich in Wasser. Unlöslich in konc. Salzsäure. Verliert, beim Behandeln mit Aetheralkohol, schneller mit absolutem Alkohol, Salzsäure und Wasser. Durch  $AgNO_3$  wird die Hälfte des Chlors als  $AgCl$  gefällt. —  $Cl_2(Co \cdot 2C_2H_5N_2) \cdot Cl \cdot HgCl_2$ . Malachitgrüner, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Weingeist. Löst sich in kochender verd. Salzsäure mit schwarzvioletter Farbe und krystallisiert, beim Erkalten, in dunkelgrünen Krystallen. —  $[Cl_2 \cdot Co \cdot 2C_2H_5N_2 \cdot Cl]_2 \cdot PtCl_4$ . Hellgrüner Niederschlag aus mikroskopischen Blättchen bestehend. Unlöslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. —  $Cl_2(Co \cdot 2C_2H_5N_2) \cdot NO_3$ . Smaragdgrüne, dünne, mikroskopische Tafeln. — Aethylendiamindichloropraseokobaltsalze: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 41, 440. —  $[Cl_2 \cdot Co(C_2H_5N_2)_2] \cdot PtCl_2$ . Dunkelgrüner Niederschlag, aus glänzenden, mikroskopischen Tafeln bestehend. —  $Cl_2 \cdot Co(C_2H_5N_2)_2 \cdot Br$  (über  $KHO$ ). Gelblichgrüner Niederschlag. —  $Cl_2 \cdot Co(C_2H_5N_2)_2 \cdot NO_3$ . Grüner Niederschlag. —  $[Cl_2 \cdot Co(C_2H_5N_2)_2]_2 \cdot S_2O_6$ . Nieder-

schlag. — Aethylendiamindibrompraseokobaltsalze: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 41, 442. —  $Br_2Co(C_2H_5N_2)_2Br$  (bei 100°). Zeisiggrüne Krystalle. Löst sich in etwa 25 Thln. kalten Wassers. Unlöslich in absol. Alkohol. Geht, beim Erwärmen der wässrigen Lösung, in das entsprechende Rosekobaltsalz über. —  $Br_2Co(C_2H_5N_2)_2Br.HBr + 2H_2O$ . Breite, glänzende, smaragdgrüne Blätter. Giebt an Wasser sofort  $HBr$  ab. —  $Br_2Co(C_2H_5N_2)_2Br.HgBr_2$ . Körnig-kristallinischer, hellgelbgrüner Niederschlag. —  $[Br_2Co(C_2H_5N_2)_2Cl]_2.PtCl_4 + 3H_2O$ . Lange, glänzende, gelbgrüne Nadeln. —  $[Br_2Co(C_2H_5N_2)_2Br]_2.PtBr_4$ . Braungelber, kristallinischer Niederschlag. —  $Br_2Co(C_2H_5N_2)_2NO_3$ . Glänzende, grüne mikroskopische Tafeln. —  $[Br_2Co(C_2H_5N_2)_2]_2S_2O_6$ . Grasgrüne, glänzende Blätter. — Aethylendiamindichlorovioleokobaltsalze: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 41, 448. —  $Cl_2Co(C_2H_5N_2)_2Cl + H_2O$ . *B.* Man dampft eine Lösung von (5 g) bei 100° getrocknetem Aethylendiamindichloropraseokobaltchlorid in (50 ccm) Wasser zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf 102–103°. Man wäscht ihn dann mit wenig kaltem Wasser (*J.*). — Violetter Niederschlag, aus dichroitischen Nadeln bestehend, 1 Thl. löst sich in circa 25 Thln. kalten Wassers. Geht, in wässriger Lösung, allmählich in das entsprechende Roseosalz und, beim Verdampfen der Lösung in verdünnter Salzsäure, in das entsprechende Praseosalz über. —  $Cl_2Co(C_2H_5N_2)_2Cl.HgCl_2$ . Violetter, schuppiger Niederschlag; mikroskopische Nadeln. —  $[Cl_2Co(C_2H_5N_2)_2Cl]_2.PtCl_2$ . Glänzender, violetter Niederschlag, aus mikroskopischen Tafeln bestehend. —  $[Cl_2Co(C_2H_5N_2)_2Cl]_2.PtCl_4$ . Violetter, kristallinischer Niederschlag. —  $Cl_2Co(C_2H_5N_2)_2NO_3$ . Glänzender, violetter Niederschlag; mikroskopische Prismen. —  $[Cl_2Co(C_2H_5N_2)_2]_2S_2O_6$ . Niederschlag; aus mikroskopischen Prismen bestehend. — Amminäthylendiaminchloropurpleokobaltsalze: JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 41, 453. —  $Cl[Co(NH_3)(C_2H_5N_2)_2]Cl_2 + 2H_2O$ . *B.* Beim Abdampfen einer, mit nicht zuviel Ammoniak versetzten, Lösung von Aethylendiamindichloropraseokobaltchlorid (*J.*). — Rechteckige, dichroitische Prismen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Durch  $AgNO_3$  werden nur 2 Mol.  $AgCl$  gefällt. —  $Cl.Co(NH_3)(C_2H_5N_2)_2Cl_2.PtCl_2$ . Carmoisinrother Niederschlag, aus mikroskopischen Prismen bestehend. —  $Cl.Co(NH_3)(C_2H_5N_2)_2Cl_2.PtCl_4 + H_2O$ . Hochrother, kristallinischer Niederschlag; mikroskopische Tafeln. —  $Cl.Co(NH_3)(C_2H_5N_2)_2.2NO_3$ . Carmoisinrothe, dünne Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $Cl.Co(NH_3)(C_2H_5N_2)_2S_2O_6$ . Rother, kristallinischer Niederschlag; dichroitische Prismen. — Platosemidithylendiaminchlorid  $[ClPt.C_2H_5N_2]_2$ . *B.* Beim Versetzen einer kalten Lösung von 10 g  $K_2PtCl_6$  in 100 ccm Wasser mit einer Lösung von 3 g Aethylendiaminhydrat in 25 ccm Wasser (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 39, 1). Man filtrirt den Niederschlag ab, so lange die Flüssigkeit noch ziemlich stark roth ist. Aus dem Filtrat scheidet sich Platodithylendiaminplatinchlorür aus. — Dunkelgelbe, glänzende Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). Unlöslich selbst in siedendem Alkohol. — Platodithylendiaminchlorid  $Cl_2Pt[C_2H_5N_2]_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Platosemidithylendiaminchlorid oder Platosaminchlorid mit wässrigem Aethylendiamin (JÖRGENSEN, *J. pr.* 39, 3). Man fällt die konc. wässrige Lösung durch absoluten Alkohol. — Kleine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol. —  $Cl_2Pt(C_2H_5N_2)_2.PtCl_2$ . Violette Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Platodithylendiaminamminchlorid  $Cl_2Pt(C_2H_5N_2)(NH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Platosemidithylendiaminchlorid oder besser von Platosemidithylendiaminchlorid mit verd. Ammoniak (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 39, 6). Man fällt mit absol. Alkohol + Aether. — Breite, seidenglänzende Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Aethylendiamin und Schwefelkohlenstoff**  $C_2H_4(NH_2)_2.CS_2$ . *B.* Beide Körper vereinigen sich rasch in Gegenwart von Alkohol (HOFMANN, *B.* 5, 241). — Säulenförmige Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Sublimat, in  $H_2S$  und Aethylenthioharnstoff  $CS(NH_2)_2C_2H_5$ .

**Aethylendinitrodiamin**  $C_2H_6N_4O_4 = C_2H_4(NH.NO_2)_2$ . *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Dinitroäthylenharnstoff mit 25 Thln. Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 17, 244).  $C_2H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N(NO_2) \\ \diagdown N(NO_2) \end{smallmatrix} CO + H_2O = CO_2 + C_2H_6N_4O_4$ . Eine unbeständige Verbindung mit Ammoniak entsteht, neben Carbaminsäuremethylester, beim Lösen von (10 g) Aethylen-dinitrodicarbaminsäuredimethylester  $C_2H_4[N(NO_2).CO_2.CH_3]_2$  in (20 g) Ammoniak (bei 0° gesättigt) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 343). — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 174–176°. Sehr wenig löslich in Wasser, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert. Beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  entstehen Aldehyd und Glykol. Beim Kochen mit sehr konc. Kalilauge entweicht Stickstoff. —  $K_2.C_2H_6N_4O_4$ . Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Die wässrige Lösung wird durch wenig  $CuSO_4$  grün und durch viel  $CuSO_4$  blau gefärbt (charakteristisch). —  $Ag_2.C_2H_6N_4O_4$ . Pulveriger Niederschlag.



**Aethylenmethyldinitrotriamin**  $C_8H_8N_4O_4 = CH_3.N(NO_2).C_2H_4.NH(NO_2)$ . *B.* Entsteht, neben Aethylendimethyldinitrotriamin, bei sechsständigem Erhitzen auf  $70^\circ$  von (1 Mol.) Dinitroäthylendiamin mit Kalilauge, Alkohol und (etwas mehr als 2 Mol.)  $CH_3J$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 347). Man destillirt den Alkohol ab; beim Erkalten krystallisiert zunächst Aethylendimethyldinitrotriamin. — Schmelzp.:  $121-122^\circ$ . In Wasser leichter, in Aether und  $CHCl_3$  schwerer löslich als das Dimethylderivat  $C_4H_{10}N_4O_4$ .

**Aethylendimethyldinitrotriamin**  $C_4H_{10}N_4O_4 = C_2H_5[N(CH_3)NO_2]_2$ . *B.* S. Aethylenmethyldinitrotriamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 346). — Perlmutterglänzende Schuppen (aus Wasser). Schmelzp.:  $137^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser.

**Aethylendiäthyldiamindihydrojodid**  $C_8H_{14}N_2(C_2H_5)_2.2HJ$  entsteht aus  $C_2H_4.N_2H_4$  und  $C_2H_5J$  (HOFMANN, *J.* 1859, 386). Aus  $C_2H_4.Br_2$  und Äthylamin (HOFMANN, *J.* 1859, 389; 1861, 521). — Die freie Base ist flüssig; sie bildet mit Wasser ein krystallisiertes, beständiges Hydrat  $C_8H_{14}N_2H_3(C_2H_5)_2 + H_2O$ .

Die Jodide  $C_4H_4N_2(C_2H_5)_4H_2J_2$  und  $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_6J_2$  wurden ebenfalls von HOFMANN dargestellt. Das Jodid der Ammoniumbase  $C_2H_4.N_2(CH_3)_6J_2$  und ebenso  $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_6J_2$  geben mit  $Ag_2O$  sehr ätzende, in  $H_2O$  leicht lösliche Basen. — **Aethylenteträthyldiamin-Dihydrobromid**  $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4.H_2Br_2$  entsteht aus  $C_2H_4.Br_2$  und Diäthylamin (*J.* 1861, 520). Nur die Diäthyl- und Teträthylbase sind flüchtig. — Beim Behandeln des Jodids  $C_6H_{16}N_2$  (siehe Diäthylaminoalkohol) mit Silberoxyd entsteht Aethylenteträthyldiamin (?) (LADENBURG, *B.* 15, 1149). —  $C_2H_4.N_2(C_2H_5)_4(HCl.AuCl_3)_2$ . Krystalle, schwer löslich in heißem Wasser.

**Diäthylendiamin (Piperazin)**  $C_4H_{10}N_2 = (C_2H_4)_2.(NH)_2$ . *B.* Aus Aethylenchlorid und alkoholischem  $NH_3$  (CLOËZ; HOFMANN; NATANSON, *A.* 98, 291). Aus Aethylenbromid und Äthylendiamin (SIEBER, *B.* 23, 326). Beim Erhitzen der Hydrochloride des Aethylendiamins (LADENBURG, ABEL, *B.* 21, 758), Diäthylentriamins oder Triäthylentetramins (HOFMANN, *B.* 23, 3724). Beim Erhitzen von Dinitrosodiäthylendiphenyldiamin mit alkoholischem Kali (BISCHLER, *B.* 24, 717). Durch Reduktion von Pyrazin  $C_4H_4N_2$  mit Natrium (+ Alkohol) (WOLFF, *B.* 26, 724). — Große, rhombische Blätter (aus heißem Alkohol). Schmelzp.:  $104^\circ$ ; Siedep.:  $145-146^\circ$  (HOFMANN, *B.* 23, 3299). Zerfließlich. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Salze: SIEBER; LADENBURG, ABEL. —  $C_4H_{10}N_2.2HCl + H_2O$  (MAJERT, SCHMIDT, *B.* 23, 3720). Nadelchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $C_4H_{10}N_2.2HCl.HgCl_2$ . Nadelchen. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $C_4H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$ . Gelbe Nadelchen oder vierseitige Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol. —  $C_4H_{10}N_2.2HCl.2AuCl_3$ . Hellgelbe, perlmutterglänzende Blättchen (L., A.; MAJERT, SCHMIDT). — Das Carbonat schmilzt bei  $162-165^\circ$  (M., S.). — Pikrat  $C_4H_{10}N_2 + 2C_6H_5(NO_2)_3.OH$ . Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Diäthylendichlordiamin**  $C_2H_4Cl_2N_2 = ClN.C_2H_5.NCl$ . *B.* Aus Diäthylendiamin und  $NaClO$  (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 24, 3244). Man saugt den Niederschlag sofort ab. — Heftig riechende Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $71^\circ$ . Explodirt bei  $80^\circ$ . Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol. Beim Stehen mit Wasser entsteht Diäthylendiaminhydrochlorid.

**Dinitrosodiäthylendiamin**  $C_4H_8N_4O_2 = C_2H_5N_2(NO_2)_2$ . Glänzende Blätter (aus heißem Wasser). Schmelzp.:  $158^\circ$  (LADENBURG, *B.* 24, 2401). Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether.

**Diäthylendimethyldiamin**  $C_6H_{14}N_2 = (C_2H_4)_2(N.CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von Diäthylendiamin mit  $CH_3.SO_4K$  und Wasser (LADENBURG, *B.* 24, 2401). — Oel. Siedep.:  $153-158^\circ$  (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 24, 3247). —  $C_6H_{14}N_2.2HCl$  (bei  $100^\circ$ ). Glänzende Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $247-250^\circ$  (SCH., W.). —  $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$ . Glänzende, kleine, gelbrothe Prismen (aus konc.  $HCl$ ). Sehr schwer löslich in Wasser. —  $C_6H_{14}N_2.2HJ.CdJ_2$ . Dicke Prismen.

**Diäthylendiäthyldiamin**  $(C_2H_4)_2(N.C_2H_5)_2 + H_2O$ . *B.* Aus Diäthylendiamin und Äthyljodid oder aus  $(C_2H_4)_2.Br_2$  und Äthylamin (HOFMANN, *J.* 1859, 389). — Flüssig. Siedep.:  $185^\circ$  (H.),  $165^\circ$  (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 24, 3247). —  $C_8H_{18}N_2.2HCl$ . Feine Nadelchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $277^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Alkohol. —  $C_8H_{18}N_2.2HCl.PtCl_4$ . Gelbe Blättchen.

Außerdem wurden von HOFMANN dargestellt:  $(C_2H_4)_2.N_2(CH_3)_4J_2$  und  $(C_2H_4)_2.N_2(C_2H_5)_4J_2$ .

**Triäthylendiamin**  $C_6H_{12}N_2 = (C_2H_4)_3N_2$ . Siedep.:  $210^\circ$  (HOFMANN, *J.* 1858, 343).

**Verbindung**  $C_{12}H_{20}N_2O_3 = C_2H_5[N:C(CH_3).CH_2.CO.CH_3]_2$ . Durch Vermischen von 2 Mol. Acetylaceton mit 1 Mol. Äthylendiamin (COMBES, *B.* 22 [2] 573). — Schmelzp.:

111°. Destillirt im Vakuum bei 245°. —  $Cu.C_{12}H_{18}N_2O_2$ . Violett. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in  $CHCl_3$  und Alkohol. —  $C_{12}H_{20}N_2O_2.2HCl$ . Durch Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über die Verbindung  $C_{12}H_{20}N_2O_2$ . Wässrige Salzsäure bewirkt Spaltung in Aethyldiamin und Acetylaceton.

Verbindung  $C_2H_4.N_2.C_8H_8Cl_6O_2$ . Siehe S. 1015.

### 3. Propylendiamine $C_3H_{10}N_2 = C_3H_6(NH_2)_2$ .

1. **Propylendiamin, 1, 2-Diaminopropan**  $CH_3.CH(NH_2).CH_2.NH_2$ . *B.* Aus Propylenbromid und überschüssigem alkoholischen  $NH_3$  bei 100° (HOFMANN, *B.* 6, 308). — Flüssig, siedet bei 119–120°, spec. Gew. = 0,878 bei 15°. Stark kaustisch. Zieht begierig Wasser an, dabei das Hydrat  $C_3H_6(NH_2)_2.H_2O$  bildend, welchem nur durch Natrium-alles Wasser entzogen werden kann. —  $C_3H_6(NH_2)_2.2HCl$ . Lange Nadeln; Schmelzp.: 220° (STRACHE, *B.* 21, 2359). In Wasser außerordentlich löslich; auch in Alkohol löslich. —  $C_3H_6(NH_2)_2.2HCl.PtCl_4$ . Kleine vierseitige Tafeln.

**Dipropylendiamin**  $C_6H_{14}N_2$ . Hydrat  $C_6H_{14}N_2 + H_2O = (C_3H_7)_2N_2H_2 + \tilde{H}_2O$ . *B.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Ammoniak (STRACHE, *B.* 21, 2359). — Zähflüssiges Oel. Siedep.: 203–207°. Außerst hygroskopisch. In jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Benzol. Wird durch  $BaO$  nicht zersetzt.

2. **Trimethyldiamin, 1, 3-Diaminopropan**  $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . *B.* Man lässt 1 Thl. Trimethylenbromid mit 8–9 Thln. bei 0° gesättigtem, alkoholischem Ammoniak 3–4 Tage lang stehen, verdampft dann zur Trockene und destillirt den Rückstand mit Natronlauge. Das Destillat neutralisirt man mit  $HCl$ , verdunstet die Lösung zur Krystallisation und zerlegt das, nach einigem Stehen über  $H_2SO_4$ , auskrystallisirte Hydrochlorid durch festes Kali (E. FISCHER, KOCH, *B.* 17, 1799). LELLMANN und WÜRTNER (*A.* 228, 227) erhitzen 1 Vol. Trimethylenbromid mit 20 Vol. alkoholischen Ammoniaks zehn Stunden lang auf 100°. Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Trimethyldiphtalimid mit rauch. Salzsäure auf 180–200° (GABRIEL, WEINER, *B.* 21, 2670). Entsteht, neben viel  $NH_3$ , beim Behandeln von 1, 3-Dinitropropan mit Natriumamalgam und Essigsäure (KEPPLER, V. MEYER, *B.* 25, 2638). — Flüssig. Siedep.: 135–136° bei 738 mm. Bildet an feuchter Luft Nebel. Mischet sich mit Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Zieht  $CO_2$  an. Verhalten: F., K., *A.* 232, 222. Das Hydrochlorid liefert bei der Destillation Trimethylenimin und  $\beta$ - und  $\beta'$ -Pikolin. —  $C_3H_{10}N_2.2HCl$  (bei 100°). Große Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. —  $C_3H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$ . Hellrothe, glänzende Prismen (aus Wasser). —  $C_3H_{10}N_2.2HBr$ . — Rhodanid  $C_3H_{10}N_2.(CNSH)_2$ . *B.* Aus Trimethyldiamin und  $CNSH$  (LELLMANN, WÜRTNER, *A.* 228, 230). — Pulver. Schmelzp.: 102°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Bleibt bei 120° unverändert; bei 140° entstehen  $NH_4SCN$  und Trimethylen-thioharnstoff. — Pikrat  $C_3H_{10}N_2.2C_6H_3N_3O_7$ . Gelbe, schwer lösliche Blättchen (G., W.).

**Polytrimethyldiaminhydrat**  $C_{12}H_{30}N_6O = 2C_6H_{14}N_2 + H_2O$ . *B.* Entsteht, neben Trimethyldiamin, bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trimethylenbromid (STRACHE, *B.* 21, 2364). — Dickes Oel. Siedet oberhalb 350°. Leicht löslich.

2-( $\beta$ )-**Chlortrimethyldiamin**  $C_3H_9ClN_2 = CHCl(CH_2.NH_2)_2$ . *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf 180–200° von 7 g  $\beta$ -Chlortrimethyldiphtalimid mit 70 g rauchender  $HCl$  (GABRIEL, MICHELS, *B.* 25, 3056). — Oel. Außerordentlich löslich in Wasser. —  $C_3H_9ClN_2.2HCl$ . Glänzende Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 216°. — Pikrat  $C_3H_9ClN_2.2C_6H_3N_3O_7$ . Schwer lösliche Tafelchen oder Säulen. Schmilzt bei 214°, unter Zersetzung.

2-( $\beta$ )-**Bromtrimethyldiamin**  $C_3H_9BrN_2 = CHBr(CH_2.NH_2)_2$ . *B.* Das Hydrobromid entsteht bei vierstündigem Erhitzen auf 200–210° von (15 g)  $\beta$ -Oxytrimethyldiphtalimid mit (45 cem) Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) (GABRIEL, *B.* 22, 225). —  $C_3H_9BrN_2.2HCl.PtCl_4$ . Orangefarbene Blättchen. —  $C_3H_9BrN_2.2HCl + 2AuCl_3$ . Rhombische Tafelchen. —  $C_3H_9BrN_2.2HBr$ . Quadratische Tafelchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 210–215°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $(C_3H_9BrN_2)_2.H_3Fe(CN)_6$  (bei 100°). Krystallkörner. — Pikrat  $C_3H_9BrN_2.2C_6H_3N_3O_7$ . Gezähnte Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 215–217° unter Zersetzung.

**Dinitrotrimethyldiamin**  $C_3H_8N_4O_4 = CH_2(CH_2.NH.NO_2)_2$ . *B.* Entsteht, neben Carbaminsäuremethylester beim Lösen von (1 Thl.) Dinitrotrimethyldicarbaminsäuredimethylester in (2 Thln.) wässrigem Ammoniak (bei 0° gesättigt) (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 7, 349). Man verdampft zur Trockene, wäscht den Rückstand erst mit Alkohol, dann mit Aether und kocht ihn dann mit absol. Alkohol aus. — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 67°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether und  $CHCl_3$ . Entwickelt, beim Kochen mit Schwefelsäure (von 2%), 2 Mol.  $N_2O$ . Reagirt stark sauer.



**Trimethylenhexamethyldiammoniumbromid**  $C_9H_{24}N_6Br_2 + H_2O = CH_3[CH_2.N(CH_3)_3Br]_2 + H_2O$ . *B.* Aus Trimethylenbromid und wässerigem Trimethylamin bei 100°. (Gewöhnliches  $\alpha$ -Propylenbromid verbindet sich nicht mit  $N(CH_3)_3$ ) (ROTH, *B.* 14, 1351; PARTHEIL, *A.* 268, 179). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. Gibt an Silbersalze beide Bromatome ab. —  $C_9H_{24}N_6Cl_2.PtCl_4$ . In Wasser sehr schwer löslich. —  $C_9H_{24}N_6Cl_2.2AuCl_3$ . Goldgelbe Nadelchen. Schmelzp.: 245° (PARTHEIL). Wenig löslich in kaltem Wasser. — Perbromid  $C_9H_{24}N_6Br_6$ . Zimmtbraune Nadelchen. Schmelzp.: 163° (P.).

#### 4. Basen $C_4H_{12}N_2$ .

1. **Dimethyläthylendiamin, 2, 3-Diaminobutan**  $CH_3CH.NH_2$ . *B.* Man sättigt eine Lösung von (1 g) Diacetyldioxim in (70 cem) absol. Alkohol in der Wärme mit Natrium (ANGELI, *B.* 23, 1358). —  $C_4H_{12}N_2.2HCl.AuCl_3$ . Orangegelbe Krystalle. Schmelzp.: 238° (A.). Schwer löslich in Wasser. — Oxalat  $C_4H_{12}N_2.C_2H_2O_4$  (bei 100°). Kleine Krystalle. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 237,5–238° (A.).

2. **Tetramethyldiamin, 1, 4-Diaminobutan, Putrescin**  $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . *V.* Im Harn und in den Fäces bei Cystinurie (UDRÁNSZKY, BAUMANN, *H.* 13, 573). — *B.* Bei der Fäulnis von Leichen (BRIEGER, *Plomaine* I–III, Berlin 1885, 1886), von Häringen (BOCKLISCH, *B.* 18, 1925). Beim Eintragen von Natrium in eine alkoholische Lösung von Äthylencyanid (LADENBURG, *B.* 19, 780; vgl. FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 372; LADENBURG, *B.* 16, 1150; LELLMANN, WÜRTHNER, *A.* 228, 229). Beim Behandeln von Succinaldehyddioxim  $C_2H_4(CH:N.OH)_2$  mit Alkohol und Natrium (CIAMICIAN, ZANETTI, *B.* 22, 1970). — Krystalle. Schmelzp.: 23–24°; Siedep.: 158–160° (L.); Schmelzp.: 27–28° (C., Z.). Riecht stark nach Piperidin. Zieht rasch  $CO_2$  an. Leicht löslich in Wasser. Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit  $AgNO_3$  (und Wasser) entstehen 1,3-Butadien  $C_4H_6$ , Tetramethylenoxyd  $C_4H_8O$ , der Alkohol  $CH_3.CH_2.CH_2.OH$  und die Glykole  $CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.OH$  und  $OH.CH_2.CH_2.CH_2.OH$  (DEMJEANOW, *Ж.* 24, 347). —  $C_4H_{12}N_2.2HCl$ . Tafeln (aus Alkohol von 85%). —  $C_4H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. —  $C_4H_{12}N_2.2HCl.2AuCl_3 + 2H_2O$  (BCKL.). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 210°. — Das Pikrat bildet trikline (NEGRI, *B.* 22, 1972) Krystalle.

**Tetramethyldinitramin**  $C_4H_{10}N_4O_4 = C_4H_8(NH.NO_2)_2$ . *B.* Aus Tetramethylen-dinitrocarbaminsäureester  $C_4H_8(N.NO_2)_2$  und höchst konc. wässerigem  $NH_3$  (DEKKERS, *R.* 9, 97). Man verjagt das überschüssige  $NH_3$  und säuert dann mit Essigsäure an. — Kleine Krystalle. Schmelzp.: 163°. Ziemlich löslich in heißem Wasser. Zersetzt sich, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, in  $N_2O$ , Butin, Tetramethylenglykol  $C_4H_{10}O_2$  und Tetramethylenoxyd (?).

**Tetramethyldiaminobutan**  $C_8H_{20}N_2 = C_4H_8[N(CH_3)_2]_2$ . Lange Prismen (BRIEGER). —  $C_8H_{20}N_2.2HCl.2AuCl_3$ . Schwer lösliche Krystalle.

#### 5. Basen $C_5H_{14}N_2$ .

1. **Pentamethyldiamin, Cadaverin, 1, 5-Diaminopentan**  $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . *V.* Im Harn und in den Fäces bei Cystinurie (UDRÁNSZKY, BAUMANN, *H.* 13, 567). — *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Trimethylencyanid mit Zink und Salzsäure (LADENBURG, *B.* 16, 1151).  $CN.CH_2.CH_2.CH_2.CN + 8H = C_5H_{14}N_2$ . Beim möglichst raschen Eintragen von Natrium in eine siedende Lösung von Trimethylencyanid in absol. Alkohol (LADENBURG, *B.* 18, 2957). Man destilliert den Alkohol ab und leitet in den Rückstand überhitzten Wasserdampf. Das Destillat wird mit  $HCl$  neutralisirt, verdampft, der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt und das Hydrochlorid mit festem Kali und wenig Wasser behandelt (L., *B.* 19, 781). Entsteht bei der Fäulnis von Leichen (BRIEGER, *Plomaine*, I–III, Berlin 1885/86) und von Haring (BOCKLISCH, *B.* 18, 1924; LADENBURG, *B.* 19, 2585). — Syrup. Erstarrt im Kältegemisch zu Krystallen, die bei gewöhnlicher Temperatur schmelzen. Siedep.: 178–179°; spec. Gew. = 0,9174 bei 0°/4°; 0,8930 bei 4°; 0,8846 bei 15°; 0,8784 bei 25° (PERKIN, *Soc.* 55, 699). Riecht nach Piperidin und Sperma. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Raucht an der Luft. Das salzsaure Salz zerfällt bei der trockenen Destillation in  $NH_3$ ,  $HCl$  und Piperidin  $C_5H_{11}N$ . Nicht giftig. —  $C_5H_{14}N_2.2HCl$  (LADENBURG, *B.* 18, 3100). —  $C_5H_{14}N_2.2HCl.4HgCl_2$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: 214° (BRIEGER; BOCKLISCH, *B.* 20, 1445; LADENBURG, *B.* 20, 2217). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. —  $C_5H_{14}N_2.2HCl.3HgCl_2$ . Krystallinischer Niederschlag (LADENBURG, *B.* 19, 2585). —  $(C_5H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Trimetrische (FEUER, *H.* 17, 551) orangegelbe Prismen (aus Wasser). Nicht sehr leicht löslich in kaltem Wasser. —  $C_5H_{14}N_2.2HCl.2AuCl_3$ . Lange Nadeln, in Wasser

sehr leicht löslich. — Oxalat  $C_6H_{14}N_2 \cdot C_2H_2O_4 + 2H_2O$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei  $105-110^\circ$  unter Gasentwicklung (BOCKLISCH, B. 20, 1445). —  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2C_2H_2O_4 + H_2O$ . Quadratische Blättchen oder glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei  $143^\circ$  unter Zersetzung (BOCKLISCH). — Pikrat (charakter). Siehe Pikrinsäure.

**Dinitropentamethylendiamin**  $C_5H_{12}N_4O_4 = C_5H_{10}(NH.NO_2)_2$ . B. Beim Auflösen von (1 Thl.) Dinitropentamethylendicarbaminsäuredimethylester  $C_5H_{10}[N(NO_2).CO_2CH_3]_2$  in (2 Thln.) wässrigem Ammoniak (bei  $0^\circ$  gesättigt) (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 352). Man verdampft zur Trockene, behandelt den Rückstand mit Aether und kocht ihn dann mit absol. Alkohol aus. — Kleine Tafeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $59-60^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, reichlich in Aether, schwer in  $CHCl_3$ . Entwickelt, beim Kochen mit Schwefelsäure (von 2%), 2 Mol.  $N_2O$ .

2.  **$\beta$ -Methyltetramethylendiamin, 1,4-Diamino-2-Methylbutan**  
 $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$ . B. Beim raschen Eintragen von 30 g Natrium in eine warme Lösung von 6 g Brenzweinsäurenitril in absol. Alkohol (OLDACH, B. 20, 1654). — Flüssig. Siedep.:  $172-173^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8836 bei  $20^\circ/4^\circ$ . Raucht stark an der Luft. Zieht begierig Wasser und  $CO_2$  an. Das trockene Hydrochlorid zerfällt, bei der Destillation, in  $NH_4Cl$  und  $\beta$ -Methylpyrrolidin  $C_4H_9N$ . —  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 5HgCl_2$ . Kleine Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Feine Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. —  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3 + 2H_2O$ . Flache Prismen. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und schmilzt dann bei  $191^\circ$ . — Pikrat  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_5(NO_2)_3O$ . Nadeln. Zersetzt sich bei  $150-160^\circ$ .

3. **Gerontin**. V. Im Kerne der Leberzellen (GRANDIS, J. Th. 1890, 277). —  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ .

4. **Neuridin**. V. Im frischen, menschlichen Gehirn (BRIEGER, J. Th. 1884, 92). — B. Bei fünf- bis sechstägiger Fäulnis von Fleisch (BRIEGER, B. 16, 1187, 1405), von Fisch (BRIEGER, J. Th. 1884, 90; BOCKLISCH, B. 18, 89), von Kuhkäse und Leim (BRIEGER, J. Th. 1884, 91). — D. Man fällt die erhaltene Lösung durch Bleizucker, entleitet das Filtrat durch  $H_2S$ , säuert es durch  $H_2SO_4$  stark an und schüttelt mit Aether aus. Dann wird die saure Lösung gekocht zur Entfernung der flüchtigen Säuren, hierauf mit Baryt übersättigt und der freie Baryt durch  $CO_2$  entfernt. Man fällt nun die Base durch  $HgCl_2$  und zerlegt den Niederschlag durch  $H_2S$ . Aus der wässrigen Lösung krystallisiren zunächst unorganische Verbindungen und dann das salzsaure Salz der Base, welches man wiederholt aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. In der alkoholischen Lösung bleibt das Salz des Trimethylvinylumoxyhydrates  $N(C_2H_5)(CH_3)_3.OH$ . — Widrig riechende, gelatinöse Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und in absolutem Alkohol, schwer löslich in Fuselöl. Wird durch  $HgCl_2$  und Bleizucker gefällt. Leicht zersetzlich. Liefert, beim Kochen mit Natronlauge, Di- und Trimethylamin. Giebt nicht die Isonitrilreaktion. Nicht giftig. —  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ . Nadeln (BRIEGER). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. —  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Nadeln (Br.). —  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$  (BOCKLISCH). Hellgelbe, kurze Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat  $C_6H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_5N_3O_7$ . Aeußerst schwer lösliche Nadeln (Br., J. Th. 1885, 102).

## 6. Basen $C_8H_{18}N_2$ .

1. **2,5-Diaminohexan**  $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$ . B. Entsteht, neben 2,5-Dimethylpyrrolidin  $C_6H_{12}N$ , bei der Reduktion einer alkoholischen Lösung von Acetonyl-acetondihydrazon mit Natriumamalgam und Eisessig bei  $30-32^\circ$  (TAFEL, B. 22, 1858; TAFEL, NEUGEBAUER, B. 23, 1545). Man neutralisirt die heisse, schwach verdünnte alkalische Lösung der Basen genau mit alkoholischer Oxalsäure. Beim Erkalten fällt nur Diaminohexanoxalat aus, während das Salz des Dimethylpyrrolidins in Lösung bleibt. — Oel. Siedep.:  $175^\circ$ . Raucht an der Luft. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Bei der Destillation des Hydrochlorids entsteht Dimethylpyrrolidindihydrochlorid. —  $C_8H_{18}N_2 \cdot 2HCl$ . Körner (CIAMICIAN, ZANETTI, B. 22, 3179). Nadeln, ziemlich schwer löslich in Alkohol (T., N.). —  $C_8H_{18}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Blätter. Zersetzt sich bei  $238^\circ$ , ohne zu schmelzen (T., N.). Sehr schwer löslich in Alkohol. —  $C_8H_{18}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$ . Goldgelbe Prismen. Leicht löslich in Alkohol (T., N.). —  $C_8H_{18}N_2 \cdot CO_2$ . B. Beim Einleiten von  $CO_2$  in eine ätherische Lösung von Diaminohexan (TAFEL, NEUGEBAUER, B. 23, 1546). Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich gegen  $100^\circ$ . Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. — Oxalat  $C_8H_{18}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ . Feine Nadelchen aus verd. Alkohol. Unlöslich in absol. Alkohol, leicht löslich in Wasser.



2.  $\alpha\beta$ -Dimethyltetramethylendiamin, 1,4-Diamino-2-Methylpentan  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ . B. Durch Reduktion von  $\alpha$ -Methylävalindialdoxim mit Natrium (und Alkohol) (CIAMICIAN, ZANETTI, B. 23, 1790). — Flüssig. Siedep.:  $175^\circ$ . —  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$ . Orange gelbe Krystalle. Ziemlich löslich in heißem Wasser. — Oxalat  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Feine Nadeln. Schmelzp.:  $244^\circ$  (C., Z.). Schwer löslich in absol. Alkohol.

7. 1,10-Diaminodekan (Dekamethylendiamin)  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2 = \text{NH}_2\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_8\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ . B. Durch Reduktion einer Lösung von 100 g Sebacinsäurenitril in 2 kg absol. Alkohol mit 350 g Natrium (PHOOKAN, KRAFFT, B. 25, 2253). — Schmelzp.:  $61,5^\circ$ . Siedep.:  $140^\circ$  bei 12 mm. Beim Erhitzen des Hydrochlorids entsteht Dekamethylenimin —  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$ .

## B. Basen $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{N}_2$ .

Zu den Basen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{N}_2$  gehören die Amidine  $\text{NH}\cdot\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\cdot\text{NH}_2$ . Dies sind Säureamide, in welchen der Sauerstoff durch die zweiwerthige Gruppe NR vertreten ist (WALLACH, A. 184, 121). Sie entstehen durch successives Behandeln der Amide mit  $\text{PCl}_5$  und  $\text{NH}_3$ . I.  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}\cdot\text{NH}_2 + \text{PCl}_5 = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_2\cdot\text{NH}_2 + \text{POCl}_3$ . — II.  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{Cl}_2\cdot\text{NH}_2 + \text{NH}_3 = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{NH})\cdot\text{NH}_2 + 2\text{HCl}$ . Ferner aus den Amidinen durch Entziehung eines Moleküls Säure (durch Erhitzen der Amide im Salzsäurestrom):  $2\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{H}$ . Die Amidine entstehen auch durch Behandlung eines Gemenges aus Säurenitril und Alkohol mit Salzsäure, und zwar durch Zerlegung von zunächst gebildeten Imidoäthern.  $2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CN} + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + 2\text{HCl} = 2\text{NH}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Leichter entstehen die Amidine beim Versetzen der salzsauren Imidäther mit  $\text{NH}_3$ , resp. Basen, in der Kälte (PINNER, B. 16, 357).  $\text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5\cdot\text{HCl} + 2\text{NH}_3(\text{CH}_3) = \text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}\cdot\text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + \text{NH}_3$ .

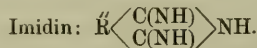
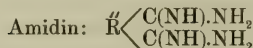
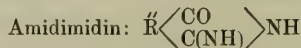
Die Amidine sind einsäurige, im freien Zustande sehr unbeständige Basen. Sie zerfallen leicht in Ammoniak und Säuren:  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{NH})\cdot\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2 + 2\text{NH}_3$ .

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Amidine liefert nur das Formamidin ein Diacetylderivat. Bei den höheren Amidinen, zum geringen Theile aber auch beim Formamidin, wirkt das Essigsäureanhydrid Ammoniak entziehend und liefert daher Kondensationsprodukte. So entstehen aus Acetamidin und Essigsäureanhydrid die Verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$  und  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ , während Capronamidin einfach in  $\text{NH}_3$  und Capronitril zerfällt (PINNER, B. 17, 176). I.  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O} + \text{NH}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . — II.  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N} + \text{NH}_3$ .

Die Amidine verbinden sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Acetessigsäureester zu Oxydimidinen.  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N}\cdot\text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{N}\cdot\text{C}(\text{OH}) \end{smallmatrix}\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ .

Die Amidine verbinden sich lebhaft mit 2 Mol. Phenylcarbonimid. Die gebildeten Verbindungen liefern, durch Kochen mit Essigsäure, s-phenylirte Harnstoffe (PINNER, B. 23, 2923).  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH})\cdot\text{NH}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}\cdot\text{CO} = \text{CH}_3\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  und  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{NH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ .

Nomenklatur der Amidine: WALLACH, A. 214, 256.



I. Methenylamidin (Formamidin)  $\text{CH}_4\text{N}_2 = \text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{NH}_2$ . B. Absoluter Alkohol wirkt sehr heftig auf salzsaure Blausäure ein. (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 133).  $2\text{CNH}\cdot\text{HCl} + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{CH}_4\text{N}_2\cdot\text{HCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{CHO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Aus salzsaurem Formimidoäther und alkoholischem Ammoniak (PINNER, B. 16, 375, 1647). — Das salzsaure Formamidin krystallisirt aus Alkohol in Körnern. Es ist sehr hygroskopisch und in Wasser und Alkohol leicht löslich. Schmelzp.:  $81^\circ$ . Zerfällt bei  $100^\circ$  in  $\text{HCN}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und, beim Versetzen mit Kali, sofort in Ameisensäure und  $\text{NH}_3$ . Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, Diacetylformamidin und Triacetylformamidil  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$ . — Die anderen Salze des Formamidins krystallisiren schwer und sind sehr zerfließlich. —  $(\text{CH}_4\text{N}_2)$ .

$HCl_2$ ,  $PtCl_4$ . In Wasser lösliche, orangerothe Quadratoktaëder. — Pikrat  $CH_4N_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$ . Lange, glänzende, gelbe Nadeln. Schmelzp.:  $248^\circ$  (DIECKMANN, B. 25, 546).

**Dimethylformamidine**  $C_3H_8N_2$ . 1. *Symmetrisches* (s)- $N(CH_3):CH.NH(CH_3)$ . B. Beim Behandeln von salzsauerm Formimidoäther mit 3 Mol. alkoholischem Methylamin, in der Kälte (PINNER, B. 16, 1648). — Das salzsaurer Salz bildet zerfließliche Blätter. Es löst sich in Wasser und Alkohol, kaum in Aether. —  $(C_3H_8N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Kurze, derbe, Prismen. Schmilzt bei  $172^\circ$  theilweise, unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Wasser.

2. *Unsymmetrisches* (a)- $NH:CH.N(CH_3)_2$ . B. Bei achttägigem Stehen von salzsauerm Formimidoäther mit Dimethylamin, in der Kälte, entsteht salzsaures a-Dimethylformamidin, das beim Verdunsten der Lösung zurückbleibt (PINNER, B. 16, 1650). —  $C_3H_8N_2 \cdot HCl$ . Derbe, glasglänzende, zerfließliche Prismen. Schmelzp.:  $168-169^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Diäthylformamidine**  $C_6H_{12}N_2$ . 1. *Symmetrisches*  $N(C_2H_5):CH.NH(C_2H_5)$ . B. Aus salzsauerm Formimidoäther und alkoholischem Aethylamin (PINNER, B. 16, 1649). — Das Hydrochlorid ist ein Oel, das sehr langsam zu großen, zerfließlichen Blättern erstarrt. —  $(C_6H_{12}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Rothe, dicke Prismen (aus heissem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei  $197-198^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem.

2. *Unsymmetrisches*  $C_6H_{12}N_2 = CH(NH).N(C_2H_5)_2$ . B. Bei mehrwöchentlichem Stehen von (1 Mol.) salzsauerm Formimidoäther mit der Lösung von (2 Mol.) Diäthylamin in absolutem Alkohol, in der Kälte (PINNER, B. 17, 179). Man destillirt den Alkohol ab und neutralisirt den Rückstand mit  $HCl$ , wobei zunächst salzsaures Diäthylamin auskrystallisirt. Die Mutterlauge wird mit einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Aether geschlämmt, um den Rest an diesem Salz zu entfernen. — Das Salz  $C_6H_{12}N_2 \cdot HCl$  bildet glasglänzende, durchsichtige Prismen. Schmelzp.:  $125^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung zersetzt sich langsam, beim Kochen, unter Entwicklung von  $NH_3$  und Bildung der Base  $C_{10}H_{21}N_3$ . —  $(C_6H_{12}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Niederschlag, aus gelbrothen Prismen bestehend. Schmelzp.:  $208-209^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser.

**Diacetylformamidin**  $C_6H_8N_2O_2 = N(C_2H_5O):CH.NH(C_2H_5O)$ , entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Orthoameisenäther mit Acetamid auf  $180^\circ$  (WICHELHAUS, B. 3, 2). I.  $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_2H_5O.NH_2 = CH_2N_2(C_2H_5O)_2 + 3C_2H_5.OH$ . — II.  $CH(OC_2H_5)_3 + 2C_2H_5O.NH_2 = CH_4N_2 + C_2H_6O + 2C_2H_5O_2.C_2H_5$ . Beim Kochen von salzsauerm Formamidin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PINNER, B. 16, 1660; 17, 172). — Würfelförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Sublimirt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Geht, beim Erhitzen mit Wasser, in essigsaures Formamidin über.

In der Mutterlauge von der Darstellung des Diacetylformamidins (aus Orthoameisenäther und Acetamid) findet sich ein isomeres, zweisäuriges Methenyldiamin (?) (WICHELHAUS, B. 3, 3). —  $CH_4N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Goldgelbe Krystalle.

**Triacetylformamidil**  $C_8H_{11}N_3O_3 = C_2H_5N_3(C_2H_5O)_3$ . B. Entsteht, neben Diacetylformamidin, beim Erhitzen von salzsauerm Formamidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, B. 17, 172). — D. Die Mutterlauge von der Darstellung des Diacetylformamidins werden durch Natron gefällt und der Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Glasglänzende, krustenförmig vereinigte Prismen. Schmelzp.:  $224^\circ$ . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem.

**2. Aethenylamin (Acediamin, Acetamidin)**  $C_2H_5N_2 = CH_2.C(NH).NH_2$ . B. Beim Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestromen zwischen Triacetamid, Essigsäure und Acetylchlorid, im Rückstande bleibt salzsaures Acediamin (STRECKER, A. 103, 328). — Das freie Acetamidin reagirt stark alkalisch. Zerfällt, schon beim gelinden Erwärmen, in  $NH_3$  und Essigsäure. Beim Kochen von salzsauerm Aethenylamin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entstehen Acetylkyanmethin  $C_8H_{11}N_3O$  und Anhydrodiacetyläthenylamin  $C_4H_8N_2O$ . Beim Stehen mit Oxalessigsäureäthylester und Natronlauge entsteht Methylxypyrimidincarbonsäure.

Das Hydrochlorid  $C_2H_5N_2 \cdot HCl$  krystallisirt aus Alkohol, worin es leicht löslich ist, in Säulen. Schmelzp.:  $164-165^\circ$  (PINNER, B. 17, 178). —  $(C_2H_5N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . In Wasser leicht lösliche, gelbrothe Krystalle. —  $C_2H_5N_2 \cdot HNO_2$ . B. Aus dem Hydrochlorid und  $AgNO_2$  (LOSSEN, A. 265, 166). Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $148^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat  $C_2H_4N_2 \cdot C_6H_5N_3O_7$ . Lange, flache Nadeln. Schmelzp.:  $245^\circ$  (DIECKMANN, B. 25, 547).

**Aethenyldiäthylamin**  $C_6H_{14}N_2 = CH_2.C(N.C_2H_5).NH.C_2H_5$ . B. Die bei der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Aethylacetamid entstehende Base  $C_6H_{12}Cl.N_2$  wird mit festem Aetz-



kali destillirt (WALLACH, A. 184, 108). — Bei 165—168° siedendes Oel, mit Wasser mischbar; riecht und reagirt stark alkalisch. Zerfällt leicht, beim Kochen mit Kalilauge, in Essigsäure und Aethylamin.

**Anhydrodiacetyläthenylamidin**  $C_6H_8N_2O$ . *B.* Entsteht, neben Acetamidodimethylmiazin, bei 1½ stündigem Kochen von salzsaurem Aethenylamidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, B. 17, 174).  $C_6H_8N_2 + (C_2H_3O)_2O = C_6H_8N_2O + 2H_2O$ . Man gießt die erhaltene Lösung in verdünnte Natronlauge, filtrirt nach 24 Stunden ab und behandelt den Niederschlag mit heißem Wasser. Hierbei bleibt das Anhydrodiacetyläthenylamidin ungelöst und wird aus heißem Alkohol umkrystallisirt. — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei 253° zu einem dunklen Oel. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem und sehr leicht in verdünnten Säuren. Liefert ein Platindoppelsalz.

**3. Propionamidin**  $C_3H_6N_2 = C_2H_5.C(NH).NH_2$ . Aus salzsaurem Propionimidoisobutyläther und alkoholischem Ammoniak (PINNER, KLEIN, B. 11, 1484; PINNER, B. 16, 1654; 17, 178). — Das salzsaure Salz  $C_3H_6N_2.HCl$  bildet sehr zerfließliche, lange Prismen, die bei 129° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol. Koncentrirte Kalilauge scheidet daraus ein Oel ab: wahrscheinlich freies Propionamidin. Liefert, beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, die Base  $C_8H_{13}N_3$ . Beim Schütteln mit Propionylpropionsäureester und Kali entsteht Oxymethyläthylmiazin  $C_8H_{11}N_3O$ . —  $(C_3H_5N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbrothe Krystalle. Schmilzt unter langsamer Zersetzung bei 199—200°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (PINNER, B. 17, 178). —  $C_3H_5N_2.HNO_3$ . Schmelzp.: 116° (LOSSEN, A. 265, 167). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Laktamidin**  $C_3H_8N_2O = CH_3.CH(OH).C(NH).NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem Laktimidoisoamyläther und alkoholischem  $NH_3$  (PINNER, B. 23, 2947). —  $C_3H_8N_2O.HCl$ . Flache Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. —  $C_3H_8N_2O.HNO_3$ . Schmelzp.: 84°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Dimethylaktamidin**  $C_5H_{12}N_2O = CH_3.CH(OH).C(N.CH_3).NH.CH_3$ . *B.* Aus salzsaurem Laktimidoisoamyläther und Methylamin (PINNER). —  $C_5H_{12}N_2O.HCl$ . Krystalle. Schmelzp.: 215°. Sehr leicht löslich in Wasser.

**4. Oxyisobutyramidin**  $C_4H_{10}N_2O = OH.C(CH_3)_2.C(NH).NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid  $C_4H_{10}N_2O.HCl$  entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf salzsauren Oxyisobutyrimidoäthyläther (PINNER, B. 17, 2009). — Das Hydrochlorid krystallisirt in großen, dicken Platten, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen.

## 5. Basen $C_6H_{14}N_2$ .

1. **Capronamidin**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(NH).NH_2$ . Das Hydrochlorid  $C_6H_{14}N_2.HCl$  bildet große, etwas zerfließliche Blätter. Schmelzp.: 106—107° (PINNER, B. 17, 178). Leicht löslich in Alkohol. Liefert, beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, Capronitril und Capronamid. —  $(C_6H_{14}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe oder gelbrothe Blätter. Schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 199°; schmilzt unter heißem Wasser. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Dicapronamidinbiuret**  $C_{14}H_{27}N_5O_2 = NH.CO.NH.C_6H_{11}.NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem Capronamidin, versetzt mit Natronlauge, und  $COCl_2$  (PINNER, B. 23, 2922). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 236°.

2. **Base**  $C_6H_{14}N_2$ . Entsteht, neben Trimethylenimin (s. d.), aus  $CH_2Br.CH_2.CH_2.NH_2$ .  $HBr$  und  $KHO$  (GABRIEL, WEINER, B. 21, 2678). — Oel. Siedep.: 160—167°. Mischbar mit Wasser. —  $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$  (bei 80°). Orangerothe, rhombische Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 215°. —  $C_6H_{14}N_2.2HCl.2AuCl_3$  (bei 80°). Goldgelbe, mikroskopische Blättchen. — Pikrat  $C_6H_{14}N_2.2C_6H_5N_3O_7$ . Spitze Krystalle. Schmilzt gegen 210°.

3. **p-Diaminohexamethylen, 1,4-Diaminocyclohexan**  $NH_2.CH \begin{pmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{pmatrix} CH.NH_2$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (2 g) Diketohexamethylenänoxim  $C_6H_8(N.OH)_2$  in (30 ccm) Alkohol mit (6 g) Natrium und (70 ccm) Alkohol, in gelinder Wärme (BAEYER, NOYES, B. 22, 2171). — Oel. Das Hydrochlorid wird, in wässriger Lösung, von  $FeCl_3$  rothbraun gefärbt und von Chromsäuregemisch nicht angegriffen. —  $C_6H_{14}N_2.2HCl.PtCl_4$ . Gelbe, schwer lösliche Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen.

C. Basen  $C_nH_{2n}N_2$ .

**1. Base**  $C_8H_{15}ClN_2$ . *B.*  $PCl_5$  wirkt auf Aethylacetamid heftig ein unter Bildung der sehr unbeständigen Verbindung  $CH_3.CCl_2.NH.C_2H_5$ , die, schon bei  $50^\circ$ , in  $HCl$  und das salzsaure Salz der Base  $C_8H_{15}ClN_2$  zerfällt (WALLACH, A. 184, 108).  $CH_3.CO.NH.C_2H_5 + PCl_5 = CH_3.CCl_2.NH.C_2H_5 + POCl_3$  und  $2CH_3.CCl_2.NH.C_2H_5 = C_6H_{15}ClN_2.HCl + 2HCl$ . — Die freie Base ist flüssig und unbeständig. Beim Erhitzen mit festem Kali entstehen  $KCl$ , Kaliumacetat und Diäthylacetamidin.  $C_8H_{15}ClN_2 + 2KHO = KCl + K.C_2H_5O_2 + C_6H_{14}N_2$ . — Das Platindoppelsalz dieser Base  $(C_8H_{15}ClN_2.HCl)_2.PtCl_4$  bildet rothgelbe, monokline Prismen.

**2. Acetonin**  $C_8H_{18}N_2$  siehe S. 985.

**3. Base**  $C_{10}H_{19}ClN_2$ . *B.* Aus Diäthylformamid und  $PCl_5$  (WALLACH, B. 14, 751) siehe Formamid.

## XXXV. Basen mit drei Atomen Stickstoff.

A. Basen  $C_nH_{2n+6}N_3$ .

**Diäthylentriamin**  $C_6H_{15}N_3 = NH_2.C_2H_4.NH.C_2H_4.NH_2$ . *B.* Die bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf  $C_2H_5.Br_2$  gebildeten Basen vom Siedep.:  $200-250^\circ$  werden in Platindoppelsalze übergeführt. Zuerst krystallisirt das schwerer lösliche Doppelsalz des Diäthylentriamins, in der Mutterlauge bleibt das Doppelsalz des Triäthylentriamins (HOFMANN, J. 1861, 514). — Stark alkalische Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $208^\circ$ . Mit Wasser und Alkohol mischbar. In Aether fast unlöslich. Bildet schwerer ein Hydrat als die Diamine. Die Salze sind leicht löslich in  $H_2O$ , schwer in Alkohol. — Beim Erhitzen des Hydrochlorids entstehen salzsaures Diäthylendiamin und  $NH_4Cl$ . —  $2[(C_2H_4)_2N_3H_3.3HCl].3PtCl_4$ . Goldgelbe Nadeln; kann nicht unzersetzt umkrystallisirt werden.

**Diäthylendiäthyltriamin**  $C_8H_{21}N_3 = (C_2H_4)_2N_3H_3(C_2H_5)_2$ . *B.* Findet sich in den höher siedenden Antheilen der Einwirkung von Aethylamin auf  $C_2H_5.Br_2$  (HOFMANN, J. 1861, 518). —  $C_8H_{21}N_3.3HCl$ . Blätter, sehr leicht löslich in  $H_2O$ , unlöslich in Alkohol oder Aether. — Das neutrale Hydrojodid wird nur aus saurer Lösung erhalten. Aus einer mit  $HJ$  neutralisirten Lösung der Base krystallisirt  $C_8H_{21}N_3.2HJ$ . — Das Nitrat bildet große rektanguläre Tafeln.

**Diäthylentriäthyltriamin**  $C_{10}H_{26}N_3 = NH(C_2H_5).C_2H_4.N(C_2H_5).C_2H_4.NH.C_2H_5$ . *B.* Aus Aethylamin und  $C_2H_5.Br_2$ , neben  $C_2H_4.N_2H_2(C_2H_5)_2$ ,  $(C_2H_4)_2.N_2(C_2H_5)_2$  und  $(C_2H_4)_3.N_3(C_2H_5)_3$  (HOFMANN, J. 1861, 517). — Die beiden Triaminbasen sieden bei  $220-250^\circ$ . Das Platindoppelsalz des Diäthylentriäthyltriamins ist in Wasser schwer löslich, jenes des Triäthylentriäthyltriamins sehr leicht löslich. —  $(C_{10}H_{26}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$ .

**Triäthylentriamin**  $C_6H_{16}N_3 = C_2H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH.C}_2\text{H}_4 \\ \text{NH.C}_2\text{H}_4 \end{smallmatrix} NH$ . Dem Diäthylentriamin sehr ähnlich (HOFMANN, J. 1861, 514). — Siedep.:  $216^\circ$ . —  $(C_6H_{16}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$ . Lange, goldgelbe Nadeln, in  $H_2O$  ziemlich löslich. —  $C_6H_{16}N_3.3HBr$ . — Aus schwach saurer Lösung krystallisirt  $C_6H_{16}N_3.2HBr$ .

**Triäthylentriäthyltriamin**  $C_{12}H_{27}N_3 = C_2H_4 \begin{smallmatrix} N(C_2H_5).C_2H_4 \\ N(C_2H_5).C_2H_4 \end{smallmatrix} N.C_2H_5$ . *B.* Aus Aethylamin und  $C_2H_5.Br_2$  (HOFMANN, J. 1861, 517). — Stark kaustisches Oel. —  $(C_{12}H_{27}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4$ .

**Tetraäthylentriamin**  $C_8H_{17}N_3 = (C_2H_4)_4N_3H$ . *B.* Aus  $C_2H_5.Br_2$  und alkoholischem  $NH_3$  (HOFMANN, B. 3, 762). — Bildet drei Reihen von Salzen mit 1, 2 oder 3 Mol. (einer einbasischen Säure). — Die Hydrobromide sind amorph, in  $H_2O$ , Alkohol oder Aether so gut wie unlöslich; ebenso die freie Base.

B. Basen  $C_nH_{2n+8}N_3$ .

**1. Guanidin (Carbamidin)**  $CH_5N_3 = NH:C(NH_2)_2$ . *V.* In etiolirten Wickenkeimlingen (SCHULZE, B. 25, 658). — *B.* Bei der Einwirkung von Salzsäure und chloresaurom Kali auf Guanin (STRECKER, A. 118, 159).  $C_6H_5N_3O + H_2O + O_3 = CH_5N_3 + CO_2 + C_5H_2N_2O_3$



(Parabansäure). Aus Biuret und Salzsäuregas bei 160—170° (FINCKH, A. 124, 332).  $C_2H_5N_3O_2 = CH_5N_3 + CO_2$ . Aus Chlorpikrin und alkoholischem Ammoniak bei 100° (HOFMANN, B. 1, 145).  $C(NO_2)_3Cl_3 + 7NH_3 = CH_5N_3 + 3NH_4Cl + NH_4NO_2$ . Aus Orthokohlensäureäther und wässrigem Ammoniak bei 150° (HOFMANN, A. 139, 111).  $C(OC_2H_5)_4 + 3NH_3 = CH_5N_3 + 4C_2H_5O$ . Aus  $COCl_2$  und Ammoniak, neben Harnstoff, Melanurensäure und Cyanursäure (BOUCHARDAT, Z. 1870, 58). Beim Erhitzen von Salmiak mit alkoholischem Cyanamid auf 100° (ERLENMEYER, A. 146, 259).  $NH_4Cl + CN.NH_2 = NH.C(NH_2)_2.HCl$ . Aus Jodecyan und alkoholischem Ammoniak bei 100° (BÄNNOW, B. 4, 161; vgl. OSSIKOWSKI, Bl. 18, 161). Aus Knallquecksilber und  $NH_3$ , neben Harnstoff (STEINER, siehe Knallquecksilber). Beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 170—200° entsteht Rhodanguanidin (DELITSCH, J. pr. [2] 9, 2; VOLHARD, J. pr. [2] 9, 15).  $2NH_4CNS = CH_5N_3.CNHS + H_2S$ . Entsteht in sehr kleiner Menge bei der Oxydation von Eiweiss durch  $KMnO_4$  (F. LOSSEN, A. 201, 369). Bei der Elektrolyse von konc. wässrigem Ammoniak unter Anwendung von Gaskohle-Elektroden (MILLOT, Bl. 46, 244). — D. Trockenes Rhodanammonium wird in einer Retorte mit Thermometer 20 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Man zieht die Schmelze mit Wasser aus und reinigt das auskrystallisierende Rhodansalz durch Thierkohle und Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol. 100 Thle. desselben in möglichst wenig Wasser gelöst, werden mit 58 Thln. reinem Kaliumcarbonat versetzt, die Lösung stark eingengt und der Rückstand mit 200 Thln. Weingeist gekocht. Es bleibt kohlen-saures Guanidin zurück, das man aus Wasser umkrystallisiert (VOLHARD).

Stark kaustische, krystallinische Masse. Zerfließlich. Lösungs- und Neutralisationswärme: MATIGNON, A. ch. [6] 28, 88. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, J. pr. [2] 33, 367. Zieht  $CO_2$  aus der Luft an. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in  $NH_3$  und Harnstoff.  $CH_5N_3 + H_2O = NH_3 + CH_3N_2O$  (BAUMANN, B. 6, 1376); beim Kochen mit konc. Säuren oder Alkalien treten nur  $NH_3$  und  $CO_2$  auf. Beim Erhitzen von Guanidincarbonat auf 180—190° entstehen  $CO_2$ ,  $NH_3$ , Melamin  $C_3H_6N_6$  und etwas Melam  $C_6H_6N_{11}$  (SMOLKA, FRIEDREICH, M. 10, 91). Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 185° entstehen Diguand und wenig Ammelin. Beim Erhitzen der fettsauren Salze des Guanidins entstehen Guanamine. Beim Kochen von Guanidincarbonat mit Acetessigsäureester entsteht Methylguanidil  $C_5H_7N_5O$ . Guanidin verbindet sich mit Cyanamid zu Diguand. Beim Zusammenschmelzen von Guanincarbonat mit Harnstoff oder Urethan wird Guanidcarbamid (Dicyandiamidin) gebildet (Nachweis von Guanidin). Auch beim Erhitzen von Guanidincarbonat mit Cyanursäure auf 160° entsteht Dicyandiamidin. Aus Guanidincarbonat und Harnstoff entstehen außerdem, je nach den Mengenverhältnissen, Ammelin, Ammelid und Biuretdicyanamid.  $NaBrO$  spaltet  $\frac{2}{3}$  des Stickstoffs im Guanidin ab. Rauch. Salpetersäure erzeugt Nitroguanidin. — Verhalten von Guanidinsalzen gegen Jod: RECHENBERG, B. 11, 870. — Guanidin und Acetaldehyd: SCHIFF, B. 11, 834.

Salze: STRECKER, A. 118, 160; DELITSCH, J. pr. [2] 9, 5. — Darstellung von Guanidinsalzen aus Guanidintrhodanid: JOUSSELYN, Bl. 34, 497. —  $CH_5N_3.HCl$ . Krystallisiert regulär (D.); leicht löslich in Alkohol und Aetheralkohol. —  $CH_5N_3.HCl.2HgCl_2$  (BYK, J. pr. [2] 20, 333). —  $CH_5N_3.HCl.AuCl_3$ . Tiefgelbe, lange Nadeln; wenig löslich in Wasser (charakteristisches Salz) (HOFMANN, B. 1, 146). —  $(CH_5N_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe Nadeln oder Säulen; leicht löslich in Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol (S.). —  $CH_5N_3.HBr.Br_2$ . —  $CH_5N_3.HJ.J_2$  (KAMENSKY, B. 11, 619 und 1600). — Nitrit  $CH_5N_3.HNO_2$ . B. Aus Guanidinsulfat und  $NaNO_2$  (LOSSEN, MIERAU, A. 265, 169). Man verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. — Lange, glänzende Prismen. Schmelzp.: 76—78,5°. Zersetzt sich bei 120°. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $CH_5N_3.HNO_3$ . Große Blätter. Schmelzp.: 214°. 100 Thle. Wasser lösen bei 15,9° 10,75 Thle. (THIELE, A. 270, 26). Mol.-Verbrennungswärme = 208,9 Cal. (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 86). —  $CH_5N_3.AgNO_3$ . Nadeln (HOFMANN). — Das Sulfat krystallisiert regulär (BODEWIG, J. 1876, 763); es ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $(CH_5N_3)_2.H_2CO_3$ . Quadratoctaeder oder tetragonale Säulen (BODEWIG); leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; spec. Gew. = 1,238—1,251 (SCHRÖDER, B. 13, 1072). Molekularbrechungsvermögen = 75,53 (KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 357). — Metaphosphat  $CH_5N_3.HPO_3$ . Niederschlag, aus sehr feinen Nadeln bestehend (POHL, H. 13, 296). — Rhodanid  $CH_5N_3.CNSH$ . Entsteht auch aus Cyanamid und Rhodanammonium bei 100° (VOLHARD). Große Blätter, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 118°. Eine direkte Entziehung von Schwefel aus Rhodanguanidin gelingt nicht. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 73 Thle.; bei 15° 134,9 Thle. Salz (ENGEL, Bl. 44, 424). Schmilzt man dieses Salz mit Blei, so entsteht Cyanmelamin. — Dioxalat  $CH_5N_3.C_2H_2O_4 + H_2O$ . Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser (S.). — Cyanurat  $(CH_5N_3)_3.(CNHO)_3$  (bei 100°). Seideglänzende Nadeln (BAMBERGER, B. 20, 71).

Bestimmung des Guanidins: Als Pikrat (s. d.) (EMICH, M. 12, 25).

**Chlorguanidin**  $CH_4ClN_3$ . *B.* Guanidincarbonat wird in wenig überschüssigem Essig gelöst und Chlorkalklösung zugegeben, bis eine dunkle Rothfärbung eintritt (KAMENSKI, *B.* 11. 1602). — Blassgelbes Krystallpulver. Verpufft im Kapillarrohr bei etwa  $150^\circ$ . Löslich in Wasser und in heissem Benzol, unlöslich in Ligroin.

**Bromguanidin**  $CH_2BrN_3$ . *B.* Beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Guanidincarbonat und Brom (KAMENSKI, *B.* 11. 1600). — Gelbe Nadeln. Löslich in Alkohol und heissem Benzol, schwer in kaltem Wasser und Aether. Unlöslich in Ligroin. Verpufft im Kapillarrohr bei etwa  $110^\circ$ , ohne zu schmelzen. Zersetzt sich allmählich an der Luft. — Bringt man 3 Mol. Brom mit 1 Mol. Guanidincarbonat zusammen, so fällt ein schweres, braunrothes Oel nieder, das, von der Flüssigkeit getrennt, zu großen, dunkelrothen Prismen  $CH_5N_3 \cdot HBr \cdot Br_2$  erstarrt.

**Nitrosoguanidin**  $CH_4N_4O = NH_2 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot NO$  (?). *D.* Man gießt Schwefelsäure (10 ccm Vitriolöl und 50 ccm Wasser) in ein Gemisch aus 30 g Nitroguanidin, 500 ccm  $H_2O$  und 100 g Zinkstaub (THIELE, *A.* 273, 133). Man saugt nach 5–10 Minuten ab, behandelt den Rückstand wiederholt mit heissem Wasser und lässt das Filtrat sammt den wässrigen Auszügen einige Stunden bei  $0^\circ$  stehen. Um beigemengtes Nitroguanidin zu entfernen, löst man das auskrystallisirte Nitrosoguanidin bei  $0^\circ$  in verd.  $HCl$  und filtrirt sofort in überschüssige, mit  $NH_4Cl$  versetzte, abgekühlte Sodalösung. — Gelbes Pulver. Verpufft, ohne zu schmelzen, bei  $160$ – $165^\circ$ . Unlöslich in Alkohol und Aether. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkalien. Leicht löslich in verd. Säuren, wird aber dadurch, beim Kochen, völlig in  $HNO_3$  und Guanidin zerlegt. Eisenoxidsalze bewirken, in der alkalischen Lösung, eine Purpurfärbung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Stickstoff und Cyanamid. Wird von angesäuerter Chamäleonlösung zu Nitroguanidin oxydirt. Hydrazinhydrat erzeugt erst Hydrazodicarbonimidin  $C_2H_5N_6$  und dann Aminoguanidin.

Salze: THIELE. —  $Ni(CH_3N_3O)_2$ . Ziegelrother Niederschlag, erhalten durch Erwärmen von Nitrosoguanidin mit  $NiSO_4$  und Natriumacetat. —  $Cu(CH_3N_3O)_2$ . Rothbrauner Niederschlag, aus Nitrosoguanidin und ammoniakalischer Silberlösung. —  $Ag \cdot CH_3N_3O$ . Flockiger Niederschlag. —  $CH_4N_4O \cdot HCl$ . Pulver, erhalten durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ein Gemisch aus Nitrosoguanidin und absol. Aether.

**Nitroguanidin**  $CH_4N_4O = N(NO_2) \cdot C(NH_2)_2 = NH \cdot C(NH_2) \cdot NH \cdot NO_2$  (?). *B.* Man vertheilt Guanidinnitrat in rother, rauchender Salpetersäure, leitet Stickoxyd ein und fällt, nach 24 Stunden, mit Wasser (JOUSSELIN, *J.* 1877, 352; *Bl.* 34, 496; PELLIZZARI, *G.* 21 [2] 406). — *D.* Man trägt 300 g rohes Guanidinhodanid in 300 ccm concentrirtester Schwefelsäure ein, gießt zu der etwas abgekühlten Lösung 250 ccm rauch. Schwefelsäure (mit 10%  $SO_3$ ), lässt völlig abkühlen und gießt rasch, unter Rühren, 200 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) hinzu. Sowie sich Gasblasen auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigen, gießt man in 4 l Wasser (THIELE, *A.* 270, 16). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei  $230^\circ$ , unter Verlust von  $NH_3$ . Mol. Verbrennungswärme = 210,3 Cal. (MATIGNON, *B.* 25 [2] 839). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Kalilauge; beim Kochen damit werden  $CO_2$ ,  $N_2O$  und  $NH_3$  gebildet. Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Nitrosoguanidin und dann Aminoguanidin. Beim Behandeln mit salzsaurem  $SnCl_2$  entstehen  $NH_3$  und Guanidin. — Verhalten zu Jod: RECHENBERG, *B.* 11, 871.

$Ag \cdot CH_3N_3O_2$ . Niederschlag, erhalten durch Fällen eines Gemisches aus Nitroguanidin, (1 Mol.)  $AgNO_3$  und Baryt (THIELE). Unlöslich in Wasser, krystallisirt aus heissem Ammoniumnitrat in mikroskopischen Nadeln. —  $CH_4N_4O_2 \cdot HCl$ . Tafeln oder Prismen. —  $CH_4N_4O_2 \cdot HNO_3$ . Perlmutterglänzende Blätter. Schmelzp.:  $147^\circ$  (TH.).

**Methylguanidin (Methyluramin)**  $C_2H_7N_3 = NH \cdot C(NH_2) \cdot NH(CH_3)$ . *B.* Beim Kochen einer Kreatinlösung mit  $HgO$  oder mit  $PbO$ , und verdünnter Schwefelsäure (DESSAIGNES, *A.* 92, 407; 97, 340). Aus Kreatinin und  $KMnO_4$  (NEUBAUER, *A.* 119, 46). Aus salzsaurem Methylamin und Cyanamid, in alkoholischer Lösung, bei  $100^\circ$  (ERLENMEYER, *B.* 3, 896). Aus Methylcyanamid,  $NH_4Cl$  und Alkohol (TAWILDAROW, *B.* 5, 477). Beim Faulen von Pferdefleisch (BRIEGER, *Ptomaine* III, 34). — *D.* Man erhitzt gleiche Moleküle salzsaures Methylamin und Cyanamid, in alkoholischer Lösung, auf  $60$ – $70^\circ$ . Aus der filtrirten Lösung wird durch  $PtCl_4$  Methylamin entfernt, die Lösung über  $H_2SO_4$  verdunstet und aus dem Rückstande, durch starken Alkohol, Methylguanidin extrahirt (TATARINOW, *J.* 1879, 333). — Stark alkalische, zerfließliche Krystallmasse. Entwickelt, beim Erhitzen mit Kali,  $NH_3$  und Methylamin. Giftig. —  $(C_2H_7N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Monokline Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1878, 351). 100 Thle. Wasser von  $18$ – $19^\circ$  lösen 14,3 Thle. Salz (TATARINOW). —  $C_2H_7N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Rhombische Krystalle (HAUSHOFER). Schmelzp.:  $198^\circ$  (BRIEGER). Leicht löslich in Aether, schwerer in Wasser und Alkohol. Sehr zersetzbar (TATARINOW). — Oxalat  $(C_2H_7N_3)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 2H_2O$ . Krystalle, leicht löslich in Wasser.



**Dimethylguanidin**  $C_3H_9N_3 = NH:C(NH_2)_2$ . *B.* Aus salzsaurem Dimethylamin und Cyanamid bei 105–110° (TATARINOW, *J.* 1879, 401; ERLLENMEYER, *B.* 14, 1868). —  $C_3H_9N_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Trimetrische Krystalle (HAUSHOFER, *J.* 1882, 364). —  $(C_3H_9N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Leicht löslich.

**Diäthylguanidin**  $C_5H_9N_3 = NH:C(NH.C_2H_5)_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von Methyläthylthioharnstoff mit Ammoniak (NaOH, *B.* 23, 2196). Man vergast das gleichzeitig gebildete Merkaptan durch Erhitzen im Wasserbade. — Hellgelbes Öl. Löslich in Alkohol und Aether. Zieht begierig  $CO_2$  an.

**Triäthylguanidin**  $C_7H_{17}N_3 = N(C_2H_5)_2:C(NH.C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Kochen einer, mit Äthylamin versetzten, alkoholischen Lösung von Diäthylthioncarbamid mit  $HgO$  (HOFMANN, *B.* 2, 601).  $CS(NH.C_2H_5)_2 + NH_2.C_2H_5 + HgO = CH_2(C_2H_5)_3N_3 + HgS + H_2O$ . Dieselbe Base (oder eine isomere?) entsteht beim Erhitzen von Cyanursäureäthyläther mit Natriumäthylat (HOFMANN, *J.* 1861, 516).  $(CNOC_2H_5)_3 + 4NaOH = C_7H_{17}N_3 + 2Na_2CO_3 + H_2O$ . Entsteht auch aus Chlorpikrin und Äthylamin (?). — Stark alkalische Flüssigkeit; zieht  $CO_2$  an. —  $(C_7H_{17}N_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Krystallplatten; leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

Das Triäthylguanidin aus Cyanuräther zerfällt, bei der Destillation, in Diäthylharnstoff und Äthylamin.  $CH_2(C_2H_5)_3N_3 + H_2O = CO(NH.C_2H_5)_2 + C_2H_5.NH_2$ .

**Methylguanecil**  $C_5H_7N_3O = NH:C \begin{smallmatrix} \text{NH.C(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{NH} \quad \text{CO} \end{smallmatrix} CH$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen auf 130–150° von Guanidincarbonat mit etwas überschüssigem Acetessigsäureester (CURATOLO, *G.* 20, 585).  $CH_3N_3 + C_4H_6O_3.C_2H_5 = C_5H_7N_3O + C_2H_5.OH + H_2O$ . Man wäscht das Produkt mit Alkohol und krystallisiert es aus Wasser um. — Nadeln. Bräunt sich bei 260–270° und schmilzt unter totaler Zersetzung bei 292–294°. Sublimierbar. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ ; wenig löslich in kaltem Wasser leicht in Alkalien. —  $Na.C_5H_7N_3O$ . Schuppen (aus Alkohol). —  $(C_5H_7N_3O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Hellrothe Rhomboëder. Unlöslich in Aetheralkohol. — Formiat  $C_5H_7N_3O \cdot CH_2O_2$ . Nadeln.

**Trimethylguanecil**  $C_7H_{11}N_3O = NH:C \begin{smallmatrix} N(CH_3)_2.C(CH_3)_2 \\ N(CH_3)_2 \quad CO \end{smallmatrix} CH$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Methylguanecil,  $CH_3J$  und Holzgeist bei 130° (CURATOLO, *G.* 20, 591). — Nadeln. Schmelzp.: 320°. —  $C_7H_{11}N_3O \cdot HJ$ . Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 219–220°.

**Cyanmelamidin**  $C_7H_{15}N_3O$ . *B.* Beim Schmelzen von Rhodanganidin mit Bleioxyd oder besser mit fein vertheiltem Blei (erhalten durch Glühen von  $PbO$  im Wasserstoffstrom) (BYK, *J. pr.* [2] 20, 340).  $6(CH_5N_3 \cdot CNSH) + 5Pb + O = C_7H_{15}N_3O + 4PbS + Pb(CNS)_2 + 3CNH + 6NH_3$ . — *D.* Man trägt fein vertheiltes Blei in geschmolzenes Rhodanganidin ein, zieht die Schmelze mit kochendem Wasser aus, lässt erkalten, filtrirt vom Rhodanblei ab und verdunstet zur Trockne. Den Rückstand wäscht man mit kaltem Alkohol und krystallisiert ihn aus Wasser um. — Krystallpulver. Zersetzt sich bei etwa 250°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, sehr wenig in Alkohol. Gibt, beim Behandeln mit Chamäleonlösung,  $HCN$  und Melamin.  $C_7H_{15}N_3O = 2C_3H_6N_6 + CHN + H_2O$ . Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, während, beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure, Blausäure und Ammelin  $C_8H_5N_5O$  auftreten. Mit  $AgNO_3$  giebt Cyanmelamidin einen Niederschlag von Ammelinsilber  $C_8H_5N_5O \cdot Ag(OH)$ , während Ammelinnitrat gelöst bleibt.

**Oxyguanidin**  $CH_5N_3O$ . *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Hydroxylamin mit Cyanamid und absolutem Alkohol auf dem Wasserbade (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 132).  $CN.NH_2 + NH_3 \cdot O.HCl = CH_5N_3O \cdot HCl$  —  $(CH_5N_3O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Rubinrothe Prismen, sehr zersetzbar. Stößt an feuchter Luft  $NO_2$  aus. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether.

**2. Tetrylintriamin**  $C_4H_{11}N_3$ . *B.* Aus Cyanoforn mit Zinn und Salzsäure (FAIRLEY, *A. Spl.* 3, 373). — Flüssig, beginnt bei 150° zu siedern. —  $(C_4H_{11}N_3 \cdot 3HCl)_2 \cdot 3PtCl_4$ . Kleine Krystalle.

### C. Base $C_nH_{2n+1}N_3$ .

**Base**  $C_{10}H_{21}N_3 = N \begin{smallmatrix} C.N(C_2H_5)_2 \\ CH.N(C_2H_5)_2 \end{smallmatrix}$  (?). *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von salzsaurem Formamidoäther mit einer alkoholischen Lösung von Diäthylamin. Es scheidet sich zunächst salzsaures Diäthylamin ab, und in der alkoholischen Lösung bleibt das

ölige Hydrochlorid der Base  $C_{10}H_{21}N_3$  (PINNER, B. 16, 1650). Das Salz entsteht offenbar aus vorher gebildetem, salzsaurem  $\alpha$ -Diäthylformamidin (PINNER, B. 17, 180).  $CH(NH)O$ .  $C_2H_5.HCl + NH(C_2H_5)_2 = CH(NH).N(C_2H_5)_2.HCl + C_2H_5O$  und  $2CH(NH).N(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{21}N_3 + NH_3$ . —  $(C_{10}H_{21}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Lange, spiefsige, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 153°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

## D. Basen $C_nH_{2n-1}N_3$ .

**1. Succinimidin**  $C_4H_7N_3 = \begin{matrix} CH_2.C(NH) \\ CH_2.C(NH) \end{matrix} \rangle NH = \begin{matrix} CH:C(NH_2) \\ CH_2.C(NH_2) \end{matrix} \rangle N$  (?). B. Das salzsaure Salz entsteht beim Auflösen von salzsaurem Succinamidin in Wasser (PINNER, B. 16, 362, 1657).  $NH:C(NH_2).CH_2.CH_2.C(NH_2):NH.2HCl = NH_4Cl + C_4H_7N_3.HCl$ . — Beim Stehen von salzsaurem Succinimidin mit Acetessigsäureäthylester entstehen Krystalle  $C_8H_{11}N_3O_2$  (PINNER, B. 18, 2848). —  $Ag.C_4H_5N_3$ . Pulveriger Niederschlag, erhalten durch-Fällen des salzsauren Salzes mit ammoniakalischer Silberlösung. In Wasser leichter löslich als in verdünntem Ammoniak. —  $C_4H_7N_3.HCl$ . Krystallisiert (aus Wasser) in langen, glänzenden Blättern. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Liefert mit  $PtCl_4$  sofort Platinsalmiak, unter Abscheidung von Bernsteinsäure. —  $C_4H_7N_3.NHO_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (über  $H_2SO_4$ ). Gelbe Blättchen (GRABOWSKI, A. 265, 169).

**Dimethylsuccinimidin**  $C_6H_{11}N_3 = \begin{matrix} CH_2.C(N.CH_3) \\ CH_2.C(N.CH_3) \end{matrix} \rangle NH = \begin{matrix} CH:C(NH.CH_3) \\ CH_2.C(NH.CH_3) \end{matrix} \rangle N$  (?). B. Das salzsaure Salz entsteht bei 14tägigem Stehen von salzsaurem Succinimidoäthyläther mit einer alkoholischen Methylaminlösung (PINNER, B. 16, 1658).  $NH:C(OC_2H_5).CH_2.CH_2.C(OC_2H_5):NH.2HCl + 2NH_2.CH_3 = C_6H_{11}N_3.HCl + NH_4Cl + 2C_2H_5O$ .  $C_6H_{11}N_3.HCl$ . Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 247–248° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

**Teträthylsuccinimidin**  $C_{12}H_{23}N_3 = \begin{matrix} CH:C[N(C_2H_5)_2] \\ CH_2.C.N(C_2H_5)_2 \end{matrix} \rangle N$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von salzsaurem Succinimidoäther mit Diäthylamin (PINNER, B. 23, 2930). —  $(C_{12}H_{23}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbrothe, glänzende, flache Prismen. Schmelzp.: 202°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

**Tetrapropylsuccinimidin**  $C_{16}H_{31}N_3 = \begin{matrix} CH:C[N(C_3H_7)_2] \\ CH_2.C.N(C_3H_7)_2 \end{matrix} \rangle N$ . B. Aus salzsaurem Succinimidoäther und Propylamin (PINNER, B. 23, 2931). —  $(C_{16}H_{31}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Hellgelbe Spiesse (aus Wasser). Schmelzp.: 174°. —  $C_{16}H_{31}N_3.2HNO_3$ . Große Prismen. Schmelzp.: 53°. Leicht löslich in Wasser, schwer in  $HNO_3$ .

## 2. Glutarimidin $C_5H_9N_3$ .

**Tetramethylglutarimidin**  $C_9H_{17}N_3 = C_3H_5 \langle \begin{matrix} C[N(CH_3)_2] \\ C[N(CH_3)_2] \end{matrix} \rangle N$ . B. Bei 8tägigem Stehen von salzsaurem Glutarimidoisobutyläther mit alkoholischem Dimethylamin (PINNER, B. 23, 2946). —  $(C_9H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Dunkelrothe Würfel. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Leicht löslich in heißem Wasser.

**Diäthylglutarimidin**  $C_9H_{17}N_3 = C_5H_7N(N.C_2H_5)_2$ . B. Aus salzsaurem Glutarimidoisobutyläther und Aethylamin (PINNER). —  $(C_9H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbrothe Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 179°.

**Teträthylglutarimidin**  $C_{13}H_{25}N_3 = C_3H_5 \langle \begin{matrix} C[N(C_2H_5)_2] \\ C[N(C_2H_5)_2] \end{matrix} \rangle N$ . B. Analog dem Tetramethylglutarimidin (PINNER, B. 23, 2946). —  $(C_{13}H_{25}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Lange, dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 141°.

**Tetrapropylglutarimidin**  $C_{17}H_{33}N_3 = C_3H_5 \langle \begin{matrix} C[N(C_3H_7)_2] \\ C[N(C_3H_7)_2] \end{matrix} \rangle N$  (PINNER, B. 23, 2946). —  $(C_{17}H_{33}N_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Röthlichgelbe Krystalle. Schmelzp.: 178°. —  $C_{17}H_{33}N_3.HBr.Br_2$ . Lange, röthlichgelbe Nadeln. Schmelzp.: 86°. Sehr schwer löslich in Wasser.



## XXXVI. Basen mit vier Atomen Stickstoff.

A. Basen  $C_nH_{2n+6}N_4$ .

**Triäthylentetramin**  $C_6H_{18}N_4 = NH_2.C_2H_4.NH.C_2H_4.NH.C_2H_4.NH_2$ . *B.* Aus Aethylenbromid und Aethylendiamin oder — weniger rein — aus  $C_2H_4Br_2$  und alkoholischem  $NH_3$  (HOFMANN, *J.* 1861, 519), besser bei 12stündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  von (5 Thln.) Aethylendiaminhydrat mit (2 Thln.) Aethylenchlorid und etwas Wasser (HOFMANN, *B.* 23, 3712). — Zähflüssig. Erstarrt bei  $-18^\circ$  krystallinisch und schmilzt bei  $+12^\circ$ . Siedep.:  $266-267^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9817 bei  $15^\circ$ . Löslich in Wasser und Alkohol. Die Salze lösen sich meist leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. Das Hydrochlorid zerfällt, bei der Destillation, in  $NH_4Cl$  und  $N_2H_2(C_2H_4)_2.2HCl$ . —  $C_6H_{18}N_4.4HCl$  (bei  $100^\circ$ ). —  $C_6H_{18}N_4.4HCl.2PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Dünne, schwer lösliche Blättchen. —  $C_6H_{18}N_4.4HCl.4AuCl_3$ . Schimmernde Blättchen. —  $C_6H_{18}N_4.4HCl.8AuCl_3$ . Unlöslich in Wasser. —  $C_6H_{18}N_4.3HBr$ . —  $C_6H_{18}N_4.4HBr + H_2O$ . Hemimorphe, trimetrische (Fock, *B.* 23, 3714) Prismen (aus verd. Alkohol).

**Triäthylenoktätthyltetramin.** *B.* Das Bromid  $C_{22}H_{54}N_4Br_4 = (C_2H_4)_3N_4H_2(C_2H_5)_8$ .  $Br_4$  entsteht, neben  $C_2H_5.N_2(C_2H_5)_4.2HBr$ , aus  $C_2H_4Br_2$  und Diäthylamin bei  $100^\circ$  (HOFMANN, *J.* 1861, 520). — Aus dem Bromid wird, durch  $Ag_2O$ , die nicht flüchtige, freie Base erhalten. —  $C_{22}H_{54}N_4Cl_4.2PtCl_4$ . Krystallinische Blättchen, in Wasser fast unlöslich. —  $C_{22}H_{54}N_4J_4$ . In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Behandelt man die freie Base mit  $C_2H_5J$ , so resultirt

**Triäthylennonäthyltetrammoniumjodid**  $(C_2H_4)_3N_4(C_2H_5)_9H.J_4$ .

**Pentaäthylenteträthyltetrammoniumbromid**  $C_{18}H_{42}N_4Br_4 = (C_2H_4)_5N_4H_2(C_2H_5)_4.Br_4$  entsteht, neben anderen Basen, aus Aethylenbromid und Aethylamin (HOFMANN, *J.* 1861, 521). — Die freie Base ist eine stark alkalische, nicht flüchtige Flüssigkeit. Die Salze krystallisiren schwer und sind äußerst löslich. —  $C_{18}H_{42}N_4Cl_4.2PtCl_4$ . Gelber, schwerlöslicher Niederschlag. — Die Base giebt mit Aethyljodid:  $(C_2H_4)_6N_4H(C_2H_5)_5J_4$  und  $(C_2H_4)_6N_4(C_2H_5)_6J_4$ .

**Hexäthylenteträthyltetrammoniumbromid**  $C_{20}H_{44}N_4Br_4 = (C_2H_4)_6N_4(C_2H_5)_4.Br_4$ . Bildet sich bisweilen aus Aethylenbromid und Aethylamin, wird aber rein erhalten aus  $(C_2H_4)_6N_4H_2(C_2H_5)_2$  oder  $(C_2H_4)_6N_4(C_2H_5)_2$  und  $C_2H_4Br_2$  (HOFMANN, *J.* 1861, 522).

B. Basen  $C_nH_{2n+4}N_4$ .

**I. Aminoguanidin**  $CH_5N_4 = NH_2.NH.C(=NH).NH_2$ . *B.* Man gießt, unter ständigem Eiskühlen, 124 g Eisessig (verdünnt mit dem gleichen Vol. Wasser) in einen Brei aus 208 g Nitroguanidin, 700 g Zinkstaub und Eiswasser und lässt dann das Gemisch freiwillig  $40^\circ$  annehmen (THIELE, *A.* 270, 23). Man erhält das Gemisch bei  $40-45^\circ$ , bis eine Probe mit  $FeSO_4 +$  Natronlauge keine Rothfärbung mehr zeigt, filtrirt dann, versetzt das Filtrat mit genügend  $HCl$ , um alle Essigsäure zu vertreiben, und dampft ein. Den Rückstand verdampft man mit Alkohol und kocht ihn endlich mit Alkohol aus, wodurch salzsaures Aminoguanidin in Lösung geht. — Krystallinisch. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit verd.  $HCl$  oder Natronlauge, unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid  $NH_2.CO.NH.NH_2$ , in  $NH_3$ ,  $CO_2$  und Hydrazin. Bei der Oxydation durch  $KMnO_4$  entsteht Azodicarbonamidin  $NH:C(NH_2).N:N.C(NH_2):NH$ . Beim Behandeln mit  $NaNO_2$  und Salpetersäure entsteht Diazoguanidinnitrat, während mit  $NaNO_2$  und Essigsäure ein Körper  $C_2H_5N_{10}O$  gebildet wird. —  $CH_5N_4.HCl$ . Große Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $163^\circ$ . Äußerst löslich in Wasser, unlöslich in Aether. —  $(CH_5N_4.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelber Niederschlag. Schmilzt bei  $145-146^\circ$  unter Zersetzung. —  $CH_5N_4.HNO_3$ . Große, glänzende Blätter. Schmelzp.:  $144^\circ$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $15,9^\circ$  12,01 Thle. —  $(CH_5N_4)_2.H_2SO_4 + H_2O$ . Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei  $207-208^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $CH_5N_4.H_2SO_4$ . Große Tafeln. Schmelzp.:  $161^\circ$ . — Pikrat  $CH_5N_4.C_6H_3N_3O_7$ . Niederschlag; gelbe Nadelchen (aus heissem Wasser).

$Cu(CH_5N_4)_2 + 2HNO_3$ . Violetter, krystallinischer Niederschlag, erhalten aus (2 Mol.) Aminoguanidinnitrat, (1 Mol.)  $Cu(NO_3)_2$  und Natriumacetat. Löst sich in  $NH_3$  unter Gasentwicklung und Fällung von  $Cu_2O$ . —  $Cu(CH_5N_4)_2 + H_2SO_4$ . Violetter, krystallinischer Niederschlag.

**Acetaminoguanidin**  $C_3H_5N_4O = CH_3N_4 \cdot C_2H_3O$ . *B.* Bei 6stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 6 g Aminoguanidinnitrat mit 7,5 ccm  $H_2O$ , 3,5 ccm Eisessig und 2 Tropfen Salpetersäure, scheidet sich das Nitrat  $C_3H_5N_4O \cdot HNO_3 + H_2O$  in Krystallen aus (THIELE, A. 270, 29). Dasselbe löst sich leicht in Wasser, wird bei 60° wasserfrei und schmilzt dann bei 142–143°, unter Gasentwicklung. Es verliert bei 100° dann noch 1 Mol.  $H_2O$ . Mit Natriumpikrat liefert es das in gelben Nadelchen krystallisierende Pikrat  $C_3H_5N_4O \cdot C_6H_5N_3O_7$ .

**2. Basen  $C_6H_{12}N_4$ .** 1. **Tetramethylenetetramin.** Teträthylderivat  $C_{12}H_{28}N_4 = CH_2 \langle N(C_2H_5).CH_2.N(C_2H_5) \rangle CH_2$ . *B.* Aus Methylenjodid und alkoholischem Aethylamin bei 100° (LERMONTOW, B. 7, 1252). — Flüssig. Alle Salze sind amorph. —  $(CH_2)_4N_4(C_2H_5)_4 \cdot 2HCl.PtCl_4$ . In  $H_2O$  schwer löslich.

2. **Piperazyldihydrazin**  $NH_2.N \langle \frac{CH_2.CH_2}{CH_2.CH_2} \rangle N.NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von  $NO.N \langle \frac{C_2H_4}{C_2H_4} \rangle N.NO$  mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (SCHMIDT, WICHMANN, B. 24, 3245). — Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.: 100°. Siedep.: 228°. Reducirt FEHLING'sche Lösung, beim Kochen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. —  $C_4H_{12}N_4 \cdot 2HCl$ . Nadeln. Unlöslich in konc. Salzsäure.

3. **Tetramethyltetrazon** (RENOUF, B. 13, 2173).

**3. Base  $C_{17}H_{38}N_4$ .** *B.* Bei der Fäulniß von Fleisch (GAUTIER, Bl. 48, 12).

### C. Basen $C_nH_{2n+2}N_4$ .

**1. Oxamidin (Oxalendiamidin)**  $C_2H_6N_4 = NH:C(NH_2).C(NH_2):NH$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei mehrwöchentlichem Stehen von salzsaurem Oximidoäther mit einer Lösung von  $NH_3$  in absolutem Alkohol (PINNER, B. 16, 1656).  $NH:C(OC_2H_5).C(OC_2H_5):NH \cdot 2HCl + 3NH_3 = C_2H_6N_4.HCl + NH_4Cl + 2C_2H_5O$ .

$C_2H_6N_4.HCl + H_2O$ . Große Blätter. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Sehr leicht zersetzbar, namentlich in Lösungen.

Base  $C_6H_{10}N_4$  siehe Oxamid.

**2. Succinamidin**  $C_4H_{10}N_4 = NH:C(NH_2).CH_2.CH_2.C(NH_2):NH$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei mehrtägigem Stehen von salzsaurem Succinimidoäther mit einer Lösung von  $NH_3$  in absolutem Alkohol (PINNER, B. 16, 362).  $NH:C(OC_2H_5).CH_2.CH_2.C(OC_2H_5):NH \cdot 2HCl + 2NH_3 = C_4H_{10}N_4 \cdot 2HCl + 2C_2H_5.OH$ .

Das salzsaure Salz  $C_4H_{10}N_4 \cdot 2HCl$  bildet mikroskopische Nadeln. Löst sich leicht in Wasser, dabei in  $NH_4Cl$  und salzsaures Succinimidin  $C_4H_7N_3.HCl$  zerfallend.

**3. Glutarimidin**  $C_5H_{12}N_4 = CH_2[CH_2.C(NH).NH_2]_2$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von salzsaurem Glutarimidoäther mit alkoholischem  $NH_3$  entsteht eine Verbindung  $C_5H_{12}N_4 \cdot 2HCl + C_5H_9N_3.HCl$ , die in Blättern krystallisiert und durch Wasser zerlegt wird (PINNER, B. 23, 2943). Aus der eingedunsteten Mutterlauge dieser Verbindung scheidet sich salzsaures Glutarimidin  $C_5H_{12}N_4 \cdot 2HCl + 2H_2O$  in großen Krystallen aus. Durch Erhitzen desselben mit Natriumacetat + Essigsäureanhydrid entsteht Glutarimidodiacetat  $C_5H_8N_2O_2 (C_2H_3O)_2$ . —  $C_5H_{12}N_4 \cdot 2HCl.PtCl_4$ . Fläche, gelbe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 214°. Leicht löslich in heißem Wasser.

### D. Basen $C_nH_{2n}N_4$ .

**1. Tetrazin**  $C_2H_4N_4 = N \langle \frac{CH.NH}{NH.CH} \rangle N$ . Diphenyltetrazin  $C_{14}H_{12}N_4$  s. d.

**2. Hexamethylenetetramin**  $C_6H_{12}N_4 = (CH_2)_6N_4$ . *B.* Aus Trioxymethylen und  $NH_3$  (BUTLEROW, A. 115, 322).  $2C_3H_6O_3 + 4NH_3 = C_6H_{12}N_4 + 6H_2O$ . Aus  $CH_2Cl_2$  und alkoholischem  $NH_3$  bei 125° (HÖLAND, A. 240, 225). — *D.* Man leitet Formaldehyddampf in konc. wässriges  $NH_3$ , verdunstet die stets schwach ammoniakalisch gehaltene Lösung



zum Syrup und nimmt diesen in heißem absol. Alkohol auf (WOHL, B. 19, 1842). — Rhomboëder (aus Alkohol). Unlöslich in Aether. Leicht löslich in Wasser und  $\text{CHCl}_3$ , etwas weniger in  $\text{CS}_2$ . Löslich in 7 Thln. heißen und in 14 Thln. kalten Alkohols. Nicht unzersetzt flüchtig, sublimirt aber, im Vakuum, fast unzersetzt. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Zerfällt, beim Kochen mit verd.  $\text{HCl}$ , in  $\text{NH}_3$ , Formaldehyd und etwas Methylamin (HARTUNG, *J. pr.* [2] 46, 16). Auch beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Gegenwart von Eisessig, entstehen Formaldehyd,  $\text{NH}_3$  und Methylamin. Wenig salpetrige Säure erzeugt den Körper  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_3$ ; überschüssige salpetrige Säure liefert das Trimethylentrinitrosamin  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$ . Leitet man  $\text{SO}_2$  in eine Lösung von Hexamethylentetramin in siedendem Benzol, so resultirt das Additionsprodukt  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{SO}_2$ ; wendet man aber eine Lösung in siedendem Weingeist, Isopropylalkohol oder Isobutylalkohol an, so entsteht der Körper  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{SO}_3$ . Mit siedendem Holzgeist erhält man die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_{10}$ . Beim Behandeln mit  $\text{H}_2\text{S}$ , in der Wärme, resultirt Thioformaldehyd  $(\text{CH}_2\text{S})_x$ . Nimmt direkt 2 und 4 Atome Brom und Jod auf. Mit Methyljodid entsteht bei  $170-200^\circ \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$  (TOLLENS, B. 17, 656). Mit Chloressigsäureester entsteht die Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_{25}\text{N}_6\text{ClO}$ . Beim Erhitzen mit Acetessigsäureester (und  $\text{ZnCl}_2$ ) auf  $100^\circ$  entstehen Hydrolutidindicarbonsäureester  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und Lutidindicarbonsäureester  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Verbindet sich direkt mit Benzoylchlorid. Beim Erwärmen mit Anilin entsteht Methylenanilin  $\text{CH}_2:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$  (HARTUNG). Verbindet sich mit Phenolen. —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4.\text{HCl}$  (bei  $100^\circ$ ). Lange, prismatische Nadeln (BUTLEROW). Schmelzp.:  $188-189^\circ$  (WOHL). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. —  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Gelblicher Niederschlag. Zersetzt sich bei  $100^\circ$  (TOLLENS). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4.2\text{HNO}_3$ . Krystalle (MOSCHATOS, TOLLENS, A. 272, 273). —  $2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4.3\text{AgNO}_3$ . Niederschlag. Löst sich in kochendem Wasser unter Bildung eines Silberspiegels (PRATESI, G. 13, 437). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4.\text{H}_3\text{PO}_4$ . Nadeln (M., T.). — Tartrat  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (M., T.). —  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4).3[\text{Hg}(\text{OH})\text{NO}_3] + 10\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag (M., T.). —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4.\text{AuCl}_3$  (bei  $100^\circ$ ).

**Dibromid**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_2$ . B. Beim Liegen von Hexamethylentetramintetrabromid an der Luft (HORTON, B. 21, 2000; vgl. LEGLER, B. 18, 3350). — Schwefelgelb. Unlöslich. **Tetrabromid**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Br}_4$ . B. Aus Hexamethylentetramin und Brom (HORTON, B. 21, 2000). — Krystallinisch, ziegelrothes Pulver. Verliert, beim Stehen an der Luft, 2 At. Brom.

**Dijodid**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{J}_2$ . B. Beim Versetzen einer wässerigen Hexamethylentetraminlösung (1 Mol.) mit alkoholischer Jodlösung (1 Mol. Jod) (HORTON). — Grüngelb. Krystallinisch. Sehr schwer löslich in Alkohol.

**Tetrajodid**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{J}_4$ . B. Beim Versetzen einer wässerigen Hexamethylenaminlösung (1 Mol.) mit alkoholischer Jodlösung (2 Mol.) oder mit einer Lösung von (1 Mol.) Jod in Jodkalium (HORTON). — Mahagonibraune mikroskopische Plättchen (aus Aceton). Leicht löslich in  $\text{CHCl}_3$ , Aceton und  $\text{CS}_2$ . Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

**Verbindung**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{SO}_2$ . B. Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine heiße Lösung von getrocknetem Hexamethylentetramin in Benzol (HARTUNG, *J. pr.* [2] 46, 10). — Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol. Verliert bei  $60^\circ \text{SO}_2$ .

**Verbindung**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{SO}_3$ . B. Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine heiße Lösung von trockenem Hexamethylentetramin in absol. Alkohol (HARTUNG, *J. pr.* [2] 46, 7). — Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol u. s. w. Kalilauge scheidet sofort  $\text{NH}_3$  aus. Beim Erwärmen mit verd.  $\text{HCl}$  entweicht Formaldehyd. Vitriolöl spaltet  $\text{SO}_2$  ab.

Derselbe (?) Körper entsteht beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine heiße Lösung von Hexamethylentetramin in Isopropylalkohol oder Isobutylalkohol (HARTUNG).

**Verbindung**  $\text{C}_6\text{H}_{22}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}_{10}$ . B. Beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine heiße Lösung von Hexamethylentetramin in heißem Holzgeist (HARTUNG). — Gleicht der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{SO}_3$ .

**Jodmethylyat**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4.\text{CH}_3\text{J}$ . B. Man erwärmt Hexamethylentetramin mit (etwas über 1 Mol.)  $\text{CH}_3\text{J}$  und etwas absol. Alkohol 10 Minuten lang, im Rohr, auf  $100^\circ$  (WOHL, B. 19, 1843). — Lange, seidglänzende Nadeln. Schmilzt bei  $190^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, kaum löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ . Zersetzt sich, beim Kochen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , unter Abspaltung von  $\text{NH}_3$ . —  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4.\text{CH}_3\text{Cl})_2.\text{PtCl}_4$ . Hellgelbes Pulver. Schmilzt gegen  $205^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**Jodäthylat**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4.\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Nadeln. Schmelzp.:  $133^\circ$  (WOHL).

**Methylenjodid**  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2.\text{CH}_2\text{J}_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $165^\circ$  (WOHL, B. 19, 1845). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ .

**Trimethylentrinitrosoamin**  $C_3H_6N_6O_3$ . *B.* Bei raschem Versetzen von 1 Thl. Hexamethylentetramin in 40 Thln. Wasser und verd. HCl (1,5 Thle. HCl enthaltend) mit der konzentrierten, wässrigen Lösung von 2,5 Thln.  $NaNO_2$  (MAYER, *B.* 21, 2983). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag nach  $\frac{1}{4}$  Stunde ab. — Gelbe Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 105–106°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in Aceton, schwer in warmem Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, unlöslich in Ligroin. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. Säuren, in Formaldehyd und Stickstoff.  $C_3H_6N_6O_3 = 3CH_2O + N_6$ .

**Dinitrosopentamethylentetramin**  $C_5H_{10}N_6O_2$ . *B.* Man löst Hexamethylentetramin in  $NaNO_2$  und tropft verd.  $HNO_3$  ein, bis ein bleibender Geruch nach salpetriger Säure bemerkbar ist (GRIESS, HARROW, *B.* 21, 2737; F. MAYER, *B.* 21, 2888). — Dicke Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 207° (G., H.); 202–203° (M.). Ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, weniger in  $CHCl_3$ , fast gar nicht in Aether. Löslich in über 100 Thln. siedendem Alkohol, leichter in heissem Aceton (MAYER). Wird, durch Aufkochen mit verd. HCl, zerlegt in  $NH_3$ , Formaldehyd und Stickstoff.  $C_5H_{10}N_6O_2 + 3H_2O = 5CH_2O + 2NH_3 + N_4$ . Wird durch Kochen mit Zinkstaub und alkoholischer Kalilauge nicht verändert.

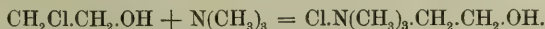
**Verbindung**  $C_{14}H_{25}ClN_8O$ . *B.* Beim Erhitzen von trockenem Hexamethylentetramin mit viel Chloressigsäureester auf 110–140° (HARTUNG, *J. pr.* [2] 46, 3). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Zersetzt sich schon bei 50°. Beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd entstehen  $AgCl$ ,  $NH_3$  und Formaldehyd. —  $C_{14}H_{25}ClN_8O.HCl$ . Entsteht beim Kochen einer Lösung von Chloressigsäureester in absol. Alkohol mit Hexamethylentetramin. — Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. —  $C_{14}H_{25}ClN_8O.HCl.PtCl_4 + H_2O$ . Rother, amorpher Niederschlag.

## E. Base $C_nH_{2n-6}N_4$ .

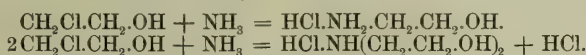
**Glykosin**  $C_6H_6N_4$ . *B.* Aus Glyoxal und  $NH_3$  (DEBUS, *A.* 107, 199).  $3C_2H_2O_2 + 4NH_3 = C_6H_6N_4 + 6H_2O$ . Das ausgefällte Glykosin wird in HCl gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und mit  $NH_3$  gefällt. Entsteht auch bei 3–4tägigem Stehen von Trichlormilchsäure mit konzentriertem wässrigem Ammoniak (PINNER, *B.* 17, 2000). Man verdampft das Produkt, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und kocht ihn dann mit verdünnter Oxalsäurelösung. Das gebildete Oxalat wird durch  $NH_3$  zerlegt. — Krystallpulver. Sublimirt, ohne zu schmelzen, in Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol. Löst sich leicht in Säuren und auch in kochender Natronlauge. Giebt mit Benzylchlorid ein Dibenzylderivat. —  $(C_6H_6N_4.HCl)_2.PtCl_4$ . Helllederfarbener Niederschlag (JAPP, CLEMINSHAW, *Soc.* 51, 556). —  $C_6H_6N_4.4HCl.2PtCl_4$ . Tiefgelbe Krystalle (J., CL.). —  $C_6H_6N_4.2HCl.PtCl_4$ . Gelbes Krystallpulver, schwer löslich in Wasser (DEBUS). —  $C_6H_6N_4.AgNO_3$  (WYSS, *B.* 10, 1375). — Oxalat  $C_6H_6N_4.2C_2H_2O_4$ . Kleine Warzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (PINNER).

## XXXVII. Aminoalkohole.

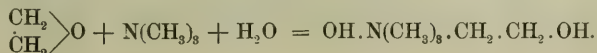
Beim Behandeln von monohalogensubstituirten Alkoholen mit Ammoniak oder Alkoholbasen resultiren Aminoalkohole:  $CH_2Cl.CH_2.OH + NH(CH_3)_2 = HCl.N(CH_3)_2.CH_2.CH_2.OH$ . Benutzt man eine tertiäre Base, so entsteht das Chlorid des Aminoalkohols:



Mit Ammoniak können mehrere Aminoalkohole entstehen (ähnlich wie bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Chloride  $C_nH_{2n+1}Cl$  u. s. w.):

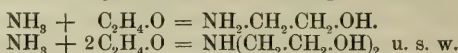


Aminoalkohole entstehen ferner durch direkte Addition von  $NH_3$  oder Alkoholbasen an Alkylendioxyde  $C_nH_{2n}O$ .



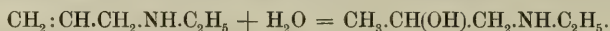


Auch hier können mit  $\text{NH}_3$  mehrere Verbindungen entstehen:



Durch Behandeln von halogensubstituirten Alkoholbasen mit Silberoxyd resultiren Aminoalkohole.

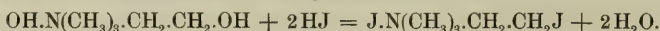
Endlich entstehen diese Körper auch durch Addition von Wasser an ungesättigte Alkoholbasen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{NH}_2$ . Es gelingt dies, ganz wie die Bildung von Alkoholen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  aus Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , durch 2–3 tägiges Erwärmen jener Basen mit (3 Thln.) Vitriolöl auf 130–140° und darauffolgendes Destilliren mit viel Wasser.



Die Aminoalkohole verbinden sich natürlich leicht mit Säuren, weil sie das basische Amin ( $\text{NH}_2$ ) enthalten. Um den Wasserstoff im Hydroxyl durch Säureradikale zu vertreten, behandelt man die Aminoalkohole mit Säurechloriden.



Mit HJ liefern die Aminoalkohole Jodide jodirter Basen.



Die primären Aminoalkohole gehen, bei der Oxydation, in die entsprechende Säure über.



In allen im Folgenden beschriebenen Aminoalkoholen befindet sich die Aminogruppe nicht an dem hydroxylhaltigen Kohlenstoffatome. Verbindungen dieser Art sind bekannt; es sind dies die Additionsprodukte von Ammoniak an Aldehyde. Dieselben sind bei den Aldehyden beschrieben.  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO} + \text{NH}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{OH}$ .

## A. Derivate der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ .

**1. Trimethylmethoxylumhydrat**  $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{OH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . *B.* Durch anhaltendes Kochen von  $\text{CH}_3\cdot\text{J}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{J}$  mit überschüssigem Silberoxyd (HOFMANN, *J.* 1859, 377). —  $[\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}]_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Große Oktaeder.

## 2. Derivate des Aethylalkohols $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

**2-( $\beta$ )-Aminoäthylalkohol (Aethoxylamin, Oxyäthylamin)**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} = \text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf 2-Chloräthylalkohol  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  entstehen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{NH}_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\cdot\text{NH}$  (WÜRTZ, *A.* 121, 228). Bleibt Aethylenoxyd mit konc.  $\text{NH}_3$  einige Zeit stehen, so bilden sich dieselben zwei Basen und noch die tertiäre  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{N}$ . Man dampft in diesem Falle das Produkt auf dem Wasserbade ein, neutralisirt mit  $\text{HCl}$  und behandelt die Chloride mit absolutem Alkohol. Das Salz der tertiären Base bleibt ungelöst zurück. Aus dem alkoholischen Filtrat fällt man, mit  $\text{PtCl}_4$  und wenig Aether, zunächst das Doppelsalz der sekundären Base, in rhombischen Prismen, und dann, durch mehr Aether, das Platinsalz der primären Base, in Blättchen (WÜRTZ). Bei dreistündigem Erhitzen auf 200–220° von 10 g  $\beta$ -Bromäthylphthalimid  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Br}$  mit 14 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 28 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  (GABRIEL, *B.* 21, 569). Das Nitrat entsteht beim Abdampfen von Vinylamin mit Salpetersäure (GABRIEL, *B.* 21, 2668) oder bei anhaltendem Kochen von (1 Mol.)  $\beta$ -Bromäthylaminhydrobromid  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HBr}$  mit (2 Mol.)  $\text{AgNO}_3$  (G.).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot\text{HCl}$ . Krystalle, schmelzen unter 100°. —  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$ . Goldgelbe, perlmutterglänzende Blättchen. —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot\text{HBr}$ . Spitze Nadeln (G.). Schmilzt unter 100°. —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot\text{HNO}_3$ . Flache hygroskopische Krystalle. Schmelzp.: 52–55° (GABRIEL, *B.* 21, 2668). — Pikrat  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}$ . Sechsseitige Tafelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 159,5° (GABRIEL).

**Aminoäthylschwefelsäure**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NSO}_4 = \text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen einer einprocentigen Lösung von (1 Mol.)  $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2\cdot\text{HBr}$  mit  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (1 Mol.) (GABRIEL, *B.* 21, 2666). Aus Vinylamin und Schwefelsäure (G., *B.* 21, 1056). — Monokline (Fock, *B.* 21, 2667), glänzende Tafeln (aus Wasser). Indifferent.

**$\beta$ -Methylaminoäthylalkohol (Oxäthylmethylamin)**  $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO} = \text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . *B.* Aus  $\beta$ -Chloräthylalkohol und wässrigem Methylamin bei 110° (KNORR, *B.* 22, 2088). — Flüssig. Siedep.: 130–140°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$ . Prismen. Schmelzp.: 110–120°. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Dimethylaminoäthylalkohol** (**Dimethyläthoxylamin**, **Dimethyläthylalkin**)  $C_4H_{11}NO = N(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Dimethylamin und  $CH_3Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  (LADENBURG, *B.* 14, 2408). Das Acetylderivat entsteht beim Erhitzen auf 160–190° von Methylmorphimethin mit Essigsäureanhydrid (KNORR, *B.* 22, 114). — Flüssig. Siedep.: 130–134° (L.); 128–130° (KN.). —  $(C_4H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Prismen, in Wasser sehr leicht löslich. —  $C_4H_{11}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Seideglänzende Nadeln, mäßig löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.: 197° (KNORR, *B.* 22, 2092).

**Acetylderivat**  $C_6H_{13}NO_2 = C_4H_{10}NO \cdot C_2H_3O$  (KNORR, *B.* 22, 1115). —  $C_6H_{13}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Blättchen.

**Trimethyläthoxylumhydrat** (**Sinkalin**, **Cholin**, **Bilinearin**)  $C_6H_{15}NO_2 = OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *V.* Im Fliegenschwamm (*Agaricus Muscarius* L.), neben Muscarin (HARNACK, *J.* 1876, 803) und in anderen Schwämmen (in *Boletus luridus*, *Amonita pantherina*, BÖHM, *J. Th.* 1885, 110). In kleiner Menge in eitrolirten Lupinen- und Kürbiskeimlingen (E. SCHULZE, *H.* 11, 365). In den Samen von *Vicia sativa* (SCHULZE, *H.* 15, 143). Im Baumwollensamen (BÖHM, *J. pr.* [2] 30, 37). In ein bis zwei Tage alten Leichen (BRIEGER, *B.* 17, 2741). Im Hopfen und daher auch im Bier (GRIESS, HARROW, *B.* 18, 717). In der Häringslake (BOCKLISCH, *B.* 18, 1923). Im Samen von *Trigonella foenum graecum* (JAHNS, *B.* 18, 2520). — *B.* Rhodansinapin (in den weissen Senfsamen enthalten) zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser, in Sinapinsäure, Rhodanbaryum und Cholin (BABO, HIRSCHBRUNN, *A.* 84, 22; CLAUD, KEESÉ, *Z.* 1868, 46).  $C_{16}H_{23}NO_6$  (Sinapin) +  $2H_2O = C_6H_{15}NO_2 + C_{11}H_{12}O_5$ . Cholin entsteht beim Kochen von Galle (STRECKER, *A.* 123, 353; DYBKOWSKY, *Z.* 1867, 384), Ochsenhirn (zersetztes Protagon, LIEBREICH, *A.* 134, 29; *B.* 2, 12) oder Eidotter (Lecithin, DIAKONOW, *J.* 1868, 730) mit Baryt. Salzsaures Cholin bildet sich aus Trimethylamin und  $CH_3Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  bei 100° (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 116). Aethylenoxyd verbindet sich mit concentrirtem wässrigen Trimethylamin, bei gewöhnlicher Temperatur, zu Cholin (WÜRTZ, *A. Spl.* 6, 201). Bei tagelangem Kochen von Trimethylbromäthylbromid  $CH_3Br \cdot CH_2N(CH_3)_3$  mit Silbernitratlösung (BODE, *A.* 267, 272). — *D.* Aus Eidotter. Man schüttelt Eidotter mit Aether aus und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol bei 40–45°. Der ätherische und alkoholische Auszug werden abdestillirt und beide Rückstände eine Stunde lang mit Baryt gekocht. Man fällt den gelösten Baryt mit  $CO_2$ , dampft ein, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt den alkoholischen Auszug mit  $PtCl_4$  (DIAKONOW, *J.* 1867, 776). Nebenprodukte dieser Darstellung: HUNDESHAGEN, *J. pr.* [2] 28, 247. Man kocht 8 Tage lang  $Br \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$  (dargestellt aus Aethylenbromid und überschüssigem, alkoholischem Trimethylamin) mit 2 Mol.  $AgNO_3$  und (der 20 fachen Menge) Wasser (BODE). — Stark alkalisch reagirender Syrup. Eine concentrirte Cholinlösung zerfällt beim Kochen in Glykol und Trimethylamin. Beim Erhitzen von salzsaurem Cholin mit konc.  $HJ$  und Phosphor auf 120–150° entsteht die jodirte Base  $(C_6H_{14}J)N(CH_3)_3 \cdot J$ . Durch Oxydation geht Cholin in Betain (Oxyneurin) über. Beim Behandeln mit konc.  $HNO_3$  entsteht Muscarin (isomer mit Betain), mit verdünnter  $HNO_3$  erhält man ein Nitroprodukt, dessen Platinsalz  $(C_4H_{10}N_2O_3 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$  ist (SCHMIEDEBERG, HARNACK, *J.* 1876, 804). Bei der Fäulniss von Cholin durch Kloakenschlamm entstehen  $CO_2$ ,  $CH_4$  und  $NH_3$  (HASEBROCK, *H.* 12, 148). Bei der Fäulniss durch Heu entsteht eine kleine Menge Neurin (SCHMIDT). — Nicht giftig (Unterschied von Neurin). Die Salze sind meist zerfließlich. —  $(C_6H_{14}NO \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$ . Orangegelbe, monokline Tafeln (RINNE, *B.* 18, 2520). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Krystallisirt beim Abkühlen der warm gesättigten Lösung in orangefarbenen Prismen, beim Verdunsten an der Luft in rothbraunen Tafeln (HUNDESHAGEN). Scheidet sich aus einer warm gesättigten, 15% Alkohol enthaltenden, Lösung mit  $1H_2O$  (JAHNS, *B.* 23, 2973) in Oktaedern ab. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 232–241° (SCHMIDT). —  $C_6H_{14}NO \cdot Cl \cdot AuCl_3$ . Gelbe Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und in kochendem Alkohol (GRIESS, HARROW) ziemlich leicht löslich. Schmelzp.: 244–245° (JAHNS).

**Milchsäurederivat**  $C_8H_{13}O_4 \cdot (C_6H_{13}NOCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$ . *B.* Durch Abdampfen von milchsaurem Cholin mit  $PtCl_4$  (E. SCHMIDT, *Privatmitth.*). — Lange Säulen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Acetylcholinchlorid**  $C_7H_{16}NO_2Cl = Cl \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_3O$ . *B.* Aus salzsaurem Cholin und Acetylchlorid (BAEYER, *A.* 142, 325). —  $C_7H_{16}NO_2 \cdot Cl \cdot AuCl_3$ . Körner oder warzenförmig vereinigte Prismen. In Wasser schwerer löslich wie das Cholin-doppelsalz.

**Trimethylchloräthoxylumchlorid**  $C_5H_{13}Cl_2NO = (CH_3)_3N(C_2H_4Cl \cdot OH) \cdot Cl$ . *B.* Aus Trimethylvinylumchlorid  $CH_2 \cdot CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$  und  $HClO$  (BODE, *A.* 267, 259). — Wird von  $Sn + HCl$  zu Trimethylchloräthylumchlorid  $C_5H_{14}Cl \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$  reducirt. —  $(C_5H_{14}Cl_2NO)_2 \cdot PtCl_4$ . Lange, orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 205–207°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.



**Diäthylaminoäthylalkohol (Diäthyläthoxylamin)**  $C_6H_{15}NO = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Diäthylamin und  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  (LADENBURG, *B.* 14, 1878). — Schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $161^\circ$ . Mit Wasser mischbar. Liefert, beim Erhitzen mit bei  $0^\circ$  gesättigter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf  $150^\circ$ , glänzende Blättchen des Jodids  $C_6H_{15}NJ_2$  (?) (LADENBURG, *B.* 15, 1147). Dieses Jodid wird von Silberoxyd in die Base  $C_{10}H_{24}N_2$  (Teträthyläthylendiamin?) übergeführt. Beim Erhitzen von Diäthyläthoxylamin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf  $200^\circ$  entsteht eine Base  $C_6H_{13}N$ , deren (aus Wasser) in goldgelben Prismen krystallisirendes Doppelsalz bei  $138-140^\circ$  schmilzt (L.).

**Triäthyläthoxylumchlorid**  $C_6H_{18}NOCl = Cl \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Aus  $CH_3 \cdot Cl$ ,  $CH_3 \cdot OH$  und Triäthylamin bei  $100^\circ$  (WÜRTZ, *A. Spl.* 7, 88). — Prismen, leicht löslich in Wasser. —  $C_6H_{18}NO \cdot Cl \cdot AuCl_3$ . Goldgelbe Blätter.

**Iminoäthylalkohol (Diäthoxylamin)**  $C_4H_{11}NO_2 = NH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Aethylenoxyd oder  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  (WÜRTZ, *A.* 121, 227). —  $(C_4H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Rhombische Tafeln.

**Methyliminoäthylalkohol (Methyldiäthoxylamin)**  $C_5H_{13}NO_2 = N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von  $CH_3 \cdot Cl$ ,  $CH_3 \cdot OH$  mit überschüssiger Methylaminlösung auf  $100^\circ$  (MORLEY, *B.* 13, 222). Aus  $\beta$ -Methylaminoäthylalkohol und Methylamin bei  $120^\circ$  (KNORR, *B.* 22, 2088). — Zähes Oel. Siedep.:  $250-255^\circ$ . Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit rauch.  $HCl$  auf  $160^\circ$  entsteht Methylmorpholin  $N(CH_3) \cdot \begin{smallmatrix} < C_2H_4 \\ C_2H_4 > \end{smallmatrix} O$ .

$C_5H_{13}NO_2 \cdot HCl$ . Syrup. —  $(C_5H_{13}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Orangerothe Prismen.

**Methylmorpholin**  $C_5H_{11}NO = CH_3 \cdot N \cdot \begin{smallmatrix} < CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 > \end{smallmatrix} O$ . *B.* Bei 12 stündigem Erhitzen auf  $160^\circ$  von Methyliminoäthylalkohol mit rauch.  $HCl$  (KNORR, *B.* 22, 2090). — Flüssig. Siedep.:  $117^\circ$ . Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether. Destillirt unzer setzt über Natrium. —  $C_5H_{11}NO \cdot HCl$ . Lange Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.:  $205^\circ$ . —  $(C_5H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Nadeln. Zersetzt sich bei  $199^\circ$ . Leicht löslich in Wasser. —  $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Nadelchen oder Prismen. Schmelzp.:  $183^\circ$ .

**Jodmethylat**  $C_6H_{14}NOJ = J(CH_3)_2N(C_2H_5)_2O$ . Lange Nadeln (aus absol. Alkohol) (KNORR, *B.* 22, 2091). — Die freie Base, aus dem Jodmethylat und  $Ag_2O$  bereitet, zerfällt, in der Wärme, in Aldehyd und Dimethylaminoalkohol. —  $C_6H_{11}NO \cdot CH_2Cl \cdot AuCl_3$ .

**Dimethyliminoäthylalkohol (Dimethyldiäthoxylamin)**  $C_6H_{17}NO_3 = OH \cdot N(CH_3)_2 \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  und Dimethylaminlösung bei  $100^\circ$  (MORLEY, *B.* 13, 223). Aus  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  und Dimethylaminoalkohol (KNORR, *B.* 22, 2089). — Die freie Base, aus dem Chlorid durch  $Ag_2O$  abgeschieden, zerfällt, in der Hitze, in Aldehyd und Dimethylaminoalkohol.

$C_6H_{16}NO_2 \cdot Cl$ . Dicker Syrup. —  $(C_6H_{16}NO_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$ . Kleine gelbe Krystalle. Schmelzp.:  $217-218^\circ$  (KN.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $C_6H_{16}NO_2 \cdot Cl \cdot AuCl_3$ . Blättchen. Schmelzp.:  $233^\circ$  (KN.).

**Azoäthylalkohol (Triäthoxylamin)**  $C_6H_{15}NO_3 = N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_3$ . *B.* Aus Aethylenoxyd und  $NH_3$  (WÜRTZ, *A.* 121, 227). — Dicker, in Wasser leicht löslicher Syrup. Erhitzt man Triäthoxylamin mit  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$ , so entsteht **Teträthoxylamin**  $(C_2H_5O)_4N(OH)$ , ein Syrup, dessen Platinsalz  $[(C_2H_5O)_4NCl]_2 \cdot PtCl_4$  in dunkelgoldgelben Blättchen krystallisirt.

Triäthoxylamin vereinigt sich direkt mit Aethylenoxyd, besonders rasch beim Erwärmen. Es bilden sich Basen von immer schwächerem, positivem Charakter. Ihre salzsauren Salze sind zäh, in Alkohol löslich, ihre Platindoppelsalze trocknen zu rothen, gummiartigen Massen ein. WÜRTZ erhielt Salze von der Formel  $(5C_2H_4O \cdot NH_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  und  $(7C_2H_4O \cdot NH_3 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , offenbar Basen von Polyäthylalkoholen.

**Diallylaminoäthylalkohol (Aethoxydiallylamin, Diallyläthylalkin)**  $C_8H_{16}NO = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Diallylamin und  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$  (LADENBURG, *B.* 14, 1879). — Flüssig. Siedep.:  $197^\circ$ . Schwer löslich in Wasser. Starke Base; das Platin- und Golddoppelsalz sind leicht löslich in Wasser.

**Diaminoäther**  $[CH_3 \cdot CH(NH_2)]_2O$  siehe S. 297.

**Aminoäthylmerkaptanmethylenäther (Formaldehydaminoäthylmerkaptal)**  $C_5H_{11}N_2S_2 = (NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S)_2 \cdot CH_2$ . *B.* Bei 5 stündigem Erhitzen auf  $180^\circ$  von 4 g Formaldehydphtalimidoäthylmerkaptal mit 40 g  $HCl$  (spec. Gew. = 1,19) (MICHELS, *B.* 25, 3055). —  $C_5H_{14}N_2S_2 \cdot 2HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $186-187^\circ$ .

**Triäthylamin**  $C_4H_9N_3S = (NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3S$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei dreistündigem Erhitzen auf  $190^\circ$  von 5 g Diphtalimidoäthylsulfid  $(C_8H_4O_2 \cdot N \cdot C_2H_4)_2S$  oder

Diphtalimidoäthylsulfoxyd (GABRIEL, B. 24, 3100) mit 20 ccm HCl (spec. Gew. = 1,17) (GABRIEL, B. 24, 1114). — Stark alkalisch reagirende Flüssigkeit. Siedep.: 231–233°. Mit Wasser mischbar. —  $C_4H_{12}N_2S_2 \cdot 2HCl$ . Krusten oder Nadeln. Schmelzp.: 131°. Aeußerst löslich in Wasser. —  $C_4H_{12}N_2S_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Orange gelbe Nadeln. — Pikrat  $C_4H_{12}N_2S_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ . Schmilzt, unter Schäumen, gegen 213°.

**Diaminoäthylsulfoxyd**  $C_4H_{12}N_2SO = SO(C_2H_4 \cdot NH_2)_2$ . B. Entsteht, neben Taurin, Thioäthylamin, Phtalsäure und  $NH_3$ , beim Kochen von (18 g) Diphtalimidoäthylsulfoxyd ( $C_8H_4O_2 \cdot N \cdot C_2H_4)_2SO$  mit (250 ccm) Salzsäure (von 20%) (GABRIEL, B. 24, 1115, 3101). —  $C_4H_{12}N_2SO \cdot 2HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_4H_{12}N_2SO \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ . Niederschlag, aus gelben Nadelchen bestehend. Schmilzt, unter Schäumen, gegen 200°.

**Diaminoäthylsulfon**  $C_4H_{12}N_2SO_2 = (NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$ . B. Beim Kochen von Aethylsulfondiphtalaminsäure  $SO_2(C_2H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$  mit Salzsäure (GABRIEL, B. 24, 3103). — Oel. —  $C_4H_{12}N_2SO_2 \cdot 2HCl$ . Glänzende Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei 223°. Leicht löslich in Wasser. —  $C_4H_{12}N_2SO_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Orangerothe, sechsseitige Tafeln. — Pikrat  $C_4H_{12}N_2SO_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$ . Lange Nadeln. Schmilzt bei ca. 185°.

**Diaminoäthyldisulfid**  $C_4H_{12}N_2S_2 = (NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S)_2$ . B. Bei 3 stündigem Erhitzen von 9 g des entsprechenden Phtalylderivates ( $C_8H_4O_2 \cdot N \cdot C_2H_4 \cdot S$ )<sub>2</sub> mit 36 ccm rauch. HCl auf 200° (COBLENTZ, GABRIEL, B. 24, 1123, 2132). —  $C_4H_{12}N_2S_2 \cdot 2HCl$ . Nadeln. Unlöslich in absol. Alkohol. Schmelzp.: 203°. Liefert mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat, aus dem  $PCl_5$  Methylthiazolin  $C_4H_7NS$  zerlegt. — Pikrat  $C_4H_{12}N_2S_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 198–200°.

**Aminomerkaptan, 1,2-Aminoäthanthiol**  $C_2H_7NS = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 1 stündigem Kochen von (1 g) Merkaptophthalimid  $C_8H_4(CO) \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$  mit (10 ccm) concentrirter Salzsäure (GABRIEL, B. 22, 1138; 24, 1112). —  $C_2H_7NS \cdot HCl$ . Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 70–72°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**μ-Methylthiazolin**  $C_4H_7NS = \begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} \rangle C \cdot CH_3$ . B. Man erwärmt das Acetylderivat des Diaminoäthylsulfids  $CH_2(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S)_2$  mit  $PCl_5$  (GABRIEL, B. 24, 1117). Man destillirt das Produkt mit überschüssigem Natron und fällt die zunächst übergehenden Antheile mit festem Kali. — Flüssig. Siedep.: 144,5–145°. Mit Wasser mischbar. Wird von Bromwasser zu Taurin oxydirt. Zerfällt, beim Kochen mit HCl, in Aminomerkaptan-essigsäure. — Pikrat  $C_4H_7NS \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Lange, flache, gelbe Nadeln. Schmelzp.: 169 bis 170°. Schwer löslich.

### 3. Derivate der Propylalkohole $C_3H_8O$ .

#### 1. Derivate des Normalpropylalkohols.

**3-(γ)-Aminopropylalkohol (γ-Oxypropylamin)**  $C_3H_9NO = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2(OH)$ . B. Bei 4–5 stündigem Erhitzen auf 200° von (10 g) γ-Brompropylphthalimid  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot C_8H_4O_2$  mit (14 ccm) Vitriolöl und (28 ccm) Wasser (GABRIEL, WEINER, B. 21, 2672). —  $(C_3H_9NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Hellgelbe Blättchen. —  $C_3H_9NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Rhombische (Fock, B. 21, 2673) Tafeln.

**γ-Homocholin**  $C_6H_{17}NO_2 = OH \cdot N(CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Bei mehrtägigem Kochen von γ-Monojodpropyltrimethylammoniumjodid mit Silbernitrat (PARTHEIL, A. 268, 175). —  $(C_6H_{15}ON \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$ . Gelbrothe Krystalle. Schmelzp.: 195°. Leicht löslich in Wasser. —  $C_6H_{15}ON \cdot Cl \cdot AuCl_3$ . Goldgelbe Blätter. Schmelzp.: 162°.

Eine isomere Verbindung entsteht aus 3-Chlorpropylalkohol  $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$  und Trimethylamin (PARTHEIL, A. 268, 184). —  $C_6H_{16}NClO \cdot AuCl_3$ . Rothgelbe Täfelchen. Schmelzp.: 180°.

**Basen**  $C_6H_{15}Cl_2NO = (CH_2)_3N(C_2H_5Cl \cdot OH) \cdot Cl$ . B. Beim Behandeln von Allyltrimethylumchlorid mit unterchloriger Säure entstehen zwei isomere Basen  $C_6H_{15}Cl_2NO$ , die man, durch fraktionirte Krystallisation ihrer Platinchloriddoppelsalze, trennt (PARTHEIL, A. 268, 192).

a. **α-Base**. —  $C_6H_{15}Cl_2NO \cdot AuCl_3$ . Pomeranzengelbe Tafeln. Schmelzpunkt: 162°. —  $(C_6H_{15}Cl_2NO)_2 \cdot PtCl_4$ . Pomeranzengelbe Schuppen. Schmilzt bei 234–235° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich.

Durch Kochen des Chlorids mit feuchtem  $Ag_2O$  entsteht eine Base, deren Platinchloriddoppelsalz die Zusammensetzung  $[(CH_2)_3NCl \cdot CH \cdot \overset{O}{\parallel} CH_2]_2 \cdot PtCl_4$  besitzt. Dasselbe krystallisirt in gelbrothen Oktaedern vom Schmelzpunkt 207°.



b.  $\beta$ -**Base**. —  $C_6H_{15}ClNO.AuCl_3$ . Schmelzp.:  $192^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $(C_6H_{15}ClNO)_2.PtCl_4$ . Gelbrothe Tetraäder. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $225-226^\circ$ . Leicht löslich.

$\gamma$ -**Diäthylaminopropylalkohol** (Diäthyltrimethylenalkin)  $C_8H_{17}NO = N(C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CH_2.OH$ . B. Aus  $OH.CH_2.CH_2.CH_2.Cl$  und Diäthylamin (BEREND, B. 17, 512). — Flüssig. Siedep.:  $189,5^\circ$ . Spec. Gew. =  $0,9199$  bei  $4^\circ$ . Mit Wasser mischbar.

**Teträthyldiaminopropylalkohol** (Teträthylallylalkin)  $C_{11}H_{26}N_2O = N(C_2H_5)_2.CH_2.CH[N(C_2H_5)_2].CH_2.OH$ . B. Aus Allylalkoholchlorid und Diäthylamin (BEREND, B. 17, 511). — Flüssig. Nicht unzersezt destillierbar. —  $C_{11}H_{26}N_2O.(HCl.AuCl_3)_2$ . Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

**Trichloroxypropylamin**  $C_3H_5Cl_3NO_3 = [OH.CH_2.CH(CH_2Cl)]_3N$ . B. Man sättigt Epichlorhydrin mit Ammoniakgas, lässt stehen, sättigt wieder mit  $NH_3$  u. s. w. (FAUCONNIER, B. 21 [2] 646). — Mikroskopische Oktaëder. Schmelzp.:  $92-93^\circ$ . —  $C_3H_5Cl_3NO_3.HCl$ . Warzen. Schmelzp.:  $173^\circ$ .

**3-( $\gamma$ )-Aminopropylmerkaptan**  $C_4H_9NS = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.SH$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 2–3 stündigem Erhitzen auf  $180-200^\circ$  von (10 g) Propylmerkapto-phtalimid  $C_8H_4O_2.N.CH_2.CH_2.CH_2.SH$  mit (40 ccm) rauchender Salzsäure (GABRIEL, LAUER, B. 23, 89). —  $C_4H_9NS.HCl$ . Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $69^\circ$ .

**Dipropylamino- $\gamma$ -Disulfid**  $C_6H_{16}N_2S_2 = [-S.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2]_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 2–3 stündigem Erhitzen auf  $200^\circ$  von Dipropyldisulfid- $\gamma$ -Diphtalamin-säure  $S(CH_2.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_4.CO.H)_2$  mit konc. Salzsäure (GABRIEL, LAUER, B. 23, 90). —  $C_6H_{16}N_2S_2.2HCl$ . Nadeln (aus Alkohol von  $96\%$ ). Schmelzp.:  $218-219^\circ$ . — Pikrat  $C_6H_{16}N_2S_2 + 2C_6H_5(NO_2)_3.OH$ . Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $145-146^\circ$ .

$\mu$ -**Merkaptopenthiazol**  $C_4H_7NS_2 = CH_2 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2.S \\ \diagdown CH_2.N \end{smallmatrix} C.SH$ . B. Man übergießt (6,6 g)  $\gamma$ -Bromäthylaminhydrobromid, unter Kühlung, mit (7,5 ccm) 4 fach Norm.-Natron und schüttelt dann mit (3 g)  $CS_2$  (GABRIEL, LAUER, B. 23, 91). — Schmelzp.:  $132^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. Bromwasser oxydirt zu  $\gamma$ -Aminopropansulfonsäure.

**1.3-( $\gamma$ )-Aminopropansulfonsäure**  $C_3H_9NSO_3 = SO_3H.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . B. Beim Erhitzen von (2,5 g)  $\mu$ -Merkaptopenthiazol  $C_4H_7NS_2$ , gelöst in heißem Wasser, mit 500 bis 600 ccm Bromwasser (GABRIEL, LAUER, B. 23, 92). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb  $300^\circ$ .

**3-( $\gamma$ )-Aminopropylschwefelsäure**  $C_3H_9NSO_4 = NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.O.SO_3H$ . B. Bei mehrstündigem Kochen von (4,4 g)  $\gamma$ -Brompropylaminhydrobromid mit einer Lösung von (6,3 g)  $Ag_2SO_4$  in (600 ccm) Wasser (GABRIEL, LAUER, B. 23, 90). — Prismen (aus warmem Wasser). Schmelzp.:  $221^\circ$ . Indifferent.

## 2. Derivate des Isopropylalkohols.

**Epichloramin** (**3-Chlor-1-Amino-2-Propanol**)  $C_3H_7ClNO = CH_2Cl.CH(OH).CH_2.NH_2$ . B. Salze des Epichloramins entstehen beim Erwärmen der Verbindung  $C_3H_7ClNO_3$  (aus Acetessigester, Epichlorhydrin und  $NH_3$ ) mit verd. Säuren (R. SCHIFF, G. 21 [2] 3).  $CH_2Cl.CH(OH).CH_2.N:N(C_2H_5).CH_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = C_3H_7ClNO + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . — Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_3H_7ClNO.HCl$ . Sehr leicht löslich in Wasser. — Oxalat  $(C_3H_7ClNO)_2.C_2H_2O_4$ . Schmilzt bei  $183-184^\circ$  unter Zersetzung. Kaum löslich in Alkohol.

$\beta$ -**Dimethylaminoisopropylalkohol** (Dimethylpropoxylamin, Dimethylpropylalkin)  $C_5H_{13}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_2$ . B. Aus Chlorisopropylalkohol und Dimethylaminlösung bei  $100^\circ$  (MORLEY, J. 1880, 523; LADENBURG, B. 14, 2407). — Flüssig. Siedep.:  $124,5-126,5^\circ$  (L.). —  $(C_5H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

$\beta$ -**Trimethylaminoisopropylalkohol** (Isopropylenneurin)  $C_6H_{17}NO_2 = CH_3.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_3.OH$ . B. Das Chlorid  $CH_3.CH(OH).CH_2.N(CH_3)_3.Cl$  entsteht bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von 20 g 1-Chlorisopropylalkohol mit 37 g Trimethylaminlösung (von  $33\%$ ) (MORLEY, B. 13, 1805). — Stark alkalischer Syrup. Zerfällt, bei der trocknen Destillation, in Trimethylamin und Propylenglykol (MORLEY, Soc. 41, 389). —  $C_6H_{16}NO.Cl$ . Aeußerst zerfließliche Krystalle. —  $(C_6H_{16}NO.Cl)_2.PtCl_4$ . Federartige Blättchen (aus verdünntem Alkohol).

$\beta$ -**Trimethylaminochlorisopropylalkoholchlorid** (Sepinchlorid)  $C_6H_{15}Cl_2NO = ClN(CH_3)_3.CH_2.CH(OH).CH_2.Cl$ . B. Beim Einleiten von trockenem Trimethylamin in eine Lösung von  $OH.CH(CH_2Cl)_2$  in absol. Aether (NIEMIŁOWICZ, M. 7, 249). Man erhitzt das Gemisch, im Rohr, 48 Stunden lang auf  $100^\circ$ , filtrirt dann die ausgeschiedenen Krystalle ab, wäscht sie mit absol. Aether, löst sie hierauf in verd. HCl und versetzt mit  $PtCl_4$ .

Hierbei scheidet sich zunächst das Platinsalz des Sepinchlorids aus; aus der Mutterlauge krystallisiert, bei weiterem Eindampfen, das Platinsalz des *s*-Hexamethyldiamino-Isopropylalkoholchlorids (S. 1176). —  $(C_6H_5ClNO.Cl)_2.PtCl_4$  (bei  $110^\circ$ ). Kleine, hellgelbe Schuppen. Kaum löslich in kaltem Wasser. —  $C_6H_5ClNOCl.AuCl_3$  (bei  $110^\circ$ ). Große, dünne Tafeln. Schmelzp.:  $159-162^\circ$ . Leicht löslich in Wasser.

**$\beta$ -Aethylaminoisopropylalkohol (Aethylpropoxylamin)**  $C_5H_{13}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.NH(C_2H_5)$ . *B.* Durch Erwärmen von 1 Thl. Allylathylamin mit 3 Thln. Vitriolöl auf  $130-140^\circ$  (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 533). — Siedet gegen  $160^\circ$ . —  $(C_5H_{13}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ . Außerst leicht löslich.

**$\beta$ -Diäthylaminoisopropylalkohol (Diäthylpropoxylamin, Diäthylpropylalkin)**  $C_7H_{17}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.N(C_2H_5)_2$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Propylenchlorhydrin  $C_3H_6Cl(OH)$  mit wässriger Diäthylaminlösung auf  $100^\circ$  (LADENBURG, *B.* 14, 2407). — Flüssig. Siedep.:  $158-159^\circ$ . —  $(C_7H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

**$\beta$ -Methyldiäthylaminoisopropylalkohol.** *B.* Das Jodid  $CH_3.CH(OH).CH_2.N(C_2H_5)_2.CH_3J$  entsteht, unter äußerst heftiger Reaktion, beim Zusammenbringen von  $\beta$ -Diäthylaminoisopropylalkohol mit Methyljodid (LADENBURG, *B.* 15, 1145). —  $(C_8H_{20}NO.Cl)_2.PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Krystalle.

**$\beta$ -Propylaminoisopropylalkohol (Propylpropoxylamin)**  $C_6H_{15}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.NH(C_3H_7)$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Allylpropylamin mit  $3\frac{1}{2}$  Thln. Vitriolöl auf  $130-140^\circ$  (LIEBERMANN, PAAL, *B.* 16, 532). — Nadeln. Schmelzp.:  $30^\circ$ . Siedep.:  $174-178^\circ$ . Spec. Gew. = 0,9018 bei  $18^\circ$  im flüssigen Zustande. —  $(C_6H_{15}NO.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ . Verwitternde Würzchen (aus Wasser).

**$\beta$ -Dipropylaminoisopropylalkohol (Dipropylpropoxylamin)**  $C_8H_{21}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.N(C_3H_7)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Allyldipropylamin mit  $H_2SO_4$  auf  $130$  bis  $140^\circ$  (L., P.). —  $(C_8H_{21}NO.HCl)_2.PtCl_4$ .

**$\beta$ -Isoamylaminoisopropylalkohol (Propoxyisoamylamin)**  $C_8H_{19}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.NH(C_5H_{11})$ . *B.* Beim Erhitzen von Allylisoamylamin mit Vitriolöl auf  $130$  bis  $140^\circ$  (L., P.). — Erstarrt im Kältemischung zu asbestähnlichen Nadeln, die einige Grade über  $0^\circ$  schmelzen. Siedet gegen  $200^\circ$ . Unlöslich in Wasser.

**Diisoamylaminoisopropylalkohol**  $C_{13}H_{29}NO = CH_3.CH(OH).CH_2.N(C_5H_{11})_2$ . *B.* Bei 30 stündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  von (1 Mol.) Chlorisopropylalkohol mit (1,5 Mol.) Diisoamylamin, im Rohr (LOUISE, *A. ch.* [6] 13, 435). Man fügt konc. Alkalilösung hinzu, erhitzt 10 Stunden lang, hebt das gebildete Oel ab und schüttelt es mit (0,1 Mol.) verdünnter, warmer Salzsäure. — Flüssig. Siedep.:  $242-244^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung bläut Lackmus. —  $(C_{13}H_{29}NO.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol).

**Tetrachloraminoisopropylalkohol (s-Tetrachloracetonammoniak)**  $C_3H_2Cl_4NO = (CHCl_2)_2.C(OH).NH_2$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem  $NH_3$  in eine Lösung von wasserfreiem *s*-Tetrachloraceton in Aether (LEVY, CURCHOD, *A.* 252, 338). — Feine Nadelchen (aus Benzol). Schmilzt bei  $110-111^\circ$  unter Zersetzung. Sublimiert unterhalb  $100^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol. Löst sich ziemlich leicht in Wasser; die Lösung entwickelt, in der Wärme, Tetrachloraceton.

**Diaminoisopropylalkohol (Diaminohydrin, Oxytrimethyldiamin, 1,3-Diamino-2-Propanol)**  $C_3H_9N_2O = NH_2.CH_2.CH(OH).CH_2.NH_2$ . *B.* Aus 1,3-Dichlor-2-Propanol und (absolutem) alkoholischem Ammoniak (1–1,5 g  $NH_3$  in 100 ccm der Lösung) bei  $100^\circ$ , neben Glycidamin  $C_3H_7NO$  (CLAUS, *A.* 168, 36). Beim Abdampfen von  $\beta$ -Oxytrimethyldiphtalaminsäure  $OH.CH(CH_2.NH.C_6H_4.O_2.OH)_2$  mit Salzsäure (GÖDECKEMEYER, *B.* 21, 2690). Bei 2 stündigem Erhitzen von  $\beta$ -Oxytrimethyldiphtalimid  $OH.CH(CH_2.N.C_6H_4.O_2)_2$  mit Salzsäure auf  $165^\circ$  (G.). — Das Hydrochlorid  $C_3H_9N_2O.2HCl$  krystallisiert (aus Alkohol) in Nadeln. Schmelzp.:  $184,5^\circ$  (kor.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Aether. —  $C_3H_9N_2O.2HCl.PtCl_4$ . Lange orangefarbene, rhombische (FOCK, *B.* 21, 2691) Nadeln. Zersetzt sich bei  $240^\circ$ . —  $C_3H_9N_2O.2HBr$ . *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf  $200^\circ$  von (5 g)  $\beta$ -Oxytrimethyldiphtalimid mit (15 ccm) Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,49) (GABRIEL, *B.* 22, 225). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen  $200^\circ$ . —  $C_3H_9N_2O.4HCN.Fe(CN)_2$ . Krystallinischer Niederschlag. — Pikrat  $C_3H_9N_2O.2C_6H_5N_3O_7$ . Gelbe Nadeln. Schmilzt bei  $230^\circ$  unter Zersetzung.

**s-Tetramethyldiaminoisopropylalkohol (Tetramethylallylalkin)**  $C_7H_{19}N_4O = OH.CH(CH_2.N(CH_3)_2)_2$ . *B.* Aus  $OH.CH(CH_2Cl)_2$  und Dimethylamin, im Rohr, bei  $60^\circ$  (BEREND, *B.* 17, 510). Man übersättigt das Rohprodukt mit Kali und schüttelt 8–10 mal mit  $CHCl_3$  aus. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $170-185^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_7H_{19}N_4O.2HCl.PtCl_4$ . Gelbe, silberschimmernde Blättchen. Mäßig löslich in Wasser.





Man neutralisirt mit HCl, verdunstet im Wasserbade und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Der Alkohol wird verdunstet, das salzsaure Salz mit concentrirter Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. — Schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit, mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Siedep.: 174–175°. Zieht an der Luft CO<sub>2</sub> an; bildet mit Salzsäure Nebel. — Das salzsaure Salz ist ein Syrup. — (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Orangerothe, monokline (LÜDECKE, J. 1882, 499) Krystalle, in heißem Wasser leicht löslich.

## 6. Derivat der Nonylalkohole.

Imidononylalkohol s. Triacetonalkamin C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>NO S. 984.

## B. Aminoderivate der Glykole C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>O<sub>2</sub>.

**1. Trimethyldioxyäthylumchlorid (Isomuscarinchlorid)** C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>2</sub> = OH.CH<sub>2</sub>.CH(OH).N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.Cl. *B.* Aus Trimethylchloräthoxyliumchlorid OH.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.Cl und Silberoxyd, in der Kälte (BODE, A. 267, 291). — (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub> (bei 100°) Niederschlag. Schmelzp.: 264°. — C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ClNO<sub>2</sub>.AuCl<sub>3</sub> (bei 100°). Niederschlag; goldgelbe Nadeln (aus saurehaltigem Wasser). Schmelzp.: 237°.

## 2. Derivate des Propylenglykols CH<sub>3</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>OH.

**3-(γ)-Dimethylaminopropylenglykol (Dimethylpropylglykolin)** C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von gleichen Mol. CH<sub>2</sub>Cl.CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH und Dimethylamin (ROTH, B. 15, 1153). — Dicker Syrup. Siedep.: 216–217°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und CHCl<sub>3</sub>. Die Salze sind meist leicht löslich. — (C<sub>5</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Leicht löslich in Wasser und daraus durch Aetheralkohol fällbar.

**Trimethylglycerammoniumchlorid** C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>Cl = Cl.N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH. *B.* Aus CH<sub>2</sub>Cl.CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH und Trimethylamin bei 100° (V. MEYER, B. 2, 186; HANRIOT, A. ch. [5] 17, 99). — Das Chlorid bildet in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, die, bei langem Kochen mit Barytwasser, allmählich, unter Bildung von Trimethylamin, zersetzt werden. — (C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Tafeln (H.). — C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>.Cl.AuCl<sub>3</sub>. Kleine orangefarbene Krystalle. Ziemlich löslich in absol. Alkohol. Schmilzt bei etwa 190° zu einem dunkelgelben Oele.

**3-(γ)-Diäthylaminopropylenglykol (Diäthylpropylglykolin)** C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> = N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von CH<sub>2</sub>Cl.CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH mit Diäthylamin (ROTH, B. 15, 1151). — Die freie Base ist ein gelbes, dickes Oel, das im Vakuum unzersetzt bei 233–235° siedet. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und CHCl<sub>3</sub>. — (C<sub>7</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub>. Rothgelbe Täfelchen.

# XXXVIII. Aminosäuren.

## A. Aminosulfonsäuren.

### 1. Derivate der Sulfaminsäure NH<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>.OH.

**Dimethylsulfaminsäure** C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NSO<sub>3</sub> = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>.OH. *B.* Durch Kochen von Dimethylsulfaminsäurechlorid N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>Cl (s. S. 1178) mit Wasser (BEHREND, A. 222, 129). Man dampft ein und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Große, sechseckige Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 165°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol, kaum löslich in Aether. Wird beim Kochen mit Wasser, Kalilauge oder verdünnter Salpetersäure sehr langsam zersetzt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Dimethylamin. Starke Säure. — Ba.A<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, fast ganz unlöslich in Alkohol. — Pb.A<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Blättchen (aus siedendem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — Ag.A + H<sub>2</sub>O. Aeufserst leicht löslich in Wasser. Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt und hält dann 1H<sub>2</sub>O.

**Aethylester** C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NSO<sub>3</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NSO<sub>3</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *D.* Aus dem Chlorid N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.SO<sub>2</sub>Cl und (1 Mol.) Natriumalkoholat (BEHREND). — Gelbes Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen. Wird von alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, nicht angegriffen.



**Chlorid**  $C_6H_6NCISO_3 = N(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot Cl$ . *B.* Durch Erwärmen von 1 Mol. salzsaurem Dimethylamin mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Sulfurylchlorid (BEHREND, *A.* 222, 121). — *D.* Man gießt das Produkt in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird nach einander mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, dann über  $CaCl_2$  entwässert und destillirt. — Oel, dessen Dämpfe die Schleimhäute äußerst heftig angreifen. Siedet nicht unzersetzt bei  $182-184^\circ$ . Siedep.:  $114^\circ$  bei 75 mm;  $118^\circ$  bei 90 mm;  $130^\circ$  bei 150 mm. Unlöslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Sinkt in Wasser unter und zerfällt, beim Kochen damit, in  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NH(CH_3)_2$  und Dimethylsulfaminsäure. Beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Sn (oder Zn) +  $HCl$  entstehen  $H_2S$  und Dimethylamin, neben  $H_2SO_4$ . Zinkstaub wirkt heftig ein und liefert das Amid  $SO_2[N(CH_3)_2]$ . Liefert, beim Behandeln mit einer Chloroformlösung von Dimethylamin, das Dimethylamid der Dimethylsulfaminsäure.

**Amid**  $C_2H_8N_2SO_2 = N(CH_3)_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . *D.* Man leitet  $NH_3$  in Dimethylsulfaminsäurechlorid und entzieht dem Produkte das gebildete Amid durch Aether (BEHREND, *A.* 222, 126). — Sechsseitige Säulen (aus Aether).

**Tetramethylamid**  $C_4H_{12}N_2SO_2 = SO_2[N(CH_3)_2]_2$ . *B.* Beim Vermischen der Lösungen von Dimethylamin und Sulfurylchlorid in  $CHCl_3$ , in der Kälte (BEHREND, *A.* 222, 119). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $73^\circ$ . Sublimirt äußerst leicht und unzersetzt in langen Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser, Kalilauge und Salzsäure, leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Zerfällt, beim Erhitzen im Salzsäurestrom, nach der Gleichung:  $C_4H_{12}N_2SO_2 + 2HCl = N(CH_3)_2 \cdot SO_2Cl + NH(CH_3)_2 \cdot HCl$ . Höchst concentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein, unter Bildung von Nitrodimethylamin (FRANCHIMONT, *R.* 3, 420).

**Aethylsulfaminsäure**  $C_2H_7NSO_3 = NH(C_2H_5) \cdot SO_3 \cdot OH$ . *B.* Beim Zusammentreten von  $SO_3$  und Aethylamin (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1265). Das Produkt wird mit Barytwasser gekocht und der überschüssige Baryt durch  $CO_2$  entfernt. — Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht zersetzt. Salpetrige Säure bewirkt totale Zerlegung in  $H_2SO_4$  u. s. w.

$Ca \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ . Glasglänzende Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol; löslich in Aether. —  $Ba \cdot \bar{A}_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Silberglänzende Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Thl. wasserfreies Salz löst sich bei  $18^\circ$  in 74,2 Thln. Alkohol (von  $90\frac{1}{2}^\circ$ ). —  $Pb \cdot \bar{A}_2$  (bei  $120^\circ$ ). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Diäthylsulfaminsäure**  $C_4H_{11}NSO_3 = N(C_2H_5)_2 \cdot SO_3 \cdot OH$ . *B.* Aus Diäthylamin und  $SO_3$  (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1266). Das Produkt wird mit Barytwasser gekocht und der überschüssige Baryt durch  $CO_2$  entfernt. —  $Ba \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Chlorid**  $C_4H_{10}NCISO_3 = N(C_2H_5)_2 \cdot SO_2 \cdot Cl$ . *B.* Aus  $SO_2 \cdot Cl_2$  und salzsaurem Diäthylamin (BEHREND, *A.* 222, 134). — Gelbes Oel. Siedep.:  $208^\circ$ . Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Schwerer als Wasser.

**Dimethylamid**  $C_6H_{16}N_2SO_2 = N(C_2H_5)_2 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus Dimethylsulfaminsäurechlorid und Diäthylamin oder aus Diäthylsulfaminsäurechlorid und Dimethylamin, in Gegenwart von  $CHCl_3$  (BEHREND, *A.* 222, 125, 136). — Gelbes, aromatisch riechendes Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $229^\circ$ . Verflüchtigt sich mit Wasser unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol.

**Diäthylamid**  $C_8H_{20}N_2SO_2 = SO_2[N(C_2H_5)_2]_2$ . *B.* Aus Diäthylsulfaminsäurechlorid und Diäthylamin bei  $60^\circ$  (BEHREND). — Gelbes Oel. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $249-251^\circ$ . Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol.

**Anhydrotriäthylsulfaminsäure**  $C_6H_{15}NSO_3 = N(C_2H_5)_3 \begin{matrix} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ . *B.* Aus Triäthylamin und  $SO_3$  (BEILSTEIN, WIEGAND, *B.* 16, 1267). Scheidet sich, beim Verdünnen des Produktes mit Wasser, aus und wird durch Lösen in Aceton gereinigt. — Glänzende Tafeln. Schmelzp.:  $91,5^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und Aether. Reagirt neutral. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Triäthylamin und Schwefelsäure.

**2. Taurin (1,2-Aminoäthansulfonsäure)**  $C_2H_7NSO_3 = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3 \cdot OH$ . (Isomer mit Isäthionsäureamid.) *V.* An Cholsäure gebunden in der Galle der Ochsen und anderer Thiere; im Lungensaft und der Muskelflüssigkeit kaltblütiger Thiere. — *B.* Beim Erhitzen von  $\beta$ -chloräthansulfonsaurem Silber mit Ammoniak auf  $100^\circ$  (KOLBE, *A.* 122, 33). Beim Behandeln von Vinylamin  $CH_2 : CH \cdot NH_2$  mit  $SO_2$  (GABRIEL, *B.* 21, 2668). Bei der

Oxydation von  $\mu$ -Merkapto-Thiazolin  $C_2H_4\begin{smallmatrix} \diagup S \\ \diagdown N \end{smallmatrix}C.SH$  mit Bromwasser (GABRIEL, *B.* 22, 1153). — *D.* Rindsgalle wird einige Stunden lang mit verd. Salzsäure gekocht und die filtrirte Lösung zur Trockene verdunstet. Den Rückstand zieht man mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt das Zurückgebliebene aus Wasser um. Zur Reinigung wird das Taurin in Weingeist gelöst, mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch  $H_2S$  entbleit und eingedampft. Den Rückstand wäscht man mit absolutem Alkohol und krystallisirt ihn aus Wasser um. — GroÙe tetragonale Säulen, löslich in 15,5 Thln. Wasser bei 12° (Gmelin, *Gm.* 5, 26). Molek. Verbrennungswärme = 382,9 Cal. (Berthelot, *A. ch.* [6] 28, 137). Zersetzt sich erst über 240°. 100 Thle. Alkohol von 90% lösen bei 17° 0,004 Thle. Taurin (Stutzer, *Fr.* 31, 503). Unlöslich in absolutem Alkohol. Kann ohne Zersetzung mit concentrirten Säuren gekocht werden, nur salpetrige Säure führt es in Isäthionsäure über (Gibbs, *J.* 1858, 550). — Reagirt neutral, verbindet sich mit Basen.

Verbindungen des Taurins (Lang, *Bl.* 25, 180). Man erhält sie durch Lösen der Basen in Taurin. —  $Na.C_2H_5NSO_3$ . Sehr zerfließliche Krystallmasse. —  $Ca.A_2$ . Feine Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. —  $Cd.A_2$ . Krystallpulver. —  $Hg.A_2$ . Pulver; fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem. Durch Eintragen von  $HgO$  in Taurinlösung erhielt Engel (*B.* 8, 830) das Salz  $Hg.A_2 + HgO$ . —  $Pb.A_2$ . In Wasser äußerst leicht lösliche Nadeln. Zieht  $CO_2$  an. —  $2Pb.A_2 + Pb(OH)_2$ . Mikroskopische Krystalle. —  $Ag.A$ . Tafeln; ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Chlortaurin  $C_2H_5ClNSO_3 = NH_2.C_2H_5Cl.SO_3H$ . *B.* Beim Erhitzen von Dichloräthansulfonsäure  $C_2H_4Cl_2.SO_3H$  mit  $NH_3$  auf 100° (Spring, Winssinger, *B.* 15, 446). — Krystalle. Schmelzp.: 191–201°.

Methyltaurin (Methylaminoäthansulfonsäure)  $C_3H_7NSO_3 = NH(CH_3).CH_2.CH_2.SO_3H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Chloräthansulfonsäure und überschüssiger Methylaminlösung bei 110 bis 120° (Dittrich, *J. pr.* [2] 18, 63). Bei der Oxydation von  $\nu$ -Methyläthylenpseudothioharnstoff mit Bromwasser (Gabriel, *B.* 22, 1147). — Triklone Prismen. Schmelzp.: 241 bis 242°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Salpetrige Säure erzeugt Isäthionsäure. Verbindet sich nicht mit Säuren und Basen.

Dimethyltaurin  $C_4H_{11}NSO_3 + H_2O = N(CH_3)_2.CH_2.CH_2.SO_3H + H_2O$ . *B.* Bei zehnstündigem Erhitzen von 20 g  $\beta$ -chloräthansulfonsaurem Dimethylamin mit 5 g wässriger Dimethylaminlösung (von 33%) auf 160° (James, *J. pr.* [2] 31, 416). — GroÙe Tafeln (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser über  $H_2SO_4$ . Zersetzt sich bei 270–280°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Verbindet sich nicht mit  $HCl$ ; liefert kein Platinsalz. Verbindet sich mit Cyanamid.

Trimethyltaurin, Taurobetaïn  $C_5H_{13}NSO_3 = N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.SO_3$ . *B.* Man übergießt (1 Mol.) Taurin mit der Lösung von (3 Mol.)  $KOH$  in Holzgeist, giebt (5 Mol.) Methyljodid hinzu, lässt 24 Stunden stehen und verdunstet zur Trockene. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, die Lösung durch Alkohol gefällt und der Niederschlag durch  $Ag_2O$  von Jod befreit. Man neutralisirt die erhaltene alkalische Lösung durch  $HCl$ , dampft ab und reinigt das Produkt durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol (Brieger, *H.* 7, 36). Bei zehnstündigem Erhitzen von 16 g  $\beta$ -chloräthansulfonsaurem Trimethylamin mit 20 ccm einer wässrigen Lösung von Trimethylamin (von 25%) auf 160° (James, *J. pr.* [2] 31, 418). — Feine, rhombische Prismen (aus Wasser). Verändert sich nicht bei 300° (*J.*); schmilzt bei 240° (*Br.*). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Reagirt neutral. Schmeckt süß. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Trimethylamin und Isäthionsäure (James, *J. pr.* [2] 34, 348). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,68) wird kein Methyljodid abgeschieden. Verbindet sich mit Säuren; die Salze geben aber bereits an Alkohol Säure ab. Bildet kein Platindoppelsalz. Verbindet sich nicht mit Cyanamid.

Aethyltaurin  $C_4H_{11}NSO_3 = NH(C_2H_5).CH_2.CH_2.SO_3H$ . *B.* Aus  $\beta$ -chloräthansulfonsaurem Aethylamin und Aethylamin bei 160° (James, *J. pr.* [2] 31, 414). — Feine Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 147°.

Diäthyltaurin  $C_6H_{15}NSO_3 = N(C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.SO_3H$ . *B.* Aus  $\beta$ -chloräthansulfonsaurem Diäthylamin und Diäthylamin bei 160° (James, *J. pr.* [2] 31, 417). — Feine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 151°. Sehr leicht löslich in Wasser.

Allyltaurin  $C_6H_{11}NSO_3 = NH(C_2H_5).CH_2.CH_2.SO_3H$ . *B.* Aus  $\beta$ -chloräthansulfonsaurem Allylamin und Allylamin bei 160° (James, *J. pr.* [2] 31, 415). — Rhombische Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190–195°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol.

Taurocyamin (Tauroglykocyamin)  $C_8H_9N_3SO_3 = NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.SO_3H$ . *B.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Taurin und Cyanamid mit einer zur Lösung un-



genügenden Menge Wassers auf 100° (ENGEL, *B.* 8, 1597) oder auf 110–120° (DITTRICH, *J. pr.* [2] 18, 76).  $\text{CN.NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{SO}_3$ . — Kleine, hexagonale Prismen. Schmelzp.: 224–226° (D.); schmilzt gegen 260° (E.). Krystallisirt aus heißen Lösungen wasserfrei; bei freiwilligem Verdunsten in Blättchen mit  $\text{H}_2\text{O}$  (E.). 1 Thl. löst sich in 25,6 Thln. Wasser bei 21° (E.). Unlöslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit  $\text{HgO}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Wird von Kalilauge in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Taurin zerlegt.

Methyltaurocyamin  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_3\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Aus Methyltaurin, Cyanamid und Wasser bei 110–120° (DITTRICH). — Monokline Prismen. Bräunt sich bei 285°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Dimethyltaurocyamin  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Aus Dimethyltaurin und wässriger Cyanamidlösung bei 100–110° (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 419). — Undeutliche Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether.

Diisäthionimidsäure  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NS}_2\text{O}_6 = \text{NH} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{matrix}$ . *B.* Beim Erhitzen von Taurin mit Barytwasser auf 220° (E. SALKOWSKI, *B.* 7, 117).  $2\text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_3 = \text{C}_4\text{H}_{11}\text{NS}_2\text{O}_6 + \text{NH}_3$ . — Zweibasische Säure. — Das saure Ammoniaksalz bildet Schüppchen. Das Baryumsalz krystallisirt leicht.

Aethansulfonimid  $\text{C}_2\text{H}_6\text{NSO}_2 = \text{NH}.\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung von  $\beta$ -Chloräthansulfochlorid  $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$  in absol. Aether (JAMES, *J. pr.* [2] 34, 350). Man filtrirt den gebildeten Niederschlag ab und entfernt den beigemengten Salmiak durch  $\text{Ag}_2\text{O}$ . — Gummiartig. Schmilzt bei 45–50°. Schmeckt bitter. Schwer löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss in heissem; unlöslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Baryt nicht verändert. Wasser wirkt bei 150° nicht ein. Verbindet sich nicht mit  $\text{HCl}$ . —  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NSO}_2)_2$ . Amorph.

Taurocholsäure  $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NSO}_7$ . *V.* An Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere; neben wenig Glykocholsäure in der Galle der Fische, des Schafes, Wolfs, Fuchses, Huhns, der Ziege (STRECKER, *A.* 70, 169; BENSCH, *A.* 63, 194); neben mehr Glykocholsäure in der Galle des Kindes (STRECKER, *A.* 67, 1); ohne Glykocholsäure in der Galle des Hundes (STRECKER, *A.* 70, 178) und von Python Tigris (SCHLOSSBERGER, *A.* 102, 91). — *D.* Aus Rindsgalle. Man fällt Rindsgalle mit nicht überschüssigem Bleizucker, filtrirt das glykocholsaure Blei ab und fällt das Filtrat mit Bleiessig. Der Niederschlag wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt und dann durch  $\text{H}_2\text{S}$  zerlegt. — Aus Hundegalle. Hundegalle wird im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand in wenig absolutem Alkohol gelöst. Man fällt aus der Lösung, durch Aether, taurocholsaures Natrium und zerlegt dieses, in wässriger Lösung, mit Bleiessig und etwas Ammoniak. Der Niederschlag wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, die Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt und das eingedampfte Filtrat mit viel Aether versetzt. Die syrupartige, niederfallende Taurocholsäure geht nach einiger Zeit theilweise in Nadeln über (PARKE, *J.* 1866, 752). — Feine, seidglänzende Nadeln; zerfließlich. Die trockene Säure zersetzt sich erst weit über 100°, beim Kochen mit Wasser tritt aber Zersetzung ein. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Beim Kochen mit Baryt tritt Spaltung in Taurin und Cholsäure ein.  $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NSO}_7 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_3 + \text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_5$ . Ebenso wirkt Salzsäure. Das Natriumsalz ist rechtsdrehend. Wirkt stark antiseptisch (EMICH, *M.* 4, 108). —  $\text{Na.C}_{26}\text{H}_{44}\text{NSO}_7$  (bei 120°). Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, amorph gefällt. Der Niederschlag geht, beim Stehen unter Aether, in Nadeln über (STRECKER, *A.* 70, 178; SCHLIEFER, *A.* 60, 109). —  $\text{K.C}_{26}\text{H}_{44}\text{NSO}_7$ . Nadeln (STRECKER). — Die taurocholsauren Alkalien werden durch Bleizucker nicht gefällt. Sie geben mit Bleiessig einen flockigen, bald pflasterartig werdenden Niederschlag. Auf Zusatz von Ammoniak wird zwar mehr Niederschlag erhalten, doch ist die Fällung auch dann keine vollständige.

„Krystallisirte Galle“. (Gemenge von glyko- und taurocholsaurem Natrium). Ochsegalle wird im Wasserbade verdampft und zuletzt bei 120° getrocknet, dann in möglichst wenig absolutem Alkohol kalt gelöst und mit wenig Aether versetzt, wodurch der meiste Farbstoff und ein Theil der Gallensalze gefällt wird. Das Filtrat trübt sich auf Zusatz von mehr Aether und scheidet beim Stehen farblose, krystallisirte Galle ab (PLATNER, *J. pr.* 11, 129; STRECKER, *A.* 65, 7). THEYER und SCHLOSSER (*A.* 48, 79) entfärben zunächst die alkoholische Lösung mit Thierkohle. — Werden absoluter Alkohol und wasserfreier Aether angewandt, so ist der Niederschlag amorph. Versetzt man die alkoholische Lösung der Gallensalze mit Aether bis zur stark milchigen Trübung und entfernt Letztere durch Zutropfen von Wasser, so werden sehr bald sternförmig gruppirte Nadeln erhalten (STAEDELE, *J.* 1857, 562).

**Pettenkofer'sche Gallenreaktion.** Die wässrige Lösung eines gallensauren Salzes wird mit  $\frac{2}{3}$  Vol. konzentrierter Schwefelsäure vermischt und dann ein Tropfen einer zehnprocentigen Zuckerlösung zugesetzt. Das 70—75° warme Gemisch färbt sich violettroth (PETTENKOFER, *A.* 52, 92). Empfindlicher wird die Reaktion, wenn man einen Tropfen einer  $\frac{1}{20}$  procentigen Gallensäurelösung in einer Porzellanschale mit einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 Thl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4 Thle. Wasser) und einer Spur Zuckerlösung vermischt und unter Umschwenken bei gelinder Wärme verdampft (NEUKOMM, *A.* 116, 33). Statt Vitriolöl wendet man am besten ein bis drei Tropfen Phosphorsäure an (5 Vol. käufliche, syrupdicke Säure, 1 Vol. Wasser) und erwärmt, nach dem Zusatz von Zucker, im Wasserbade (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 24, 45; 27, 424). Die Reaktion wird hervorgerufen durch die Bildung von Furfurol; gießt man zu einem Tropfen einer Lösung von 1 Tropfen Furfurol in 10 cem Wasser die Mischung von Cholsäure, Schwefelsäure und Wasser, so erfolgt blutrothe Färbung (MYLIUS, *H.* 11, 493). Cholsäure, Glyko- und Taurocholsäure geben die gleiche Färbung. Dieselbe ist aber nicht charakteristisch, da sie auch mit Albuminaten, Oelsäure u. a. Körpern erhalten wird. Zur Bestätigung werden deshalb die Absorptionsstreifen der verdünnten alkoholischen Lösung im Spektralapparat untersucht. Es treten zwei Streifen bei E und F auf (SCHENK, *Fr.* 12, 119; vgl. KOSCHLAKOW und BOGOMOLOW, *Fr.* 7, 514). Verhalten der Gallensäure gegen Schwefelsäure und Alkohol: BOGOMOLOW, *Fr.* 9, 148.

**Nachweis der Gallensäuren im Harn:** NEUKOMM, *A.* 116, 36; DRAGENDORFF, *Fr.* 9, 102; STRASSBURG, *Fr.* 11, 97; VOGEL, *Fr.* 11, 467; HILGER, *Fr.* 15, 105; CASALI, *Fr.* 18, 128; VITALI, *Fr.* 20, 480; UDRANSZKY, *H.* 12, 373.

**Hyotaurocholsäure**  $\text{C}_{27}\text{H}_{49}\text{NSO}_6$  (?). *V.* In sehr kleiner Menge in der Schweinegalle (STRECKER, *A.* 70, 180). — Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Taurin und Hyocholsäure (?).

**Taurochenocholsäure**  $\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{NSO}_6$ . *V.* An Kali und Natron gebunden in der Gänsegalle (HEINTZ, WISLICENUS, *J.* 1859, 634; OTTO, *A.* 149, 142; vgl. MARSSON, *J.* 1849, 547). — *D.* Man versetzt Gänsegalle mit viel Alkohol, verdunstet das Filtrat, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt mit wasserhaltigem Aether. Das Gemenge des Kalium- und Natriumsalzes (nebst einer kleinen Menge des Ammoniaksalzes) fällt man mit Bleiessig und Ammoniak und zerlegt den Niederschlag, unter Alkohol, mit Schwefelwasserstoff. — Amorph, löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Taurin und Chenocholsäure.  $\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{NSO}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NSO}_3 + \text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$ . Zeigt die Gallenreaktion. Das Natriumsalz wird, in der Kälte, nicht durch Bleizucker gefällt, erzeugt aber mit Bleiessig einen pflasterartigen Niederschlag. Chlorcalcium und Chlorbaryum geben flockige, in Alkohol und heissem Wasser lösliche Niederschläge. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Natriumsalzes, langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen, einen irisirenden, aus mikroskopischen Tafeln bestehenden Niederschlag (OTTO). —  $\text{Na.C}_{29}\text{H}_{48}\text{NSO}_6 + \text{H}_2\text{O}$  (bei 110°). Wird aus der Lösung in Alkohol anfangs pflasterartig gefällt, geht aber beim Stehen in kleine, rhombische Tafeln, über. Verliert bei 140°  $1\text{H}_2\text{O}$  (OTTO).

**Parataurochenocholsäure** (?). *B.* Wird die alkoholische Lösung der Taurochenocholsäure im Wasserbade verdunstet, so bleiben, beim Auflösen des Rückstandes, unlösliche Krystalle zurück (HEINTZ, WISLICENUS). OTTO erhielt eben solche Krystalle beim Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Taurochenocholsäure mit Aether und etwas Salzsäure. — Die Krystalle (kleine, sechsseitige Tafeln) sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmelzen bei 198° und geben die Gallensäurereaktion.

**Guanogallensäure.** *V.* Im Peruguano (HOPPE, *J.* 1863, 654). — *D.* Der kalte, wässrige Auszug des Guano wird bis zur Krystallisation des oxalsauren Ammoniaks verdampft, dann mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag in Alkohol gelöst. Man entfärbt die Lösung mit Thierkohle, giebt Soda hinzu, verdampft, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdunstet den Auszug und fällt, nach dem Lösen in Wasser, mit Chlorbaryum. — Die freie Säure ist amorph, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkalien, zeigt die Gallensäurereaktion und scheidet, beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure, harzige Körper ab. Schwefelfrei. Inaktiv. Das Baryumsalz ( $\text{C} = 70,9\%$ ;  $\text{H} = 8,2$ ;  $\text{N} = 0,5$ ;  $\text{Ba} = 12,7$ ) ist amorph.

**3.  $\beta$ -Methyltaurin, 1-Aminopropan-2-Sulfonsäure**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NSO}_3 = \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Bei 5stündigem Erhitzen auf 140—150° von (5 g)  $\beta$ -Methyltaurocarbaminsäure  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{NH.CO.NH}_2$  mit (20 g) festem Baryumhydroxyd und (20 cem) Wasser (GABRIEL, *B.* 22, 2987). Beim Sättigen einer Lösung von (4 g) Piperylpseudo-



thiosinamin-Hydrochlorid  $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{S} \\ \text{CH}_2\cdot\text{N} \end{matrix} \rangle \text{C}\cdot\text{NC}_6\text{H}_{10}\cdot\text{HCl}$  in (200 g) Wasser mit Chlor (AVENARIUS, B. 24, 266). — Rhombische Täfelchen (aus Wasser).

$\beta$ -N-Dimethyltaurin  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NSO}_3 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen von Dimethyltaurocarbaminsäure mit Aetzbaryt und Wasser auf  $150$ – $160^\circ$  (GABRIEL, B. 22, 2989). — Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $220$ – $223^\circ$ . Aeußerst löslich in Wasser.

**4. Diamylsulfaminsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{NSO}_3 = (\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{N}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ . B. Aus (2 Mol.) Diamylamin, gelöst in  $\text{CHCl}_3$ , und (1 Mol.)  $\text{SO}_2\text{HCl}$  und Behandeln des Produktes mit  $\text{NH}_3$  (TRAUBE, B. 24, 363). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $98^\circ$ . Etwas löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol. Wird, bei kurzem Kochen mit Wasser oder Säuren, nicht zersetzt.

## B. Derivate der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ .

Die Vertretung des Wasserstoffes im Alkoholradikal der Säuren durch  $\text{NH}_2$  gelingt durch Behandeln der substituirten Fettsäuren mit Ammoniak.  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 = \text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{HCl}$ . Am besten wendet man die Ester der Säuren an, weil bei den freien Säuren noch andere Umsetzungen erfolgen:  $2\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3 = \text{NH}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{HCl}$  u. s. w.

Eine zweite allgemeine Bildungsweise der Aminosäuren beruht auf der Einwirkung von Salzsäure, bei Siedehitze, auf ein Gemenge von Aldehydammoniak und Blausäure.  $\text{CH}_3\cdot\text{CHO}\cdot\text{NH}_3 + \text{CNH} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{NH}_2 + \text{CNH} + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CN} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Es werden demnach zunächst Nitrile der Aminosäuren gebildet. Diese Nitrile entstehen auch beim Digeriren der Nitrile der  $\alpha$ -Oxysäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$  mit (genau 1 Mol.) alkoholischem Ammoniak.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CN} + \text{NH}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$ . Behandelt man diese Nitrile mit konzentrierter Salzsäure, in der Kälte, so entsteht das Amid der Aminosäure, welches, durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, in die Säure übergeführt werden kann.  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3$ . Bildung der Nitrile der Aminosäuren aus Aldehyden  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  und Cyanammonium: siehe Aldehyde. Nitroso- und Nitrosäuren gehen, durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure, in Aminosäuren über.

Ebenso wie die Basen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$  dargestellt werden können durch Reduktion der Phenylhydrazinderivate der Aldehyde und Ketone  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ , ebenso gelingt es, durch Behandeln der Phenylhydrazinderivate von Ketonensäuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_3$  mit Natriumamalgam und Essigsäure, in der Kälte, Aminosäuren zu bilden.  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$ .

Aminosäuren entstehen durch Erwärmen von Imiden der zweibasischen Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  mit  $\text{KBrO}$  und (3 Mol.) Kalilauge (von 10%) auf etwa  $50^\circ$  (HOOGEWERFF, DORP, R. 10, 5).  $\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CO} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO} \end{matrix} \rangle \text{NH} + \text{KBrO} + 3\text{KHO} = \begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NBrK} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{K} \end{matrix} + 2\text{KHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{K} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ .

Die Aminosäuren reagieren neutral, verbinden sich aber direkt mit Basen, Säuren und Salzen. Die Disulfide der Aminosäuren verbinden sich mit Aldehyden und aldehydähnlichen Körpern.

Beim Behandeln mit salpetriger Säure gehen die Aminosäuren in Oxysäuren über.  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_4\cdot\text{NO}_2$ . Versetzt man die, mit trockenem Aether übergossenen, salzsauren Salze der Aminosäureester mit Silbernitrit, so entstehen Nitrite dieser Ester, welche höchst unbeständig sind und beim Aufbewahren, schneller durch Erwärmen auf  $150^\circ$  oder Destillation mit Wasser, in Diazosäureester übergehen. Die freien Aminosäureester geben mit salpetriger Säure, wie es scheint, Diazosäureester.

Die Aminosäuren zerfallen, beim Glühen mit Baryt, in  $\text{CO}_2$  und Alkoholbasen.  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2 + \text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ . Beim Erhitzen im Salzsäurestrom wird Wasser entzogen und ein Anhydrid gebildet.  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\cdot\text{CH} \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{CO} \end{matrix}$ .

Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) spaltet die Aminosäuren bei  $220^\circ$  in  $\text{NH}_3$  und Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  (KWIŚDA, M. 12, 419).  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} + 3\text{HJ} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_4\text{J} + \text{J}_2$ .

Der Wasserstoff der Amidgruppe kann durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden. Derivate der ersten Kategorie erhält man bei der Einwirkung von Alkoholen

auf substituierte Fettsäuren.  $CH_2Cl.CO_2H + CH_3.NH_2 = CH_2(NH.CH_3).CO_2H + HCl$ . Beim Behandeln der Aminosäuren mit 3 Mol. Alkyljodiden (z. B. Methyljodid) und (3 Mol.) Kali entstehen Salze der trialkylieren Aminosäuren.  $C_4H_9.CH(NH_2).CO_2H + 3CH_3J + 3KOH = C_4H_9.CH(CH_3)_3.N(CH_3)_3J + 2KJ + 3H_2O$ . Die aus diesen Salzen abgeschiedenen freien Trialkylamid säuren zerfallen, bei der Destillation, unter Abgabe von tertiären Basen und Bildung von Säuren  $C_{11}H_{21-2}O_2$ .  $C_4H_9.CH(CO_2H).N(CH_3)_3.OH = N(CH_3)_3 + H_2O + C_5H_9.CO_2H$ . Die Einführung eines Säureradikals in die Aminogruppe der Aminosäuren gelingt durch Behandeln der Aminosäuren mit Säurechloriden oder durch Behandeln der substituierten Fettsäuren mit Ammoniak (s. oben).

Reaktionen der Aminosäuren (HOFMEISTER, A. 189, 6). Mit wenig Eisenchlorid entsteht eine blutrothe Färbung; mit  $CuSO_4$  oder  $CuCl_2$  eine blaue Färbung;  $Hg_2(NO_3)_2$  wird in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen, reducirt. Mit  $Hg(NO_3)_2$  entsteht, erst nach dem Zusatz von Soda, ein Niederschlag. Bei Gegenwart von Acetnatron lösen Aminosäuren  $\frac{1}{2}$  Mol.  $CuO$ . Es entstehen leicht lösliche Doppelsalze, in denen der Wasserstoff der  $NH_2$ -Gruppe durch  $Cu$  vertreten ist.

Die Bildung von Diazosäureestern giebt ein Mittel ab zum Nachweise der Aminogruppen in den Aminosäuren. Eine geringe Menge (20–30 mg) dieser Säuren wird mit absolutem Alkohol übergossen und dann Salzsäuregas eingeleitet. Man verjagt den Alkohol und verdunstet den Rückstand nochmals mit etwas Alkohol, um alle Salzsäure zu entfernen. Es hinterbleibt das salzsaure Salz des Aminosäureesters als ein in Wasser und Alkohol leicht löslicher, dicker Syrup, den man in möglichst wenig kaltem Wasser löst, mit viel Aether überschichtet und dann mit einigen Tropfen einer concentrirten wässrigen Lösung von  $NaNO_2$  versetzt. Man schüttelt durch und verdunstet dann die ätherische Lösung, wobei ein eigenthümlich riechendes, gelbes Oel zurück bleibt, das mit konc.  $HCl$  heftig Stickstoff entwickelt und einen anders riechenden Körper erzeugt (CURTIUS, B. 17, 959).

**1. Aminoameisensäure**  $NH_2.CO_2H$  ist identisch mit Carbaminsäure (s. d.).

**2. Aminoessigsäure (Glycin, Glykokoll, Leimsüfs)**  $C_2H_5NO_2 = CH_2(NH_2).CO_2H$ . V. Im Muskelgewebe der Muschel *Pecten irradians* (CHITTENDEN, A. 178, 273). — B. Beim Kochen von Leim mit Baryt oder verdünnter Schwefelsäure (BRACONNOT, A. ch. [2] 13, 114). Beim Kochen von Hippursäure (DESSAIGNES, A. 58, 322) oder Glykocholsäure (STRECKER, A. 65, 130) mit Salzsäure. Aus Bromessigsäure und Ammoniak (PERKIN, DUPPA, A. 108, 112). Beim Einleiten von Cyan in kochende Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,96) (EMMERLING, B. 6, 1351).  $CN.CN + 5HJ + 2H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + NH_4J + 4J$ . Bei der Reduktion von Cyanameisensäureestern mit Zink und Salzsäure, in alkoholischer Lösung (WALLACH, A. 184, 13).  $CN.CO_2.C_2H_5 + H_4 + H_2O = CH_2(NH_2).CO_2H + C_2H_5.OH$ . Bei der Einwirkung von  $HJ$  auf Harnsäure (STRECKER, Z. 1868, 215), Hydantoinsäure (MENSCHUTKIN, A. 153, 105) und auf Nitrosothioglykolsäure (ANDREASCH, M. 6, 831).  $C_2H_5NSO_3 + H_4 = C_2H_5NO_2 + S + H_2O$ . Beim Behandeln von Nitrosothiohydantoïn mit Zinn und Salzsäure oder mit  $HJ$  (ANDREASCH, M. 6, 827). Beim Behandeln von Glyoxal mit Cyanammonium und dann mit verdünnter  $H_2SO_4$  (LIUBAWIN, Z. 13, 329; 14, 281).  $C_2H_2O_2 + H_2O = H.CO_2H + H.CO_2H$  und  $H.CO_2H + CNH + H_2O = C_2H_5NO_2$ . — D. Aus Hippursäure: CURTIUS, J. pr. [2] 26, 153. — Man erhitzt 1 Thl. Chloressigsäure mit 3 Thln. festem Ammoniumcarbonat auf 60–70° und zuletzt auf 130° (NENCKI, B. 16, 2828). Man trägt 100 g Chloressigsäure, gelöst in 100 g Wasser, unter Abkühlen, in 1 l Ammoniak mit (20–22%  $NH_3$ ) ein und lässt 1 Woche stehen (MAUTHNER, SUIDA, M. 11, 374). In 12,5 l Ammoniak (von 26,5%) tröpfelt man, unter beständigem Rühren, 1 kg Monochloressigsäure, lässt 24 Stunden stehen und destillirt dann das  $NH_3$  ab. Den ammoniakfreien Rückstand kocht man mit frisch gefälltem  $Cu(OH)_2$  und verdunstet zur Krystallisation. Das Kupfersalz zerlegt man durch  $H_2S$  (KRAUT, A. 266, 295). — Man kocht zwei Stunden lang, am Kühler, 1 Thl. Glycinphtaloylsäure mit 2 Thln. Salzsäure von (20%), verdünnt mit Wasser, filtrirt und verdunstet das Filtrat zur Trockene. Aus dem Rückstande wird, durch wenig eiskaltes Wasser, salzsaures Glycin ausgezogen (GABRIEL, KROSEBERG, B. 22, 427).

Monokline Krystalle, löslich in 4,3 Thln. kaltem Wasser (HORSFORD), löslich in 930 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,828) (MULDER). Unlöslich in absolutem Alkohol. Bräunt sich bei 228° und schmilzt unter Gasentwicklung bei 232–236° (kor.) mit dunkler Purpurfarbe (CURTIUS). Spec. Gew. = 1,1607 (C.). Mol. Verbrennungswärme = 235 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, Bl. [3] 4, 226; STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 44, 380). Schmeckt süß. Giebt mit  $FeCl_3$  eine tiefrothe Färbung (ENGEL, Fr. 15, 344). Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycinsilber entstehen Hippursäure, Hippurglycin und eine Säure  $C_{10}H_{12}N_3O_4$  (siehe Hippursäure). Wird von konc.  $HJ$  bei 220° in  $NH_3$  und Essigsäure



zerlegt. Aus salzsaurem Glycinäthylester und  $\text{NaNO}_2$  entsteht Diazoessigester  $\text{CH}(\text{N}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Beim Erhitzen von Glycin im Salzsäurestrome entsteht etwas Glycinanhydrid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$ .

Verhalten und Derivate des Glycins: KRAUT, HARTMANN, A. 133, 100.

Salze: HORSFORD, A. 60, 1; DESSAIGNES, A. 82, 235; KRAUT, A. 266, 299. —  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (KR.). —  $\text{Ca}\cdot\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (KR.). —  $\text{Sr}\cdot\text{A}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (KR.). —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Seideglänzende Schuppen (KR.). —  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blätter (D.). Die Lösung des Salzes in kaltem Wasser scheidet bei  $65-70^\circ$   $\text{ZnO}$  ab (CURTIUS). — *Verbindung mit glykolsaurem Zink*  $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{Zn}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schwer löslich in kaltem Wasser (KRAUT). —  $\text{Cd}\cdot\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (D.). —  $\text{Hg}\cdot\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine Krystalle (D.). —  $\text{Pb}\cdot\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen (H.). —  $\text{Cu}\cdot\text{A}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blaue Nadeln. Krystallisirt, bei Gegenwart von wenig Wasser, in Blättchen (M., S., M. 11, 375). 1 Thl. Salz löst sich bei  $15^\circ$  in 173,8 Thln. Wasser (LIUBAWIN). Löst sich in Alkalien. —  $\text{Ag}\cdot\text{A}$ . D. Man übergießt in einer Schale 38 g frisch gefälltes  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 100 g Glycin, erhitzt die Lösung einige Zeit nahe zum Sieden, filtrirt siedend heiß und kühlt das Filtrat rasch ab. Man lässt es eine Stunde lang im Dunkeln stehen und gießt dann die Lösung von den Krystallen ab. Die Lösung wird wieder mit dem ungelösten  $\text{Ag}_2\text{O}$  erhitzt u. s. f. Wird auf diese Weise zuletzt nur noch wenig Glycinsilber erhalten, so bringt man in die Lösung wieder 38 g  $\text{Ag}_2\text{O}$ , erhitzt, filtrirt u. s. w. (CURTIUS). — Durch Fällen der Lösung mit Weingeist erhält man  $3\text{Ag}\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  (KRAUT, HARTMANN). —  $\text{Pd}\cdot\text{A}_2$ . Hellgelbliche, lange Nadeln, in kaltem Wasser schwer löslich (DRECHSEL, J. pr. [2] 20, 475). —  $\text{HCl}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ . D. Man kocht 500 g Hippursäure 12 Stunden lang (am Kühler) mit 2 l concentrirter, reiner  $\text{HCl}$ , lässt erkalten, filtrirt die Benzoësäure ab, verdunstet das Filtrat bis auf  $\frac{1}{2}$  l und schüttelt es mit Aether aus. Die saure Lösung wird dann weiter im Wasserbade eingedickt, die ausgeschiedenen Krystalle abgepresst und mit absolutem Alkohol gewaschen (CURTIUS, GÖBEL, J. pr. [2] 37, 157). — Zerfließliche rhombische Krystalle (SCHABUS, J. 1854, 676). Wenig löslich in absolutem Alkohol (H.). — Aus der alkoholischen Lösung fällt, beim Einleiten von  $\text{NH}_3$ , das Salz  $\text{HCl}\cdot(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2$  nieder (KRAUT, HARTMANN). Dasselbe bildet rhombische Säulen (H.). —  $\text{KCl}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  (H.). —  $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ . Rhombische Prismen (H.). —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}$ . Orangefarbene Prismen (CAHOURS, A. 103, 89). —  $\text{HNO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ . Monokline Tafeln oder Nadeln (H.). Schmilzt unter Gasentwicklung gegen  $145^\circ$  (FRANCHIMONT, R. 2, 339). —  $\text{HNO}_3\cdot(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2$  (D.). —  $\text{KNO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ . Nadeln (BOUSSINGAULT, A. 39, 310). —  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Nadeln (BOUSSINGAULT). —  $\text{AgNO}_3\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ . Nadeln (H.; BOUSSINGAULT). —  $\text{KHSO}_4\cdot(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2$ . Prismen (H.). —  $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2$ . Krystalle (H.). — Acetat  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (H.). — Oxalat  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2$ . Krystalle (H.).

Oenantholglycindisulfid  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NSO}_6 = \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ . B. Durch Eintragen von Oenanthol in eine mit  $\text{SO}_2$  gesättigte, wässrige Glycinlösung (SCHIFF, A. 210, 125). — Syrup, der langsam im Exsiccator erstarrt. Aeußerst löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch Säuren und Alkalien in seine Bestandtheile zerlegt.

Glycinguanidincarbonat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 + (\text{CH}_6\text{N}_3)_2\cdot\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim direkten Zusammenbringen der Bestandtheile (NENCKI, SIEBER, J. pr. [2] 17, 480). — Rhombische Tafeln.

Glycinanhydrid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_2\left\langle\begin{smallmatrix}\text{NH}\cdot\text{CO} \\ \text{CO}\cdot\text{NH}\end{smallmatrix}\right\rangle\text{CH}_2$ . Bei mehrtägigem Stehen der wässrigen Lösung des Glycinäthylesters (CURTIUS, GÖBEL, J. pr. [2] 37, 173).  $2\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ . Entsteht auch beim Erhitzen von Glycin im Salzsäurestrome (C., G.). — D. Man lässt eine wässrige Lösung von salzsaurem Glycinmethyl- oder Äthylester 24 Stunden lang, unter Umschütteln, mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  stehen, filtrirt dann und zieht den Niederschlag mit heißem Wasser aus (CURTIUS, GÖBEL). — Lange Tafeln. Bräunt sich bei  $245^\circ$  und schmilzt, unter Schwärzung, bei  $275^\circ$ . Sublimirt, bei raschem Erhitzen, unzersetzt in Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser und Weingeist. Reagirt neutral. —  $\text{Ag}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ . Mikroskopische Nadeln. Kaum löslich in heißem Wasser. — Salzsaures Glycinanhydrid bildet Nadeln; Schmelzp.:  $129-130^\circ$ . Schwer löslich in heißem Alkohol. —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Orangegelbe Krystalle, ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ . Lange, dünne Prismen oder Tafeln, erhalten durch Stehenlassen einer, mit Vitriolöl versetzten, alkoholischen Glycinlösung (HORSFORD, A. 60, 21). Löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

Glycinmethylester  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 = \text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Man schüttelt 50 g reines Glycinmethylesterhydrochlorid (s. u.) mit 45,5 g  $\text{Ag}_2\text{O}$  und 300 g absol. Aether, trocknet die Lösung über  $\text{BaO}$  und destillirt im Vakuum (CURTIUS, GÖBEL, J. pr. [2] 37, 165). —

Flüssig. Siedet bei 50 mm unzersetzt bei  $54^\circ$ , bei 760 mm unter Zersetzung gegen  $130^\circ$ . Polymerisirt sich, im zugeschmolzenen Rohr, nach einigen Tagen zu einer festen, weissen Masse. Zieht aus der Luft  $CO_2$  an. Liefert, bei der Destillation mit wasserfreier Soda, Aethylamin neben viel  $NH_3$ . —  $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . D. Man leitet trockenes Salzsäuregas in ein Gemisch aus  $\frac{1}{2}$  l absolutem Methylalkohol und 100 g Glycinhydrochlorid, bis Lösung erfolgt (C., G., *J. pr.* [2] 37, 159). — Große Prismen. Schmelzp.:  $175^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol.

**Aethylester**  $C_4H_9NO_2 = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Glycin,  $C_2H_5J$  und absolutem Alkohol bei  $115-120^\circ$  (SCHILLING, *A.* 127, 97). Aus Glycin, Methyljodid und absol. Alkohol bei  $115-120^\circ$ , insofern zunächst eine Umsetzung  $(CH_3J + C_2H_5OH = C_2H_5J + CH_3OH)$  erfolgt (KRAUT, *A.* 177, 267). Aus Glycinsilber und  $C_2H_5J$  entsteht kein Aethylglycinester; die Reaktion verläuft vielmehr nach der Gleichung:  $3Ag \cdot C_2H_5NO_2 + 4C_2H_5J = CH_2[N(C_2H_5)_3J] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 3AgJ + 2CH_2(NH_2) \cdot CO_2H$  (KRAUT, *A.* 182, 172). — D. Man schüttelt 50 g reinen salzsauren Glycinäthylester (bei  $100^\circ$  getrocknet) mit 41,5 g reinem, trockenem Silberoxyd und 300 ccm absolutem, wasserfreiem Aether. Die vom  $AgCl$  abfiltrirte Lösung wird über  $BaO$  entwässert und abdestillirt und der filtrirte Rückstand, im Vakuum, fraktionirt (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 166). — Nach Cacao riechendes, flüchtiges Oel. Wird bei  $-20^\circ$  nicht fest. Siedet bei 748 mm bei  $148-149^\circ$ ; unzersetzt bei 40 mm bei  $65^\circ$ . Bei der Destillation des Esters hinterbleibt ein Körper  $C_9H_{18}N_2O_4$ , der sich schwer in kaltem Wasser löst und aus heissem in seideglänzenden Nadelchen krystallisirt (C., G., *J. pr.* [2] 37, 179). Derselbe ist sublimirbar. Zieht an der Luft  $CO_2$  an. Unbeständig; hält sich nur in wasserfreier, ätherischer Lösung einige Zeit. Mischarbeit mit Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Benzol, Ligroin u. s. w. Wird durch Alkalien und konc. Mineralsäuren leicht verseift. Beim Aufbewahren im zugeschmolzenen Rohr verwandelt sich der reine Aethylester, nach einigen Tagen, in eine mikrokrySTALLINISCHE Masse, die bei  $160^\circ$  zu schmelzen anfängt und bei  $178^\circ$ , unter Zersetzung, geschmolzen ist. Dieselbe löst sich schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in absol. Alkohol und reagirt stark alkalisch. Die konc. kochende wässrige Lösung wird durch FEHLING'sche Lösung tief violettroth gefärbt. Durch  $HCl$  oder Kochen mit  $Cu(OH)_2$  wird die Masse zerlegt in Glycinanhydrid und eine schwer lösliche Gallerte (C., G.). Beim Stehen der wässrigen Lösung des Glycinäthylesters erfolgt Spaltung in Alkohol und Glycinanhydrid. —  $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . D. Wie beim Methyl ester (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 160). — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $144^\circ$ . Äußerst löslich in Wasser und Alkohol. Giebt mit  $Ag_2O$  den freien Aethylester, während beim Kochen mit wässriger Kalilauge Zerlegung in  $HCl$ , Alkohol und Glycin erfolgt. Liefert, bei der Destillation mit trockener Soda, Normalpropylamin und  $CO_2$ ; bei der Destillation mit Natronkalk aber nur  $NH_3$ . Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt. —  $HJ \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Rhombische Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Reagirt sauer. Zerfällt mit  $Ag_2O$  in  $AgJ$ , Glycin und Alkohol. —  $C_4H_9NO_2 \cdot HNO_3$ . D. Man suspendirt fein pulverisirten, getrockneten, salzsauren Glycinäthylester in absol. Aether, schüttelt mit 1 Mol.  $AgNO_3$ , gießt dann den Aether ab, wäscht den Rückstand mit Aether und behandelt ihn hierauf mit kaltem, absol. Alkohol. Die alkoholische Lösung wird im Vakuum, über  $H_2SO_4$ , verdunstet (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 399). — Große Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen  $40^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, löslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Zerfällt äußerst leicht in Diazoessigsäureester und Wasser.

**Dichlorglycinäthylester**  $NH_2 \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  s. Oxaminsäure.

**Glycinoisoamylester**  $C_7H_{15}NO_2 = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . —  $C_7H_{15}NO_2 \cdot HCl$ . B. Aus Isoamylalkohol, salzsaurem Glycin und  $HCl$ -Gas (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 160). — Syrup. Giebt mit  $NaNO_2$  Diazoessigsäureisoamylester.

**Glycinallylester**  $C_5H_9NO_2 = NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_3H_5$ . —  $C_5H_9NO_2 \cdot HCl$ . B. Entsteht beim Durchleiten von  $HCl$ -Gas durch, in Allylalkohol suspendirtes, salzsaures Glycin (CURTIUS, GÖBEL, *J. pr.* [2] 37, 160). — Schmelzp.:  $170-180^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

**Methylglycin (Sarkosin)**  $C_3H_7NO_2 = NH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Kreatin (LIEBIG, *A.* 62, 310) oder Kaffein (ROSENGARTEN, STRECKER, *A.* 157, 1) mit Baryt. Aus Chloressigester und concentrirtem, wässrigem Methylamin bei  $120-130^\circ$  (VOLHARD, *A.* 123, 261). — Rhombische Säulen, äußerst löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, von schwach süßlichem Geschmack. Schmilzt bei  $210-215^\circ$  dabei in Sarkosinanhydrid übergehend und zum Theil in  $CO_2$  und Dimethylamin zerfallend (MYLIUS, *B.* 17, 286). Mol. Verbrennungswärme = 401,2 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  entstehen  $CO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $HNO_2$  und nur Spuren von Oxalsäure (M.). Beim Durchleiten von Cyanchlorid durch geschmolzenes Sarkosin entstehen Methylhydantoin und Sarkosinanhydrid. Geht, innerlich eingenommen, größtentheils unverändert in



den Harn über (BAUMANN, MERINO, *B.* 8, 587; SALKOWSKI, *H.* 4, 107); nur  $\frac{1}{5}$ – $\frac{1}{6}$  desselben wird in die entsprechende Uraminosäure (resp. deren Anhydrid) umgewandelt (SCHIFFER, *H.* 5, 266). —  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaue rhombische Krystalle (R., Sr.). —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ . HCl. Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. —  $\text{ZnCl}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)_2$ . Löslich in 2660 Thln. kaltem, absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser (BULGINSKY, *J.* 1867, 495). —  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{HCl})_2$ .  $\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (LÜDECKE, *J.* 1886, 1310). Löslich in Alkohol und Wasser. —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3$ . Gelbe Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser (R., Sr.). —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\cdot\text{HNO}_3$ . Krystalle. Schmilzt unter Gasentwicklung gegen  $70^\circ$  (FRANCHIMONT, *R.* 2, 339). —  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Vierseitige Tafeln, in Wasser sehr leicht löslich, löslich in 10–12 Thln. kochendem Weingeist (L.).

**Salzsaures Guanidinsarkosin**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\cdot\text{CH}_5\text{N}_3\text{HCl}$ . *B.* Man erhitzt Sarkosin mit salzsaurem Guanidin und krystallisiert die Schmelze aus Alkohol um (BAUMANN, *B.* 7, 1151). — Krystalltafeln, in heißem Alkohol leicht löslich. Beim Verdunsten mit HCl und  $\text{PtCl}_4$  tritt Spaltung in Sarkosin und Guanidin ein. Ebenso beim Kochen mit  $\text{HgO}$ .

**Sarkosinanhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 = \begin{matrix} \text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO} \end{matrix}$ . *B.* Entsteht, neben Methylhydantoïn, beim Durchleiten von Cyanchlorid durch geschmolzenes Sarkosin (TRAUBE, *B.* 15, 2112). Beim Destillieren von Sarkosin (MYLIUS, *B.* 17, 287). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $149$ – $150^\circ$ ; Siedep.:  $350^\circ$  (M.). Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Schmeckt bitter. Wird von Chamäleonlösung zu Oxalsäure und s-Dimethyloxamid  $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)_2$  oxydirt. Geht, beim Kochen mit Salzsäure oder beim Schmelzen mit Kali, wieder in Sarkosin über. Nimmt direkt Brom auf. —  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (im Vakuum getrocknet). Große, sechseckige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Krystallisiert aus Alkohol mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in Würfeln und rechtwinkeligen Prismen (M.). —  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2)_2\cdot\text{HCl}\cdot\text{AuCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Violettspiegelnde Prismen (aus Wasser) (M.).

**Nitrososarkosin**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3 = \text{N}(\text{CH}_3)(\text{NO})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Salpetrige Säure wird durch eine heisse, wässrige Sarkosinlösung geleitet und diese dann mit Aether ausgeschüttelt (SCHULTZEN, *Z.* 1867, 616). — Dicke Flüssigkeit. —  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Lange Nadeln, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol.

**Trimethylglycin** (Betain, Oxyneurin, Lycin)  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *V.* In den Blättern und Stengeln von Lycium barbarum (MARMÉ, HUSEMANN, *A. Spl.* 2, 383; *Spl.* 3, 245; *J.* 1875, 828). Im Baumwollsaamen (RITTHAUSEN, WEGER, *J. pr.* [2] 30, 32). Im Saft der Runkelrübe (*Beta vulgaris*) und daher auch in der Rübenmelasse (SCHEIBLER, *B.* 3, 155). Der Saft aus unreifen Rüben hält  $\frac{1}{4}\%$ , aus reifen nur  $\frac{1}{10}\%$  Betain. Dasselbe ist nicht frei oder als Salz in der Rübe enthalten, sondern entsteht erst aus einer komplexeren Substanz durch Behandeln mit Salzsäure oder Kochen mit Baryt (LIEBREICH, *B.* 3, 161). Im Harn (LIEBREICH). In der Miesmuschel (*Mytilus edulis*) (BRIEGER, *Potomaine* III, 76). In den Samen von *Vicia sativa* (SCHULZE, *H.* 15, 145; 17, 205). — *B.* Bei der Oxydation von Bilineurin  $(\text{OH})\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  oder aus Trimethylamin und Chloressigsäure (LIEBREICH, *B.* 2, 12). Aus Glycin, 3 Mol. Methyljodid, Ätzkali und Holzgeist (GRIESS, *B.* 8, 1406). Aus Glycinsilber und Methyljodid wird Betainmethylester erhalten (KRAUT, *A.* 182, 180).  $3\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{Ag} + 4\text{CH}_3\text{J} = \text{JN}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3 + 2\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} + 3\text{AgJ}$ . — *D.* Frisch gepresster Rübensaft wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entbleit und dann mit phosphorwolframsaurem Natrium gefällt. Nach acht bis zehn Tagen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Kalkmilch zerlegt, die Lösung mit  $\text{CO}_2$  gesättigt, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, die Lösung konzentriert und mit alkoholischem Chlorzink gefällt. Der Niederschlag wird mit Baryt zerlegt und die Lösung genau mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgefällt. Beim Abdunsten krystallisiert salzsaures Betain (LIEBREICH, *B.* 3, 161). Die Elutionslage der Melasse wird mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fast neutralisirt, zum dicken Syrup konzentriert und durch Alkohol und die theoretische Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausgefällt. Das Filtrat vom Niederschlage der Sulfate wird auf dem Wasserbade eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen und in die alkoholische Lösung HCl-Gas eingeleitet. Es fällt salzsaures Betain heraus (FRÜHLING, SCHULZ, *B.* 10, 1070). — Betain krystallisiert (aus Alkohol) in großen Krystallen. Aus der alkoholischen Lösung wird es, durch Aether, in Blättchen gefällt. Verliert bei  $100^\circ$  oder über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser. Die wasserfreie Base ist also ein Anhydrid  $(\text{CH}_3)_3\text{N}\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{O}$ . Betain zerfließt an der Luft. Eine bei  $25^\circ$  gesättigte Lösung hat ein spec. Gew. = 1,1177 und hält 61,8% Betain (SCH., *B.* 2, 293). Chrom-

säure und Jodwasserstoff sind ohne Einwirkung. Beim Schmelzen mit Aetzkali tritt Trimethylamin auf. —  $C_5H_{11}NO_2.HCl$ . Monokline (GROTH, B. 3, 157) Tafeln, leicht löslich in Wasser. —  $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.HgCl_2$ . Dünne, quadratische Täfelchen; äußerst löslich in Wasser und Alkohol (HUSEMANN, MARMÉ). —  $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$ . Federförmige Krystalle (L.). —  $C_5H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3$ . Dünne Nadeln oder Blättchen, schwer löslich in kaltem Wasser (SCH.). Schmelzp.:  $209^\circ$  (BR.). —  $C_5H_{11}NO_2.ZnCl_2$ . Mikroskopische Krystalle (LIEBREICH, B. 2, 167). —  $C_5H_{11}NO_2.HJ.J_2$  (?). Wird durch Fällen, mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoff, in braunen Nadeln erhalten (GRIESS). —  $C_5H_{11}NO_2.KJ + 2H_2O$ . Wird direkt bei der Einwirkung von  $CH_3J$  und  $KOH$  auf Glycin erhalten (KÖRNER, MENOZZI, G. 13, 351). Große, glänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmilzt unter Wasserverlust bei  $138-139^\circ$ ; die wasserfreie Substanz schmilzt unter Zersetzung bei  $226^\circ$ . —  $4C_5H_{11}NO_2.3HJ + 2BiJ_3$ . Orangegelbe, haarförmige Krystalle (KRAUT, A. 210, 318). —  $(C_5H_{11}NO_2)_2.H_2SO_4$ . Zerfließliche, rhombische Täfelchen (aus absolutem Alkohol (H., M.).

**Methylesterjodid**  $J.N(CH_2)_3.CH_2.CO_2.CH_3$ . B. Aus Glycinsilber und Methyljodid (KRAUT, A. 182, 180).

**Aethylglycin**  $C_4H_9NO_2 = NH(C_2H_5).CH_2.CO_2H$ . B. Beim Kochen von Chloressigsäure mit überschüssigem wässrigen Aethylamin, neben Aethyldiglykolamidsäure (HEINTZ, A. 129, 35; 132, 1). — D. Man sättigt Aethylamin zur Hälfte mit Chloressigsäure, kocht zwölf Stunden lang, verdampft mit  $Pb(OH)_2$  zur Trockene und kocht den Rückstand mit Wasser aus. In Lösung geht Aethylglycin, zurück bleibt äthyldiglykolamidsaures Blei. Die Lösung wird verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und durch  $H_2S$  das gelöste Blei gefällt. Man sättigt die Lösung kochend mit  $Cu(HO)_2$ , dampft ein und fällt mit Aetheralkohol. — Aethylglycin krystallisiert in zerfließlichen Blättern. Schmilzt über  $160^\circ$  unter Zersetzung. —  $Cu(C_4H_9NO_2)_2 + 4H_2O$ . Blaue, schief-rhombische Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. —  $C_4H_9NO_2.HCl$ . Rhombische Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser. Schmelzp.: gegen  $180^\circ$ . Sublimiert langsam bei  $200^\circ$ . —  $C_4H_9NO_2.2HgCl_2$ . Rhombische Prismen, ziemlich löslich in siedendem Wasser. Aus der salzsauren Lösung erhält man die amorphe Verbindung  $(C_4H_9NO_2.HCl)_2.HgCl_2 + xH_2O$ , sehr löslich in Wasser oder Alkohol. —  $(C_4H_9NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 6H_2O$ . Orangerothe, schiefe rhombische Prismen. Sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol.

**Diäthylglycin**  $C_6H_{13}NO_2 = N(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2H$ . B. Aus Diäthylamin und Chloressigsäure, wie Aethylglycin (HEINTZ, A. 140, 217). — Zerfließliche Rhomboëder, in Alkohol sehr leicht löslich, verflüchtigt sich schon unter  $100^\circ$ . —  $Cu(C_6H_{13}NO_2)_2 + 4H_2O$ . Tiefblaue Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich (HEINTZ, A. 145, 222). —  $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$ . Orangerothe Krystalle, in Wasser äußerst leicht löslich, schmilzt etwas über  $100^\circ$ .

**Aethylester**  $C_8H_{17}NO_2 = N(C_2H_5)_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . B. Aus Glycinsilber (50 Thle.) und (28 Thle.) Aethyljodid (KRAUT, A. 182, 176). — Flüssig. Siedep.:  $177^\circ$  (kor.): spec. Gew. = 0,919 bei  $15^\circ$ . Wird beim Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt. Geht, mit Aethyljodid, bei  $100^\circ$  in das Jodid des Triäthylglycinäthylesters über. —  $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Kurze, monokline Prismen. —  $3(C_8H_{17}NO_2.HJ) + 2BiJ_3$ . Rothe, feine Nadeln (KRAUT, A. 210, 317).

**Triäthylglycin**  $C_8H_{17}NO_2 = \begin{matrix} (C_2H_5)_3N.CH_2 \\ \text{Ö.Ö.} \end{matrix}$ . B. Aus Triäthylamin und Chloressigsäure (HOFMANN, J. 1862, 333). — D. Triäthylamin (2 Mol.) und (1 Mol.) Chloressigsäureäthylester werden 12 Stunden lang auf  $70-80^\circ$  erhitzt, hierauf der Röhreninhalt erst mit Wasser und dann mit Baryt gekocht. Der gelöste Baryt wird durch  $H_2SO_4$  ausgefällt. Es bleibt salzsaures Triäthylglycin, aus welchem durch  $Ag_2O$  die freie Base dargestellt werden kann (BRÜHL, A. 177, 201). — Sehr zerfließliche, krystallinische Masse. Siedet unter Zersetzung und Abscheidung von Triäthylamin bei  $210-220^\circ$ . Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. — Das salzsaure Salz wird durch Kochen mit Alkalien nicht zerlegt. —  $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2H_2O$ . Monokline Prismen (KRAUT, A. 182, 175). —  $C_8H_{17}NO_2.HCl.AuCl_3$  (H.). —  $(C_8H_{17}NO_2)_2.HJ$ . In Wasser äußerst löslich. —  $C_8H_{17}NO_2.HJ$ . Hochoorangefelbe, haarförmige Krystalle (KRAUT, A. 210, 318). —  $3(C_8H_{17}NO_2.HJ) + 2BiJ_3$ . Hochoorangefelbe, tetragonale (?) Tafeln (KRAUT). —  $C_8H_{17}NO_2.HNO_3$ . Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich.

Das Chlorid des Aethylesters  $CIN(C_2H_5)_3.CH_2.CO_2.C_2H_5$  ist das unmittelbare Produkt der Einwirkung von Triäthylamin auf Chloressigsäureäthylester (HOFMANN). Es ist eine klebrige Masse, aus deren Lösung  $PtCl_4$  das schwer lösliche, in Rhomboëdern krystallisirende Salz  $(C_{10}H_{22}NO_2.Cl)_2.PtCl_4$  fällt. Durch  $H_2S$  erhält man hieraus das Chlorid  $C_{10}H_{22}NCl$  — lange Nadeln, in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich.



Durch Silberoxyd zerfällt es in AgCl, Alkohol und Triäthylglycin. —  $C_{10}H_{22}NO_2 \cdot ClAuCl_3$ . Nadeln. Schmelzp.:  $100^\circ$ .

Das Jodid des Esters  $JN(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Aethyljodid auf Glycinsilber (KRAUT, A. 182, 172). Beim Kochen mit Baryt zerfällt es in Alkohol und Triäthylglycin.

**Propylaminoessigsäure**  $C_5H_{11}NO_2 = NH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Sublimirbare Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (CHANCEL, Bl. [3] 7, 410). —  $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + H_2O$ . Orangerothe Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Acetylglycin (Acetursäure)**  $C_4H_7NO_3 = (C_2H_5O)HN \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Acetamid und Chloressigsäure bei  $150^\circ$  (JAZUKOWITSCH, Z. 1868, 79). Beim Kochen von, in Aether vertheiltem, Acetylchlorid mit Glycinsilber (KRAUT, HARTMANN, A. 133, 105), neben anderen Produkten (CURTIUS, B. 17, 1665). Wird leichter dargestellt durch vierstündiges Kochen von 40 Thln. Glycin mit 60 Thln. Essigsäureanhydrid und 250 Thln. Benzol (CURTIUS, B. 17, 1664). Man verjagt das Benzol und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Lange, spieförmige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.:  $206^\circ$  (C.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 190. 100 Thle. Wasser von  $15^\circ$  lösen 2,7 Thle. Ziemlich löslich in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol, sehr wenig löslich in  $CHCl_3$ , Aceton und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, in Glycin und Essigsäure. Mit  $KClO$  entsteht Acetylglykolsäure  $C_4H_5O_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt und durch Phenol und  $KClO$  blau. Entwickelt mit höchst concentrirter  $HNO_3$ , in der Kälte, 1 Mol.  $N_2O$  (FRANCHIMONT, R. 6, 141).

Salze: CURTIUS, B. 17, 1668. —  $NH_4 \cdot C_4H_6NO_3 + H_2O$ . Nadeln oder grofse schmale Tafeln. Verliert beim Kochen mit Wasser oder Alkohol alles Ammoniak. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in absolutem Alkohol. —  $Ba \cdot \bar{A}_2 + 5H_2O$ . Bleibt beim Verdunsten der wässerigen Lösung gallertartig zurück. Ueberschichtet man es dann mit verdünntem Weingeist, so krystallisirt es, nach längerer Zeit, in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. —  $Tl \cdot \bar{A} + 2H_2O$  (?). Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser. —  $Cu \cdot \bar{A}_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Himmelblaue Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist. Verliert bei  $105^\circ$   $3\frac{1}{2}H_2O$ . —  $Ag \cdot \bar{A}$ . Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Das Hydrochlorid krystallisirt in Nadeln, giebt aber an Wasser alle Säure ab. Bildet kein Platindoppelsalz.

**Methylester**  $C_5H_9NO_3 = C_4H_6NO_3 \cdot CH_3$ . D. Aus dem Silbersalz und  $CH_3J$  (CURTIUS, B. 17, 1672). — Rhomboëdrische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.:  $58,5^\circ$ ; Siedep.:  $254^\circ$  bei 712 mm. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol,  $CHCl_3$  und Benzol, ziemlich schwer in kochendem Aether. Verbindet sich nicht mit Säuren.

**Aethylester**  $C_6H_{11}NO_3 = C_4H_6NO_3 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz und  $C_2H_5J$  (CURTIUS, B. 17, 1672). Auch aus der Säure und Alkohol mit  $HCl$ , bei  $40^\circ$ . — Lange, rechtwinkelige, trimetrische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.:  $48^\circ$ . Der völlig reine Ester siedet unzersetzt bei  $260^\circ$  bei 712 mm. Enthält der Ester Beimengungen, oder wird er längere Zeit auf  $240$ – $250^\circ$  erhitzt, so zersetzt er sich unter Bildung von Acetamid. Aeufserst leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w.

**Guanidinessigsäure (Glykocyamin)**  $C_3H_7N_3O_2 = NH:C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Eine wässerige, mit etwas  $NH_3$  versetzte Lösung von Cyanamid und Glycin bleibt einige Tage stehen (STRECKER, J. 1861, 530). Beim Erhitzen von Glycin mit kohlensaurem Guanidin (NENCKI, SIEBER, J. pr. [2] 17, 477).  $2C_2H_5NO_2 + (CH_6N_3)_2CO_3 = 2C_3H_7N_3O_2 + (NH_4)_2CO_3$ . — Krystalle, löslich in 126 Thln. kaltem Wasser (St.), in 227 Thln. Wasser von  $14,5^\circ$  (N., S.), löslicher in heifsem; unlöslich in Alkohol. —  $C_3H_7N_3O_2 \cdot HCl$ . Rhomboëdral Prismen. Zerfällt bei  $160^\circ$  in  $H_2O$  und salzsaures Glykocyamidin  $C_3H_5N_3O \cdot HCl$ . —  $(C_3H_7N_3O_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 3H_2O$ . —  $(C_3H_5N_3O)_2 \cdot Cu$ . Hellblauer Niederschlag.

**Glykocyamidin**  $C_3H_5N_3O = NH:C \begin{matrix} \nearrow NH \cdot CO \\ \nwarrow NH \cdot CH_2 \end{matrix}$ . B. Siehe Glykocyamin (STRECKER).

— Die freie Base wird aus dem salzsauren Salz durch Kochen mit  $Pb(OH)_2$  erhalten. Sie krystallisirt in Blättchen, löst sich leicht in Wasser, reagirt alkalisch und bildet mit  $ZnCl_2$  eine schwerlösliche, nadelförmige Verbindung. —  $C_3H_5N_3O \cdot HCl$ . Leicht löslich in  $H_2O$ . —  $(C_3H_5N_3O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ . Nadeln.

**Methylguanidinessigsäure (Kreatin)**  $C_4H_9N_3O_2 + H_2O = NH:C(NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O$ . V. Im Muskelsafte der Säugethiere (CHEVREUL, Berzel. Jahresb. 13, 382). Vögel, Amphibien, Fische. (Pferdefleisch hält 0,070%, Hühnerfleisch 0,35% Kreatin) (LIEBIG, A. 62, 282; vgl. GREGORY, A. 64, 100; SCHLOSSBERGER, A. 66, 80; PRICE, A. 76, 362.) Im Blut (Vorr). Im Gehirn der Taube und des Hundes (STÄDELER, J. 1857, 543).

sehr wenig im Gehirn des Menschen und nicht in dem des Ochsen (MÜLLER, A. 103, 342). Verbreitung des Kreatins (Kreatinins und Harnstoffs) im Organismus der Thiere: VOIR, J. 1867, 791. — B. Eine gesättigte Lösung von Sarkosin wird mit Cyanamid und einigen Tropfen  $NH_3$  versetzt und in der Kälte sich selbst überlassen (STRECKER, J. 1868, 686); man erhitzt Sarkosin, Cyanamid und Alkohol auf  $100^\circ$  (VOLHARD, Z. 1869, 318). — D. 1 Thl. Fleischextrakt wird (in Portionen zu 40 g) in 20 Thln. Wasser gelöst, mit Bleiessig in geringem Ueberschuss gefällt, das Filtrat mit  $H_2S$  entleitet und bis auf 1 Thl. abgedampft (MULDER, MOUTHANN, Z. 1869, 341). Man wäscht die erhaltenen Krystalle mit Weingeist von  $88\%$  und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Wasser.

Monokline Prismen; verlieren bei  $100^\circ$  das Krystallwasser. Mol.-Verbrennungswärme = 553,3 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 44, 380) und des wasserfreien Kreatins = 560 Cal. (St., L.). Löslich in 74,4 Thln. Wasser bei  $18^\circ$ , in 9410 Thln. kaltem, absolutem Alkohol (LIEBIG), unlöslich in Aether. 100 Thle. Alkohol von  $95\%$  lösen bei  $17^\circ$  0,008 Thle. Kreatin (STUTZER, Fr. 31, 503). Die wässrige Lösung reagirt neutral. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Sarkosin, Harnstoff und Methylhydantoin  $C_4H_6N_2O_2$  (NEUBAUER, A. 137, 294). Beim Erhitzen mit Natronkalk entweichen Ammoniak und Methylamin. Zerfällt, beim Kochen mit  $HgO$  und  $H_2O$ , in Oxalsäure und Methylguanidin. Entwickelt mit wässriger salpetriger Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) genau  $1\frac{1}{2}$  Atom Stickstoff (HEINRICH, in Sachsse, Phytochem. Untersuch. Leipzig 1880, S. 107) und mit einer alkalischen Lösung von  $NaBrO$  zwei Atome Stickstoff (HÜFNER, J. pr. [2] 1, 17). Beim Erhitzen mit Mineralsäuren geht das Kreatin in Kreatinin über. Ebenso wirkt Chlorzinklösung (DESSAIGNES, J. 1857, 544). Auch bei 3–4 tägigem Erhitzen mit Wasser im Rohr auf  $100^\circ$  erfolgt fast völlige Umwandlung in Kreatinin (NEUBAUER, Fr. 2, 33).

Reaktionen auf Kreatin mit  $AgNO_3$  oder  $HgCl_2$  und  $KHO$ : ENGEL, J. 1874, 839.  $C_4H_8N_2O_2 \cdot ZnCl_2$ . Krystalle. Zerfällt, beim Lösen in heissem Wasser, in Kreatin und  $ZnCl_2$  (NEUBAUER, A. 137, 300). —  $C_4H_8N_2O_2 \cdot CdCl_2 \cdot 2H_2O$ . D. Kreatin wird in eine concentrirte, auf  $50^\circ$  erwärmte Lösung von reinem  $CdCl_2$  eingetragen (NEUBAUER). — Große Krystalle. Leicht löslich in heissem Wasser, dabei in seine Bestandtheile zerfallend. —  $Hg \cdot C_4H_8N_2O_2$ . D. Aus Kreatin, Kalilauge und  $HgCl_2$  bei  $0-5^\circ$ . — Leicht reducirbarer Niederschlag (ENGEL, B. 8, 546). — Die Verbindungen des Kreatins mit Säuren werden durch Verdunsten bei  $30^\circ$  erhalten (DESSAIGNES, A. 92, 409). —  $HNO_3 \cdot C_4H_8N_2O_2$ . Dicke Prismen. — Die Salze  $C_4H_8N_2O_2 \cdot HCl$  und  $H_2SO_4 \cdot (C_4H_8N_2O_2)_2$  krystallisiren in Prismen und sind leichter löslich als das Nitrat.

**Kreatinin**  $C_4H_7N_3O = NH : C \begin{matrix} \diagup NH - CO \\ \diagdown N(CH_3)_2 \cdot \dot{C}H_2 \end{matrix}$ . V. Normal im Menschenharn (LIEBIG, A. 62, 303, 324; vgl. PETTENKOFER, A. 52, 97; HEINTZ, P. 62, 602; A. 68, 361). In 24 Stunden werden etwa 1,12 g abgeschieden (NEUBAUER, A. 119, 39). Im Hundeharn bei magerer Kost (täglich) 0,5 g, bei starker Fleischfütterung 4,9 g (VOIR, J. 1867, 792). Im Fleische verschiedener Fische (KRUKENBERG, J. Th. 1881, 344). Findet sich in kleiner Menge in den Muskeln, besonders in ermüdeten. Die Muskeln eines ausgeruhten Hundes enthalten, im Mittel, etwa 0,066% Kreatinin; die Muskeln eines bis zur Erschöpfung ermüdeten Hundes, im Mittel, etwa 0,35% Kreatinin (MONARI, G. 17, 382). Das Kreatinin entsteht in den ermüdeten Muskeln aus dem Kreatin. — B. Aus Kreatin beim Behandeln mit Mineralsäuren. Beim Erhitzen von kohlensaurem Guanidin mit Sarkosin auf  $140$  bis  $160^\circ$  (HORBACZEWSKI, J. Th. 1885, 86). — D. Aus Harn. 1. Harn wird rasch auf  $\frac{1}{10}$  Vol. abgedampft, dann mit  $CaCl_2$  und Aetzkalk gefällt, nach 24 Stunden filtrirt und bei gelinder Wärme verdunstet, zur Abscheidung des Kochsalzes. Die Mutterlauge versetzt man mit  $\frac{1}{30}$  Vol. sehr concentrirter, säurefreier Chlorzinklösung, filtrirt nach 3–4 Wochen und digerirt den mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit  $Pb(HO)_2$ . Das Filtrat wird verdunstet und das Kreatinin vom gebildeten Kreatin, durch Auskochen mit Alkohol, getrennt (NEUBAUER). — 2. Der auf  $\frac{1}{4}$  Vol. verdampfte Harn wird nach dem Erkalten filtrirt, mit Bleizucker gefällt, das Filtrat durch Soda oder  $H_2S$  entleitet und die vom Bleiniederschlag getrennte Flüssigkeit mit Essigsäure (resp. Soda) neutralisirt und mit concentrirter Sublimatlösung gefällt. Den Niederschlag zerlegt man, unter Wasser, mit  $H_2S$ , entfärbt die Flüssigkeit mit Thierkohle und verdampft. Das auskrystallisirende salzsaure Kreatinin wird aus starkem Alkohol umkrystallisirt (MALY, A. 159, 279). — Aus Kreatin. Man verdampft die Lösung von 1 Thle. Kreatin in 1 Thle. Vitriolöl und 3 Thln.  $H_2O$  auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit  $H_2O$  und  $BaCO_3$  (LIEBIG).

Monokline Säulen, löslich in 11,5 Thln. Wasser bei  $16^\circ$ , viel leichter in heissem. Löslich in 102 Thln. absolutem Alkohol bei  $16^\circ$  (LIEBIG). 100 Thle. Alkohol von  $95\%$  lösen bei  $17^\circ$  0,022 Thle. (STUTZER, Fr. 31, 503). Reagirt kaum alkalisch (E. SALKOWSKI, H. 4, 133; 12, 211). Geht, bei längerem Stehen mit  $NH_3$  (DESSAIGNES, J. 1857, 543) oder



Kalkmilch (LIEBIG, A. 108, 355), in Kreatin über. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 100°, in Ammoniak und Methylhydantoin  $C_4H_7N_2O_2$  (NEUBAUER, A. 137, 289). Verhält sich gegen  $HgO$  wie Kreatin. Wird von Chamäleonlösung zu Oxalsäure und Methylguanidin oxydirt. Liefert mit salpetriger Säure Nitrosokreatinin. Verbindet sich mit Säuren und Salzen.

*Reaktionen auf Kreatinin.* 1. Eine verdünnte wässrige Kreatininlösung wird mit Soda übersättigt, Seignettesalz und wenig Kupfervitriol zugegeben und auf 50–60° erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich weiße Flocken von Kreatininkupferoxydul ab. Reducirende Substanzen (Glykose) befördern die Abscheidung des Niederschlages (MASCHKE, *Fr.* 17, 134). Bei 90–100° reducirt 1 Mol. Kreatinin etwa  $\frac{3}{4}$  Mol.  $CuO$  aus FEHLING'scher Lösung; dabei bleibt das gebildete Kupferoxydul meist in Lösung (WORM-MÜLLER, *J. Th.* 1881, 76). Reines Kreatinin löst kein  $CuO$ , in Gegenwart von Alkali (W.-M.). — 2. Beim Versetzen einer Kreatininlösung mit sehr verdünnter Nitroprussidnatriumlösung und dann mit wenig verdünnter Natronlauge tritt eine rubinrothe Färbung ein (empfindlich) (WEYL, *B.* 11, 2175). Die Lösung wird bald gelb; säuert man sie dann mit Essigsäure an und erhitzt, so wird sie grünlich und zuletzt dauernd blau (E. SALKOWSKI, *H.* 4, 133). Hydantoin giebt dieselbe Reaktion (GUARESCHI, *J. Th.* 1887, 79). Versetzt man eine Kreatininlösung mit etwas wässriger Pikrinsäurelösung und einigen Tropfen verd. Kalilauge, so färbt sich die Lösung, schon in der Kälte, sofort roth (JAFFÉ, *H.* 10, 399).

*Quantitative Bestimmung im Harn:* NEUBAUER, A. 119, 35; SALKOWSKI, *H.* 10, 119; 13, 272; 14, 471.

JOHNSON (*J. Th.* 1890, 68) isolirte aus Harn drei isomere Formen des Kreatinins. Salze: LIEBIG, A. 62, 308; NEUBAUER, A. 119, 42; 120, 262. —  $C_4H_7N_3O.HCl$ . Säulen, sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol. —  $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$  (HEINTZ, *J.* 1847/48, 883). Feine Nadeln oder monokline Säulen. Löslich in 53,8 Thln. Wasser bei 15° und in 27,74 Thln. bei 100° (LOEBE, *J.* 1861, 788); löslich in 5743 Thln. Alkohol von 87% und in 9217 Thln. Alkohol von 90% bei 15–20° (NEUBAUER). Löst sich leicht in Salzsäure. Aus dieser Lösung krystallisirt  $(C_4H_7N_3O.HCl)_2.ZnCl_2$  — große Krystalle. In Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich. Natriumacetat fällt aus ihrer Lösung wieder  $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$  (N.). —  $(C_4H_7N_3O)_2.CdCl_2$ . Säulen, etwas löslicher als die Zinkverbindung (N.). —  $4(C_4H_7N_3O.HCl.HgO) + 3HgCl_2 + 2H_2O$  (JOHNSON, *J.* 1887, 663; 1888, 739). —  $(C_4H_7N_3O.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangerothe Säulen; leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (L.). Hält  $2H_2O$  (JOHNSON). —  $C_4H_7N_3O.HCl.AuCl_3$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol (HOPPE, siehe dessen physiol.-pathol. Analyse. 4. Aufl., 179). —  $C_4H_7N_3O.HJ$ . Große Krystalle; ungemein löslich in Wasser und Alkohol (N.). —  $(C_4H_7N_3O)_2.HgO.Hg(NO_3)_2$ . Krystallinischer Niederschlag aus konzentrierter Kreatininlösung und konzentrirem  $Hg(NO_3)_2$ . Leicht löslich in heißem Wasser. Daraus in Nadeln krystallisirend (N.). —  $C_4H_7N_3O.AgNO_3$ . Kugel- und warzenförmige Nadelaggregate (N.). —  $(C_4H_7N_3O)_2.H_2SO_4$ . Krystallisirt aus Weingeist in quadratischen Tafeln (L.).

**Nitrosokreatinin (?)**  $C_4H_8N_4O_2$  (oder  $C_4H_6N_4O_2 = N(NO) : C \begin{smallmatrix} \text{NH} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_2) \text{---} \text{CO} \end{smallmatrix}$ ). B.

Entsteht in zwei isomeren Formen beim Sättigen einer konzentrirten wässrigen Kreatininlösung mit salpetriger Säure (DESSAIGNES, A. 97, 341; MÄCKER, A. 133, 305). Durch  $NH_3$  wird, aus dem Produkte der Einwirkung, die  $\alpha$ -Base gefällt. Das Filtrat giebt nach dem Eindampfen die  $\beta$ -Base, welche man aus siedendem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

*$\alpha$ -Nitrosokreatinin.* Krystallpulver; in kaltem Wasser sehr schwer löslich und noch weniger in kaltem Alkohol. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Aus der geschmolzenen Masse zieht  $HCl$  eine einsäurige Base  $C_4H_7N_3O_2$  (?) aus. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100°, in  $NH_4Cl$ , Oxalsäure und Methylparabansäure.  $C_4H_8N_4O_2 + H_2O = 2NH_3 + C_4H_7N_3O_2$ . Mit Brom entsteht ein indifferentes Körper  $C_4H_7BrN_3O_2$  (?), der in Nadeln krystallisirt und leicht löslich in Wasser ist. Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Nitrosokreatinin mit  $C_2H_5J$  auf 160° und Behandeln des krystallisirten Produktes mit  $Ag_2O$  wurden einmal äußerst leicht lösliche Nadeln einer Base  $C_4H_8N_4O_2$  erhalten, die bei 152° schmolzen (M.). —  $C_4H_8N_4O_2.HCl$ . Säulen oder Blättchen, ziemlich löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. —  $(C_4H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Große, ziemlich lösliche Krystalle (D.); konnte von M. nicht erhalten werden. —  $C_4H_8N_4O_2.HNO_3$ . Große rhombische Tafeln, in Wasser etwas weniger löslich als das salzsaure Salz; fast unlöslich in Alkohol oder Aether.

*$\beta$ -Nitrosokreatinin.* Kugelförmige Warzen, in Wasser und nicht zu starkem Weingeist leicht löslich. Schmilzt unzersetzt bei 195°. —  $C_4H_8N_4O_2.HCl$ . Blättchen, in kaltem

Wasser sehr leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol. —  $(C_4H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe Täfelchen, in Wasser und Weingeist löslich, nicht in Aether.

**Aethylkreatinin**  $C_6H_{11}N_3O = N(C_2H_5):C \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \\ N(CH_2)_3 \cdot CH_2 \end{matrix}$ . B. 4 g  $C_2H_5J$ , 5,5 g Krea-

tinin und 5 g absoluter Alkohol werden einige Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt. Die abgeschiedenen Krystalle  $C_6H_{11}N_3O.HJ$  werden mit Aetherweingeist und zuletzt mit Aether gewaschen. Gelöst bleibt Jodwasserstoffkreatinin (NEUBAUER, A. 119, 50; 120, 257). — Das freie Aethylkreatinin  $C_6H_{13}N_3O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ , aus dem Hydrojodid und  $Ag_2O$  bereitet, krystallisiert aus absolutem Alkohol in Nadeln, welche bei  $100^\circ \frac{1}{2}H_2O$  verlieren. Löst sich äußerst leicht in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Geht, beim Erhitzen mit Alkohol und  $C_2H_5J$ , wieder in das Hydrojodid  $C_6H_{12}N_3OJ$  über. —  $C_6H_{12}N_3O.Cl$ . Nadeln; ungewein löslich in Alkohol und  $H_2O$ , nicht in Aether. —  $(C_6H_{12}N_3O.Cl)_2.PtCl_4$ . Säulen; in Wasser sehr leicht löslich. —  $C_6H_{12}N_3O.J$ . Lange Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether.

**Aethylaminoacetocyamidin**  $C_5H_9N_3O = NH:C \begin{matrix} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ \diagdown \\ N(C_2H_5).CH_2 \end{matrix}$ . B. Aus Aethylaminoessigsäure und Cyanamid (DUVILLIER, Bl. 47, 401). — Flache Tafeln. Löst sich bei  $25^\circ$  in 11,5 Thln. Wasser, schwerer in Alkohol.

**Glykolylmethylguanidin**  $C_4H_{11}N_3O_3 = (NH_2)_2.C:N(CH_3) \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$  (?). B. Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von chloressigsaurem Methylguanidin auf  $120^\circ$  (HUPPERT, B. 4, 879). Man kocht das Produkt mit  $Pb(OH)_2$  und entfernt das gelöste Blei durch  $H_2S$ . — Rhombische Täfelchen. Sehr leicht löslich in Wasser. Reagirt neutral. — Verbindet sich mit gasförmigem  $HCl$  zu  $C_4H_{11}N_3O_3.HCl$ . Diese Verbindung verliert, beim Erhitzen im  $HCl$ -Strome auf  $100^\circ$ ,  $\frac{1}{2}H_2O$ . —  $(C_4H_{11}N_3O_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Orange gelbe Prismen. —  $C_4H_{11}N_3O_3.Ag_2O$  (?). Schwer löslich.

**Diglykolamidsäure**  $C_4H_7NO_4 = NH(CH_2.CO_2H)_2$ . B. Entsteht, neben Triglykolamidsäure, Glycin und wenig Glykolsäure, beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, A. 122, 257). — D. Chloressigsäure wird in 12–15 Thln. Wasser gelöst, mit Ammoniak stark übersättigt und 10–12 Stunden lang gekocht. Der meiste Salmiak wird durch Auskrystallisiren entfernt und die syrupartige Mutterlauge mit concentrirter Salzsäure versetzt. Die nach einigem Stehen gefällte Triglykolamidsäure wird abfiltrirt, das Filtrat mit  $NH_3$  schwach übersättigt und mit  $ZnCO_3$  bis zur Austreibung allen Ammoniaks gekocht. Der Niederschlag ist diglykolamidsaures Zink; er wird durch  $H_2S$  zerlegt. Das Filtrat liefert, beim Eindampfen, noch etwas diglykolamidsaures Zink, dann bleiben nur noch Glycin und  $ZnCl_2$  in Lösung (HEINTZ, A. 145, 49). Triglykolamidsäure wird mit rauchender Salzsäure auf  $190$ – $200^\circ$  erhitzt (HEINTZ, A. 149, 88). — Rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol oder Aether. 100 Thle. Wasser lösen bei  $5^\circ$  2,43 Thle. Säure; die Lösung reagirt stark sauer.

Salze: HEINTZ, A. 124, 297. —  $NH_4.C_4H_7NO_4$ . Rhombische Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ba(C_4H_7NO_4)_2$ . Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Zn.C_4H_7NO_4$ . Mikroskopische Tafeln, in kaltem und kochendem Wasser äußerst schwer löslich. —  $Pb.C_4H_7NO_4$ . Feine Nadeln (HEINTZ, A. 156, 54). —  $Cu.C_4H_7NO_4 + 2H_2O$ . Tiefblaue, kleine Prismen, in kochendem Wasser schwer löslich. —  $Ag_2.C_4H_7NO_4$ . Krystallinischer Niederschlag, in Wasser und Alkohol unlöslich.

Verbindungen mit Säuren; HEINTZ, A. 136, 213. —  $HCl.C_4H_7NO_4$ . Rechtwinklige Tafeln, sehr leicht in Wasser löslich, weniger in Alkohol. —  $HNO_3.C_4H_7NO_4$ . Undeutlich krystallinisch. —  $H_2SO_4.(C_4H_7NO_4)_2$ . Kleine Prismen; löst sich in Wasser, dabei in seine Bestandtheile zerfallend. Kochender Alkohol spaltet in  $H_2SO_4.C_4H_7NO_4$  und freie Diglykolamidsäure. —  $C_4H_7AgNO_4.AgNO_3 + 4H_2O$ . Langgestreckte (schief?) rhombische Prismen, unlöslich in Alkohol. Durch Wasser wird diglykolamidsaures Silber abgeschieden (HEINTZ, A. 156, 51).

**Nitrosodiglykolamidsäure**  $C_4H_8N_2O_5 = (NO).N(CH_2.CO_2H)_2$ . B. In eine Lösung von Diglykolamidsäure in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,32) wird Calciumnitrit eingetragen. Man neutralisirt mit Kalk, verdampft im Wasserbade zur Trockne und entzieht dem Rückstande das Calciumnitrat durch Alkohol. — Gelbliche Tafeln; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (HEINTZ, A. 138, 300). —  $Ca.C_4H_8N_2O_5 + H_2O$  (bei  $180^\circ$ ) Mikroskopische Nadeln, in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. —  $Ba.C_4H_8N_2O_5$ . Krystallisiert bei niedriger Temperatur mit 2 Mol. Wasser in rhombischen Prismen. Aus der heißen Lösung krystallisiert das Salz  $Ba.C_4H_8N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$  in Krusten. In Wasser schwer löslich. —  $Ag.C_4H_8N_2O_5$ . Prismen, in heißem Wasser schwer löslich.



**Aethyldiglykolamidsäure**  $C_6H_{11}NO_4 = (C_2H_5)_2N.(CH_2.CO_2H)_2$ . *B.* Aus Aethylamin und Chloressigsäure, neben Aethylglycin (s. d.) (HEINTZ, A. 132, 1). — *D.* (s. S. 1187). Das Bleisalz wird mit  $H_2S$  zerlegt, die freie Säure mit  $Cu(HO)_2$  gesättigt und das Kupfersalz mit  $H_2S$  behandelt. — Kurze rhombische Prismen, in Wasser sehr löslich, wenig in Alkohol. —  $Cu.C_6H_9NO_4$ . Blaue, mikroskopische, quadratische Tafeln, in Wasser schwer löslich und noch schwerer in Alkohol.

**Diäthylester**  $C_{10}H_{19}NO_4 = C_6H_9NO_4.(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus diglykolamidsaurem Silber und  $C_2H_5J$ , theils frei, theils als Jodür (HEINTZ, A. 145, 229). Letzteres wird durch  $Ag_2O$  zerlegt. — Oel; Siedep.:  $200-220^\circ$ ; zerfällt mit Baryt in Alkohol und Aethyldiglykolamidsäure.

**Triglykolamidsäure**  $C_8H_9NO_6 = N(CH_2.CO_2H)_3$ . *B.* Beim Kochen von Chloressigsäure mit Ammoniak (HEINTZ, A. 122, 269). — *D.* Wie bei Diglykolamidsäure (S. 1191), nur wird die Chloressigsäure in der gleichen Gewichtsmenge Wasser gelöst (LÜDDECKE, A. 147, 272). — Kleine, prismatische Krystalle; 100 Thle. Wasser lösen bei  $5^\circ$  0,1338 Thle. Säure. Verbindet sich nicht mit Säuren (HEINTZ, A. 136, 221). Zerfällt bei der Destillation in  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $NH(CH_3)_2$  u. a. Geht durch Zink und Schwefelsäure in Aethyldiglykolamidsäure über. Wird von rauchender Salzsäure bei  $190-200^\circ$  in Glykolsäure und Diglykolamidsäure gespalten. Salpetrige Säure ist ohne Wirkung.

**Salze:** LÜDDECKE. —  $(NH_4)_2C_6H_7NO_6 + H_2O$ . *B.* Durch Verdunsten der Lösung der Säure in  $NH_3$  im Wasserbade und Ueberschichten der concentrirten Lösung mit Alkohol (H.). — Zölllange Nadeln. —  $K_2C_6H_7NO_6 + H_2O$ . In Wasser leicht lösliche, lange Nadeln. —  $Ba_3C_6H_6NO_6 + H_2O$ . Rhombische Säulen, schwer löslich in Wasser. —  $Ba_3(C_6H_6NO_6)_2 + 4H_2O$ . Entsteht aus dem zweibasischen Salze durch Kochen mit Baryt. Blättchen, in Wasser unlöslich; geht durch Essigsäure in das zweibasische Salz über. —  $Pb_3C_6H_7NO_6 + 2H_2O$ . Klinorhombische Säulen, löslich in 30 Thln. Wasser. —  $Pb_3(C_6H_6NO_6)_2$ . Blättchen. —  $Ag_3C_6H_6NO_6$ . Krystallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich (H.).

**Triäthylester**  $C_{12}H_{21}NO_6 = C_6H_6NO_6.(C_2H_5)_3$ . *D.* Aus dem Silbersalz und  $C_2H_5J$  (HEINTZ, A. 140, 264). — Dickes Oel; siedet bei  $280-290^\circ$  nicht ganz ohne Zersetzung. In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem.

**Glykocholsäure**  $C_{26}H_{43}NO_5$ . *V.* An Natron gebunden in der Galle der meisten Thiere, besonders in der Rindgalle (neben Taurocholsäure). In der Menschengalle (SCHOTTEN, H. 10, 175). — *D.* Man übergießt frische Rindgalle in einem engen Cylinder mit etwas Aether und giebt, auf je 20 cm Galle, je 1 cm concentrirte reine Salzsäure hinzu. Ist nach einigen Tagen die Masse krystallinisch geworden, so filtrirt man sie ab, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Im Filtrat und dem Waschwasser ist die Taurocholsäure enthalten (HÜFNER, J. pr. [2] 10, 267; 19, 312; 25, 97). Man versetzt frische Galle mit einigen Tropfen  $HCl$ , rührt gut um und filtrirt rasch durch Sand. Zum Filtrat fügt man auf 100 Vol. Galle 5 Vol. konc.  $HCl$  und 30 Vol. Aether, lässt einige Zeit stehen, filtrirt dann und wäscht die Krystalle mit salzsäure- und ätherhaltigem Wasser (MARSHALL, H. 11, 234). Nach EMICH (M. 3, 326) verdunstet man die Galle zur Trockne, zieht den gepulverten Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und nimmt den Rückstand in der 10–15 fachen Menge Wasser auf. Man fügt Benzol hinzu und dann auf je 1 l Galle 40 cm concentrirte Salzsäure und schüttelt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Ochsgalle wird im Wasserbade bis nahe zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Weingeist (von  $90\%$ ) extrahirt, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Kalkmilch gelinde erwärmt. Man filtrirt und versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zu bleibender Trübung. Nach einigen Stunden wird die ausgeschiedene Glykocholsäure abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen, abgepresst und dann wieder in viel Kalkwasser gelöst. Man versetzt die Lösung mit verdünnter rSchwefelsäure bis zu bleibender Trübung (GORUP, A. 157, 286). — Sehr feine Nadeln. Schmelzp.:  $132-134^\circ$  (EMICH). Wasser löst bei  $20^\circ$  0,033; bei  $60^\circ$  0,102; bei  $80^\circ$  0,235; bei  $100^\circ$  0,85%, Glykocholsäure (EMICH). Außerst leicht löslich in Alkohol. Es löst bei  $20^\circ$  Alkohol von  $1\%$  0,035; von  $2\%$  0,049; von  $10\%$  0,1; von  $20\%$  0,275; von  $30\%$  1,674; von  $50\%$  27,53% Glykocholsäure. Bei  $20^\circ$  lösen 1000 Thle.: Aether 0,93 Thle.; Benzol 0,09;  $CHCl_3$  0,11 Thle. Säure (EMICH). Bei  $20^\circ$  lösen 1000 Thle. einprocentiger (wässriger) Taurocholsäurelösung 0,56 Thle., fünfprocentige Taurocholsäurelösung 3,7 Thle. und zehnprocentige Taurocholsäurelösung 6,9 Thle. Glykocholsäure. Geht durch Erhitzen oberhalb  $140^\circ$  in Glykocholonsäure  $C_{26}H_{41}NO_5$  über. Derselbe Körper entsteht bei der Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Glykocholsäure. Durch Kochen mit Kali oder Baryt tritt Spaltung in Glycerin und Cholsäure ein (STRECKER, A. 67, 9)  $C_{26}H_{43}NO_5 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{24}H_{40}O_5$ . Salpetrige Säure erzeugt Chologlykolsäure. Beim Erhitzen mit

alkoholischem  $NH_3$  auf  $160^\circ$  entsteht Cholsäureamid (PELLIZZARI, *G.* 18, 327). Die Säure und ihre löslichen Salze sind rechtsdrehend (HOPPE, *Fr.* 2, 261). Die glykocholsauren Alkalien und Erden sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre wässrigen Lösungen schäumen beim Schütteln wie Seifenwasser. Die Salze der Metalloxyde sind meist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol (STRECKER). Die freie, in Wasser oder Alkohol verteilte Säure lässt sich mit Natron (und Corallin) titrieren (EMICH). — Glykocholsäure wirkt antiseptisch, doch schwächer als Taurocholsäure (EMICH, *M.* 4, 108).

$Na.C_{26}H_{42}NO_6$  (bei  $100^\circ$ ). Wird aus der Lösung in absolutem Alkohol durch wasserhaltigen (STAEDELER, *J.* 1857, 562) Aether in Nadeln gefällt („krystallisirte Galle“). Aus wässriger Lösung scheidet es sich stets amorph aus. 1000 Thle. absoluten Alkohols lösen bei  $15^\circ$  39 Thle. Salz. —  $Ba(C_{26}H_{42}NO_6)_2$  (bei  $100^\circ$ ). Amorph. 1000 Thle. Wasser von  $15^\circ$  lösen 162 Thle. Salz. In absolutem Alkohol ist es viel weniger löslich. Es wird von Kohlensäure nicht zerlegt. —  $Pb(C_{26}H_{42}NO_6)_2$  (bei  $130^\circ$ ). Cholsaure Alkalien (aber nicht die freie Säure) werden durch Bleizucker gefällt. Der Niederschlag ist in Alkohol löslich.

**Aethylester**  $C_{28}H_{47}NO_6 = C_{26}H_{42}NO_6.C_2H_5$ . *B.* Durch zweitägiges Erhitzen einer mit Salzsäuregas gesättigten alkoholischen Lösung von Glykocholsäure im Rohr (SPRINGER, *Am.* 1, 182) — Dunkelbraun. Spec. Gew. = 0,901.

**Paraglykocholsäure**  $C_{26}H_{43}NO_6$ . *B.* Die aus dem Natriumsalz durch Schwefelsäure gefällte Glykocholsäure löst sich meist nicht vollständig in siedendem Wasser. Ungelöst bleibt Paraglykocholsäure. Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Beim Auflösen in Alkohol oder Alkalien geht sie in Glykocholsäure über (STRECKER, *A.* 65, 12). Schmelzp.:  $183-184^\circ$  (EMICH, *M.* 3, 341). Schmeckt sehr bitter.

**Glykocholsäure**  $C_{26}H_{41}NO_6$ . *B.* Beim Behandeln der Glykocholsäure mit concentrirter Salzsäure (STRECKER, *A.* 67, 26). Beim Erhitzen der Glykocholsäure oberhalb  $140^\circ$  (STR.). — Fällt harzartig nieder, kann aber aus Alkohol in Nadeln erhalten werden (STRECKER, *A.* 70, 166). Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol. Bildet mit Baryt ein in Wasser unlösliches Salz. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in Glycin und Cholsäure, resp. Dyslysin. —  $Na.C_{26}H_{40}NO_6$ . Krystallisirt aus absolutem Alkohol (MULDER, *J.* 1847/48, 907).

**Glykodyslysin**  $C_{26}H_{39}NO_4$ . *B.* Bei 12—24stündigem Erhitzen äquivalenter Mengen von Glycin und Cholsäure auf  $190-200^\circ$ , auch beim Erhitzen von Glykocholsäure auf  $190-200^\circ$  (?) (LANG, *Bl.* 25, 182). — Amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht in Aether und Chloroform, sehr leicht in Alkohol. Indifferent. Wird von alkoholischem Kali, beim Kochen, nicht angegriffen. Bei längerem Kochen mit Salzsäure wird Glycin abgeschieden.

**Hyoglykocholsäure**  $C_{26}H_{43}NO_5$ . *V.* Die Schweinegalle enthält die Natriumsalze der  $\alpha\beta$ -Hyoglykocholsäure und wenig  $\beta$ -Hyotaurocholsäure (JOLIN, *H.* 12, 512; vgl. GUNDELACH, STRECKER, *A.* 62, 205). — *D.* Schweinegalle wird mit dem doppelten Vol. Alkohol versetzt, der erhaltene Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat abdestillirt und dann mit gesättigter Glaubersalzlösung gefällt. Den abfiltrirten Niederschlag löst man in heissem Wasser und verdunstet die filtrirte Lösung im Wasserbade. Der Rückstand wird abfiltrirt, in Wasser gelöst und nochmals durch  $Na_2SO_4$  gefällt. Das erhaltene  $\alpha$ -hyoglykocholsaure Natrium krystallisirt man erst aus kochendem Alkohol (von 96%) und dann aus absol. Alkohol um, löst es hier auf in Wasser, fällt mit  $BaCl_2$ , krystallisirt das Baryumsalz aus heissem Alkohol (von 40%) um und zerlegt es schließlich durch Soda.

Das  $\beta$ -hyoglykocholsaure Natrium findet sich im (wässrigen) Filtrate von der Fällung des  $\alpha$ -Salzes (durch  $Na_2SO_4$ ). Dieses Filtrat wird eingedampft, das ausgeschiedene Salz in Wasser gelöst und aus der Lösung, durch  $Na_2SO_4$ , noch  $\alpha$ -Salz gefällt. Man dampft dann wieder ein, krystallisirt das ausgeschiedene  $\beta$ -Salz aus Alkohol um, löst es dann in Alkohol (von 96%) und fällt aus der Lösung, durch allmählichen Zusatz von Aether, erst Farbstoffe und dann das  $\beta$ -Salz. Dieses wird in Wasser gelöst, mit  $BaCl_2$  gefällt, das Baryumsalz aus heissem Alkohol (spec. Gew. = 0,95) umkrystallisirt und dann durch Soda zerlegt.

**$\alpha$ -Säure.** Die Alkalisalze lösen sich viel schwerer in Wasser und werden von konc. Salzlösungen viel leichter und vollständiger gefällt als die Alkalisalze der  $\beta$ -Säure (JOLIN, *H.* 13, 215).

Salze: JOLIN, *H.* 13, 209. —  $Na.C_{27}H_{42}NO_5 + H_2SO_4$  (über Schwefelsäure getrocknet). Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schwach rechtsdrehend in alkoholischer Lösung; die wässrige Lösung ist inaktiv. 1 Thl. Salz löst sich in 9—16 Thln. Wasser, die wässrige Lösung schmeckt intensiv bitter. Verliert bei  $100^\circ$   $\frac{1}{2}H_2O$ . —  $K.A + \frac{1}{2}H_2O$ . Feine Nadeln (aus Wasser) oder amorphes Pulver (aus absol. Alkohol). —  $Mg.A_2$  (bei  $100^\circ$ ).



Körniger Niederschlag, etwas löslich in Wasser. —  $\text{Ba}.\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

**$\beta$ -Säure.** Wurde nicht völlig rein erhalten. Harzartige Tropfen. Etwas löslich in Wasser. Löst sich sehr leicht in Alkohol und wird daraus durch Aether gefällt. Für die alkoholische Lösung ist  $[\alpha]_D = +8,2^\circ$ . Giebt die PETTENKOPF'sche Gallenreaktion. Schmilzt oberhalb  $100^\circ$  zu einer glasartigen Masse. Zerfällt, durch Baryt, in  $\beta$ -Hyocholsäure, Glycin und Taurin.

Salze: JOLIN, *H.* 12, 548. —  $\text{Na}.\bar{\text{A}}$ . Amorph. Die wässrige Lösung ist inaktiv; für die alkoholische Lösung ist  $[\alpha]_D = +3,66^\circ$ . —  $\text{K}.\bar{\text{A}}$ . Amorph. —  $\text{Mg}.\bar{\text{A}}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Niederschlag, der bald syrupartig und hierauf flockig wird. —  $\text{Ca}.\bar{\text{A}}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Gleich dem  $\text{Ba}$ -Salze. —  $\text{Ba}.\bar{\text{A}}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Käsiges Niederschlag, der bald syrupös wird. Ziemlich löslich in heissem Wasser. Sehr schwer löslich in absol. Alkohol. —  $\text{Cu}.\bar{\text{A}}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Unlöslicher Niederschlag; schmilzt beim Erhitzen mit Wasser. —  $\text{Ag}.\bar{\text{A}}$ . Gelatinöser Niederschlag. Löslich in Alkohol.

Säuren  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ . a. **Diaminoessigsäure**  $(\text{NH}_2)_2\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ . B. Findet sich unter den Spaltungsprodukten des Caseïns durch  $\text{HCl}$  (DRECHSEL, *Privatmith.*). Flache Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2.\text{HCl}$ . Täfelchen. Unlöslich in Alkohol.

b. **Hydrazinessigsäure (Glykolsäurehydrazid)**  $\text{NH}_2.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{OH}$ . B. Entsteht, neben Benzoylhydrazin, beim Versetzen von (1 Mol.) Benzoylglykolsäureäthylester mit (2 Mol.) Hydrazin (CURTIUS, *B.* 23, 3029). Man filtrirt von zunächst ausgeschiedenem Benzoylhydrazin ab. — Grofse, glasglänzende Tafeln (aus heissem Alkohol). Schmelzp.:  $93^\circ$ . Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme; reducirt ammoniakalische Silberlösung, unter Spiegelbildung, in der Kälte. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren, in Glykolsäure und Hydrazin. Reagirt neutral. Schmeckt süfs.

### 3. Aminopropionsäuren $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ .

1. **2-( $\alpha$ )-Aminopropionsäure (Alanin)**  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure, beim Abdampfen (STRECKER, *A.* 75, 29). Aus  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester und Ammoniak (KOLBE, *A.* 113, 220). Aus  $\alpha$ -Brompropionsäure und alkoholischem Ammoniak (KEKULÉ, *A.* 130, 18). Bei 18stündigem Kochen von Fibrin mit verdünnter Schwefelsäure (WEYL, *B.* 21, 1530). — D. Man vermischt die Lösung von 2 Thln. Aldehydammoniak und 1 Thl. Blausäure mit überschüssiger Salzsäure und verdampft im Wasserbade. Der sich ausscheidende Salmiak wird abfiltrirt und dem Rückstande, durch wenig Wasser, das Alanin entzogen. Man kocht die Lösung mit  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  und entfernt das gelöste Blei durch  $\text{H}_2\text{S}$  (STRECKER). — Nadeln oder schief-rhombische Säulen; löslich in 4,6 Thln. Wasser bei  $17^\circ$ , in 500 Thln. kaltem Weingeist (von 80%) (STR.). Molekulare Verbrennungswärme = 389,0 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 226); = 387,7 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380). Reagirt neutral, schmeckt stark süfs. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, oder besonders mit konc. Phosphorsäure auf  $220^\circ$ , in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Acetaldehyd; daneben entstehen wenig  $\text{CO}_2$  und Aethylamin (DRECHSEL, *B.* 25, 3503). Aus Alanin und Oxaläther entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxaldiaminopropionsäureester  $\text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_4.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2$  s. u.

Salze: STRECKER. —  $2\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2)_2 + \text{Pb}(\text{HO})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Tiefblaue Nadeln oder rhombische Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ag}.\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2$ . Gelbliche Nadelchen, leicht löslich in Wasser, —  $\text{HCl}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2)_2$ . Leicht lösliche Nadeln. —  $\text{HCl}.\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2$ . Zerfielslich. —  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$ . Feine gelbe Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{HNO}_3.\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2$ . Zerfielsliche, lange Nadeln.

Methylester  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2.\text{CH}_3$ . —  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2.\text{HCl}$ . Dünne Prismen. Schmelzp.:  $157^\circ$  (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 560).

Aethylester  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . — Das Hydrochlorid  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2.\text{HCl}$  bildet büschelförmige Krystalle, die bei  $64$ – $68^\circ$  schmelzen (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 487).

Laktimid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO} = \text{CH}_3.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ . B. Alanin wird im Salzsäuregas auf  $180$  bis  $200^\circ$  erwärmt (PREU, *A.* 134, 372). Es zerfällt dabei zum Theil in  $\text{CO}_2$  und Aethylamin. Die Masse wird mit Wasser und  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  gekocht, die Lösung durch  $\text{H}_2\text{S}$  entbleit, das Filtrat zur Trockne verdunstet und aus dem Rückstande, durch absoluten Alkohol, das Laktimid ausgezogen. — Nadeln oder Blättchen; Schmelzp.:  $275^\circ$ ; sublimirt unzersetzt. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Indifferent.

**$\alpha$ -Methylaminopropionsäure**  $C_4H_9NO_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus (15 Thln.)  $\alpha$ -Chlorpropionsäureester und (30 Thln.) gesättigtem Methylamin bei 120–130° (LINDENBERG, *J. pr.* [2] 12, 244). Das Produkt wird destillirt und der Rückstand mit Baryt gekocht. — Rhombische Prismen; schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in kaltem, absolutem Alkohol. Schmeckt süß. —  $HCl \cdot C_4H_9NO_2$ . Zerfließliche Krystalle; Schmelzp.: 110°. —  $(HCl \cdot C_4H_9NO_2)_2 \cdot PtCl_4$ . Honiggelbe, trikline Prismen. In kaltem  $H_2O$  nicht sehr löslich. —  $HNO_3 \cdot C_4H_9NO_2$ . Monokline Prismen; Schmelzp.: 126°.

**$\alpha$ -Dimethylaminopropionsäure**  $C_5H_{11}NO_2 = CH_3 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brompropionsäure und Dimethylamin (DUVILLIER, *Bz.* [3] 7, 99). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. —  $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 7H_2O$ . Blaue, monokline Krystalle. Löst sich bei 14° in 54 Thln. Wasser; bei 12° in 14 Thln. Alkohol. —  $(C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 4H_2O$ . Grofse, orangerothe, monokline Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 83,63 Thle. —  $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**$\alpha$ -Homobetain**  $C_6H_{15}NO_5 = OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von (1 Mol.) Alanin mit (3 Mol.)  $CH_3J$  (und Holzgeist) und stetem Zusatz von konc. Kalilauge bis zur bleibenden alkalischen Reaktion (WEISS, *Privatmitthl.*). Das Chlorid des  $\alpha$ -Trimethylaminopropionsäureesters  $CH_3 \cdot CH[N(CH_3)_3] \cdot Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  entsteht aus  $\alpha$ -Chlorpropionester und Trimethylamin bei 100° (BRÜHL, *B.* 9, 37). Beim Kochen mit Baryt entsteht daraus die freie  $\alpha$ -Trimethylaminopropionsäure  $C_6H_{18}NO_2 = CH_3 \cdot CH \left\langle \begin{smallmatrix} N(CH_3)_3 \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle O$ , welche sehr zerfließliche, neutral reagierende Krystalle bildet. —  $(C_6H_{14}NO_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$ . Morgenrothe, monokline (HÖFINGHOFF, *Privatmitthl.*) Prismen, leicht löslich in heifsem Wasser. —  $C_6H_{14}NO_2 \cdot Cl \cdot AuCl_3$ . Goldglänzende, lange Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_6H_{13}NO_2)_2 \cdot HJ$ . Sehr leicht lösliche, lange Prismen.

**$\alpha$ -Aethylaminopropionsäure**  $C_5H_{11}NO_2 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brompropionsäure und 3 Mol. Aethylamin (in konc. wässriger Lösung) (DUVILLIER, *A. ch.* [6] 7, 428). — Monokline Krystalle. Bei 25° lösen 100 Thle. Wasser 52,6 Thle. und 100 Thle. Alkohol 1,9 Thle. Verflüchtigt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. —  $Cu(C_5H_9NO_2)_2 + 2H_2O$ . Dunkelblaue, kleine Prismen. —  $C_5H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Goldgelbe Prismen. Sehr leicht löslich in  $H_2O$ , Alkohol und Aether.

**$\alpha$ -Diäthylaminopropionsäure**  $C_7H_{15}NO_2 = CH_3 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brompropionsäure und Diäthylamin (DUVILLIER, *Soc.* 56, 1139); aus Alanin,  $C_2H_5J$  und alkoholischem Kali (*D.*, *Bz.* [3] 3, 505). — Zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. —  $Cu(C_7H_{14}NO_2)_2 + H_2O$ . Tiefviolettrote Tafeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**$\alpha$ -Triäthylaminopropionsäure.** Das Bromid  $Br \cdot N(C_2H_5)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  entsteht in kleiner Menge aus  $\alpha$ -Brompropionsäureester und Triäthylamin bei 100° (DUVILLIER, *Bz.* [3] 2, 142). —  $(C_9H_{20}NO_2 \cdot Cl)_2 \cdot PtCl_4$ . Monokline, gelbe Nadeln und Tafeln.

**Oxalidaminopropionsäurediäthylester**  $C_{12}H_{20}N_2O_6 = C_2O_2[NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . *B.* Entsteht in zwei Modifikationen beim Behandeln von Alanin mit Oxaläther und 5–10% Alkohol (SCHIFF, *B.* 18, 490; vgl. *B.* 17, 403, 1033). Daneben entsteht eine amorphe Säure, welche beim Behandeln mit Alkohol und  $HCl$  ebenfalls die beiden Ester  $C_{12}H_{20}N_2O_6$  liefert. Die beiden Ester werden durch fraktionirtes Krystallisiren erst aus Aether und dann aus Alkohol getrennt.

**$\alpha$ -Modifikation.** Entsteht in kleinerer Menge als die  $\beta$ -Modifikation. Lange, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 152–154°. In Alkohol und Aether schwerer löslich als die  $\beta$ -Modifikation. Wenig löslich in kaltem Wasser. Wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Alkohol, Oxalsäure und Alanin zerlegt.

**$\beta$ -Modifikation.** Blätter. Schmelzp.: 125–127°. Verhält sich gegen  $HCl$  wie die  $\alpha$ -Modifikation.

**$\alpha$ -Guanidinpropionsäure (Alakreatin)**  $C_4H_5N_3O_2 = NH \cdot C(NH_2) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Koncentrirte wässrige Lösungen von Cyanamid und überschüssigem Alanin, mit wenig  $NH_3$  versetzt, werden sich selbst überlassen (BAUMANN, *A.* 167, 83; vgl. SALKOWSKI, *B.* 6, 535). — Kleine prismatische Krystalle. Löslich in 12 Thln.  $H_2O$  bei 15°; kaum löslich in kaltem Alkohol. Geht bei 180° in Alakreatinin über. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Harnstoff (resp.  $CO_2$  und  $NH_3$ ) und Alanin. Quecksilberoxyd oxydirt zu Guanidin (BAUMANN, *B.* 6, 1372).

**Alakreatinin**  $C_4H_7N_3O + H_2O$ . *B.* Beim Erhitzen von Alakreatin auf 180° oder besser durch Kochen desselben mit verdünnter  $H_2SO_4$  (BAUMANN, *B.* 6, 1371). — Krystallisiert aus Wasser in langen Prismen, aus Alkohol in kleinen rhomboëdrischen Krystallen,



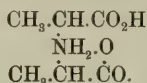
die wasserfrei sind. In Wasser viel leichter löslich als Alakreatin; ziemlich leicht löslich in Alkohol. —  $(C_6H_7N_3O)_2 \cdot ZnCl_2$ . Schüppchen; löslich in 23 Thln. Wasser bei 20°; fast gar nicht in kaltem Alkohol.

**Homokreatin**  $C_5H_{11}N_3O_2 = NH:C(NH_2).N(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Methylaminopropionsäure, Cyanamid und wenig  $NH_3$  (LINDENBERG, *J. pr.* [2] 12, 253). — Monokline, rhombische Prismen. In kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich.

**Didenlaktamidsäure** ( $\alpha$ -Iminopropionsäure)  $C_6H_{11}NO_4 = NH[CH(CH_3).CO_2H]_2$ . *B.* Wurde neben Alanin zufällig erhalten, als Aldehydammoniak erst mit Salzsäure und dann mit Blausäure versetzt wurde (HEINTZ, *A.* 160, 35; 165, 44). Das Produkt wurde mit  $Pb(OH)_2$  gekocht, das Filtrat entbleit, konzentriert und das meiste Alanin durch Alkohol gefällt. Die alkoholischen Lösungen wurden mit Zinkcarbonat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Zurück blieb didenlaktamid-saures Zink. — Feine, mikroskopische Nadeln, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol nicht löslich. —  $NH_4.C_6H_{10}NO_4$ . Krystallisiert aus Alkohol in rechtwinkligen Tafelchen. —  $Zn.C_6H_9NO_4$ . Mikroskopische quadratische Tafeln, in Wasser sehr schwer löslich. —  $Cd.C_6H_9NO_4 + H_2O$ . —  $Pb.C_6H_9NO_4$ . Undeutlich krystallinisch. —  $Cu.C_6H_9NO_4 + 3H_2O$ . Kleine Körner, in Wasser schwer, in Alkohol fast gar nicht löslich. —  $(C_6H_{11}NO_4)_2 \cdot HCl$ . Kleine Nadeln.

**Nitrosodidenlaktamidsäure**  $C_6H_{10}N_2O_5 = N(NO)[CH(CH_3).CO_2H]_2$ . *B.* Aus Didenlaktamidsäure und salpetriger Säure, wie Nitrosodiglykolamidsäure (HEINTZ, *A.* 165, 59). — Mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. —  $Ca.C_6H_9N_2O_5 + 3H_2O$ . Krystalle.

Beim Kochen von  $\alpha$ -Imidopropionitril mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure erhielten ERLIENMEYER, PASSAVANT (*A.* 200, 130) eine Dilaktamidsäure  $C_6H_{11}NO_4$  als Syrup, der bei 100° zu einem amorphen, sehr hygroskopischen Pulver eintrocknete. Die Säure war unlöslich in Alkohol und Aether und lieferte ein amorphes, zerfließliches Kalksalz  $Ca(C_6H_{10}NO_4)_2$  (bei 100°). *E., P.* geben der Säure die Formel:



Vielleicht ist das Salz:  $Ca(C_6H_9NO_3)_2 + 2H_2O$  und die Dilaktamidsäure ein Anhydrid der  $\alpha$ -Iminopropionsäure.

**Nitrilpropionsäure**  $C_5H_7NO_2 = N[CH(CH_3).CO_2H]$ . Das Hydrocyanalidin  $C_5H_{12}N_4$  (S. 920) kann als das Nitril  $N[CH(CH_3).CN]_3$  dieser Säure betrachtet werden (ERLIENMEYER, PASSAVANT, *A.* 200, 134).

2. **Sarkosinsäure**  $C_5H_9NO_2$  (isomer mit Alanin). *V.* Im rohen Schellack (HERTZ, *J.* 1876, 912). — Schuppen, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. Schmelzp.: 195°. Reagiert sauer. Giebt mit salpetriger Säure Milchsäure. Das Silbersalz krystallisiert, das Ba- und Ca-Salz nicht.

3.  **$\beta$ -Aminopropionsäure** ( $\beta$ -Alanin)  $NH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben  $\beta$ -Dilaktamidsäure (HEINTZ, *A.* 156, 36). Aus Cyanessigsäure mit Zink und Schwefelsäure (ENGEL, *B.* 8, 1597). Der Aethylester entsteht bei 10 stündigem Erhitzen auf 110–115° von 15 g Akrylsäureester mit 55 cc alkalischem  $NH_3$  (von 15%) (WENDER, *G.* 19, 438). Phenylureidopropionsäure  $NH(C_6H_5).CO.NH.C_2H_4.CO_2H$  entsteht beim Erwärmen von Succinylphenylbromamid  $NHBr.CO.C_2H_4.CO.NH.C_6H_5$  mit Kalilauge (HOOGWERFF, DORP, *R.* 9, 54). Bei 2 stündigem Erwärmen von Succinimid mit  $KBrO$  und (6 Mol.) Kalilauge (von 10%) auf 50–60° (HOOGWERFF, DORP, *R.* 10, 5). Aus  $\beta$ -Nitrosopropionsäure mit Natriumamalgam (PECHMANN, *A.* 264, 288). — *D.* 1 Thl.  $\beta$ -Jodpropionsäure und 20 Thle. konzentriertes Ammoniak bleiben einige Wochen stehen. Dann wird mit  $PbO$  eingedampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, die Lösung durch  $H_2S$  entbleit und auf dem Wasserbade eingedampft. Die im Exsiccator erstarrte Masse presst man ab, löst sie in wenig Wasser und fällt partiell mit Alkohol (MULDER, *B.* 9, 1903). — Prismen, in Wasser sehr leicht löslich, wenig in absolutem Alkohol. Schmelzp.: 196° (H., D.). Schmilzt nicht bei 220° (KWIŚDA, *M.* 12, 422). Zerfällt bei höherer Temperatur in Ammoniak und Akrylsäure. Schmeckt süß. —  $Cu(C_3H_6NO_2)_2 + 6H_2O$ . Dunkelblaue, rhombische Prismen.

**$\beta$ -Homobetain**  $C_6H_{15}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.CH_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Bei sechsstündigem Erhitzen auf 100° einer 33 procentigen Lösung von überschüssigem Trimethylamin mit  $\beta$ -Jodpropionsäure (WEISS, *Privatmitth.*). —  $(C_6H_{14}NO_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$ . Monokline (HÖRINGHOFF), orangefarbene Prismen. —  $C_6H_{14}NO_2.Cl.AuCl_4$ . Goldgelbe Nadeln oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**$\beta$ -Guanidinpropionsäure**  $C_4H_5N_3O_2 = NH:C(NH_2).NH.CH_2.CH_2.CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Aminopropionsäure, Cyanamid und wenig  $NH_3$  (MULDER, B. 8, 1266). — Krystalle. Zerfällt erst bei 205–210° in Guanidin und Propionsäure (?). —  $C_4H_5N_3O_2.HCl + H_2O$ . Sehr hygroskopische Nadeln, die sich oberhalb 140° zersetzen (MULDER, B. 9, 1905).

**$\beta$ -Dilaktamidsäure ( $\beta$ -Iminopropionsäure)**  $C_6H_7NO_4 = NH(CH_2.CH_2.CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von  $\beta$ -Jodpropionsäure mit Ammoniak, neben  $\beta$ -Aminopropionsäure (HEINTZ, A. 156, 40). — Konnte von MULDER (B. 9, 1904) nicht erhalten werden. — D. Das Produkt der Einwirkung von  $NH_3$  auf  $\beta$ - $C_6H_6JO_2$  wird mit  $PbO$  gekocht, die Lösung entleitet und mit  $Ag_2O$  neutralisirt. Das gefällte  $\beta$ -dilaktamidsaure Silber zerlegt man durch  $H_2S$ . — Langsam krystallinisch erstarrender Syrup. —  $Pb(C_6H_7NO_4)_2$ . Sehr kleine, dünne Tafelchen. —  $Ag_2.C_6H_7NO_4$ . Fast unlöslicher Niederschlag. —  $Ag.C_6H_7NO_4 + AgNO_3 = Ag_2.C_6H_7NO_4.HNO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle, löslich in Wasser.

**$\alpha$ -Hydrazipropionsäure**  $\begin{matrix} NH \\ > \\ NH \end{matrix} C(CH_3).CO_2H$  s. S. 587.

#### 4. Aminobuttersäuren $C_4H_7NO_2$ .

1. **2-( $\alpha$ )-Aminobuttersäure**  $CH_3.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Brombuttersäure mit Ammoniak (SCHNEIDER, A. Spl. 2, 71; FRIEDEL, MACHUCA, A. Spl. 2, 73). — Blättchen; löslich in 3,5 Thln. kaltem Wasser und in 550 Thln. siedendem Alkohol (SCH.). Schmeckt süß.

Salze: SCHNEIDER. —  $(C_4H_7NO_2)_2Pb + Pb(OH)_2$ , in Wasser schwer löslich. — Das Kupfersalz bildet blassblaue Blättchen; es löst sich sehr schwer in heißem Wasser (HEINTZ, A. 198, 65). —  $Ag.C_4H_7NO_2$ . Kleine Säulen. —  $HCl.C_4H_7NO_2$ . Spiessige Krystalle. —  $HNO_3.C_4H_7NO_2$ . Nadeln.

**Methylaminobuttersäure**  $C_5H_{11}NO_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.CH_3).CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Brombuttersäure mit konzentrirtem, wässerigem Methylamin (DUVILLIER, A. ch. [5] 20, 188). — Blättchen (aus Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Schmeckt süß. Sublimirt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen. —  $Cu(C_5H_{11}NO_2)_2 + 2H_2O$ . Kleine blaue Krystalle, löslich in Alkohol. —  $C_5H_{11}NO_2.HCl$ . Undeutliche Krystalle. Löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Schmilzt und entwickelt  $HCl$  bei 150°. —  $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangerothe Krystalle, äußerst löslich in Wasser und Alkohol. Krystallisirt bei 0° mit  $5H_2O$ . —  $C_6H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$ . Große gelbe Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $C_5H_{11}NO_2.HNO_3$ . Syrup.

**Trimethylaminobuttersäure**  $C_7H_{17}NO_3 = OH.N(CH_3)_3.CH(C_2H_5).CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brombuttersäure und Trimethylamin bei 100° (DUVILLIER, J. 1887, 1651). — Große Krystalle (aus Alkohol). Geht bei 120° in das Anhydrid  $C_7H_{15}NO_2$  über. Das Anhydrid löst sich äußerst leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol; es schmeckt bitter. —  $(C_7H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$ . Orangefarbene Prismen. Kaum löslich in Alkohol.

**Aethylaminobuttersäure**  $C_6H_{13}NO_2 = CH_3.CH_2.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brombuttersäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Gleich der Methylaminobuttersäure, ist nur in Wasser und Alkohol weniger löslich als diese. —  $Cu(C_6H_{13}NO_2)_2 + 2H_2O$ . Dunkelblaue Blättchen, wenig löslich in kaltem Wasser. —  $C_6H_{13}NO_2.HCl$ . Undeutliche, sehr zerfließliche Krystalle. —  $(C_6H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangerothe Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3$ . —  $(C_6H_{13}NO_2)_2.H_2SO_4$ . Feine Nadeln. Ziemlich löslich in absolutem Alkohol, sehr leicht in Wasser.

**$\alpha$ -Oxybutyrocyamin**  $C_6H_{11}N_3O_2 = CH_3.CH_2.CH(CO_2H).NH.C(NH).NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Aminobuttersäure, Cyanamid und etwas Ammoniak (DUVILLIER, J. 1880, 420). — Feine Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aether, fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in verdünnten Säuren. Geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure über in

**$\alpha$ -Oxybutyrocyamidin**  $C_6H_9N_3O + H_2O = CH_3.CH_2.CH \begin{matrix} NH.C(NH) \\ > \\ CO.NH \end{matrix} + H_2O$ . Krystalle, die bei 105° wasserfrei werden (D.). Ziemlich löslich in Alkohol.

**$\alpha$ -Butyrykreatinin (Methylamino- $\alpha$ -Butyrocyamidin)**  $C_6H_{11}N_3O = C_2H_5.CH \begin{matrix} N(CH_3) \\ > \\ CO.NH \end{matrix} C:NH$ . B. Aus  $\alpha$ -Methylaminobuttersäure, Cyanamid und etwas  $NH_3$  (DUVILLIER, Bl. 39, 539). — Krystalle, löslich in  $NH_3$ .

**Aethylamino- $\alpha$ -Butyrocyamidin**  $C_7H_{13}N_3O = CH_3.CH_2.CH \begin{matrix} N(C_2H_5).C:NH \\ > \\ CO \end{matrix}$ . B. Bei längerer Einwirkung von Cyanamid auf  $\alpha$ -Aethylaminobuttersäure (DUVILLIER, Bl. 42, 265). — Durchsichtige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.



Diäthylaminobuttersäure  $C_8H_{17}NO_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brombuttersäure und Diäthylamin, in konzentrierten wässrigen Lösungen (Duvillier, *Bl.* 43, 615). Aus  $\alpha$ -Aminobuttersäure,  $C_2H_5J$  und alkoholischem Kali (Duvillier, *Bl.* [3] 3, 504). — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $135^\circ$ . Zerfließlich. Löslich in Alkohol, sehr wenig in Aether. —  $Cu(C_4H_9NO_2)_2$ . Tiefviolette Krystalle; leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2.  **$\beta$ -Aminobuttersäure**  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei zweitägigem Digeriren von 1 Vol.  $\beta$ -Chlorbuttersäureester mit 9 Vol. konzentriertem alkoholischen Ammoniak bei  $70-80^\circ$  entsteht  $\beta$ -Amidobuttersäureamid, das, beim Kochen mit Wasser und Bleioxydhydrat, in  $NH_3$  und  $\beta$ -aminobuttersäures Blei zerfällt (Balbiano, *B.* 13, 312). —  $\beta$ -Aminobuttersäure krystallisiert in äußerst zerfließlichen Blättchen.

3.  **$\beta$ -Aminobuttersäure** (?). *B.* Bei zehnstündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100 bis  $105^\circ$  von Crotonsäure mit konzentriertem  $NH_3$  (Engel, *Bl.* 50, 102). — Krystalle. Löslich in 1 Thl. Wasser. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. —  $Cu_2\bar{A}_2 + 4H_2O$ . Grofse Krystalle.

Säure  $CH_3 \cdot CHBr(NH \cdot CO_2H) \cdot CBr_2 \cdot CO_2H$  siehe S. 1206.

4.  **$\gamma$ -Aminobuttersäure (Piperidinsäure)**  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintropfen von Piperylurethan  $C_6H_{10}N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  in abgekühlte, rauchende Salpetersäure entsteht ein Säureester  $C_6H_5O_2 \cdot N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (?). Durch Erhitzen mit konc. Salzsäure oberhalb  $100^\circ$  zerfällt dieser Ester in  $C_2H_5Cl$ ,  $CO_2$  und  $\gamma$ -Aminobuttersäure (Schotten, *B.* 16, 644). Bei dreistündigem Erhitzen auf  $170-180^\circ$  von (8 g)  $\beta$ -Phthaliminoäthylmalonsäurediäthylester mit (40 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,13) (W. Aschan, 24, 2450). — *D.* Man erhitzt (100 g) Phthalyl- $\gamma$ -Aminobuttersäurenitril  $C_8H_9O_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$  mit (100 ccm) Vitriolöl 10 Minuten lang auf dem Wasserbade, fügt darauf (200 ccm) Wasser hinzu und kocht die Lösung drei Stunden lang am Kühler. Man filtrirt die erkaltete Lösung nach 12 Stunden und kocht das erkaltete Filtrat mit  $BaCO_3$ . Das Filtrat vom  $BaSO_4$  dampft man ein und krystallisiert den Rückstand aus Holzgeist + Aether um (Gabriel, *B.* 23, 1772). — Blättchen (aus Holzgeist + Aether). Schmilzt bei  $183-184^\circ$ , unter Zerfall in Pyrrolidon und  $H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_4H_9NO_2 \cdot HCl$  (bei  $100^\circ$ ). Derbe Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Sch.). —  $(C_4H_9NO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Grofse, glänzende Prismen (Sch.).

Anhydrid (Pyrrolidon)  $C_4H_7NO = \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} > NH$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\gamma$ -Aminobuttersäure über ihren Schmelzpunkt (Gabriel, *B.* 22, 3338). — Krystallmasse. Schmelzp.:  $245^\circ$ . Krystallisiert auch mit 1 Mol.  $H_2O$  und schmilzt dann bei  $35^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser. Giftig.

5.  **$\alpha$ -Aminoisobuttersäure, 2-Aminomethylpropansäure**  $(CH_3)_2C(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Acetonylharnstoff mit rauchender Salzsäure auf  $150-160^\circ$  (Urech, *A.* 164, 268). Entsteht in kleiner Menge, neben viel  $\beta$ -Aminoisovaleriansäure, beim Kochen von Diacetaminosulfat (30 g) mit Chromsäuremischung (54 g  $K_2Cr_2O_7$ , 300 g  $H_2O$ , 100 g  $H_2SO_4$ ) (Heintz, *A.* 198, 46); aus salzsaurem Diacetamin und wässriger Blausäure bei  $120^\circ$ , neben Carbyldiacetonamin (Heintz, *A.* 192, 343). Das Nitril entsteht beim Erwärmen von Blausäureaceton  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CN$  (S. 979) mit (1 Mol.) alkoholischem Ammoniak auf ( $50-60^\circ$ ) (Tiemann, Friedländer, *B.* 14, 1971). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Bromisobuttersäure mit  $NH_3$  entstehen Aminoisobuttersäure, ebenso viel  $\alpha$ -Oxybuttersäure und etwas Methakrylsäure (?) (Duvillier, Chancel, *Bl.* [3] 7, 102). — *D.* Man behandelt das Nitril erst mit konzentrierter Salzsäure in der Kälte und dann mit verdünnter Salzsäure in der Wärme (Tiemann, Friedländer). Man oxydirt Diacetamin mit Chromsäure, destillirt die flüchtigen Säuren ab, neutralisiert den Rückstand mit Baryt und kocht ihn dann mit  $K_2CO_3$ . Die filtrirte Lösung dampft man ein und zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus. Hierbei bleiben aminoisobuttersäures Kalium und  $K_2SO_4$  ungelöst, während Aminodimethylpropionsäure in Lösung geht. Aus dieser Säure stellt man, durch Kochen mit frisch gefälltem Kupferoxydhydrat (Kupfersulfat und Barytlösung), das Kupfersalz dar (A. 198, 46). — Ziemlich grofse, süfsschmeckende, monokline Tafeln (Haushofer, *J.* 1881, 705). Sublimirt gegen  $220^\circ$ , ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. Unlöslich in Aether. Zerfällt bei raschem Erhitzen in  $CO_2$  und Isopropylamin (?).

Salze: Tiemann, Friedländer. —  $Mg_2\bar{A}_2$ . Zerfließliche Prismen. —  $Ba_2\bar{A}_2 + 3H_2O$ . Nadeln. —  $Cu(C_4H_9NO_2)_2$ . Tief violette Krystallblätter, nicht besonders leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (Heintz). —  $Ag_2C_4H_9NO_2$ . Nadeln. —  $HCl \cdot C_4H_9NO_2 + 2H_2O$ . Kurze Prismen (Urech). Krystallisiert auch wasserfrei (T., Fr.). —  $C_4H_9NO_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ . Lange Spiefse (Marckwald, Neumark, Stelzner, *B.* 24, 3283).

### 5. Säuren $C_5H_{11}NO_2$ .

1. **2-( $\alpha$ )-Aminovaleriansäure**  $CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von Butyraldehydammoniak mit Blausäure und Salzsäure (LIPP, A. 211, 359). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Bromvaleriansäure mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak auf  $130^\circ$  (JUSLIN, Bl. 37, 4). Findet sich unter den Zersetzungsprodukten des Eiweißes durch Baryt(?) (SCHÜTZENBERGER, A. ch. [5] 16, 289). Das Benzoylderivat  $NH(C_6H_5O).C_4H_8.CO_2H$  dieser Säure entsteht bei der Oxydation von Benzoylconiin durch  $KMnO_4$  (BAUM, B. 19, 506). — *D.* Man versetzt 30 g krystallisierten Butyraldehydammoniaks, allmählich und unter Abkühlung, mit 45 g 30procentiger Blausäure und fügt dann das gleiche Volumen konzentrierte Salzsäure hinzu. Man kocht  $\frac{1}{2}$  Stunde lang, verdunstet im Wasserbade, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und zerlegt das in Lösung gegangene Salz mit  $Ag_2O$  (LIPP). — Atlasglänzende Blättchen (aus Alkohol von 92%). Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unzersetzt sublimieren. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (von 92%), unlöslich in Aether. Schmeckt süß.

Salze: LIPP. —  $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2$ . Blaue, mikroskopische Blättchen. Löst sich, einmal ausgeschieden, sehr schwer in Wasser; in heißem nicht viel mehr als in kaltem. Unlöslich in Alkohol. —  $Ag_2A$ . Mikroskopische Prismen. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser. —  $C_5H_{11}NO_2.HCl$ . Stark glänzende, büschelförmig vereinigte Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Schmelzen. —  $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_2$ . Gelbrothe Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt rasch an der Luft. Verliert bei  $100^\circ$  langsam 2 Mol.  $HCl$ . —  $C_5H_{11}NO_2.HNO_3$ . Flache Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Aether.

**$\alpha$ -Methylaminovaleriansäure**  $C_6H_{13}NO_2 + H_2O = CH_3.CH_2.CH_2.CH(NH.CH_3).CO_2H + H_2O$ . *B.* Man erwärmt äquivalente Mengen Butyraldehyd und  $HCN$  (in konzentrierter, wässriger Lösung), giebt dann die wässrige Lösung von (1 Mol.) Methylamin hinzu und erwärmt abermals. Das gebildete Nitril wird durch  $HCl$  verseift (MENOZZI, BELLONI, G. 17, 116). — Glänzende Nadeln. Zersetzt sich von  $110^\circ$  an. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. Verliert das Krystallwasser über  $H_2SO_4$ . Schmeckt süß. —  $Cu.A_2 + 2H_2O$ . Blaue Prismen. —  $HCl.C_6H_{13}NO_2$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol. —  $HNO_3.C_6H_{13}NO_2$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $H_2SO_4.(C_6H_{13}NO_2)_2$ . Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Dieselbe (?) **Aminovaleriansäure** findet sich in den etiolirten Keimlingen von *Lupinus luteus* (SCHULZE, BARBIERI, J pr. [2] 27, 353) und von *Vicia sativa* (SCHULZE, H. 17, 212). Das Kupfersalz dieser Säure findet sich in der Mutterlauge von der Darstellung des Kupfersalzes der Phenylaminopropionsäure  $C_9H_{11}NO_2$  (s. d. Säure). — Glänzende Blättchen (aus verdünntem Alkohol). Sublimirbar. Ziemlich leicht löslich in Wasser, wenig in starkem Alkohol. — Das Kupfersalz ist blau, krystallinisch, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. —  $C_5H_{11}NO_2.HCl$ . Kleine Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. **4-( $\gamma$ )-Aminovaleriansäure**  $CH_3.CH(NH_2).CH_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Man trägt (in Portionen von 10–20 g) 200 g Natriumamalgam (mit  $2\frac{1}{2}\%$  Na) in die Lösung von 20 g Phenylhydrazinlävulinsäure in 200 g Alkohol (von 96%) ein. Die Lösung ist durch Eisessig stets sauer zu halten und darf sich nicht über  $15^\circ$  erhitzen (TAFEL, B. 19, 2415).  $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH_2.CH_2.CO_2H + 4H = C_5H_{11}NO_2 + C_6H_5.NH_2$ . Man kocht 5-Methylpyrrolidon  $C_5H_9NO$  mit einer Lösung von ( $2\frac{1}{2}$  Thln.) Barythydrat in (10 Thln.) Wasser und zersetzt das gebildete Salz durch Einleiten von  $CO_2$  (TAFEL, B. 22, 1861). — Krystalldrusen. Schmelzp.:  $193^\circ$ . Zerfällt bei der Destillation in  $H_2O$  und das Anhydrid. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, ganz unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol. Wird durch Kochen mit konzentrierter Natronlauge oder konzentrierter Salzsäure nicht zersetzt. —  $C_5H_{11}NO_2.HCl$ . Spieße (aus Alkohol und Aether). Schmelzp.:  $154^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Das Platindoppelsalz krystallisirt in gelben Blättchen, die sich gegen  $200^\circ$  zersetzen.

**Aethylester**  $C_5H_{11}NO_2 = C_5H_{10}NO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Aminovaleriansäure, Alkohol und Salzsäuregas (TAFEL, B. 22, 1862). —  $C_5H_{11}NO_2.HCl$ . Atlasglänzende Blätter (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.:  $92^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. **5-( $\delta$ )-Aminovaleriansäure**  $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H$ . *B.* Benzoyl- $\delta$ -Aminovaleriansäure  $NH(C_6H_5O).C_4H_8.CO_2H$  (s. Benzoësäure) zerfällt, beim Erhitzen mit konc.  $HCl$  in Benzoësäure und  $\delta$ -Aminovaleriansäure (SCHOTTEN, B. 17, 2546; 21, 2240). Beim Erhitzen von  $\gamma$ -Phtaliminopropylmalonsäurediäthylester  $C_8H_{10}O_2.N.CH_2.CH_2.CH_2.CO_2$ .



$C_6H_5$ , mit Salzsäure auf 180–190° (GABRIEL, B. 23, 1769). Entsteht bei der Fäulnis von Fleisch und Fibrin (E. und H. SALKOWSKI, B. 16, 1192). — D. Man kocht (21 g) Malonsäurediäthylester mit (3 g) Natrium, gelöst in (30 g) Alkohol, und (30 g)  $\gamma$ -Brompropylphtalimid vier Stunden lang am Kühler, gießt darauf in Wasser und destillirt im Dampfstrom. Den nicht flüchtigen Antheil behandelt man mit Aether und erhitzt das in den Aether Uebergegangene mit (ca. 5 Thln.) Salzsäure auf 170° (GABRIEL, ASCHAN, B. 24, 1365). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmilzt bei 157–158°, dabei in Wasser und das Anhydrid zerfallend. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit festem Natron, in  $CO_2$ , Butylamin,  $NH_3$  u. s. w. Die wässerige Lösung wird nicht gefällt durch Kupferacetat. —  $C_6H_{11}NO_2.HCl$ . Rhombische Tafeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Nicht giftig. —  $(C_6H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Lange, rhombische Tafeln. Leicht löslich in Wasser. —  $C_6H_{11}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$ . Grobe dunkelgelbe, monokline (?) Krystalle (E. u. H. S.). Schmelzp.: 86–87° (G., A.).

**Anhydrid (Oxypiperidin, Piperidon)**  $C_5H_9NO$ . B. Beim Erhitzen von  $\delta$ -Aminovaleriansäure; bei der Destillation von Benzoyl- $\delta$ -Amidovaleriansäure (SCHOTTEN, B. 21, 2241). — Krystallinisch. Schmelzp.: 39–40°; Siedep.: 256°. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in verd. Säuren. Unlöslich in concentrirter Natronlauge; geht durch Kochen mit konc. Natronlauge (oder konc. HCl) in  $\delta$ -Aminovaleriansäure über. — Giftig.

**Acetylderivat**  $C_7H_{11}NO_2 = C_5H_8NO.C_2H_3O$ . B. Durch Kochen des Anhydrids  $C_5H_9NO$  mit Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN, B. 21, 2242). — Flüssig. Siedep.: 238°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

4.  **$\alpha$ -Aminoisovaleriansäure, 3-Amino-2-Methylbutansäure(4)**  $(CH_3)_2.CH.CH(NH_2).CO_2H$ . V. In der Bauchspeicheldrüse des Ochsen (GORUP, A. 98, 15). (Diese Säure ist vielleicht nur isomer mit der synthetisch dargestellten Aminosäure) — B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure (oder Bromisobutylameisensäure — SCHMIDT, SACHTELEEN, A. 193, 105) mit konc.  $NH_3$  im Rohr auf 100° (FITTIG, CLARK, A. 139, 200); aus  $\alpha$ -Chlorisovaleriansäure und alkoholischem Ammoniak bei 120° (SCHLEBUSCH, A. 141, 326). Bei einstündigem Kochen von 6 g des entsprechenden Nitrils mit 2 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,1) (LIPP, A. 205, 18). — Blättchen, aus mikroskopischen, monoklinen Prismen bestehend. Sublimirt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

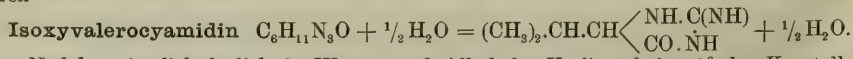
Salze: FITTIG, CLARK. —  $Cu(C_6H_{10}NO_2)_2$ . Schuppen, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ag.C_6H_{10}NO_2$ . Kugelige Krystallaggregate, in heissem Wasser schwer, in kaltem fast unlöslich. —  $HCl.C_6H_{11}NO_2$ . Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $HNO_3.C_6H_{11}NO_2$ . Strahlig-krystallinische Masse, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Methylaminoisovaleriansäure**  $C_6H_{13}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.CH_3).CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure mit wässriger Methylaminlösung (DUVILLIER, A. ch. [5] 21, 434). — Pulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether. Sublimirt theilweise unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. —  $C_6H_{13}NO_2.HCl$ . Syrup, der langsam krystallinisch erstarrt. —  $C_6H_{13}NO_2.HCl.AuCl_3 + H_2O$ . Goldgelbe, kleine Prismen; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**Trimethylaminovaleriansäure**  $(CH_3)_3.CH.CH[N(CH_3)_3.OH].CO_2H$ . B. Entsteht, in kleiner Menge, neben Dimethylakrylsäure und viel  $N(CH_3)_3.Br$ , aus  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure und Trimethylamin bei 90° (DUVILLIER, Bl. [3] 3, 507). Wird leichter erhalten durch 10–18stündiges Erhitzen auf 100–110° von 1 Thl. aminoisovaleriansaurem Zink mit 4 Thln.  $CH_3J$  und 1 Thl.  $ZnO$  (D., B. 23 [2] 610). —  $(C_6H_{18}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + 4H_2O$ . Gelbe, schiefe Prismen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $C_6H_{18}NO_2.Cl.AuCl_3$ . Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

**Aethylaminoisovaleriansäure**  $C_8H_{15}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Bromisovaleriansäure und Aethylamin (DUVILLIER). — Mikroskopische Nadeln. —  $Cu(C_8H_{14}NO_2)_2$  (bei 120°). Violette Krystallmasse. —  $C_8H_{15}NO_2.HCl$ . Undeutliche Krystalle.

**Isoxyvalerocyamin**  $C_6H_{13}N_3O_2 = (CH_3)_2.CH.CH(CO_2H).NH.C(NH).NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Aminoisovaleriansäure, Cyanamid und  $NH_3$  (DUVILLIER). — Kleine Würfel; sind wenig löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol. Giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren



Feine Nadeln, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Verliert bei 150° das Krystallwasser (DUVILLIER).

**Isovalerkeatinin**  $C_7N_3O = (CH_3)_2CH.CH \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_3) \\ \diagdown CO.NH \end{smallmatrix} C:NH$ . B. Aus Methylaminoisovaleriansäure, Cyanamid und  $NH_3$  (Duvillier, *Bl.* 39, 539). — Löslich in Alkohol.

5.  **$\beta$ -Aminoisovaleriansäure, 2-Amino-2-Methylbutansäure (4)**  $C_5H_{11}NO_2 + H_2O = (CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CO_2H + H_2O$ . B. Entsteht, neben Aminoisobuttersäure u. s. w., bei der Oxydation von Diacetanaminsulfat mit Chromsäuremischung (Heintz, *A.* 198, 51). Beim Behandeln von  $\beta$ -Nitrosovaleriansäure mit Sn und HCl (Bredt, *B.* 15, 2320). — D. Siehe  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure. Aus der rohen Säure stellt man das Kupfersalz dar und zerlegt dieses durch  $H_2S$  — Glasglänzende Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.:  $217^\circ$ . Beginnt bei  $180^\circ$  zu sublimiren. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. —  $C_5H_{11}NO_2.HCl + H_2O$ . Nadeln, äußerst löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Schmilzt gegen  $120^\circ$  und liefert beim Erhitzen Salmiak. —  $(C_5H_{11}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Nadeln oder trikline Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2 + 2H_2O$ . Kleine, blaue, monokline Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ag.C_5H_{10}NO_2$ . Körnige Krystalle. —  $2Ag.C_5H_{10}NO_2 + AgNO_3 + H_2O$ . B. Beim Versetzen einer concentrirten wässerigen Lösung der Säure mit  $AgNO_3$  und einigen Tropfen  $NH_3$ . Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem.

**Iminodimethylessigdimethylpropionsäure**  $C_9H_{17}NO_4 = NH \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H \\ \diagdown C(CH_3)_2.CO_2H \end{smallmatrix}$ .

B. Bildet, neben wenig Aminodimethylpropionsäure, das Hauptprodukt der Einwirkung von Chromsäurelösung auf Triacetamin (Heintz, *A.* 198, 69). — D. Man kocht ein Gemisch von 20 g Triacetamin, 35,2 g  $K_2Cr_2O_7$ , 20 cem  $H_2SO_4$  und 200 cem  $H_2O$ , kocht die Flüssigkeit mit  $K_2CO_3$ , übersättigt das Filtrat schwach mit  $H_2SO_4$  und lässt das meiste  $K_2SO_4$  auskrystallisiren. Den Rückstand versetzt man mit absolutem Alkohol und fällt alles gelöste Kali durch Schwefelsäure (3 Vol.  $H_2SO_4$ , 2 Vol.  $H_2O$ ) aus. Endlich wird der Alkohol verjagt, die gelöste Schwefelsäure durch Aetzbaryt genau ausgefällt und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Kleine Krystallkörner, reagirt und schmeckt sauer. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Bildung von Aminoisobuttersäure. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, in Alkohol äußerst wenig löslich. —  $C_9H_{17}NO_4.HCl$ . Reichlich löslich in Alkohol, nicht in Aether. Verbindet sich nicht mit  $PtCl_4$ . —  $K.C_9H_{16}NO_4 + 2H_2O$ . —  $Zn(C_9H_{16}NO_4)_2 + 6H_2O$ . Krystalle, ziemlich löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $Zn.C_9H_{15}NO_4 + H_2O$ . Mikroskopische Krystalle, kaum löslich in Wasser. —  $Cu.C_9H_{15}NO_4 + H_2O$ . Sehr kleine, fast schwarzblaue Krystalle, in Wasser schwer löslich. —  $Ag.C_9H_{16}NO_4$ . —  $Ag.C_9H_{16}NO_4 + AgNO_3 + H_2O$ . Feine Körner.

6. **Diaminoveriansäure** siehe Ornithursäure.

## 6. Aminocaprinsäuren $C_6H_{13}NO_2$ .

1. **2-( $\alpha$ )-Aminonormalcaprinsäure (aktives Leucin)**  $CH_3.(CH_2)_3.CH(NH_2).CO_2H$ .

V. Sehr verbreitet im thierischen Organismus (Frerichs, Städel, *J.* 1856, 702): normal in der Milz, dem Pankreas, den Lymph- und Speicheldrüsen, der Schild- und Thymusdrüse (Radziejewsky, *Z.* 1866, 416), im Eiter (Bödeker, *J.* 1856, 713), im Gehirn (W. Müller, *A.* 103, 145). In Krankheiten kommt das Leucin zuweilen in größerer Menge vor, in der Leber (Frerichs, Städel, *J.* 1854, 675; bei Typhus: Städel, *J.* 1856, 708, bei Leukämie: E. Salkowski, *J. Th.* 1880, 457, in der Leber und im Harn bei Variola und Typhus (Valentiner, *J.* 1854, 675) und bei Phosphorvergiftung (Sotnitschewski, *H.* 3, 391). In niederen Thieren (Schmetterlingsraupen: Schwarzenbach, *J.* 1857, 538; Spinnen, Flusskrebse u. s. w.). Im Fliegenschwamm (H. Ludwig, *J.* 1862, 516), im Saft der Wickenkeime (Gorup, *B.* 7, 146) und von *Chenopodium album* (Reinsch, *J.* 1863, 614; 1867, 531). In den Kürbiskeimlingen (Schulze, Barbieri, *J. pr.* [2] 20, 385). In der Rübenmelasse (Lippmann, *B.* 17, 2837). — B. Bei der Fäulnis von Albuminaten oder Leimsstoffen (Bopp, *A.* 69, 20), beim Kochen von Albuminaten (Bopp, Horn (Hinterberger, *H.* 71, 75) oder Leimsstoffen (Zollikofer, *A.* 82, 174; Köller, Leyer, *A.* 83, 332) mit Schwefelsäure oder Schmelzen dieser Substanzen mit Aetzkali. Aus  $\alpha$ -Bromcaprinsäure und  $NH_3$  (Hüfner, *J. pr.* [2] 1, 6). Das Leucin wird, in seinem Vorkommen und Bildungsweisen, meist von Tyrosin begleitet. — D. Zwei Pfund Hornspäne werden 24 Stunden lang mit fünf Pfund  $H_2SO_4$  und 13 Pfund  $H_2O$ , unter Ersatz des verdampfenden Wassers, gekocht. Die noch heiße Flüssigkeit wird mit Kalk übersättigt, filtrirt und das Filtrat bis auf zwölf Pfund abgedampft. Den noch in Lösung befindlichen Kalk fällt man mit Oxalsäure und concentrirt das Filtrat. Das ausgeschiedene Leucin wird in viel heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisirt zunächst Tyrosin aus (Schwanert, *A.* 102, 222). —



Zur Reinigung wird das Leucin in mäßig verdünnter Kalilauge gelöst und mit einer Lösung von PbO in Kalilauge gekocht. Man filtrirt vom PbS ab, neutralisirt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , verdampft zur Trockene und kocht den gepulverten Rückstand mit Alkohol aus (Görup, A. 118, 230). Oder: man krystallisirt das rohe Leucin aus ammoniakalischem Alkohol um (Huppert). — Man kocht 1 Thl. bei  $100^\circ$  getrocknetes Nackenband des Ochsen drei Stunden lang mit 2 Thln.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 3 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ . Ausbeute: 36–45%; Horn giebt nur 10% Leucin (Erlenmeyer, Schöffner, J. 1859, 596). — Blättchen, löslich in 48,8 Thln. Wasser bei  $12^\circ$  (Hüfner), in 46 Thln. bei  $18^\circ$  (Schulze, H. 9, 254), in 1040 Thln. kaltem Alkohol (96%), in 800 Thln. heißem Alkohol (98%) (Zolliker, in 658 Thln. kaltem Alkohol (spec. Gew. = 0,828; Mulder). 100 Thle. Alkohol von 95% lösen bei  $17^\circ$  0,06 Thle. Leucin (Stutzer, Fr. 31, 503). Spec. Gew. = 1,293 bei  $18^\circ$  (Engel, Vilmain, B. 8, 1368). Molek. Verbrennungswärme = 854,9 Cal. (Berthelot, André, Bl. [3] 4, 226); = 855,8 Cal. (Stohmann, Langbein, J. pr. [2] 44, 380). Linksdrehend (in wässriger Lösung) (Lewkowitsch, B. 17, 1439; vgl. Mauthner, H. 7, 223). Ist in salzsaurer Lösung rechtsdrehend (für die Lösung in 20procentiger Salzsäure und 0,71 g Leucin in 15 ccm enthaltend ist  $[\alpha]_D = +17,3^\circ$ ) (Schulze, Bosshard, H. 10, 140). Wird durch dreitägiges Erhitzen mit Barytwasser auf  $150\text{--}160^\circ$  (aber nicht durch Wasser allein bei  $170\text{--}180^\circ$ ) inaktiv und in Wasser weit schwerer löslich als aktives Leucin; in Berührung mit dem Pilz *Penicillium glaucum* wandelt sich das inaktive Leucin in ein aktives um, das in salzsaurer Lösung nach links dreht, und zwar genau so viel, wie das gewöhnliche nach rechts. Dieses aktive Leucin zeigt die gleiche Löslichkeit in Wasser und überhaupt ein gleiches Verhalten wie das gewöhnliche (Schulze, Bosshard, H. 10, 135). Leicht löslich in Salzsäure. Sublimirt, bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Bei starkem Erhitzen schmilzt Leucin bei  $170^\circ$  unter Zersetzung und entwickelt  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und Amylamin (Schwanert). Beim Schmelzen mit Kali entstehen Valeriansäure, H und  $\text{NH}_3$  (Liebig, A. 57, 128). Bei der Destillation mit Braunstein und verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden  $\text{CO}_2$  und Valeronitril  $\text{C}_5\text{H}_9\text{CN}$  gebildet; bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Wasser erhält man Butyraldehyd und  $\text{NH}_3$  (Liebig, A. 70, 313); mit Chamäleonlösung: Valeriansäure, Oxalsäure und  $\text{NH}_3$  (Neubauer, A. 106, 59). Chlor, in mit Wasser angerührtes Leucin geleitet, bildet Valeronitril, Chlorvaleronitril  $\text{C}_5\text{H}_9\text{ClN}$  und  $\text{CO}_2$ . Wird Chlor in eine kalische Lösung von Leucin geleitet, so entsteht Leucinsäure. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf  $140^\circ$  wird Leucin in  $\text{NH}_3$  und Capronsäure gespalten (Hüfner, Z. 1868, 391).

**Reaktion auf Leucin.** Leucin liefert mit Salpetersäure, auf dem Platinblech verdampft, einen farblosen Rückstand, der mit Natronlauge sich gelblich färbt und beim vorsichtigen Verdampfen damit einen örtigen, das Platinblech nicht benetzenden Tropfen bildet (Scherer, J. 1857, 541).

$\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2$ . D. Durch Auflösen von  $\text{HgO}$  in wässriger Leucinlösung (Gössmann, A. 91, 134). — Körnige Massen und Lamellen. In einer kalten, gesättigten Leucinlösung bewirkt  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  eine Fällung (Städeler, A. 116, 65). —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (Strecker, A. 72, 90). —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2$ . Blassblaue Krystallschüppchen, aus mikroskopischen, rhombischen Tafeln bestehend. Löslich in 3045 Thln. kaltem und in 1460 Thln. siedendem Wasser (Hofmeister, A. 189, 16). —  $\text{HCl}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)_2$ . Blättchen. Wurde beim Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührtes, Leucin erhalten (Schwanert). —  $\text{HCl}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2)$  (Laurent, Gerhardt, A. 68, 365). —  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag (Lippmann). —  $\text{HNO}_3\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ . Nadeln; in Wasser äußerst löslich (Laurent, Gerhardt; Hüfner).

**Anhydrid**  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO})_2\text{O}$ . B. Entsteht, neben Benzoylaminocapronsäureanhydrid  $(\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{NO})_2\text{O}$ , beim Erhitzen von Leucin mit Benzoylchlorid auf  $100^\circ$  (Destrem, Bl. 30, 561). Es unterscheidet sich von diesem Nebenprodukt durch seine Unlöslichkeit in Alkohol. — Amorphes Pulver. Wird von Wasser nur schwer in Leucin übergeführt.

**Methylaminocapronsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ . D. Aus  $\alpha$ -Bromcapronsäure und Methylamin (Duvillier, A. ch. [5] 29, 166). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser), perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Verflüchtigt sich oberhalb  $110^\circ$ , ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether. Löst sich bei  $11^\circ$  in 9,8 Thln. Wasser und bei  $13^\circ$  in 43,7 Thln. Alkohol (von 94%). Schmeckt bitter. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothe Färbung und beim Kochen einen gelblichbraunen Niederschlag. —  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{HCl}$ . In Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen. —  $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. —  $\text{Cu}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Blättchen. Löslich in 100–125 Thln. kalten Wassers; löslich in Alkohol.

**Trimethylleucin**  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{NO}_3 = \text{OH.N}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Salz  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{NO}_3\text{KJ}$  =  $\text{JN}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CO}_2\text{K}$  entsteht beim Behandeln von Leucin mit (3 Mol.) Methyljodid und (3 Mol.) Kalilauge (Körner, Menozzi, G. 13, 353). Man verdunstet die Lösung zur

Trockene und nimmt den Rückstand in absoluten Alkohol auf. — Das freie Trimethyl-leucin, aus dem Jodid durch  $Ag_2O$  abgeschieden, reagirt stark alkalisch und zerfällt bei  $120-130^\circ$  in Trimethylamin, eine Säure  $C_8H_{10}O_2$  und wenig Leucinsäure  $C_6H_{12}O_8$ . —  $(C_9H_{20}NO_2.Cl)_2.PtCl_4 + H_2O$ . Orangegelbe Krystalle, leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem. Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei. —  $C_9H_{20}NO_2.Cl + AuCl_3$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Gelbe Krystalle. Schmelzpt.:  $163^\circ$ . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. —  $C_9H_{20}NO_2.J$ . D. Das Salz  $C_9H_{19}NO_2.KJ$  wird mit einer Lösung von Jod in  $HJ$  gefällt und der Niederschlag durch  $H_2S$  zerlegt. — Kleine Prismen. Schmilzt bei  $191^\circ$  unter Entwicklung von Trimethylamin. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol. —  $C_9H_{19}NO_2.KJ$ . Sehr feine Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, mäßig löslich in kaltem Alkohol. Entwickelt oberhalb  $250^\circ$  Trimethylamin.

$\alpha$ -Aethylaminocaprönsäure  $C_8H_{17}NO_2 = CH_3.(CH_2)_5.CH(NH.C_2H_5).CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Bromcaprönsäure und Aethylamin (Duvillier, A. ch. [5] 29, 172). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol). Sublimirt, bei starkem Erhitzen, unter theilweiser Zersetzung, ohne zu schmelzen. Löst sich bei  $15^\circ$  in 9,3 Thln. Wasser und bei  $13^\circ$  in 63,5 Thln. Alkohol (von  $94\%$ ). Viel leichter löslich in siedendem Alkohol. Unlöslich in Aether. Wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. —  $Cu.A_2$ . Krystallkrusten. Löslich in  $100-125$  Thln. Wasser, nicht viel mehr in heissem. —  $(C_8H_{17}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangefarbene Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether.

Diäthylaminocaprönsäure  $C_{10}H_{21}NO_2 = CH_3.C_4H_9.CH[N(C_2H_5)_2].CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Bromcaprönsäure und (3 Mol.) Diäthylamin, in konc. wässriger Lösung (Duvillier, Bl. [3] 6, 90). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. —  $Cu(C_{10}H_{20}NO_2)_2$ . Violett-schwarze Krystalle. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. —  $(C_{10}H_{21}NO_2.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$ . Orangerothe, monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_{10}H_{21}NO_2.HCl.AuCl_3$ . Gelbe Tafeln. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol.

$\alpha$ -Aminocaprocylamin  $C_8H_{15}N_3O = NH:C(NH_2).NH.CH(CO_2H).C_4H_9$ . B. Bei monatlichem Stehen von 1 Thl. Leucin mit 6 Thln. Cyanamid und einigen Tropfen  $NH_3$  (Duvillier, J. 1887, 664). — Glänzende Blätter. 1 Thl. löst sich bei  $16^\circ$  in 89 Thln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol.

$\alpha$ -Aminocaprocylamidin  $C_8H_{15}N_3O = NH:C(NH).NH.CH.CO.C_4H_9$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Aminocaprocylamin mit verd.  $H_2SO_4$  (Duvillier). — Nadeln (aus Alkohol). 1 Thl. löst sich bei  $22^\circ$  in 18 Thln. Alkohol.

Methylamino- $\alpha$ -Caprocylamidin  $C_8H_{15}N_3O = CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH \begin{matrix} \swarrow N(CH_3).C:NH \\ \searrow CO-NH \end{matrix}$ . Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol (Duvillier, Bl. 40, 307).

Das Leucin aus  $\alpha$ -Bromcaprönsäure und  $NH_3$  (Hüfner, Z. 1868, 616) ist inaktiv (Schulze, Likiernik, H. 17, 528). 1 Thl. löst sich bei  $22^\circ$  in 83 Thln. Wasser. Durch den Pilz *Penicillium glaucum* entsteht daraus ein **aktives Leucin** (Sch., L.). 1 Thl. desselben löst sich bei  $18-19^\circ$  in 60,3–63 Thln. Wasser, seine salzsaure Lösung ist linksdrehend.

**Links-Leucin.** B. Bei der Einwirkung des Pilzes *Penicillium glaucum* auf inaktives Leucin (s. u.) (Schulze, Likiernik, H. 17, 518). — Löst sich bei  $13^\circ$  in 41 Thln. Wasser. Die salzsaure Lösung ist linksdrehend.

2.  $\delta$ -Aminocaprönsäureanhydrid  $C_6H_{11}NO = \begin{matrix} CH_3.CH_2.CH_2 \\ CH_3.CH.NH.CO \end{matrix}$  siehe Oxy-pipekolin.

3.  $\alpha$ -Aminoisobutyllessigsäure (inaktives Leucin, 4-Amino-2-Methylpentan-säure)(5)  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ . B. Aus Isovaleraldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure (Limpricht, A. 94, 243). Bei 12stündigem Erhitzen von Isobutylhydantoin mit Barytwasser auf  $100^\circ$  (Pinner, Spilker, B. 22, 696). Beim Erhitzen von Conglutin mit Barytwasser oder mit  $HCl$  (Schulze, H. 9, 111; Schulze, Bosshard, H. 10, 135; Schulze, Likiernik, H. 17, 516). — D. Reines Isovaleraldehydammoniak (2 Thle.) und 1 Thl. wässrige Blausäure bleiben über Nacht stehen, dann wird überschüssige Salzsäure zugegeben und anhaltend gekocht (Hüfner, J. pr. [2] 1, 10). — Verdampft bei  $210-220^\circ$ , ohne zu schmelzen. Schmilzt, im geschlossenen Röhrchen erhitzt, bei  $270^\circ$  (P., Sp.). 1 Thl. löst sich bei  $13^\circ$  in 105 Thln. Wasser. Blättchen. Optisch-inaktiv (Mauthner, H. 7, 223). Wird durch den Pilz *Penicillium glaucum* in linksdrehendes Leucin umgewandelt. — Das Kupfersalz und die Salpetersäureverbindung ähneln den entsprechenden Verbindungen des Leucins (Hüfner).



**Leucinimid**  $C_6H_{11}NO$ . *B.* Entsteht, neben Leucin und Tyrosin, beim Kochen von Albuminaten mit verdünnter  $H_2SO_4$  (LIMPRICHT, HESSE, *A.* 116, 201; ERLÉNMEYER, *A.* 119, 17) oder bei der Einwirkung von wässerigem Brom auf Albuminate (HLASIWEZ, HABERMANN, *A.* 159, 328). — Mikroskopische, rhombische Nadeln, in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in siedendem. Löslich in kaltem Alkohol, schwerer in Aether. Schmilzt beim Erhitzen und sublimiert in charakteristisch wolliger Form. Säuren und Alkalien sind ohne Wirkung (THUDICHUM, *J.* 1870, 800).

Ein mit obigem offenbar isomeres Leucinimid erhielt KOHLER (*A.* 134, 369) beim Erhitzen von  $\alpha$ -Aminoisobutylessigsäure im Salzsäurestrom auf  $220-230^\circ$ . Es entsteht auch, neben Benzoylleucin, beim Erhitzen von Leucin mit Benzoessäure auf  $200^\circ$  (DESTREM, *B.* 30, 481). Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln, die beim Erwärmen, ohne zu schmelzen, in Flocken sublimieren. In  $H_2O$ ,  $NH_3$ , Kalilauge und verdünnten Säuren, auch beim Kochen, so gut wie unlöslich. Reichlich löslich in kochendem Alkohol.

**4. Aminodiäthylelessigsäure, 3-Aminopentan-3-Methylsäure**  $(C_2H_5)_2C(NH_2).CO_2H$ . *B.* Das Nitril dieser Säure entsteht beim Digerieren von Blausäurediäthylketon  $(C_2H_5)_2C(OH).CN$  mit (1 Mol.) Ammoniak (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, *B.* 14, 1973). Um aus dem Nitril die Säure zu gewinnen, behandelt man das Nitril erst mit starker Salzsäure in der Kälte und dann mit verdünnter Salzsäure in der Hitze. — Derbe Tafeln und Prismen (aus Wasser). Sublimiert, bei langsamem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Aether. — Das Kupfersalz bildet violette Blättchen. —  $Ag_2\bar{A}$  (bei  $100^\circ$ ). Glänzende Blättchen. —  $C_6H_{13}NO_2.HCl$ . Prismen.

**5.  $\alpha$ -Methylhomopiperidinsäure, 5-Amino-2-Methylpentansäure**  $CO_2H.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ . *B.* Man erhitzt (10 g)  $\gamma$ -Phtalimidopropylmethylmalonsäurediäthylester  $C_8H_{14}O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)(CO_2.C_2H_5)_2$  (erhalten durch vierstündiges Kochen von 40 g  $\gamma$ -Brompropylphtalimid mit einer heißen Lösung von 28 g Methylmalonsäurediäthylester und 3,7 g Natrium in 40 cem absoluten Alkohol) mit 50 cem Salzsäure (spec. Gew. = 1,13) vier Stunden lang auf  $170-175^\circ$  (W. ASCHAN, *B.* 24, 2444). — Kleine Prismen oder Blättchen (aus Alkohol von 90%). Schmilzt, rasch erhitzt, unter Schäumen, bei  $168^\circ$ , dabei in  $\beta$ -Methylpiperidon und  $H_2O$  zerfallend. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Aether. —  $(C_7H_{13}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Dünne, glänzende Blätter. Zersetzt sich, unter Schäumen, bei  $190^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

**Anhydrid ( $\beta$ -Methylpiperidon)**  $C_6H_{11}NO = CH_2 \begin{matrix} \diagup CH(CH_3).CO \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} NH$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Methylhomopiperidinsäure auf  $185^\circ$  (W. ASCHAN, *B.* 24, 2445). — Kleine, Würfel (aus Ligroin). Schmelzp.:  $53,5-55^\circ$ . Siedep.:  $249-250^\circ$ . Riecht coninähnlich. Schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

## 7. Säuren $C_7H_{15}NO_2$ .

**1.  $\alpha$ -Aminoönanthsäure**  $C_6H_{11}.CH(NH_2).CO_2H$ . *B.* Aus Bromönanthsäure und alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$  (HELMS, *B.* 8, 1168). — Sechseckige Tafeln oder ovale Blättchen. In kaltem Wasser schwer löslich, nicht in absol. Alkohol. —  $Cu(C_7H_{14}NO_2)_2$ . Dunkelblau, amorph, in  $H_2O$ ,  $NH_3$  und Alkohol fast unlöslich. —  $HCl.C_7H_{15}NO_2$ . Prismen, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

**2.  $\alpha$ -Äthylhomopiperidinsäure, 6-Aminohexan-3-Methylsäure**  $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(C_2H_5).CO_2H$ . *B.* Bei vierstündigem Erhitzen auf  $160^\circ$  von (8 g)  $\gamma$ -Phtalimidopropyläthylmalonsäurediäthylester mit (40 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,13) (ASCHAN, *B.* 23, 3693). — Krystalle. Schmilzt, unter Schäumen, bei  $200-200,5^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. —  $(C_7H_{15}NO_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser.

**Anhydrid ( $\beta$ -Äthylpiperidon)**  $C_7H_{13}NO = CH \begin{matrix} \diagup CH(C_2H_5).CO \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} NH$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Äthylhomopiperidinsäure auf  $220^\circ$  oder besser bei der Destillation der Säure im Vakuum (ASCHAN). — Dünne, glänzende Blättchen (aus warmem Ligroin). Schmelzp.:  $68^\circ$ . Siedep.:  $140-142^\circ$  bei 42 mm. Schwer löslich in kaltem Ligroin. Das Nitrosoderivat liefert, beim Erwärmen,  $\alpha$ -Äthyl- $\delta$ -Oxyvaleriansäureanhydrid.

## 8. Säuren $C_8H_{17}NO_2$ .

**1.  $\alpha$ -Aminocaprylsäure**  $C_6H_{13}.CH(NH_2).CO_2H$ . *B.* Aus Oenantholammoniak,  $HCl$  und  $HCl$  (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 176, 344). — *D.* Oenantholammoniak wird mit dem

gleichen Volumen wasserfreier Blausäure gemischt und nach 18 Stunden das vierfache Volumen zehnpromcentiger HCl zugefügt. Man kocht 18 Stunden lang am Kühler, dampft auf dem Wasserbade bis auf  $\frac{1}{8}$  ein und fällt mit  $NH_3$ . Die gefällte Säure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Perlmutterglänzende Blättchen, in 150—160 Thln. siedendem Wasser löslich, nur spurenweise in Alkohol oder Aether. Verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die Verbindungen mit Säuren werden durch  $H_2O$  zerlegt. —  $Cu(C_6H_{16}NO_2)_2$ . Blauer, krystallinischer Niederschlag. —  $HCl.C_6H_{17}NO_2$ . Platte Nadeln. —  $HNO_3.C_6H_{17}NO_2$ . Monokline Krystalle. —  $H_2SO_4(C_6H_{17}NO_2)_2$ . Vierseitige Tafeln, wird äußerst leicht von Wasser zersetzt.

**Iminocaprylsäure**  $C_{16}H_{31}NO_4 = C_6H_{13}.CH.NH_2.CH.C_6H_{13}$ . B. Aus dem Nitril (s. u.)  
 $\begin{array}{ccc} & \text{CO.Ö} & \text{Ö.CO} \\ & \text{Ö} & \text{Ö} \end{array}$

und rauchender Salzsäure bei 100°, neben Iminocaprylimid (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 136). Aus dem Gemisch wird die Iminosäure durch Soda ausgezogen. — Krystallpulver, in kaltem Wasser oder Alkohol fast unlöslich, wenig löslich beim Kochen. Schmilzt bei 210—215° unter Zersetzung. Kochende 20promcentige Salzsäure ist ohne Wirkung. Mit rauch. Salzsäure entstehen bei 180° Aminocaprylsäure und Oenanthol. —  $Ca(C_{16}H_{30}NO_4)_2$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Imid der Iminocaprylsäure**  $C_{16}H_{30}N_2O_2 = C_6H_{13}.CH.NH.CH.C_6H_{13}$ . B. Aus dem  
 $\begin{array}{ccc} & \text{CO.NH.Ö} & \\ & \text{Ö} & \end{array}$

Nitril (s. u.) und concentrirter Salzsäure bei 100°, neben der freien Iminosäure (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 139). — Nadeln, in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem spurenweise löslich. Leicht löslich in Alkohol oder Aether. —  $HCl.C_{16}H_{30}N_2O_2$ . D. Durch Einleiten von HCl in die ätherische Lösung des Imids. — Mikroskopische Nadeln; wird durch kochendes Wasser in seine Bestandtheile zerlegt. Geht beim Kochen mit konc. Kalilauge völlig in Imidocaprylsäure über.

**Nitril der Iminocaprylsäure**  $C_{16}H_{29}N_3$ . B. Aus Oenantholammoniak und Blausäure (s. Nitril der Aminocaprylsäure) (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 134).  $2C_6H_4O + 2CNH + NH_3 = C_{16}H_{29}N_3 + 2H_2O$ . — Oel, erstarrt bei +5 bis +6° krystallinisch. In  $H_2O$  kaum löslich, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit  $AgNO_3$ , in Oenanthol und AgCN und, beim Kochen mit 20promcentiger Salzsäure, in Aminocaprylsäure, Oenanthol, Blausäure und Ameisensäure. —  $HCl.C_{16}H_{29}N_3$ . Krystalle, löslich in Alkohol; wird durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt.

**2.  $\alpha$ -Propylhomopiperidinsäure, 7-Aminoheptan-4-Methylsäure**  $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(C_3H_7).CO_2H$ . B. Bei vierstündigem Erhitzen auf 190° von (5 g)  $\gamma$ -Phthalimidopropylpropylmalonsäurediäthylester mit (25 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,13) (ASCHAN, B. 23, 3699). — Grofse, monokline (TENNE, B. 23, 3700) Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmilzt, unter Schäumen, bei 186°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol. —  $(C_8H_{17}NO.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbliche, dünne Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 206—209°. Schwer löslich in Wasser.

**Anhydrid ( $\beta$ -Propylpiperidon)**  $C_8H_{15}NO = CH_2 \begin{array}{c} \text{CH}(C_3H_7).CO \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} NH$ . B. Bei der

Destillation von  $\alpha$ -Propylhomopiperidinsäure im Vakuum (ASCHAN). — Fläche Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 59°. Siedep.: 274°; 156° bei 40 mm.

**9. Aminomyristinsäure**  $C_{14}H_{29}NO_2 = NH_2.C_4H_9.CO_2H$ . B. Bei 5—6stündigem Erhitzen auf 100° von Monobrommyristinsäure mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak (HELL, TWERDOW, B. 22, 1747). — Krystallpulver (aus heifsem Eisessig). Schmelzp.: 253°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Ligroin, Benzol und verd. Säuren.

**10.  $\alpha$ -Aminopalmitinsäure**  $C_{16}H_{33}NO_2 = NH_2.C_{16}H_{31}O_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Brompalmitinsäure und alkoholischem  $NH_3$  bei 130—140° (HELL, JORDANOW, B. 24, 941). — Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w., schwer löslich in kaltem Eisessig.

**11.  $\alpha$ -Aminostearinsäure**  $C_{18}H_{37}NO_2 = C_{16}H_{33}.CH(NH_2).CO_2H$ . B. Bei sieben- bis achtstündigem Erhitzen auf 135—140 ccm von  $\alpha$ -Monobromstearinsäure mit alkoholischem  $NH_3$  (HELL, SADOMSKY, B. 24, 2395). — Krystallpulver (aus Eisessig). Schmelzp.: 221 bis 222°. Leicht löslich in heifsem Eisessig, unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w.

**12. Aminoarachinsäure**  $C_{20}H_{39}(NH_2)O_2$ . B. Aus Nitroarachinsäure und  $SnCl_2$  (TASSIARI, B. 11, 2031). — Schmelzp.: 59°. Wenig löslich in Aether, mehr in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Basen und Säuren.



### C. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ .

Die Ester der Ketonsäuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  verbinden sich, schon in der Kälte, mit  $NH_3$ , zu Verbindungen, die als Ester der amidirten Säuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  aufzufassen sind.  $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = CH_3.C(NH_2).CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O$ . Man könnte diese Abkömmlinge auch als Iminoderivate der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  auffassen.  $[CH_3.C(NH_2).CH.CO_2.H = CH_3.C(NH).CH_2.CO_2.H]$ , allein der Umstand, dass  $NH_3$  nicht auf Diäthylacetessigsäureester  $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2.C_2H_5$  einwirkt, spricht gegen das Vorhandensein von  $NH$ . Durch  $HCl$  werden diese Derivate leicht gespalten in  $NH_3$  und Ketonsäureester.  $CH_3.C(NH_2).CH.CO_2.C_2H_5 + H_2O + HCl = NH_4Cl + CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . Mit Natriumäthylat geben die Aminosäuren Salze, in welchen das Natrium am Kohlenstoff und nicht am Stickstoff haftet. Denn bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf die Natriumsalze erfolgt eine Anlagerung von Alkyl an Kohlenstoff und nicht an Stickstoff. So entsteht aus  $CH_3.C(NH_2).CH.CO_2.C_2H_5$  und  $Na.OC_2H_5$  das Salz  $CH_3.C(NH_2).CNa.CO_2.C_2H_5$ , welches mit  $CH_3J$  die Verbindung  $CH_3.C(NH_2).C(CH_3).CO_2.C_2H_5$  liefert, die auch aus  $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$  und  $NH_3$  entsteht.

Bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Ester der Ketonsäuren  $C_nH_{2n-2}O_2$  entstehen auch Amide dieser Ketonsäuren, welche sich aber durch ihre Löslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Aether von den Aminosäureestern unterscheiden.

**I. Aminoakrylsäure**  $C_3H_5NO_2 = NH_2.CH:CH.CO_2H$  (?). *B.* Aus  $\beta$ -Chlorakrylsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$  (PINNER, BISCHOFF, A. 179, 97).

**2.  $\beta$ -Aminocrotonsäure**  $C_4H_7NO_2 = CH_3.C(NH_2).CH.CO_2H$  (?). **Methylester**  $C_5H_9NO_2 = C_4H_7NO_2.CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von  $NH_3$  in eine ätherische Lösung von Acetessigsäuremethylester (5 Thle.), die mit (4 Thln.) festem  $NH_4.NO_3$  versetzt ist (CONRAD, EPSTEIN, B. 20, 3054). — Lange, stark glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $85^\circ$ . Sublimierbar. Liefert mit Natriumäthylat ein Salz  $CH_3.C(NH_2).CNa.CO_2.CH_3$ , aus welchem, durch  $C_2H_5J$ , der Ester  $CH_3.C(NH_2).C(C_2H_5).CO_2.CH_3$  hervorgeht.

**Aethylester**  $C_6H_{11}NO_2 = CH_3.C(NH_2).CH.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in Acetessigester (PRECHT, B. 11, 1194). — *D.* Man läßt 10 Thle. Acetessigester mit 9 Thln. wässrigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,917) längere Zeit stehen, hebt das gebildete Oel ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es über  $H_2SO_4$  (DUISBERG, A. 213, 171). Man leitet Ammoniakgas in ein Gemisch aus Acetessigester und trockenem Aether und saugt die gebildeten Krystalle ab. Die im Filtrat enthaltene Verbindung reinigt man durch Destillation im Vakuum (COLLIE, A. 226, 301). Die Absorption des  $NH_3$  wird sehr beschleunigt, wenn man der ätherischen Lösung des Acetessigesters (5 Thle.) 4 Thle. gepulvertes Ammoniumnitrat zugesetzt (CONRAD, EPSTEIN, B. 20, 3055). — Stark glänzende, dicke, monokline Prismen. Schmelzp.:  $34^\circ$  (COLLIE);  $37^\circ$  (CONRAD, EPSTEIN, B. 20, 3055); durch Spuren von Wasser wird der Schmelzpunkt bedeutend herabgedrückt. Siedet unter starker Zersetzung bei  $210-215^\circ$ . Siedet fast unzersetzt bei  $153-155^\circ$  bei 90–100 mm. Liefert bei der Destillation Lutidincarbonensäureester  $C_8H_9NO_3.C_2H_5$ . Spec. Gew. = 1,0273 bei  $15^\circ$ ; 1,0207 bei  $25^\circ$ ; 1,0076 bei  $50^\circ$ ; 0,9913 bei  $100^\circ$ ; magnet. Drehungsvermögen, Brechungsvermögen: PERKIN, Soc. 61, 859. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether,  $CS_2$ ,  $CHCl_3$  und Benzol. Löslich, unter Zersetzung, in 80 Thln. konc. Ammoniak. Der trockene Ester absorbiert trockenes Salzsäuregas. Die gebildete Verbindung wird durch Wasser in  $NH_4Cl$  und Aminocrotonsäureester zerlegt. Erhitzt man die Verbindung, für sich, auf  $130^\circ$ , so entstehen  $NH_4Cl$  und  $C_4H_7NO_3.C_2H_5$  (Oxylutidincarbonensäureester (?). Erhitzt man das Hydrochlorid mit (1 Mol.) Aminocrotonsäureester, so entsteht ein isomerer Ester  $C_8H_9NO_3.C_2H_5$ . Mit verdünnter Natronlauge tritt, in der Wärme, Zerlegung ein in  $NH_3$ ,  $CO_2$ , Alkohol, und mit Essigsäure tritt Spaltung in  $NH_3$  und Acetessigester ein, während mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat entsteht. Mit  $CuSO_4$  fällt sofort das Kupfersalz des Acetessigesters aus. Verbindet sich mit Aldehyd zu Hydrocollidindicarbonensäureester  $C_{10}H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$ . Beim Erhitzen mit Aethyljodid auf  $100^\circ$  entstehen Aethylacetessigester und Aethylloxylutidin  $C_9H_{13}NO$  (?) (COLLIE). Natriumamalgam erzeugt  $NH_3$  und  $\beta$ -Oxybuttersäure. —  $C_6H_5.NO_2.HCl$ . Fällt ölig nieder beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Aminoacetessigester in Aether oder Benzol (COLLIE, B. 20, 445). Beim Stehen über  $H_2SO_4$  im Vakuum, wird das Oel krystallinisch. Zerfließlich.

**Acetylderivat**  $C_9H_{13}NO_3 = CH_3.C(NH.C_2H_5O).CH.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Aminocrotonsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf  $100^\circ$  (COLLIE, A. 226, 309). Bei vierstündigem Kochen von 1 Mol. Acetamid mit 2 Mol. Acetessigsäureäthylester und  $\frac{1}{2}$  g  $AlCl_3$  (CANZONERI, SPICA, G. 14, 491). — Lange Nadeln (aus wässrigem

Alkohol). Schmelzp.:  $63^\circ$ ; Siedep.:  $231-232^\circ$ . Unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Wird durch Kochen mit Säuren oder Alkalien völlig gespalten in Essigsäure, Acetessigester u. s. w. Bildet mit Brom ein sehr unbeständiges Additionsprodukt  $C_8H_{13}NO_3Br_2$ , das krystallisiert und bei  $138-140^\circ$  schmilzt.

**Isoamylester**  $C_9H_{17}NO_2 = C_6H_5NO_2.C_3H_7$ . *B.* Aus Acetessigsäureisoamylester und  $NH_3$  (COLLIE, A. 226, 319). — Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch. Siedet im Vakuum bei  $190-195^\circ$ .

**Methylaminooxybuttersäureäthylester**  $C_7H_{15}NO_3 = CH_3.C(OH)(NH.CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Methylamin in, unter  $0^\circ$  abgekühlten, Acetessigsäureäthylester (KUCKERT, B. 18, 618). — Schmelzp.:  $42-43^\circ$ . Zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in  $H_2O$  und die

**Anhydroverbindung**  $C_7H_{13}NO_3 = CH_3.C(NH.CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $215^\circ$ ;  $133^\circ$  bei 50 mm (KUCKERT, B. 18, 618). Liefert mit Paraldehyd und  $H_2SO_4$  bei  $86^\circ$  schmelzende Krystalle  $C_{15}H_{23}NO_4 (= 2C_7H_{13}NO_3 + C_2H_4O - H_2O - NH_2.CH_3)$ .

**$\omega$ -Bromäthylaminocrotonsäureäthylester**  $C_9H_{17}BrNO_2 = BrCH_2.CH_2.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Schütteln von 2,4 g Acetessigsäureäthylester mit 3 g  $\omega$ -Bromäthylaminhydrobromid (gelöst in 100 ccm  $H_2O$ ) und 15 ccm Normalnatronlauge (GABRIEL, B. 24, 1120). — Schmelzp.:  $48-50^\circ$ .

**Diäthylaminocrotonsäureäthylester**  $C_{10}H_{19}NO_2 = CH_3.C[N(C_2H_5)_2]:CH.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Bei drei- bis vierwöchentlichem Stehen von 1 Mol. Acetessigäther mit 1 Mol. Diäthylamin (KUCKERT, B. 18, 619). — Flüssig. Siedep.:  $160-163^\circ$  bei 20 mm. Liefert mit Paraldehyd und  $H_2SO_4$  kein Kondensationsprodukt, sondern Acetessigäther und Diäthylamin.

**Aethylen-Di- $\beta$ -Amino- $\alpha$ -Crotonsäure**  $C_{10}H_{16}N_2O_4 = C_2H_4[N:C(CH_3).CH_2.CO_2H]_2$ . *B.* Aus 1 Thl. Aethylen-diamin und 3 Thln. Acetessigsäureäthylester bei  $140^\circ$  (MASON, B. 20, 274). — Seideglänzende Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $167-168^\circ$ . Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv violett gefärbt.

**Diäthylester**  $C_{14}H_{24}N_2O_4 = C_{10}H_{14}N_2O_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Vermischen der Lösung von (2 Mol.) Acetessigester in dem gleichen Volumen Alkohol mit (1 Mol.) Aethylen-diamin (MASON). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $126-127^\circ$ . Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, in kaltem Alkohol, Aether und Benzol.

**Carboxyl  $\beta$ -Aminocrotonsäure**  $C_7H_9NO_4 = CH_3C(NH.CO_2H):CH.CO_2H$ .

**Diäthylester**  $C_9H_{15}NO_4 = C_6H_5NO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei 8–10stündigem Erhitzen auf  $140-150^\circ$  von 10 g Urethan mit 20 g Acetessigsäureäthylester, 10 ccm Aether und einer geringen Menge  $NH_4Cl$  (MEISTER, A. 244, 235).  $C_4H_5O_2.C_2H_5 + NH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_5NO_4 + H_2O$ . Man verjagt den Aether, wäscht den Rückstand mit verd. Kalilauge, destilliert ihn dann mit Wasserdämpfen und schüttelt das Destillat mit Aether aus. Entsteht auch durch Erhitzen von Chlorameisensäureester mit  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -Crotonsäureester (erhalten aus Acetessigester und  $NH_3$ ) (MEISTER, A. 244, 241). Beim Erhitzen von  $\beta$ -Uraminocrotonsäureester mit Alkohol auf  $160^\circ$  (MEISTER).  $NH_2.CO.NH.C(CH_3):CH.CO_2.C_2H_5 + C_2H_6O = C_6H_{15}NO_4 + NH_3$ . Beim Erhitzen des Amids  $C_7H_{15}N_3O_3$  dieses Esters mit Alkohol (MEISTER). — Flüssig; erstarrt im Kältegemisch zu langen, spielförmigen Nadeln, die bei  $29^\circ$  schmelzen. Siedet, selbst im Vakuum, nicht ganz unzersetzt. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung wird durch  $FeCl_3$  tief bordeauxroth gefärbt. Konzentrierte Salzsäure bewirkt sofort Zersetzung in  $CO_2$ ,  $C_2H_5Cl$ ,  $NH_3$  und Aceton. Wässrige Kalilauge wirkt nicht ein. Alkoholisches Kali scheidet, schon in der Kälte,  $K_2CO_3$  ab; wird das Filtrat mit  $HCl$  übersättigt, so scheidet sich ein Oel  $C_{12}H_{23}NO_6$  ab, das mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist und von Barythydrat bei  $130^\circ$  in  $CO_2$ ,  $NH_3$ , Essigsäure und Aceton zerlegt wird. Brom wirkt, in Gegenwart von Wasser, leicht ein und erzeugt den Körper  $C_6H_4Br_3NO_4$  (s. u.). Alkoholisches  $NH_3$  erzeugt bei  $170^\circ$   $\beta$ -Uraminocrotonsäureamid  $C_7H_{15}N_3O_3$  (s. Harnstoff und Acetessigester).

**Verbindung**  $C_9H_{14}Br_3NO_4 = CH_3.CBr(NH.CO_2.C_2H_5).CBr_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Eintröpfeln von Brom in, mit Wasser übergossenen, Carboxylaminocrotonsäureester (MEISTER, A. 244, 239). Man wäscht das Produkt mit verd. Sodälösung und destilliert es mit Wasserdämpfen. — Flüssig. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Chloraminocrotonsäureäthylester**  $C_6H_9ClNO_2$ . *a.*  $\gamma$ -Chlorderivat  $CH_2Cl.C(NH_2):CH.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Sättigen eines stark abgekühlten Gemisches aus  $\gamma$ -Chloracetessigsäureester und absol. Aether mit Ammoniakgas (GENVESSE, A. ch. [6] 24, 56), —



Flüssig. Siedep.: 91–93° bei 25 mm; spec. Gew. = 1,17 bei 0°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

b.  $\alpha$ -Chlorderivat  $\text{CH}_3\text{C}(\text{NH}_2):\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine stark gekühlte Lösung von  $\alpha$ -Chloracetessigester in absol. Aether (GENVRESSE, A. ch. [6] 24, 64). — Flüssig. Siedep.: 95–97° bei 25 mm.

**3.  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -Methylcrotonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Methyl-ester  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2 = \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in eine mit festem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  versetzte ätherische Lösung von Methylacetessigsäuremethylester (CONRAD, EPSTEIN, B. 20, 3057). — Schmelzp.: 58–59° (C., E.); 60° (PETERS, B. 20, 3322).

Aethylester  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . D. Durch Behandeln einer ätherischen Lösung von  $\beta$ -Aminocrotonsäureäthylester mit Natrium und dann mit  $\text{CH}_3\text{J}$  (CONRAD, EPSTEIN). Aus Methylacetessigsäureäthylester und  $\text{NH}_3$  (C., E.). — Krystalle. Schmelzp.: 52°. Sublimierbar. Zerfällt, beim Kochen mit  $\text{HCl}$ , sehr leicht in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Methylacetessigsäureäthylester.

#### 4. Säuren $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ .

1. **3-Aminoäthylcrotonsäure**  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Methyl-ester  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Aus Aethylacetessigsäuremethylester und  $\text{NH}_3$  (CONRAD, EPSTEIN, B. 20, 3055; vgl. BRANDES, Z 1866, 457). — Erstarrt im Kältegemisch zu Blättchen, die bei 36–37° schmelzen.

Aethylester  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Pfefferminzartig riechende, monokline Tafeln. Schmelzp.: 59,5° (GEUTHER, J. 1863, 324; PETERS, A. 257, 346). Wird von verd.  $\text{HCl}$  rasch in  $\text{NH}_3$  und Aethylacetessigester zerlegt.

2. **Säure**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). B. Beim Erhitzen von Terebinsäure mit alkoholischem  $\text{NH}_3$  auf 160° (CORSELLI, G. 21, 271). — Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 204°. Sehr leicht löslich in Alkohol, wenig in Aether. — Ag.Ä.

Nitrosoderivat  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NO})\text{NO}_2$ . Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 170° (CORSELLI).

**5.  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -Isoamylcrotonsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}_2):\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Aethyl-ester  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}_2 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Isoamylacetessigsäureester und  $\text{NH}_3$  (PETERS, A. 257, 351). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 50°.

### D. Derivate der Säuren $\text{C}_n\text{H}_n\text{O}_3$ .

**1. Aminoglykolsäure (Aminoglyoxylsäure)**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3 = \text{OH}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Fällen einer alkoholischen Glyoxylsäurelösung mit alkoholischem Ammoniak (BÖRTINGER, A. 198, 217). Der Niederschlag besteht aus dem Ammoniaksalz, welches, beim Kochen mit Wasser,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  verliert. Es entsteht dabei eine syrupöse Aminosäure. Das Kalksalz dieser Aminosäure giebt, beim Glühen mit Natronkalk, Pyrrol. —  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_3)_2$ . Unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser, dabei die Ammoniakverbindung des Calciumglyoxylates liefernd (?). — Das alkoholische Filtrat von der Darstellung des aminoglyoxylsauren Ammoniaks scheidet, beim Stehen an der Luft, einen rothen Farbstoff als braunes Pulver ab. Derselbe löst sich schwer in Alkohol, leichter in Wasser, leicht in verd. Salzsäure zur scharlachrothen Flüssigkeit.

#### 2. Aminomilchsäuren $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$ .

1. **Serin ( $\alpha$ -Aminoäthylenmilchsäure ?)**  $\text{OH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). B. Bei 24stündigem Kochen von Sericin (Seidenleim)  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_8$  mit verdünnter Schwefelsäure (CRAMER, J. pr. 96, 76). — D. Man kocht Seide mit Wasser, verdampft die filtrirte Lösung, bis eine 7–8 procentige Leimlösung entsteht, giebt  $\frac{1}{4}$  Vol. Schwefelsäure hinzu und kocht 24 Stunden lang. Dann wird mit  $\text{CaO}$  übersättigt und das Filtrat, während des Abdampfens, von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Erst krystallisiren Tyrosin und Gyps, dann Serin und zuletzt etwas Leucin. Das Serin wird in 40 Thln. kaltem Wasser gelöst, vom Tyrosin abfiltrirt und mit  $\text{NH}_3$  und kohlensaurem Ammoniak der gelöste Kalk gefällt. — Krusten oder Drusen monokliner Krystalle (HAUSHOFER, J. 1880, 779). Löslich in 32 Thln. Wasser bei 10° und in 24,2 Thln. Wasser bei 20°. Unlöslich in Alkohol und Aether. Wird von salpetriger Säure in Glycerinsäure übergeführt. Wird von kochendem Barytwasser sehr schwer zersetzt unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$ .

(BAUMANN, *B.* 15, 1735). —  $Cu(C_3H_5NO_3)_2$ . Tiefblaue Krystalle. —  $C_3H_7NO_3.HCl$ . Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Weingeist. —  $C_3H_7NO_3.HNO_3$ . Mikroskopische Nadeln.

2.  **$\beta$ -Aminomilchsäure (Isoserin)**  $NH_2.CH_2.CH(OH).CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlormilchsäureäthylester und Ammoniak bei  $120^\circ$  (MELIKOW, *B.* 12, 2227). Aus Oxyakrylsäure  $C_3H_4O_3$  (und daher auch aus  $\beta$ -Chlormilchsäure) und konzentriertem, wässrigem Ammoniak bei  $120^\circ$  (MELIKOW, *B.* 13, 958, 1266; *Ж.* 13, 60; ERLÉNMEYER, *B.* 13, 1077). — Lange, dünne, monokline Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1880, 779). 1 Thl. löst sich in 65,35 Thln. Wasser von  $20^\circ$ ; sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Identisch mit Serin (?). Das blaue Kupfersalz krystallisirt in Nadeln. —  $C_3H_7NO_3.HCl$ . Nadeln (M.).

### 3. Aminooxybuttersäuren $C_4H_9NO_3$ .

1. **Aminooxybuttersäure**  $CH_3.CH(NH_2).CH(OH).CO_2H$  (?). *B.* Aus  $\beta$ -Methylglycidsäure  $CH_3.\overset{\text{O}}{\parallel}CH.CH.CO_2H$  und konzentriertem Ammoniak bei  $100^\circ$  (MELIKOW, *A.* 234, 207). Man verdunstet die Lösung zur Krystallisation, kocht das ausgeschiedene Ammoniaksalz mit PbO und zerlegt das gebildete Bleisalz durch  $H_2S$ . — Schiefe Prismen. Schmeckt süß. 1 Thl. Säure löst sich bei  $15^\circ$  in 25,2 Thln. und bei  $23^\circ$  in 8,1 Thln. Wasser. — Das Ammoniaksalz krystallisirt in nadelförmigen Prismen und löst sich leicht in Wasser.

**Methylaminooxybuttersäure**  $C_5H_{11}NO_3 = CH_3.C_2H_2(NH.CH_3)(OH).CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Methylglycidsäure und konzentrierter Methylaminlösung bei  $100^\circ$  (ZELINSKY, *Ж.* 16, 687). — Krystalle. 1 Thl. Säure löst sich bei  $12^\circ$  in 1,8 Thln. Wasser.

**Äthylester**  $C_5H_{10}NO_3.C_2H_5$  siehe S. 1207.

2. **Aminooxyisobuttersäure**  $CH_3.C(OH)(CH_2.NH_2).CO_2H$  (?). *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Methylglycidsäure mit konc.  $NH_3$ , im Rohr, auf  $100^\circ$  (MELIKOW, *A.* 234, 217). — Kleine Prismen. Schmeckt nicht süß. 1 Thl. Säure löst sich bei  $15^\circ$  in 182 Thln. Wasser. — Das in Nadeln krystallisierende Ammoniaksalz löst sich schwer in kaltem Wasser.

### 4. Aminosäure $C_7H_{15}NO_3$ .

**Aminotrimethyloxybuttersäure**  $NH_2.C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)(OH).CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Aminotrimethylbutyllaktid  $C_7H_{13}NO_2$  (s. u.) mit Barythydrat (HEINTZ, *A.* 192, 329). Man versetzt, nach einstündigem Kochen, die erkaltete Lösung mit so viel  $CuSO_4$ , dass aller Baryt ausgefällt ist, und entzieht dem Niederschlag, durch viel kochendes Wasser, das Kupfersalz. Letzteres wird durch  $H_2S$  zerlegt. — Die freie Säure krystallisirt. Sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich (in heißem nicht viel mehr als in kaltem), fast gar nicht, selbst in kochendem, Alkohol und Aether. Schmelzp.:  $210^\circ$  (WEIL, *A.* 232, 209). Zerfällt, beim Erhitzen, in Wasser und das Laktid  $C_7H_{13}NO_2$ . —  $Cu.C_7H_{13}NO_3 + 2H_2O$ . Grünblaue Krystallkörnchen. Sehr schwer löslich selbst in siedendem Wasser, leichter in Alkohol. Zersetzt sich bei  $140$ – $145^\circ$  in  $CuO$  und das Laktid  $C_7H_{13}NO_2$ . —  $C_7H_{15}NO_3.HCl$ . —  $(C_7H_{15}NO_3)_2.H_2SO_4$ . Krystalldrusen, löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

**Anhydrid (Aminotrimethylbutyllaktid, Dioxotrimethylpyrrolin)**  $C_7H_{13}NO_3$ . *B.* Bei beständigem Kochen von salzsaurem Blausäurediacetonamin  $(C_6H_{13}NO.HCN).HCl$  mit dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure (HEINTZ, *A.* 189, 231; 192, 340). Man verdunstet die Lösung im Vakuum, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die alkoholische Lösung und entfernt aus dem Rückstande die Salzsäure durch Silberoxyd (WEIL, *A.* 232, 208). — Prismen. Sublimirbar. Schmilzt bei  $202^\circ$ . In Wasser ziemlich leicht löslich. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkalien, gefällt. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Aether,  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin. Methyljodid, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid wirken nicht ein. Mit  $PCl_5$  entsteht ein krystallinisches Chlorid  $C_7H_{12}ClNO$ , das bei  $158^\circ$  schmilzt (WEIL, *A.* 232, 210). Beim Erwärmen mit Vitriolöl wird das Anhydrid  $C_7H_{11}NO$  gebildet. Wird beim Kochen mit Baryt allmählich in Aminotrimethyloxybuttersäure übergeführt. Absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur ein halbes Molekül  $HCl$ . Bei  $100$ – $110^\circ$  entweicht die absorbirte Salzsäure fast vollständig. Mit salpetriger Säure entsteht Trimethyloxybutyllaktid  $C_7H_{12}O_3 = (OH)C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)\overset{\text{O}}{\parallel}CO$ , ein in großen rhombischen Tafeln krystallisirender Körper, der sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst (HEINTZ).

**Anhydrid**  $C_7H_{11}NO = N\overset{\text{O}}{\parallel}C(CH_3)_2.CH_2\overset{\text{O}}{\parallel}C\overset{\text{O}}{\parallel}CH_3$  (?). *B.* Bei  $1\frac{1}{2}$ –2 stündigem Erwärmen von 1 Thl. Dioxotrimethylpyrrolin mit 2 Thln. Vitriolöl, auf dem Wasserbade (WEIL, *A.*



232, 211). Man übersättigt mit Natron und schüttelt mit Aether aus. — Nadeln. Schmelzp.: 141,5°; Siedep.: 240°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in Ligroin und Benzol. Verbindet sich nicht mit Methyljodid. Wird durch HJ oder Natrium (und Alkohol) zu Oxytrimethylpyrrolin  $C_7H_{13}NO$  reducirt.

Oxytrimethylpyrrolin  $C_7H_{13}NO = NH \begin{cases} CO.CH_2.CH_3 \\ C(CH_3)_2.CH_2 \end{cases}$  (?). B. Beim Eintragen von

(4 At.) Natrium in eine alkoholische Lösung des Anhydrids  $C_7H_{11}NO$  (s. o.), zuletzt unter Erwärmen (WEIL, A. 232, 212). Man verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Krystalle. Schmelzp.: 79,5°. Siedep.: 220°. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin. Wird durch Glühen mit Zinkstaub in Trimethylpyrrolidin  $C_7H_{15}N$  umgewandelt.

Nitrosoderivat  $C_7H_{12}N_2O_2 = C_7H_{12}NO(NO)$ . Gelbe, glänzende Blättchen. Schmelzpunkt: 98° (WEIL, A. 232, 213).

Trimethylpyrrolidin  $C_7H_{15}N$ . B. Beim Erhitzen von Oxytrimethylpyrrolidin mit Zinkstaub (WEIL, A. 232, 213). — Flüssig. Ziemlich schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird durch Erhitzen mit Mineralsäuren verharzt.

### E. Derivat der Säuren $C_nH_{2n-6}O_3$ .

Aminopyromekonsäure  $C_5H_5NO_3 = NH_2.C_5H_3O_3$  s. S. 627.

### F. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ .

1. Aminomalonsäure  $C_3H_5NO_4 = NH_2.CH(CO_2H)_2$ . D. Man löst nitrosomalonsaures Kalium in 10 Thln. Wasser und setzt, unter guter Abkühlung, allmählich Natriumamalgam hinzu. Zuletzt wird zum Kochen erhitzt. Man säuert mit Essigsäure an, fällt mit Bleizucker und zerlegt den (nach einigen Augenblicken entstehenden) krystallinischen Niederschlag mit  $H_2S$  unter Wasser. Die wässrige Lösung der freien Säure wird im Vakuum verdunstet (BAEYER, A. 131, 295). — Glänzende Prismen. Hält Krystallwasser, das im Exsiccator allmählich entweicht. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in Alkohol. Die wässrige Lösung zerfällt beim Erwärmen glatt in  $CO_2$  und Glycin. Jod oxydirt die wässrige Lösung der Aminomalonsäure zu Mesoxalsäure. —  $Pb(C_3H_4NO_4)_2$ . Fällt aus verdünnten Lösungen in feinen Nadeln, aus concentrirten körnig-krystallinisch nieder.

### 2. Aminobernsteinsäure (Asparaginsäure) $C_4H_7NO_4 = CO_2H.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ .

1. *Linksasparaginsäure*. V. In Kürbiskeimlingen, wahrscheinlich als Asparagin (SCHULZE, BARBIERI, B. 11, 710). — B. Beim Kochen von Asparagin mit Alkalien oder Säuren (PLISSON, A. ch. [2] 35, 175; 45, 315). Beim Kochen von Proteinstoffen (Casein, Albumin u. s. w.) mit verdünnter Schwefelsäure (KREUSSLER, J. pr. 107, 239; RITTHAUSEN, J. pr. 107, 218) oder beim Behandeln derselben mit Brom (HLASIWETZ, HABERMANN, A. 159, 325). Aus Casein mit Zinnchlorür und Salzsäure (HLASIWETZ, HABERMANN, A. 169, 162). — D. 1. Aus Rübenmelasse. Man fällt mäßig verdünnte Melasse mit Bleiessig und das Filtrat davon mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Der Quecksilberniederschlag wird mit  $H_2S$  zerlegt und die Lösung verdunstet. Die abgeschiedenen Krystalle wäscht man mit Alkohol (SCHEIBLER, Z. 1866, 278). Zur Reinigung fällt man die warme, wässrige Lösung der Asparaginsäure mit Kupferacetat, filtrirt nach dem Erkalten und zerlegt den Niederschlag mit  $H_2S$  (HOFMEISTER, A. 189, 21). — 2. Aus Asparagin. Asparagin wird drei Stunden lang mit (2 Mol.) Salzsäure (119 g HCl im Liter) am Kühler gekocht und die Lösung mit (1 Mol.) Ammoniak (enthaltend 55 g  $NH_3$  im Liter) versetzt (SCHIFF, B. 17, 2929; vgl. DESSAIGNES, A. 83, 83). — Rhombische Blättchen oder Säulen. Mol. Verbrennungswärme = 385,2 Cal. (STOHMANN, LANGEIN, J. pr. [2] 44, 380). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, Ph. Ch. 8, 481. Dreht die Polarisationsebene in wässriger und schwach essigsaurer Lösung nach links (LANDOLT, B. 13, 2334), in stark saurer Lösung nach rechts (für die salpetersaure Lösung ist  $[\alpha]_D = +25,16^\circ$  (LANDOLT, Z. 1870, 127), in alkalischer Lösung nach links (PASTEUR, A. 82, 324). Einfluss von  $NH_3$ , NaOH, HCl,  $H_2SO_4$  und Essigsäure auf das Drehungsvermögen: A. BECKER, B. 14, 1035. Unlöslich in absolutem Alkohol. 1 Thl. Asparaginsäure löst sich:

bei	0°	10°	20°	30°	45°	60°	79°	100°
in Thln. Wasser	376,3	256,4	222,2	149,9	89,3	57,4	32,0	18,6

(GUARESCHI, *J.* 1876, 777). 100 g Wasser lösen bei  $t^0$  y mg Säure;  $y = 372 + 14,14.t - 0,181.24.t^2 + 0,0053.t^3$  (ENGEL, *Bl.* 50, 151). Löst sich in Salzlösungen viel leichter als in Wasser; 1 Thl. Säure löst sich in der Lösung von 18 Thln.  $NH_4Cl$  in 55 Thln. Wasser (SCHIFF). Wird von konc. HJ bei  $200^0$  in Propionsäure,  $CO_2$  und  $NH_3$  zerlegt (KWISDA, *M.* 12, 425). Liefert, beim Behandeln mit Kali und Methyljodid, Fumarsäure. Eine Lösung von (1 Mol.) Asparaginsäure in Natron vermag 1 Mol. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER). Verbindet sich mit Säuren (DESSAIGNES) und Basen. Beim Neutralisieren der Säure mit Carbonaten entstehen saure Salze; die neutralen werden meist nur durch den Zusatz von freier Base gewonnen.

$Na.C_4H_5NO_4 + H_2O$ . Nadelförmige, rhombische Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $12,2^0$  89,194 Thle. (P.). —  $Ca.C_4H_5NO_4 + 4H_2O$ . Prismen; verlieren durch  $CO_2$  die Hälfte des Kalkes (D.). —  $Ba.C_4H_5NO_4 + 3H_2O$ . —  $Ba(C_4H_5NO_4)_2 + 4H_2O$ . —  $Hg.C_4H_5N_2O_4$ . —  $Pb(C_4H_5NO_4)_2$  (BOURTON, PELOUZE, *A.* 6, 82). —  $Pb.C_4H_5NO_4$  (P.). —  $Cu.C_4H_5NO_4 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Hellblaue Nadeln (RITTHAUSEN); löst sich in 2870 Thln. kaltem und in 234 Thln. kochendem Wasser, ziemlich leicht in kochender verdünnter Essigsäure (HOFMEISTER). Hält, nach dem Trocknen über  $H_2SO_4$ ,  $3H_2O$  (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 486). —  $Ag.C_4H_5NO_4$ . —  $Ag_2.C_4H_5NO_4$ . —  $C_4H_5NO_4.HCl$ . Zerfielsliche rhombische Prismen (PASTEUR; DESSAIGNES). —  $(C_4H_5NO_4)_2.H_2SO_4$ .

**Monoäthylester**  $C_6H_{11}NO_4 = C_4H_5NO_4.C_2H_5$  (?).

**$\alpha$ -Ester**  $(CO_2.C_2H_5).CH(NH_3).CH_2.CO_2H$ . *B.* Man bringt ein Gemisch aus 80 g des Oxims des Oxalessigsäurediäthylesters und der Lösung von 9 g Natrium in Alkohol (von 99%) in ein Vakuum über  $H_2SO_4$ , lässt 2—3 Tage stehen und behandelt dann je  $\frac{1}{16}$  des Produktes (in wässrigem Alkohol gelöst), nach dem Ansäuern mit Essigsäure, mit Natriumamalgam (480 g mit 5% Na). Sobald eine Probe der Lösung durch  $FeCl_3$  nicht mehr violett gefärbt wird, versetzt man sie mit einer lauwarmen Lösung von Kupferacetat. Das nach einiger Zeit ausgeschiedene Kupfersalz zerlegt man durch  $H_2S$  und verdunstet die Lösung der freien Säure über  $CaO$  und  $H_2SO_4$  im Vakuum (PIUTTI, *G.* 18, 460). Entsteht auch beim Behandeln von Isonitrosobernsteinsäure- $\alpha$ -Monoäthylester mit Natriumamalgam, in Gegenwart von Essigsäure (PIUTTI). — Grofse, monokline (BRUGNATELLI, *G.* 18, 462) Tafeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen  $165^0$ . Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Inaktiv. Liefert mit alkoholischem  $NH_3$  bei  $100^0$  inaktives Asparagin. —  $Cu.A_2 + 2H_2O$ . Blaue, flache Nadeln. —  $C_6H_{11}NO_4.HCl$ . Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

**$\beta$ -Ester**  $CO_2H.CH(NH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Man trägt 6 Thle. Natriumamalgam (mit 5% Natrium) in eine Lösung von 1 Thl. des Oxims des Oxalessigsäurediäthylesters in 10 Thln. Wasser und genügend Alkohol ein, indem gleichzeitig die Flüssigkeit, durch Zusatz von Essigsäure, stets sauer gehalten und abgekühlt wird (PIUTTI, *G.* 18, 458). Die filtrierte Flüssigkeit wird mit ( $\frac{1}{2}$  Thl.) Kupferacetat versetzt und das nach 3—4 wöchentlichem Stehen ausgeschiedene Kupfersalz durch  $H_2S$  zerlegt. — Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt gegen  $200^0$  unter Zersetzung. Liefert mit alkoholischem  $NH_3$  bei  $100^0$  die zwei natürlich vorkommenden, aktiven Asparagine. —  $Cu.A_2$ . Blaue Warzen.

Die Verbindung  $C_6H_{11}NO_4.HCl$ , dargestellt aus (aktiver) Asparaginsäure, mit Alkohol und  $HCl$ , schmilzt bei  $199-200^0$  (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 473). —  $(C_4H_5NO_4).C_2H_5.HCl$ . Entsteht beim Versetzen des rohen Asparaginsäurediäthylesterhydrochlorids mit wenig Soda (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 473). — Lange Prismen. Schmelzp.:  $180-181^0$ .

**Diäthylester**  $C_8H_{15}NO_4 = C_4H_5NO_4(C_2H_5)_2$ .

Die Verbindung  $C_8H_{15}NO_4.HCl$  entsteht beim Einleiten von  $HCl$  in eine kochende Lösung von Asparaginsäure in Weingeist (CURTIUS, KOCH, *B.* 18, 1294). — Außerst zerfielsliche Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei  $95^0$ . Liefert mit  $KNO_2$  Diazobernsteinsäureester.

Beim Erhitzen von Asparagin (resp. Asparaginsäure) im Salzsäureströme auf  $120-140^0$  und zuletzt bis auf  $200^0$  erhielt SCHAAL (*A.* 15, 26) einen in Wasser schwer löslichen Körper  $C_{16}H_{21}N_3O_9$  ( $= 4C_4H_5NO_4 - 7H_2O$ ) und einen in Wasser unlöslichen Körper  $C_{32}H_{26}N_6O_{17} + 6H_2O$  ( $= 8C_4H_5NO_4 - 15H_2O$ ). Beide lösen sich leicht in Ammoniak und gehen, beim Kochen mit Baryt, in Asparaginsäure über. Der Körper  $C_{32}H_{26}N_6O_{17}$  hält, unterhalb  $100^0$ ,  $12H_2O$  (GAUTIER, *Bl.* 38, 68); Verhalten gegen  $NH_3$ : GRIMAUX, *Bl.* 42, 158. GUARESCHI (*J.* 1876, 777) erhielt, bei gleicher Behandlung, den in Wasser unlöslichen Körper  $C_8H_9N_2O_5$  und die in Wasser löslichen Körper  $C_{12}H_{17}N_3O_{10}$  und  $C_{16}H_{22}N_4O_{13}$ .

**2. Rechtsasparaginsäure.** *B.* Beim Kochen von Rechtsasparagin mit verd.  $HCl$  (PIUTTI, *B.* 19, 1694).

**3. Inaktive Asparaginsäure (Asparacemsäure).** *B.* Das saure Ammoniaksalz der Aepfelsäure, Fumar- oder Maleinsäure wird auf  $180-200^0$  erhitzt und der Rückstand



(s. Fumarimid) mit Salzsäure gekocht (DESSAIGNES, *C. r.* 30, 324; 31, 432; WOLFF, *A.* 75, 293; PASTEUR, *A.* 82, 324). Entsteht auch schon durch 20 stündiges Erhitzen von Maleinsäure oder Fumarsäure mit  $\text{NH}_3$  auf  $150^\circ$  (ENGEL, *Bl.* 48, 98; 50, 150). Beim Erhitzen von aktiver Asparaginsäure mit Salzsäure auf  $170$ – $180^\circ$  (MICHAEL, WING, *B.* 17, 2984). Schon beim Erhitzen von aktiver Asparaginsäure mit Wasser oder alkoholischem  $\text{NH}_3$  auf  $140$ – $150^\circ$  wird die inaktive Säure gebildet (ENGEL). Beim Behandeln des Hydroxylaminderivates des Oxalessigsäureesters  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.C(N.OH).CH}_2\text{.CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5$  mit Natriumamalgam (PIUTTI, *G.* 17, 521). Durch Zusammenbringen von Rechts- und Linksasparaginsäure (PIUTTI, *B.* 19, 1694). Bei mehrstündigem Erhitzen von + oder – Asparagin mit (2 Mol.) Salzsäure (spec. Gew. = 1,107) auf  $170$ – $180^\circ$  (PIUTTI, *G.* 17, 186). Beim Kochen von Aminosuccinimid mit Barytwasser (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 174). Der Diäthylester entsteht, neben Asparaginimid, bei 7–8 stündigem Erhitzen auf  $100$ – $105^\circ$  von 10 g Maleinsäure- oder Fumarsäurediäthylester mit 40 g alkoholischem  $\text{NH}_3$  (von 12%) (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 226). Man verdunstet die vom Asparaginimid abfiltrirte Lösung, behandelt den Rückstand mit Wasser und schüttelt die klare wässrige Lösung mit Aether aus. — Beim Behandeln von inaktiver Asparaginsäure (dargestellt durch Erhitzen von Linksasparagin mit  $\text{HCl}$ ) mit Alkohol und  $\text{HCl}$  (PIUTTI, *G.* 18, 478). Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in absol. Alkohol. — Das Hydrochlorid schmilzt unter Zersetzung bei  $178$ – $180^\circ$ . — Kleine monokline Krystalle. 1 Thl. löst sich in 208 Thln. Wasser bei  $13,5^\circ$  (PASTEUR). 1 Thl. löst sich bei  $5^\circ$  in 224,5 Thln. Wasser und bei  $7^\circ$  in 238 Thln. (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 279). 100 g Wasser lösen bei  $t^\circ$  mg Säure:  $517 + 21,963.t - 0,165.t^2 + 0,0079.t^3$  (ENGEL). Eine gesättigte, wässrige Lösung der inaktiven Säure löst fast gar keine aktive Asparaginsäure (E.). Wird von salpetriger Säure in optisch-inaktive Aepfelsäure übergeführt. — Das Natriumsalz bildet monokline Krystalle; 100 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$  lösen bei  $12,5^\circ$  83,8 Thle. desselben. —  $\text{Pb.C}_4\text{H}_5\text{NO}_4$ . —  $\text{Cu.C}_4\text{H}_5\text{NO}_4 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Warzen (PIUTTI, *G.* 17, 521). —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_4$ . —  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_4\text{.HCl}$ . Monokline Krystalle (P.).

Diäthylester  $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $150$ – $154^\circ$  bei 25 mm (KÖRNER, MENOZZI). Löslich in verd. Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. Beim Erhitzen mit wässrigem  $\text{NH}_3$  auf  $100^\circ$  entsteht inaktives Asparagin.

Methylasparaginsäure  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}(\text{CH}_3)\text{.CH.CO}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{.CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Der Di-

äthylester entsteht, neben Methylaminosuccindimethylamid  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{.(CO.NH.CH}_3)_2$ , bei 4–5 stündigem Erhitzen auf  $105$ – $110^\circ$  von 12 g Maleinsäurediäthylester (oder Fumarsäureester) mit 35 ccm einer alkoholischen Lösung von Methylamin (mit 25% Methylamin) (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 426). Siehe auch s-Methylaminosuccindimethylamid. Der flüssige Diäthylester wird durch Mischen mit Aether von dem Dimethylamid getrennt. Man verdunstet die ätherische Lösung, lässt den Rückstand über Vitriolöl stehen und wäscht den Rückstand mit alkoholfreiem Aether, wobei das Imid  $\text{N}(\text{CH}_3)\text{.C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{.C}_2\text{H}_5$  ungelöst bleibt. Die ätherische Lösung wird mit verd.  $\text{HCl}$ , unter Abkühlen, geschüttelt, die saure Flüssigkeit mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Den in den Aether übergegangen Diäthylester verseift man durch Kochen mit Barytwasser. — Monokline (ARTINI, *G.* 19, 429) Pyramiden (aus Wasser). Schmilzt bei  $122$ – $123^\circ$ ; die bei  $100^\circ$  getrocknete Säure ist wasserfrei und schmilzt bei  $178^\circ$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $21,2^\circ$  2,59 Thle. wasserfreier Säure. Inaktiv. Reagirt stark sauer. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Kleine, seidglänzende Nadeln (aus Alkohol von 60%). —  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4\text{.HNO}_3$ . Tafeln.

Monoäthylester  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_4 = \text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_4\text{.C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Behandeln der Säure mit Alkohol und  $\text{HCl}$  (K., M.). — Feine, seidglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $181,5^\circ$ .

Diäthylester  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4 = \text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (K., M.). Sehr schwer löslich in Wasser. Die Verbindungen mit Säuren sind sehr leicht löslich in Wasser.

Imid  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_3 = \text{CO}-\overset{\text{N}(\text{CH}_3)}{\text{CH}_2}-\text{CH.CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5$  (?). B. Entsteht, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von alkoholischem Methylamin auf Malein- oder Fumarsäureester (s. Methylasparaginsäure (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 427). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $144^\circ$ .

2,3-Diaminobernsteinsäure  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H.CH}(\text{NH}_2)\text{.CH}(\text{NH}_2)\text{.CO}_2\text{H}$ . B. Aus Dibrombernsteinsäure und alkoholischem  $\text{NH}_3$  bei  $100^\circ$  (LEHRFELD, *B.* 14, 1817). Bei anhaltendem Behandeln einer alkoholischen Lösung von Phenylhydrazindioxyweinsäure mit Natriumamalgam (TAFEL, *B.* 20, 247). — Krystallpulver. Schmilzt nicht unzersetzt. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , Ligroin, Eisessig, Anilin, Nitrobenzol und Phenol.

Iminobernsteinsäureäthylester  $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_4 = \text{NH} \begin{matrix} \text{CH.CO}_2\text{H} \\ \text{CH.CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ . B. Beim Eintragen von Iminosuccinaminsäureäthylester in  $\text{HCl}$  (LEHRFELD, *B.* 14, 1822; HELL, POLIAKOW, *B.*

25, 646). — Kleine, bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser). Schmelztp.:  $100^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Alkalien. — K.Ä. Krystallpulver (L.).

**Bromaminobornsteinsäure**  $C_4H_6BrNO_4 = C_2H_2Br(NH_2)(CO_2H)_2$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Dibrombornsteinsäure (CLAUS, *B.* 15, 1850). — Kleine, sternförmig gruppirte Nadeln. Schmelztp.:  $140^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Ag_2\text{Ä.}$  Niederschlag, aus einem Krystallpulver bestehend.

**4.  $\alpha$ -Aminoisobornsteinsäure**  $CH_3C(NH_2)(CO_2H)_2$ . *B.* Beim Kochen des Amids dieser Säure mit 1 Mol. Aetzbaryt, so lange noch  $NH_3$  entweicht, dann fällt man den gelösten Baryt genau durch  $H_2SO_4$  aus und verdunstet die Lösung im Vakuum über  $H_2SO_4$  (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 429). — Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16^\circ$  236 Thle. Fast unlöslich in Alkohol. Optisch inaktiv. Reagirt stark sauer. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $CO_2$  und Alanin. Geht, durch Erhitzen mit  $NH_3$  auf  $105^\circ$ , in  $\alpha$ -Aminoisosuccinaminsäure über. —  $NH_4C_4H_6NO_4$ . Glasglänzende, prismatische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Na_2C_4H_6NO_4 + H_2O$ . Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei  $13,1^\circ$  26 Thle. Krystallisirt aus verdünnten, kalten Lösungen mit  $4H_2O$  in großen, durchsichtigen Prismen. —  $K_2C_4H_6NO_4$ . Warzen. Leicht löslich in Wasser. —  $Mg(C_4H_6NO_4)_2 + 3H_2O$ . Kleine Prismen. Verliert bei  $100^\circ$   $2H_2O$ . —  $Ca(C_4H_6NO_4)_2 + H_2O$ . Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  1,056 Thle. —  $Ba_2\text{Ä.} + 2H_2O$ . Kleine Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei  $10^\circ$  4,72 Thle. —  $Cd_2\text{Ä.}$  Kleine Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $16,5^\circ$  0,33 Thle. —  $Zn_2\text{Ä.} + 3H_2O$ . Kleine durchsichtige Prismen. —  $Pb_2\text{Ä.} + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Niederschlag. Löst sich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in seideglänzenden Nadeln. —  $Cu(C_4H_6NO_4)_2 + 5H_2O$ . Große, blaue Prismen. —  $Ag\text{Ä.}$  Flockiger Niederschlag. Löst sich leicht in heißem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln. —  $Cu_2C_4H_6NO_4 + H_2O$ . Sehr feine, blaue Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. —  $C_4H_6NO_4.HCl$ . Große, durchsichtige Tafeln. Wird von Wasser zersetzt. —  $C_4H_6NO_4.HNO_3 + H_2O$ . Lange Prismen. —  $(C_4H_7NO_4)_2.H_2SO_4$ . Große, rhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Methylester**  $C_5H_9NO_4 = C_4H_6NO_4.CH_3$ . *D.* Aus dem Silbersalz und  $CH_3J$  (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 439). — Nadeln (aus Holzgeist). Fast unlöslich in Aether, wenig löslich in Holzgeist.

**Trimethylaminoisobornsteinsäure.** Beim Behandeln von  $\alpha$ -Aminoisobornsteinsäure mit  $KOH$  und  $CH_3J$  entsteht das Salz  $JN(CH_3)_3.C_4H_3O_4.K_2 + 7H_2O$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet) (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 438). Dasselbe ist wenig löslich in kaltem Alkohol. —  $Cl.N(CH_3)_3.C_4H_3O_4.AuCl_3$ . Gelber Niederschlag, unlöslich in Wasser. Krystallisirt aus  $HCl$  in gelben Prismen.

**3. Amino-Normalbrenzweinsäure (Glutaminsäure)**  $C_5H_9NO_4 = CO_2H.C_2H_4.CH(NH_2).CO_2H$ . *V.* Das Amid dieser Säure findet sich im Runkelrübensaft (SCHULZE, *B.* 10, 85; SCHULZE, BOSSHARD, *B.* 16, 312). Daher auch in Runkelrübenmelasse (SCHEIBLER, *B.* 2, 296). In gleicher Verbindungsform in den Kürbiskeimlingen (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 20, 391) und in Wickenkeimlingen (GORUP, *B.* 10, 780). — *B.* Beim Kochen von Pflanzenalbuminaten mit verdünnter Schwefelsäure (RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 93 und 286). Beim Kochen von Casein mit Salzsäure und Zinnchlorür (aber nicht mit Schwefelsäure) (HLASIWETZ, HABERMANN, *A.* 169, 157). Aus  $\alpha$ -Nitrosoglutarsäure mit  $Sn + HCl$  (WOLFF, *A.* 260, 119). — *D.* Man kocht 1 Thl. Mucedin (den in Alkohol von  $82\%$  löslichen Bestandtheil des Roggenbrotes) (RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 288) mit 3 Thln. Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser 20–24 Stunden lang am Kühler. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Kalk übersättigt, filtrirt und auf  $\frac{2}{3}$  eingedampft. Den gelösten Kalk entfernt man durch Oxalsäure, die überschüssige Oxalsäure durch  $PbCO_3$ , das Blei endlich durch  $H_2S$ . Beim Eindampfen krystallisirt erst Tyrosin, dann Glutaminsäure (RITTHAUSEN, *Z.* 1867, 286; 1868, 528). Ausbeute: 25–30% (RITTHAUSEN, KREUSLER, *J. pr.* [2] 3, 314). — 500 g fett-freies Casein werden mit  $1\frac{1}{2}$  l reiner (gewöhnlicher) Salzsäure versetzt, dazu 375 g krystallisirtes Zinnchlorür gegeben und das Gemenge drei Tage lang am Kühler gekocht. Hierauf wird das zehnfache Vol. Wasser hinzugefügt, das Zinn durch  $H_2S$  ausgefällt und das Filtrat zum Syrup im Wasserbade verdunstet. Die nach zwei Tagen abgeschiedenen Krystalle von salzsaurer Glutaminsäure werden abgesogen (HLASIWETZ, HABERMANN).

Die aus Albuminaten dargestellte Säure bildet rhombisch-sphenoïdisch-hemiëdrische Krystalle (RATH, *J. pr.* 107, 232; OEBBEKE, *B.* 17, 1725); schmilzt unter Zersetzung bei  $202\text{--}202,5^\circ$  (SCHULZE, BOSSHARD); 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Wasser von  $16^\circ$ ; in 302 Thln. 32procentigem und in 1500 Thln. 80procentigem Alkohol. Ist in wässriger und saurer Lösung rechtsdrehend, die neutralen Salze sind linksdrehend (SCHEIBLER, *B.* 17,



1728). Für die wässrige Lösung der Glutaminsäure ist bei  $p = 2$  und  $t = 21^\circ$   $[\alpha]_D = +10,2^\circ$ . Für salzsaure Glutaminsäure bei  $p = 4$  und  $t = 21^\circ$  ist  $[\alpha]_D = +20,4^\circ$ ; für  $C_5H_9NO_4 \cdot HNO_3$  ist, bei  $p = 2$  und  $t = 22^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -29,9^\circ$ ; für  $Ca.C_5H_7NO_4$  bei  $p = 5$  und  $t = 22^\circ$  ist  $[\alpha]_D = -3,7^\circ$ . Durch Erhitzen mit Barytwasser auf  $150-160^\circ$  wird die Glutaminsäure inaktiv; in Berührung mit dem Pilz *Penicillium glaucum* wird die inaktive Glutaminsäure aktiv; sie dreht dann, in salzsaurer Lösung, um ebenso viel nach links, wie die gewöhnliche Glutaminsäure nach rechts. Diese linksdrehende Glutaminsäure zeigt das gleiche Ansehen und Verhalten wie die gewöhnliche (SCHULZE, BOSSHARD, *H.* 10, 143). Von der inaktiven Säure löst sich 1 Thl. in 59,1 Thln. Wasser bei  $17^\circ$  (SCHULZE, *H.* 9, 256). Die inaktive (aus  $\alpha$ -Nitrosoglutarsäure dargestellte) Säure schmilzt, unter Zersetzung, bei  $198^\circ$  (WOLFF). Sie krystallisiert auch rhombisch (LINCK, *A.* 260, 123), löst sich bei  $20^\circ$  in 66,7 Thln. Wasser und schwer in Alkohol, Aether,  $CS_2$  und Ligroin. Glutaminsäure reducirt nicht die alkalische Kupferlösung (HOFMEISTER, *A.* 189, 14). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 489. Zerfällt bei  $180-190^\circ$  in Wasser und die einbasische Pyroglutaminsäure  $C_5H_7NO_3$ , welche, bei weiterem Erhitzen, in  $CO_2$  und Pyrrol gespalten wird. Durch Erhitzen auf  $150^\circ$  entsteht eine isomere Säure  $C_5H_7NO_2$ . Wird von konc. HJ bei  $220^\circ$  in Buttersäure,  $CO_2$  und  $NH_3$  zerlegt (KWISDA, *M.* 12, 426).

Salze: HABERMANN, *A.* 179, 248. —  $(NH_4)_2.C_5H_7NO_4$ . Geht, beim Trocknen bei  $110-115^\circ$ , in  $NH_4.C_5H_8NO_4$  über. —  $Na.C_5H_8NO_4$ . —  $Ca(C_5H_8NO_4)_2$  (bei  $120^\circ$ ). —  $Ba(C_5H_8NO_4)_2$ . Emailartig (REBOUL); —  $Ba.C_5H_7NO_4 + 6H_2O$ . *D.* Kaltgesättigte Glutaminlösung wird mit (1 Mol.) Barytwasser versetzt und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. — Wawellitartige Nadelgruppen (charakt.). —  $Cu.C_5H_7NO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Blaue Krystalle. Löslich in 3400 Thln. kaltem und 400 Thln. kochendem Wasser (HOFMEISTER). Das Salz der inaktiven Säure bedarf über 1000 Thle. siedenden Wassers zur Lösung (W.). Hält  $2H_2O$  und  $3H_2O$  (SCHULZE, BOSSHARD, *B.* 16, 314; *H.* 10, 144). Eine alkalische Glutaminlösung löst  $\frac{1}{2}$  Mol.  $CuO$ . —  $Ag.C_5H_7NO_4$  (bei  $100^\circ$ ) sandiger Niederschlag.

$HCl.C_5H_8NO_4$  (bei  $100^\circ$ ). Triklone (BECKE; LINCK, *A.* 260, 121) Tafeln. Sehr schwer löslich in kalter konzentrierter Salzsäure (HLASIWETZ, HABERMANN). Schmilzt gegen  $193^\circ$ , dabei in seine Komponenten zerfallend (WOLFF). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $HBr.C_5H_8NO_4$ . Rhombische Krystalle.

Aethyl ester  $C_5H_8NO_4.C_2H_5$ . *D.* Aus der Säure, Alkohol und Salzsäure und Zerlegen der gebildeten salzsauren Verbindung mit Silberoxyd (HABERMANN). — Krystall-schuppen. Schmelzp.:  $164-165^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether. Giebt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $140-150^\circ$ , Glutimid.

Anhydrid  $C_5H_7NO_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Glutaminsäure auf  $150-160^\circ$  (MENOZZI, APPIANI, *G.* 22 [2] 105). — Trimetrische (ARTINI, *G.* 22 [2] 107) Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $160-161^\circ$ . 1 Thl. löst sich bei  $13^\circ$  in 2,1 Thln. Wasser. Für die Lösung von 3,61 g in 20 ccm Wasser ist bei  $14^\circ$   $[\alpha]_D = -6,09^\circ$ . Wandelt sich bei  $180^\circ$  in Pyroglutaminsäure um. Beim Kochen mit Baryt entsteht Glutaminsäure.

Pyroglutaminsäure (Pyrrolidonecarbonsäure)  $C_5H_7NO_3 = CO_2H.CH.C_2H_4.CO$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Glutaminsäure auf  $180-190^\circ$  (HAITINGER, *M.* 3, 228; ANDERLINI, *G.* 19, 100). — Monokline (NEGRI, *G.* 19, 101) hemimorphe Prismen. Schmelzp.:  $182$  bis  $183^\circ$ . 1 Thl. löst sich bei  $13,5^\circ$  in 19 Thln. Wasser (MENOZZI, APPIANI, *G.* 22 [2] 107). Zerfällt, beim Erhitzen, in  $CO_2$  und Pyrrol. —  $Ag.A.$  Krystallinisch. Schmelzp.:  $176$  bis  $180^\circ$ . Kaum löslich in kaltem Wasser.

Glutaminsäure  $C_5H_7NO_3$ . *B.* Entsteht, neben Glutaminsäure, beim Kochen von Albumin mit Barythydrat (SCHÜTZENBERGER, *B.* 8, 643).

## G. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

### I. Säuren $C_4H_5NO_4$ .

1. *Aminomaleinsäure*  $C_2H(NH_2)(CO_2H)_2$ . *B.* Der Diäthylester entsteht beim Behandeln von Chlormaleinsäureester (aus Weinsäure dargestellt) mit (2 Mol.) alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 151). Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen des Esters oder des leichter darstellbaren Aminomaleaminsäureesters mit alkoholischem Kali, Ansäuern der Lösung mit  $H_2SO_4$  und Ausschütteln mit Aether. — Sehr zerfließliche Krystallmasse. Schmelzp.:  $180-182^\circ$ . —  $Ag_2.C_4H_3NO_4$ . Dicker, gelblicher Niederschlag. Explodirt beim Erhitzen.

Diäthylester  $C_8H_{13}NO_4 = C_4H_7NO_4(C_2H_5)_2$ . Kurze, dicke Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.:  $100^\circ$  (CL., V.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

**2. Aminoäthylendicarbonsäure**  $NH_2.CH:C(CO_2H)_2$ . **Diäthylester**  $C_8H_{15}NO_4 = C_4H_9NO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Scheidet sich aus, neben Malonsäureamid, bei 14 tägigem Stehen von Dicarboxylglutakonsäuretetraäthylester mit konc. wässrigem  $NH_3$  (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* 59, 747). Erhitzt man dabei auf  $100^\circ$ , so entsteht wesentlich Malonsäureamid. Entsteht auch aus Benzyl-dicarboxylglutakonsäuretetraäthylester und konc.  $NH_3$  (R., M.). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $66^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit (2 Mol.) Barytwasser, in  $NH_3$  und Oxyäthylendicarbonsäure.

**2.  $\beta$ -Aminoglutakonsäure, 3-Amino-2-Pentendisäure**  $C_5H_7NO_4 = NH_2.C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH \end{smallmatrix}$ .  $CO_2H$ . **Diäthylester**  $C_9H_{15}NO_4 = C_4H_9NO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von (1 Vol.) Acetondicarbonsäurediäthylester mit (2 Vol.) bei  $0^\circ$  gesättigtem, alkoholischem  $NH_3$  (EMERY, *B.* 23, 3762). — Dickes Oel. Siedep.:  $157-158^\circ$  bei 12–13 mm; spec. Gew. = 1,1117 bei  $20^\circ/4^\circ$ .

**$\beta$ -Isobutylaminoglutakonsäurediäthylester**  $C_{13}H_{23}NO_4 = NH(C_4H_9).C \begin{smallmatrix} \diagup CH_2.CO_2 \\ \diagdown CH.CO_2 \end{smallmatrix}$ .  $C_2H_5$ . *B.* Bei 3 tägigem Stehen von Acetondicarbonsäurediäthylester mit Isobutylamin ( $C_4H_9$ ) (EMERY, *B.* 23, 3763). — Oel. Siedep.:  $181-182^\circ$  bei 17 mm; spec. Gew. = 1,02725 bei  $20^\circ/4^\circ$ .

**3.  $\alpha$ -Aminoäthylidenbernsteinsäure, 2-Amino-2-Pentensäure (5)-3-Methylsäure**  $C_6H_9NO_4 = CH_3.C(NH_2):C(CO_2H).CH_2.CO_2H$ . **Diäthylester**  $C_{10}H_{17}NO_4 = C_6H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei eintägigem Stehen in der Kälte von 1 Vol. Acetbernsteinsäurediäthylester mit 2 Vol. absol. Alkohol, der bei  $0^\circ$  mit Ammoniakgas gesättigt ist (EMERY, *A.* 260, 140; vgl. CONRAD, EPSTEIN, *B.* 20, 3058). Man verdunstet die Lösung an der Luft. — Trimetrische (MILCH, *A.* 260, 141) Säulen. Schmelzp.:  $62^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ , schwerer in  $CS_2$ . Zerfällt bei  $150^\circ$  in Alkohol und den Körper  $C_8H_{11}NO_3$ . **Acetylderivat**  $C_{12}H_{19}NO_5$ . *B.* Aus dem Ester  $C_{10}H_{17}NO_4$  und Essigsäureanhydrid bei  $155^\circ$  (EMERY). — Flüssig. Siedep.:  $175-176^\circ$  bei 11 mm; spec. Gew. = 1,12873 bei  $20^\circ/4^\circ$ .

**Verbindung**  $C_8H_{11}NO_3 = CO \begin{smallmatrix} \diagup CH_2.C.CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown NH.C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Aminoäthylidenbernsteinsäurediäthylester auf  $145-150^\circ$  (EMERY, *A.* 260, 144).  $C_6H_9NO_4(C_2H_5)_2 = C_8H_{11}NO_3 + C_2H_5OH$ . — Nadelchen (aus Aether). Schmelzp.:  $133-134^\circ$ ; Siedep.:  $195^\circ$  bei 12 mm. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und  $CS_2$ . Liefert mit Natriumäthylat ein Natriumsalz.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht bei  $160^\circ$  ein **Acetylderivat**  $C_{10}H_{13}NO_4 = C_8H_{10}NO_3.C_2H_3O$ , das, aus Aether (worin es schwer löslich ist), als Krystallpulver ausfällt und bei  $141-142^\circ$  schmilzt.

**Verbindung**  $C_9H_{13}NO_3 = CO \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 - C.CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown N(C_2H_5).C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . *B.* Bei 24 stündigem Stehen von Acetbernsteinsäureester mit Methylamin und Destillation des Produktes (EMERY, *A.* 260, 146). — Nadelchen. Schmelzp.:  $42^\circ$ ; Siedep.:  $160^\circ$  bei 11 mm. Sehr leicht löslich in Aether und  $CS_2$ .

**Verbindung**  $C_{10}H_{15}NO_3 = CO \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 - C.CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown N(C_2H_5).C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus Acetbernsteinsäureester mit Aethylamin u. s. w. (EMERY, *A.* 260, 148). — Nadeln. Schmelzp.:  $75-76^\circ$ ; Siedep.:  $165^\circ$  bei 14 mm.

**Verbindung**  $C_{11}H_{17}NO_3 = CO \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 - C.CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown N(C_2H_7).C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus Acetbernsteinsäureester und Propylamin u. s. w. (EMERY, *A.* 260, 148). — Nadeln. Schmelzp.:  $50^\circ$ ; Siedep.:  $172^\circ$  bei 14–15 mm.

**Verbindung**  $C_{12}H_{19}NO_3 = CO \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 - C.CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown N(C_4H_9).C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus Acetbernsteinsäureester und Isobutylamin u. s. w. (E., *A.* 260, 150). — Nadeln. Schmelzp.:  $65^\circ$ ; Siedep.:  $175^\circ$  bei 15 mm.

**Verbindung**  $C_{13}H_{21}NO_3 = CO \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 - C.CO_2.C_2H_5 \\ \diagdown N(C_6H_{11}).C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus Acetbernsteinsäureester, Isoamylamin u. s. w. (E., *A.* 260, 150). — Blättchen. Schmelzp.:  $51-52^\circ$ ; Siedep.:  $188^\circ$  bei 16 mm.



4. Säure  $C_9H_{11}NO_4$ .

Verbindung  $C_9H_{11}NO_4 = CO \begin{cases} C \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \parallel \\ NH \cdot C \cdot CH_3 \end{cases}$ . B. Bei 2 tägigen Stehen von  $\alpha$ -Methylacetybernsteinsäurediäthylester mit alkoholischem  $NH_3$  (EMERY, A. 260, 151). — Kleine Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.:  $127^\circ$ . Wenig löslich in Essigäther.

H. Derivate der Säuren  $C_nH_{2n-6}O_4$ .

**Aminomethylglutakonsäure, 2<sup>1</sup>-Aminomethylen-3-Pentendisäure**  $C_6H_7NO_4 = CO_2H \cdot CH : CH \cdot C : (CH \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . Dimethylester  $C_8H_{11}NO_4 = C_6H_5NO_4(CH_3)_2$ . B. Beim Versetzen einer konc. alkoholischen Lösung von Oxymethylglutakonsäuretrimethylester  $(CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : CH \cdot OCH_3$  mit 3 Thln. konc.  $NH_3$  (PECHMANN, A. 273, 176). — Glänzende, flache Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $140-141^\circ$ .

Methylaminomethylglutakonsäuredimethylester  $C_9H_{13}NO_4 = (CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot C(CO_2 \cdot CH_3) : CH : NH \cdot CH_3$ . B. Beim Versetzen einer konc. alkoholischen Lösung von Oxymethylglutakonsäure-Di- oder Trimethylester mit konc.  $NH_3 \cdot CH_3$  (PECHMANN, A. 273, 177). — Nadeln (aus verd. Holzgeist). Schmelzp.:  $143-144^\circ$ .

I. Derivate der Säuren  $C_nH_{2n-8}O_5$ .

**1. Aminocitramalsäure**  $C_5H_9NO_6 = NH_2 \cdot C_3H_4(OH)(CO_2H)_2$ . B. Man sättigt eine konc. Lösung von Oxycitronsäure in wässrigem  $NH_3$  bei  $0^\circ$  mit Ammoniakgas, fügt konc. alkoholisches Ammoniak bis zur beginnenden Trübung hinzu und erhitzt 5 Stunden lang auf  $100^\circ$  (MELIKOW, FELDMANN, A. 253, 92). — Monokline (?) Prismen (aus Wasser). 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  31 Thle. Säure. Fast unlöslich in heißem Alkohol. Reagirt sauer. —  $C_5H_9NO_6 \cdot HCl$ . Schiefe Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $100^\circ$ . —  $Ca(C_5H_9NO_6)_2$ . Amorph. —  $Ba \cdot A_2$ . Amorph.

**2.** Die S. 1008 beschriebene **Mesitylsäure**  $C_8H_5NO_3$  ist vielleicht als Iminoderivat einer Säure  $C_8H_4O_5 = (CH_3)_2 \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CO_2H$  zu betrachten.

**2-Methyl-1-Aethylpyrrolidon-2-Carbonsäure**  $C_8H_9NO_3 = C_2H_5 \cdot N \begin{cases} C(CH_3, CO_2H) \cdot CH_2 \\ \parallel \\ CO - CH_2 \end{cases}$ . B. Das Nitril entsteht bei mehrstündigem Erhitzen gleicher Mol. von Lävulinsäuremethylester, wasserfreier Blausäure und Aethylamin (gelöst in absol. Alkohol) (KÜHLING, B. 23, 709). — Kurze Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $123^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether, schwer in kaltem Benzol.

K. Derivate der Säuren  $C_nH_{2n-8}O_5$ .

**Aminokomensäure**  $C_6H_7NO_6 = C_5H(NH_2)_2O_2(OH) \cdot CO_2H + H_2O$ . B. Beim Behandeln von Nitrokomensäureester mit Zinn und Salzsäure (REIBSTEIN, J. pr. [2] 24, 281). — Feine, seideglänzende Nadelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Giebt mit wenig Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung, die durch mehr Eisenchlorid roth wird und zuletzt verschwindet. —  $C_6H_7NO_6 \cdot HCl + 3H_2O$ . Glimmerartige Schuppen. Wird von kaltem Wasser in  $HCl$  und Aminokomensäure zerlegt. Verliert bei  $110^\circ$  das Krystallwasser und alle Salzsäure.

## XXXIX. Cyansäuren.

Die cyanirten Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  entstehen aus den gechlorten oder gebromten Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  durch Umsetzung mit  $KCN$ . Nur das Anfangsglied, die Cyanameisensäure, wird auf eine besondere Art gewonnen. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen die cyanirten Säuren in  $NH_3$  und zweibasische Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ .  $C_nH_{2n}(CN) \cdot CO_2H + 2H_2O = C_nH_{2n}(CO_2H)_2 + NH_3$ . Dieselben können daher als Halbnitrile dieser Säuren aufge-

fasst werden. Ist das Cyan der Cyansäuren an ein wasserstoffhaltiges Kohlenstoffatom gebunden, so entstehen, bei der Wechselwirkung von gebromten Säureestern und KCN, auch noch Cyanderivate von zweibasischen Säuren  $C_nH_{2n-2}O_4$ , namentlich wenn man überschüssiges KCN anwendet und längere Zeit (mit Alkohol) kocht (ZELINSKY, BYTSCHICHIN, *Ж.* 21, 175). I.  $CH_2Br.CO_2.C_2H_5 + KCN = CH_2(CN).CH_2.C_2H_5 + KBr$ . — II.  $CH_2(CN).CO_2.C_2H_5 + KCN + CH_2Br.CO_2.C_2H_5 = CH(CN)K.CO_2.C_2H_5 + CH_2Br.CO_2.C_2H_5 + HCN = CH_2.CO_2.C_2H_5 + KBr + HCN$ .

## A. Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ .

### I. Cyanameisensäure (Cyankohlensäure) $C_2HNO_2 = CN.CO_2H$ .

Nur die Ester dieser Säure existiren. Sie entstehen aus den Estern der Oxaminsäure durch Wasserentziehung (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 193).  $NH_2.C_2O_2.O.CH_3 = CN.CO_2.CH_3 + H_2O$ . Es sind Flüssigkeiten, welche sich direkt mit  $H_2S$  verbinden und durch Wasser in Alkohole,  $CO_2$  und  $HCN$  zerfallen.

**Methylester**  $C_2H_3NO_2 = C_2NO_2.CH_3$ . Stechend ätherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $100-101^\circ$  (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 199).

**Aethylester**  $C_4H_5NO_2 = C_2NO_2.C_2H_5$ . D. Man destillirt gleiche Theile Oxamethan  $NH_2.C_2O_2.OC_2H_5$  und  $P_2O_5$ . — Gleiche Moleküle Oxamethan und  $PCl_5$  werden gemischt, die Reaktion durch sehr gelindes Erwärmen hervorgerufen und hierauf das doppelte Volumen Ligoïn zugegeben. Der gefällte Niederschlag  $CCl_2(NH_2).CO_2.C_2H_5$  wird gepresst, getrocknet und destillirt (WALLACH, *A.* 184, 12). — Siedep.:  $115-116^\circ$  (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 198). Spec. Gew. = 1,0139 (HENRY, *Bl.* 46, 62). Zerfällt langsam mit Wasser, rasch durch Alkalien, in Alkohol,  $CNH$  und  $CO_2$ . Mit kalter, concentrirter Salzsäure in Berührung, tritt Zerlegung in  $NH_4Cl$ ,  $C_2H_5.OH$  und Oxalsäure ein. Ammoniak wirkt lebhaft ein nach der Gleichung:  $CN.CO_2.C_2H_5 + 2NH_3 = NH_4CN + NH_2.CO.O.C_2H_5$  (Urethan). Ebenso verhalten sich organische Basen. Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Zink und wenig concentrirte Salzsäure zu Aminoessigsäure reducirt. Wird der Ester mit trockenem Salzsäuregas gesättigt oder mit Brom versetzt und dann auf  $100^\circ$  erhitzt, so geht er in polymeren paracyanameisensauren Ester über.

**Isobutylester**  $C_6H_9NO_2 = C_2NO_2.C_4H_9$ . Siedep.:  $146^\circ$  (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 201).

**Allylester**  $C_5H_7NO_2 = C_2NO_2.C_3H_5$ . B. Aus Allylalkoholcyanid und rauchender Salzsäure, in der Kälte (WAGNER, TOLLENS, *B.* 5, 1045). — Siedep.:  $135^\circ$ . Zerfällt, durch überschüssige Salzsäure, in Oxamid und Allylchlorid.

**Paracyanameisensäure**  $(CN.CO_2H)_x$ . Der Aethylester dieser Säure entsteht, wenn Cyanameisensäureäthylester mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und dann, im Rohr, einige Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt wird (WEDDIGE, *J. pr.* [2], 10, 208).

Paracyanameisensäureäthylester krystallisirt (aus reinem Alkohol) in kleinen Nadeln, aus der salzsauren Flüssigkeit in sechsseitigen Prismen. Schmelzp.:  $165^\circ$ . Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Alkohol, noch weniger in Aether oder Wasser. Nicht destillirbar und nicht sublimirbar. Concentrirte Mineralsäuren oder kochende Alkalien zerlegen den Ester in Alkohol,  $NH_3$  und Oxalsäure. Liefert, beim Erhitzen mit überschüssigem  $PCl_5$ , ein polymeres Trichloracetonitril.

Versetzt man den Ester mit Kalilauge, in der Kälte, so entsteht das Kaliumsalz der Paracyanameisensäure. Die freie Säure kann daraus durch Salzsäure gefällt werden. Sie bildet ein in kaltem Wasser sehr wenig lösliches Krystallpulver; treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus. Schmilzt über  $250^\circ$  unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $NH_3$  und Oxalsäure. —  $(K.C_2NO_2)_x$ . Lange Nadeln; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Seine Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. — Das Silbersalz ist ein gelber Niederschlag, löslich in  $NH_3$  und daraus durch  $HNO_3$  fällbar.

**Methylester**  $(CN.CO_2.CH_3)_x$ . B. Aus dem Silbersalz und  $CH_3J$ , oder aus Cyanameisensäuremethylester und Salzsäuregas. — Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $154^\circ$  (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 214).

**Isobutylester**  $(CN.CO_2.C_4H_9)_x$ . Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $158^\circ$  (WEDDIGE).

### 2. Cyanessigsäuren $C_3H_3NO_2$ .

1. **Säure**  $CN.CH_2.CO_2H$ . B. Chloressigester setzt sich, beim Kochen mit Cyankaliumlösung, um in  $KCl$  und Cyanessigester (KOLBE; MÜLLER, *A.* 131, 348, 350). Beim Schmelzen von  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Oximinobornsteinsäure (CRAMER, *B.* 24, 1207).  $CO_2.H.C(N.OH).CH_2.CO_2H = C_3H_3NO_2 + CO_2 + H_2O$ . — D. 250 g Chloressigsäureäthylester werden mit



300 g KCN und 1200 g H<sub>2</sub>O so lange gekocht, bis der Geruch nach Blausäure verschwunden ist. Die Lösung wird genau neutralisirt, im Wasserbade concentrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die rohe Säure wird in Wasser gelöst, mit PbCO<sub>3</sub> geschüttelt, das Filtrat mit H<sub>2</sub>S behandelt und dann vorsichtig concentrirt (MEVES, *A.* 143, 201). — Krystallisirt; Schmelzp.: 55° (HOFF, *J.* 1875, 528); 65—66° (HENRY, *Soc.* 52, 797). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 178. Zerfällt beim Erhitzen in CO<sub>2</sub> und Acetonitril. Kalilauge wirkt erst beim Kochen zersetzend ein. Brom wirkt, bei gelindem Erwärmen, auf wässrige Cyanessigsäure ein und bildet CO<sub>2</sub>, HBr und Dibromacetonitril. Daneben entstehen CHBr<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>Br (HOFF, *B.* 7, 1383 und 1571). Durch Zink und Schwefelsäure zerfällt Cyanessigsäure in Essigsäure und Blausäure, resp. in NH<sub>3</sub> und Ameisensäure (WHEELER, *Z.* 1867, 69). Liefert mit NH<sub>3</sub>O die Verbindung C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

Salze: MEVES, *A.* 143, 101. — Die Salze sind meist in Wasser löslich. — K.C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Zerfliesslich. — Ba.Ä. (bei 100°). Krystallisirt schwer. — Zn.Ä. + 2H<sub>2</sub>O (über Schwefelsäure getrocknet). Undeutliche Krystalle. — Hg.Ä.·2HgO. Amorphes Pulver, erhalten durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. — Pb.Ä. + H<sub>2</sub>O. Spiefsige Krystalle. — Mn.Ä. + 4H<sub>2</sub>O (ENGEL, *Bl.* 44, 425). — Cu.Ä. Kleine grüne Nadeln; in Wasser weniger löslich als die anderen Salze. — Ag.Ä. Gelber, leicht zersetzlicher Niederschlag.

**Aethylester** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> = C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Siedep.: 207° (HOFF, *J.* 1874, 561). Spec. Gew. = 1,0664 (HENRY, *Bl.* 46, 62). Leicht löslich in Ammoniak. — Na.C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. *B.* Aus dem Aethylester (11 g), gelöst in dem gleichen Vol. absol. Alkohol, und Natriumäthylat (2,3 g Natrium, 30 g absol. Alkohol) (HALLER, *A. ch.* [6] 16, 426). — Fast unlöslich in absol. Alkohol; wird durch Wasser zersetzt.

**Chlorid** CH<sub>2</sub>(CN).COCl. *B.* Aus Cyanessigsäure und PCl<sub>5</sub> (MULDER, *Bl.* 29, 533).

**Bromid** CH<sub>2</sub>(CN).COBr. *B.* Entsteht, neben dem isomeren Bromessigsäurecyanid, aus gebromtem Acetyl bromid und AgCN bei 100° (HÜBNER, *A.* 131, 66). — Nadeln, dem regulären System angehörend. Schwerer löslich in Aether (oder CHCl<sub>3</sub>) als die isomere Verbindung. Zerfällt, mit Wasser, in HBr und Cyanessigsäure.

**Dicyanessigsäureäthylester** C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = CH(CN)<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus Natriumcyanessigäther und CNCl (HALLER, *B.* 23 [2] 567). — Krystalle. — Cu(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O. Röthlichgelbe Fällung.

**Chlorcyanessigsäure** CN·CHCl·CO<sub>2</sub>H. **Aethylester** C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>ClNO<sub>2</sub> = C<sub>3</sub>HClNO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Cyanessigsäureäthylester (HENRY, *Soc.* 52, 797). — Siedep.: 190°. Riecht stechend nach Chlorpikrin.

**Bromcyanessigsäure** C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>BrNO<sub>2</sub> = CHBr(CN)·CO<sub>2</sub>H. *B.* Beim Kochen von Dibromessigsäure mit alkoholischem KCN (PETRIEW, *Z.* 10, 160). — Flüssig. Geht, beim Kochen mit Aetzkali, in Tartronsäure C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> über.

**Säuren** C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

a. **Furazancarbonsäure** (*Syn-Azoxazolcarbonsäure*)  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{N:CH} \\ \text{N:C.CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen einer heissen Lösung von 20 g KMnO<sub>4</sub> in ein auf 90° erwärmtes Gemisch aus 2 g Furazanpropionsäure  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{N:CH} \\ \text{N:C.C}_2\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$  100 ccm H<sub>2</sub>O und 20 g Vi-  
triolöl (WOLFF, GANS, *B.* 24, 1167). Man schüttelt die filtrirte Lösung mit Aether aus. — Grofse, atlasglänzende Blätter oder Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 107°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in siedendem CHCl<sub>3</sub> und Benzol, wenig in CS<sub>2</sub> und Ligroin. Löst sich mit tiefgelber Farbe in Natronlauge, dabei sofort in Nitrosocyanessigsäure übergehend. — Ca.Ä. + H<sub>2</sub>O. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Ag.Ä. Niederschlag. Löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in Nadeln.

b. **Nitrosocyanessigsäure** C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O = CN·CH(NO)·CO<sub>2</sub>H + 1/2 H<sub>2</sub>O. *B.* Beim Auflösen von Furazancarbonsäure in Natronlauge (WOLFF, GANS, *B.* 24, 1169). Man übersättigt, nach einigen Stunden, mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und schüttelt mit Aether aus. Man lässt 1 Thl. αα- oder ββ-Dioximinobornsteinsäure 1—2 Tage lang mit 4 Thln. Acetylchlorid stehen, verjagt dann das überschüssige Acetylchlorid und löst den Rückstand in Natron. Nach einiger Zeit säuert man die Lösung an und schüttelt mit Aether aus (SÜDERBAUM, *B.* 24, 1231, 1989). — Prismen (aus Aether + Benzol). Schmilzt, unter Zersetzung bei 103°. Die im Vakuum entwässerte Säure schmilzt unter Zersetzung bei 129°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich leicht in CHCl<sub>3</sub>, schwer in CS<sub>2</sub>, unlöslich in Benzol und Ligroin. Elektrisches Leitungsvermögen: HANTZSCH, MIOLATI, *Ph. Ch.* 10, 11. Wird von kochender Kalilauge in NH<sub>3</sub> und Nitrosomalonsäure zerlegt. — Ca.C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O. Täfelchen. — Cu.C<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Täfelchen. Ziemlich schwer

löslich in kaltem Wasser. —  $Ag_2C_3HN_2O_3$ . Krystallinischer Niederschlag, erhalten aus der Säure mit  $AgNO_3$ . —  $Ag_2C_3N_2O_3$ . Niederschlag, erhalten aus dem Calciumsalz mit  $AgNO_3$ .

**Methylester**  $C_4H_4N_2O_3 = C_3HN_2O_3 \cdot CH_3$ . *B.* Wie der Aethylester (MÜLLER, *B.* 24 [2] 595). — Tafeln. Schmelzp.:  $119^\circ$ . —  $Na.C_3H_3N_2O_3 + 1/2 H_2O$ . Gelbe Prismen.

**Aethylester**  $C_6H_6N_2O_3 = C_3HN_2O_3 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Cyanessigsäureäthylester,  $C_2H_5ONa$  und Isoamylnitrit (MÜLLER, *B.* 24 [2] 595). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 127 bis  $128^\circ$ . —  $Na.C_3H_5N_2O_3 + 5H_2O$ . Gelbe Nadeln.

**Methenylamidoximaacethydroxamsäure**  $C_3H_7N_3O_3 = NH_2 \cdot C(:N.OH) \cdot CH_2 \cdot CO.NH.OH$ . *B.* Bei 3—4stündigem Erwärmen auf  $40^\circ$  von (30 g) Cyanessigsäureäthylester, (40 g)  $NH_3O.HCl$  und (82,3 g) Soda (und verd. Alkohol) (MODEEN, *B.* 24, 3438). — Prismen (aus heissem Wasser). Zersetzt sich gegen  $150^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w.

2. **Isocyanessigsäure**  $C \equiv N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *V.* In der Kröte (CALMELS, *Bl.* 42, 266). — *B.* Aus Bromessigsäure und  $AgCN$  oder aus Aminoessigsäure mit  $CHCl_3$  und Kali (CALMELS). — Riecht unangenehm. Verflüchtigt sich langsam im Vakuum. Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien und auch schon an der Luft, in Ameisensäure und Aminoessigsäure. Das Kaliumsalz entwickelt beim Erwärmen Isoacetonitril  $CH_3.NC$ . Sehr giftig.

### 3. Säuren $C_4H_2NO_2$ .

1. **Cyanpropionsäure**  $C_2H_3(CN) \cdot CO_2H + 1/2 H_2O$ . *B.* Bei der Oxydation von Wolle durch alkalische Kaliumpermanganatlösung (WANKLYN, COOPER, *Phil. Mag.* [1879] [5] 7, 356). — *D.* Man erhitzt 100 g Berliner Wolle mit 300 g  $KHO$  und 1 l Wasser im Wasserbade, fügt zur erhaltenen Lösung noch 1 l Wasser und dann allmählich 400 g  $KMnO_4$  hinzu. Man filtrirt, neutralisirt das Filtrat nahezu mit  $H_2SO_4$  und verdunstet. Aus dem Filtrat vom Kaliumsulfat fällt man, durch wenig Alkohol, Kaliumoxalat. Nun wird zum Syrup verdunstet, 20 g Schwefelsäure vorher mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann (500 ccm) Alkohol (84%) zugegeben. Die alkoholische Lösung der freien Säure übersättigt man schwach mit Baryt, verdunstet zur Trockene, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt das Baryumsalz durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol (84%) aus. — Amorph, gelb, erweicht bei  $100^\circ$ . Ist bei  $140^\circ$  wasserfrei. Zer setzt sich oberhalb  $140^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Chamaeleonlösung nur langsam angegriffen. Zerfällt, beim Glühen mit Aetzkali, in Oxalsäure und Äthylamin. Reagirt stark sauer. Die Salze sind meist löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. —  $K.C_4H_2NO_2 + 5H_2O$ . Fest, durchsichtig. Hält bei  $190^\circ$  noch  $1H_2O$  zurück. —  $Mg.A_2 + 3H_2O$ . —  $Ca.A_2 + 2H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Sehr leicht löslich in Wasser, wird aus der wässrigen Lösung durch ein gleiches Volumen Alkohol (84%) gefällt. —  $Ba.A_2 + 3H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Farbloses Pulver. Verliert bei  $160$ — $170^\circ$   $1H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser. 1 Thl. löst sich in 100 Thln. Alkohol (40%). —  $Ba(C_4H_2NO_2)_2 + Ba(OH)_2 + 3H_2O$  (bei  $115^\circ$ ). *B.* Beim Fällen des neutralen Baryumsalzes mit Baryhydrat und Alkohol (84%). —  $Pb.A_2 + H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Weisser Niederschlag. —  $Ag.A + 1/4 H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Niederschlag. —  $2Ag.A + Ag(OH) + H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Durch Fällen des basischen Baryumsalzes mit  $AgNO_3$ .

2.  **$\alpha$ -Cyanpropionsäure**  $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Der Aethylester entsteht, neben s-Dimethylcyanbernsteinsäureäthylester, bei sechsstündigem Kochen von (258 g)  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester mit (96 g)  $KCN$  (von 96—98%) und (130 g) absol. Alkohol (ZELINSKY, *B.* 21, 3162). Beim Eintragen von Natrium in ein Gemisch aus Propionitril und Chlorameisenester und Aether (E. MEYER, *J. pr.* [2] 38, 342).

**Aethylester**  $C_6H_9NO_2 = C_4H_4NO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Siehe die Säure (ZELINSKY). — Flüssig. Siedep.:  $197$ — $198^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0275 bei  $24,5^\circ$ .

**Cyanpropionsäureäthylesterhydrocyanid**  $C_7H_{10}N_2O_2 = CH_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CN$ .  $HCN$  (?). *B.* Entsteht, neben Cyanpropionsäureester und Cyandimethylbernsteinsäureester, bei längerem Kochen von  $\alpha$ -Brompropionsäureester mit überschüssigem  $KCN$  und Alkohol (ZELINSKY, BYTSCHICHIN, *Z.* 21, 163). — Trimetrische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $116$ — $117^\circ$ ; siedet nicht unzersetzt bei  $240^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

**Perchlorcyanpropionsäure** (?), **Chlorazosuccensäure**  $C_4HCl_4NO_2 = CCl_2(CN) \cdot CCl_2 \cdot CO_2H$  (?). *B.* Aus Perchlorbernsteinsäureester und Ammoniakgas (MALAGUTI, *A. ch.* [3] 16, 72). — Vierseitige Säulen; Schmelzp.:  $200^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Starke Säure. — Das Ammoniaksalz sersetzt sich bei  $100^\circ$  unter Abscheidung von  $CO_2$  und  $NH_4Cl$ . Es hinterbleibt das Amid  $C_4Cl_4(CN) \cdot CO.NH_2$ . Dasselbe krystallisirt in Nadeln; schmilzt bei  $86$ — $87^\circ$ . Löst sich sehr wenig in kaltem,



leicht in kochendem Wasser und sehr leicht in Alkohol und Aether. Entwickelt mit Kali, erst beim Kochen, Ammoniak.

3.  **$\alpha$ -Isocyanpropionsäure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NC})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . V. Findet sich in Form eines lecithinartigen Körpers im Wassermolch (*Triton cristatus*) (CALMELS, *Bl.* 42, 266). Dieser Körper kann leicht in Isocyanpropionsäure und ein Diolefin gespalten werden. — Zerfällt in Alanin und Ameisensäure. Sehr giftig.

4. **Methylcyanessigsäure**  $\text{CN}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Aethylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus  $\text{CN}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  (dargestellt durch Eintragen von Natrium in eine ätherische Lösung von Cyanessigsäureäthylester) und Methyljodid (HENRY, *Sec.* 52, 796). — Siedep.:  $194^\circ$ .

#### 4. Cyanbuttersäure $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Der Aethylester der normalen  $\alpha$ -Cyanbuttersäure wird aus  $\alpha$ -Brombuttersäureester, Alkohol und  $\text{Hg}(\text{CN})_2\cdot 2\text{KCN}$  bei  $130^\circ$  erhalten (MARKOWNIKOW, *A.* 182, 330). Entsteht auch aus dem Natriumsalz des Cyanessigsäureäthylesters und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (HENRY, *Bl.* 48, 656). — Der Aethylester  $\text{C}_5\text{H}_6\text{NO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  ist flüssig; siedet bei  $208,4$ – $209,4^\circ$  (kor.) fast unersetzt. Spec. Gew. = 1,009 bei  $0^\circ$ . Zerfällt, mit Salzsäure bei  $100^\circ$ , in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und Isopropionsäure.

Bromcyanbuttersäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{BrNO}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CBr}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (?). B. Der Aethylester der zweifachbromten Buttersäure wird mit wässrigem Cyankalium gekocht. Man säuert mit Salzsäure an, verdunstet im Wasserbade und schüttelt mit Aether aus (WERIGO, EGHIS, *Z.* 7, 143). — Erstarrt über Schwefelsäure krystallinisch. Geht, beim Kochen mit Kali, in eine Säure  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5$  über.

Nitrosocyanbuttersäure  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3 = \text{CN}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei mehrstündigem Stehen, in der Kälte, einer Lösung der isomeren Furazanpropionsäure in Natronlauge oder  $\text{NH}_3$  (WOLFF, *A.* 260, 107). Man säuert mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an und schüttelt mit Aether aus. — Große, glänzende Prismen (aus Aether + Benzol). Schmelzp.:  $87^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer in Benzol,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CS}_2$ . Erwärmt man die Säure 1–2 Minuten lang mit einigen Tropfen Vitriolöl auf  $60^\circ$  und giebt dann vorsichtig Wasser hinzu, so entsteht eine Blaufärbung. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in  $\text{NH}_3$  und Nitrosoglutarsäure. Verbindet sich direkt mit Hydroxylamin. —  $\text{Ca}\cdot\bar{\text{A}}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in heissem Wasser.

Amidoxim  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_4 = \text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}_2\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Nitrosocyanbuttersäure und  $\text{NH}_3\text{O}$  (WOLFF, *A.* 260, 110). — Spitze Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei  $158^\circ$  unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Die wässrige Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  roth gefärbt. Löst sich in kochender, verd.  $\text{HCl}$  mit tiefrother Farbe, die durch Alkalien in Blau übergeht.

#### 5. Cyanvaleriansäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_2$ .

1.  **$\alpha$ -Cyanvaleriansäure**  $\text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Aethylester  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.:  $221$ – $222^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9822 (HENRY, *J.* 1889, 638).

2.  **$\gamma$ -Cyanvaleriansäure**  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Kaliumsalz entsteht bei 2–3stündigem Erhitzen von 10 g des Anhydrids der  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure mit 8 g KCN

auf  $280$ – $290^\circ$  (W. WISLICENUS, *A.* 233, 113).  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO} + \text{KCN} = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{K}$ . Man löst das Produkt in Wasser, schüttelt mit Aether aus, säuert dann mit  $\text{HCl}$  an und schüttelt wieder mit Aether aus. Man verdunstet die ätherische Lösung und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. — Kleine Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $95$ – $96^\circ$ . Zersetzt sich beim Destilliren an der Luft. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Benzol, sehr leicht in  $\text{CHCl}_3$ , schwerer in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in  $\text{NH}_3$  und  $\alpha$ -Methylglutarsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ .

3.  **$\alpha$ -Cyanisovaleriansäure**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Aethylester  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.:  $214^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9864 bei  $18,6^\circ$  (HENRY, *J.* 1889, 638).

6.  **$\alpha$ -Cyanisobutylelessigsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Aethylester  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_2 = \text{C}_7\text{H}_{10}\text{NO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Siedep.:  $220$ – $240^\circ$  (HENRY, *J.* 1889, 638).

7.  **$\alpha$ -Cyanpalmitinsäure**  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{NO}_2 = \text{C}_{14}\text{H}_{29}\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei 4–5tägigem Kochen einer alkoholischen Lösung von (60 g)  $\alpha$ -Brompalmitinsäureäthylester mit einer

konc. wässerigen Lösung von (15 g) Cyankalium (von 98%) (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 989). — Seideglänzende Blättchen (aus Eisessig). Schmelzp.: 75–76°.

**8.  $\alpha$ -Cyanstearinsäure**  $C_{19}H_{35}NO_2 = C_{16}H_{33} \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 5–6 tägigem Kochen von (50 g)  $\alpha$ -Bromstearinsäureäthylester, gelöst in Alkohol, mit der warmgesättigten Lösung von (14 g) KCN in Wasser (HELL, ŠADOMSKY, *B.* 24, 2778). — Perlmutterglänzende Blättchen oder Prismen (aus Alkohol + Ligroin). Schmelzp.: 83,5°. Zerfällt bei 200–250° in Stearinsäurenitril und  $CO_2$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Unlöslich in Ligroin. Alkoholisches Kali erzeugt erst Hexadekylmalonaminsäure, dann Hexadekylmalonsäure.

## B. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ .

### I. Säuren $C_5H_5NO_2$ .

1.  **$\alpha$ -Cyanerotonsäure** (?)  $C_4H_5(CN)O_2$ . *B.* Man löst 2 Mol. KCN in wenig Wasser, fügt 1 Mol.  $\alpha$ -Chlorerotonsäure hinzu und so viel Alkohol, dass alles in Lösung geht. Nach 24 Stunden wird vom KCl abfiltrirt. Das Filtrat hinterlässt beim Verdunsten cyanerotonsaures Kalium (CLAUS, A. 191, 69). — Die freie Cyanerotonsäure scheint nicht zu existiren; an ihrer Stelle entsteht sofort Crotonsäurenitril und  $CO_2$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Unlöslich in Ligroin. Alkoholisches Kali erzeugt erst Hexadekylmalonaminsäure, dann Hexadekylmalonsäure.

2.  **$\alpha$ -Cyanerotonsäure**  $CH_3 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei zehnstündigem Erhitzen auf 100°, im Rohr, von Cyanessigsäure mit überschüssigem Aldehyd (FIQUET, *Bl.* [3] 7, 768). — Zerfließliche Nadeln. Schmelzp.: 92°. Zerfällt gegen 95° in  $CO_2$  und Crotonsäurenitril. Sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge entsteht Malonsäure.

3.  **$\beta$ -Cyanerotonsäure**  $CH_3 \cdot C(CN) : CH \cdot CO_2H$ . **Aethylester**  $C_7H_9NO_2 = C_6H_4NO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei mehrwöchentlichem Stehen von Acetessigsäureäthylester mit salzsaurem Formamidin und ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Soda (in zehnprocentiger Lösung) (PINNER, *B.* 18, 2846).  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NH : CH \cdot NH_2 = C_6H_4NO_2 + NH_3 + H_2O$ . — Lange, breite, seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 70–71°. Unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether u. s. w.

2.  **$\alpha$ -Cyanallylessigsäure**  $C_6H_7NO_2 = CH_2 : CH \cdot CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . **Aethylester**  $C_8H_{11}NO_2 = C_6H_5NO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Natriumsalz des Cyanessigsäureäthylesters und Allyljodid (HENRY, *J.* 1889, 638). — Siedep.: 223°; spec. Gew. = 0,9980.

3.  **$\alpha$ -Cyannonensäure**  $C_{10}H_{15}NO_2 = C_6H_{13} \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 60stündigem Kochen von 1 Mol. Cyanessigsäure mit 1 Mol. (1 Thl.) Oenanthol und (3 Thle.) Eisessig (FIQUET, *Bl.* [3] 7, 770). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 116–118°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

4. **Cyancampholsäure**  $C_{11}H_{17}NO_2 = CN \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11} \cdot CO_2H$ . *B.* Die Ester dieser Säure entstehen durch Erhitzen von Cyancampher mit Alkoholen (oder Phenolen) und Natrium (MINGUIN, *Bl.* [3] 6, 193). — Krystalle. Schmelzp.: 164°;  $[\alpha]_D = +64,6^\circ$ . —  $Na \cdot \bar{A} + \frac{1}{2} H_2O$ . —  $Cu \cdot \bar{A}_2 + H_2O$ .

## C. Derivate der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ .

**$\alpha$ -Cyanmilchsäure**  $C_4H_5NO_3 = CH_3 \cdot C(OH)(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Man erhält das Kaliumsalz  $C_4H_4NO_3 \cdot K + C_2H_5 \cdot OH$ , wenn man 1 Mol. Brenztraubensäure allmählich in wenig absol. Alkohol einträgt, in welchem 1 Mol. KCN suspendirt ist (BÖTTINGER, *B.* 14, 87). — Das Salz krystallisirt, löst sich schwer in kaltem Alkohol, zerfließt in Wasser. Schmelzp.: 151° (GERSON, *B.* 19, 2963). Beim Erwärmen mit  $AgNO_3$  scheidet das Salz  $AgCN$  ab. Kalte, konc.  $HCl$  bewirkt Spaltung in  $HCN$ , Brenztraubensäure und Methyltartronaminsäure  $CH_3 \cdot C(OH)(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ .



D. Derivate der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_3$ .

**1. Cyanbrenztraubensäure**  $CN.CH_2.CO.CO_2H$ . **Aethylester**  $C_6H_7NO_3 = CN.CH_2.CO.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Das Natriumsalz  $Na.C_6H_6NO_3$  entsteht bei allmählichem Eintragen von 5 g frisch bereitetem, gepulvertem Natriumäthylat in ein Gemisch aus 15 g Oxaläther, 4 g Acetonitril und 65 g absol. Aether (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] 47, 376). Man erwärmt schliesslich auf  $40^\circ$  und lässt einen Tag lang stehen. — Das Natriumsalz ist krystallinisch. —  $Ag.C_6H_6N_2O_3$ . Niederschlag.

**Oxim**  $C_6H_6N_2O_3$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes  $Na.C_6H_6NO_3$  mit  $NH_3.O.HCl$  (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] 47, 379). — Lange Prismen (aus heissem Wasser). Schmelzp.:  $104^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, leicht löslich in absol. Alkohol und in heissem Wasser. Liefert, mit Essigsäureanhydrid, das **Acetylderivat**  $C_8H_{10}N_2O_4 = C_6H_7N_2O_3.C_2H_3O$  (Prismen, Schmelzp.:  $146^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol und Aether).

**2. Cyanacetessigsäure**  $C_5H_5NO_3$ .

**1.  $\alpha$ -Säure**  $CH_3.CO.CH(CN).CO_2H$ . **Methylester**  $C_6H_7NO_3 = C_5H_4NO_3.CH_3$ . *B.* Wie der Aethylester (s. d.) (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] 17, 222). — Lange, seideglänzende Nadeln (aus Aether). — Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. —  $Na.C_5H_4NO_3$ . Seideglänzende Krystallbüschel (aus Alkohol). —  $Ca(C_5H_4NO_3)_2 + 6H_2O$ . Große, durchsichtige Krystalle (aus Alkohol). Verwittert rasch an der Luft. —  $Ba(C_5H_4NO_3)_2 + 2H_2O$ . Kleine Prismen.

**Aethylester**  $C_7H_9NO_3 = CH_3.CO.CH(CN).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine Lösung von 65 g Acetessigester und 10 g Natrium in 65 g absol. Alkohol, bis die Lösung neutral reagiert (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] 17, 204). Man löst das Produkt in Aether, verjagt das freie Chlorcyan durch Einleiten von Luft, säuert dann mit verd.  $H_2SO_4$  an und schüttelt mit Aether aus. Der in den Aether übergegangene Ester wird im Vakuum destilliert. Aus Cyanessigsäureester, Natriumäthylat und Acetylchlorid (HALLER, HELD). Das Kaliumsalz entsteht aus Chloracetessigester, KCN und Alkohol (JAMES, *A.* 240, 61; HALLER, HELD).  $CH_3.CO.CHCl.CO_2.C_2H_5 + 2KCN = CH_3.CO.C(CN)K.CO_2.C_2H_5 + KCl + HCN$ . — Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei  $26^\circ$  und erstarrt schwierig. Siedepunkt:  $119^\circ$  bei 15–20 mm (H., H.). Spec. Gew. im flüssigen Zustande = 1,102 bei  $19^\circ$ . Unlöslich in Wasser. Chlor und Brom wirken substituierend. Sehr schwer löslich in Wasser, mischt sich mit Alkohol, Aether u. s. w. Die wässrige Lösung wird durch wenig  $FeCl_3$  lebhaft roth gefärbt. Reagiert stark sauer. Zerfällt, beim Kochen mit alkoholischem Kali, in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Essigsäure. Beim Erhitzen mit  $NH_3$  entstehen die Körper  $C_5H_3(NH_2)NO_3.C_2H_5$  und  $C_5HN_2O_2.C_2H_5$ . Ebenso erzeugt Ethylamin die Körper  $C_5H_3(NH.C_2H_5)NO_3.C_2H_5$  und  $C_7H_5N_2O_2.C_2H_5$ . Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht ein Körper  $C_5H_8N_2O$ .

$Na.C_5H_4NO_3$ . Lange, feine, seideglänzende Nadeln. Außerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., H.). —  $K.C_5H_4NO_3$ . Lange, bitter schmeckende Nadeln (aus Alkohol). —  $Ca(C_5H_4NO_3)_2 + 3H_2O$ . Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol (H., H.). —  $Ba(C_5H_4NO_3)_2 + 2H_2O$ . Sehr feine Nadelchen. —  $Pb(C_5H_4NO_3)_2 + 2H_2O$ . Amorpher Niederschlag. Krystallisiert aus heissem Alkohol (von  $60^\circ$ ) in Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$  1  $H_2O$ . —  $Ag.C_5H_4NO_3$ . Käsiger Niederschlag. Krystallisiert aus heissem Wasser in feinen Nadeln.

**2.  $\gamma$ -Säure**  $CH_2(CN).CO.CH_2.CO_2H$ . **Methylester**  $C_6H_7NO_3 = C_5H_4NO_3.CH_3$ . *B.* Wie der Aethylester (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] 23, 160). — Dickflüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $215$ – $216^\circ$ ;  $127$ – $128^\circ$  bei 20–30 mm. Wird durch  $FeCl_3$  nur schwach gelblich gefärbt.

**Aethylester**  $C_7H_9NO_3 = C_5H_4NO_3.C_2H_5$ . *B.* Aus  $\gamma$ -Chloracetessigsäureester, gelöst in absol. Aether, und fein gepulvertem KCN (HALLER, HELD). Man schüttelt wiederholt um, erwärmt einige Zeit und wäscht dann die ätherische Lösung mit verd. Sodaaflösung. Die ätherische Lösung wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei  $135$ – $138^\circ$  bei 40–55 mm.

**Imidoäther**  $C_7H_{13}Cl_2NO_4 = CH_3O.C(NH).CH_2.CO.CH_2.CO_2.CH_3.2HCl$ . *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine gut gekühlte Lösung von  $\gamma$ -Cyanacetessigsäuremethylester in absol. Holzgeist (HALLER, HELD, *A. ch.* [6] 23, 166). — Große Prismen. Schmilzt bei  $144^\circ$  unter Zersetzung. Giebt an  $AgNO_3$  nur 1 Mol.  $HCl$  ab.

**Imidoäther**  $C_8H_{15}Cl_2NO_4 = CH_3O.C(NH).CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5.2HCl$ . *B.* Aus  $CH_2(CN).CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ , Holzgeist und Salzsäuregas (HALLER, HELD). — Krystalle. Schmilzt bei  $122^\circ$  unter Zersetzung. Giebt an kalte Kalilauge nur 1 Mol.  $HCl$  ab.

**Imidoäther**  $C_6H_{16}ClNO_4 = C_2H_5O \cdot C(NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \cdot HCl$ . *B.* Aus  $CH_2(CN) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , absol. Alkohol und Salzsäuregas, in der Kälte (H., H.). — Feine Nadeln.

**Dichlorcyanacetessigsäureäthylester**  $C_7H_7Cl_2NO_3 = CH_2Cl \cdot CO \cdot CCl(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung von Cyanacetessigsäureäthylester in  $CHCl_3$  (HELD, *A. ch.* [6] 18, 473). — Stechend riechendes Oel. Siedep.:  $90-105^\circ$  bei 20–25 mm. Unlöslich in Alkalien. Verliert leicht Cyanchlorid.

**Dibromcyanacetessigsäureäthylester**  $C_7H_7Br_2NO_3 = CH_2Br \cdot CO \cdot CBr(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus (1 Mol.) Cyanacetessigsäureäthylester mit (1 Mol.) Brom, beide gelöst in  $CHCl_3$  (HELD, *A. ch.* [6] 18, 470). — Zähes Oel. Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

**Verbindung**  $C_8H_8N_2O = \begin{matrix} CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN \\ CH_3 \cdot \dot{C} \cdot CH_2 \cdot CN \end{matrix}$ . *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Cyanacetessigsäureester mit 3–4 Thln. Wasser, bis eine homogene Lösung entsteht (HELD, *A. ch.* [6] 18, 518).  $2C_2H_5NO_2 \cdot C_2H_5 + H_2O = C_8H_8N_2O + 2C_2H_5OH + 2CO_2$ . Die beim Erkalten auskristallisirte Verbindung wäscht man mit Aether. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Sublimirt gegen  $200^\circ$ , ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, löslich in Alkalien und concentrirten Säuren. Wird durch alkoholisches Kali intensiv purpurroth gefärbt. Liefert mit Bromwasser einen Körper  $C_8H_7BrN_2O$ . Derselbe ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus diesem in kleinen Körnern; er reagirt sauer und liefert ein Salz  $NaC_8H_6BrN_2O$ , das in seideglänzenden Nadeln krystallisirt.

Identisch mit der Verbindung aus Diacetonitril (s. d.) (?).

*Ammoniakderivate des Cyanacetessigesters.*

**a. Aminocyanacrotonsäureäthylester** (?)  $C_7H_{10}N_2O_2 = CH_3 \cdot C(NH_2) \cdot C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Entsteht, neben dem Körper  $C_7H_6N_2O_2$  (s. u.), bei dreistündigem Erhitzen auf  $100^\circ$ , von 50 g Cyanacetylessigsäureäthylester mit 50 g konc. wässerigem Ammoniak und 100 g Wasser (HELD, *A. ch.* [6] 18, 486). Beim Erkalten krystallisirt der Ester  $C_7H_{10}N_2O_2$  aus. Aus dem Filtrate davon fällt man den Körper  $C_7H_8N_2O_2$  durch verd.  $H_2SO_4$ . — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $188^\circ$ . Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkalien und in Aether, leicht löslich in Alkohol. Wird von (1 Mol.) alkoholischem Kali in  $NH_3$  und Cyanacetylessigsäureester zerlegt.

**b. Verbindung**  $C_7H_8N_2O_2$ . *B.* Siehe Aminocyanacrotonsäureester (HELD, *A. ch.* [6] 18, 493). — Warzen oder käsigte Masse. Unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heissem Wasser; diese Lösung reagirt sauer. Wird durch  $FeCl_3$  intensiv violett gefärbt. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc.  $HCl$ , auf  $140^\circ$ , in  $CO_2$ ,  $NH_4Cl$  und eine Säure  $C_6H_7NO_3$ , die, krystallisirt, sich wenig in kaltem Wasser, aber reichlich zu Alkohol löst. —  $NH_4 \cdot C_6H_5N_2O_2$ . Kleine Nadeln. —  $Na \cdot \bar{A} + 4H_2O$ . Prismen und Tafeln. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in starkem Alkohol. —  $Ba \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Pb \cdot \bar{A}_2$ . Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit  $Pb(NO_3)_2$ . —  $Cu \cdot \bar{A}_2 + 7H_2O$ . Niederschlag; krystallisirt aus viel siedendem Wasser in bronzefarbenen Nadeln. —  $Ag \cdot \bar{A}$ . Amorpher Niederschlag, der mit der Zeit krystallinisch wird.

**Äthylester**  $C_8H_{10}N_2O_2 = C_7H_5N_2O_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz und  $C_2H_5J$  (HELD). — Kleine Krystalle.

**Äthylaminocyanacrotonsäureäthylester**  $C_9H_{14}N_2O_2$ . *B.* Entsteht, neben dem Körper  $C_9H_{10}N_2O_2$ , bei 3–4 stündigem Erhitzen, im Rohr, auf  $100^\circ$  von Cyanacetylessigsäureäthylester mit Äthylaminlösung (HELD, *A. ch.* [6] 18, 513). Man schüttelt das Produkt mit Aether, welcher nur den Äthylaminocyanacrotonsäureester löst. — Grofse Tafeln (aus Aether). Schmelzp.:  $67,5^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Wird von (1 Mol.) alkoholischem Kali in Äthylamin und Cyanacetylessigester zerlegt.

**Verbindung**  $C_9H_{10}N_2O_2$ . *B.* Siehe Äthylaminocyanacrotonsäureester (HELD, *A. ch.* [6] 18, 515). Man fällt die wässrige Lösung durch verd.  $H_2SO_4$ . — Mikroskopische Nadeln. —  $Ba(C_8H_9N_2O_2)_2 + 2H_2O$ . Seideglänzende Büschel. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösungen werden durch  $FeCl_3$  intensiv violett gefärbt.

### 3. Säuren $C_8H_7NO_3$ .

**1.  $\alpha$ -Cyanpropionessigsäure**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ . **Äthylester**  $C_8H_{11}NO_3 = C_6H_9NO_3 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Cyanessigester, Natriumäthylat und Propionylchlorid, gelöst in Aether (HALLER, *B.* 21 [2] 354). — Flüssig. Siedep.:  $155-165^\circ$  bei 50 mm. —  $Ca(C_8H_{11}NO_3)_2 + 2H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser.



2.  *$\alpha$ -Cyanmethylacetessigsäure*  $\text{CH}_3\text{CO.C(CN,CH}_3\text{).CO}_2\text{H}$ . **Aethylester**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ .  $\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Methylacetessigester, Natriumäthylat und Chloreyan (aber nicht aus Cyanacetessigester, Natriumalkoholat und Methyljodid) (HELD, *B. l.* 41, 331; *A. ch.* [6] 18, 481). — Flüssig. Siedep.: 90–92° bei 20 mm; spec. Gew. = 0,996 bei 20°. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Kali,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Essigsäure, Propionsäure und Alkohol.

#### 4. Säuren $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$ .

1.  *$\alpha$ -Cyanbutyrylessigsäure*  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO.CH(CN).CO}_2\text{H}$ . **Aethylester**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3$  =  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Cyanessigester, Natriumäthylat und Butyrylchlorid (HALLER, *B.* 21 [2] 354). — Flüssig. Siedep.: 166–178° bei 66 mm. —  $\text{Ca(C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krusten. —  $\text{Ba.A}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Warzen. Schwer löslich in Wasser.

2.  *$\alpha$ -Cyanisobutyrylessigsäure*  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CO}_2\text{CH(CN).CO}_2\text{H}$ . **Aethylester**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3$  =  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Analog dem Cyanbutyrylessigester (HALLER, *B.* 21 [2] 354). — Flüssig. Siedep.: 170–175° bei 85 mm. —  $\text{Ca(C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Schwer löslich in Wasser.

3. *Cyanäthylacetessigsäure*  $\text{CH}_3\text{CO.C(CN,C}_2\text{H}_5\text{).CO}_2\text{H}$ . **Aethylester**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3$  =  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chloreyan in ein Gemisch aus Aethylacetessigsäureäthylester und Natriumäthylat (HELD, *A. ch.* [6] 18, 476). Entsteht nicht aus Cyanacetessigsäureester, Natriumäthylat und Aethyljodid (II.). — Flüssig. Siedep.: 103–105° bei 20–25 mm; spec. Gew. = 0,976 bei 20°. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entstehen Essigsäure, Buttersäure,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Alkohol.

### E. Derivate der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{n-2}\text{O}_4$ .

#### I. Cyanmalonsäure $\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_4 = \text{CN.CH(CO}_2\text{H})_2$ .

**Dimethylester**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_4 = \text{C}_4\text{HNO}_4(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus Natriummalonsäuredimethylester und  $\text{CNCl}$  (HALLER, *A. ch.* [6] 16, 430). — Flüssig. —  $\text{Na.C}_6\text{H}_5\text{NO}_4$ . Lange, seidenglanzende Nadeln. Wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. —  $\text{Ba.(C}_6\text{H}_5\text{NO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen oder Tafeln (aus Alkohol).

**Diäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_4 = \text{C}_4\text{HNO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäurediäthylester mit Chloreyan (HALLER, *A. ch.* [6] 16, 419). Man verjagt den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt mit Aether. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit Sodalösung gewaschen, diese Lösung mit der wässrigen Schicht verdunstet und dann mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt. Das gefällte Oel fraktionnirt man im Vakuum. Entsteht auch aus (22 g) Cyanessigsäureäthylester, gelöst in dem gleichen Volumen absol. Alkohol, Natriumäthylat (4,6 g Natrium, 60 g absol. Alkohol) und ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Chlorameisenester (HALLER). — Bleibt bei  $-14^\circ$  flüssig. Siedep.: 120–130° bei 25 mm. Wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Reagirt sauer. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Malonsäure. Wird durch  $\text{FeCl}_3$  blutroth gefärbt. —  $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4$ . Feine Prismen. —  $\text{Na.C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4$ . Warzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{Ca(C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4)_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Triklone Prismen. In Alkohol leichter löslich als in Wasser. —  $\text{Ba(C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Lange, prismatische Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. —  $\text{Fe(C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4)_3$ . Feine, schwarze Nadeln, im durchfallenden Lichte roth. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. —  $\text{Pb(C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Schmelzp.: 87–88°. Löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

2. **Cyanbernsteinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_4 = \text{CO}_2\text{H.CH(CN).CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . **Dimethylester**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_4 = \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_4(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Ein Gemisch aus 16,36 g Cyanessigsäuremethylester, 20 g Methylalkohol und 3,8 g Natrium, vorher gelöst in 100 g Methylalkohol, wird mit 17,8 g Chloressigsäuremethylester 5–6 Stunden lang gekocht (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 263). — Flüssig. Siedep.: 196–204° (kor.) bei 45 mm; spec. Gew. = 1,2136 bei 18°.

**Diäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4 = \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus Dibromessigsäureester und KCN (ZELINSKY, BYTSCHICHIN, *B.* 21, 3400).  $3\text{C}_2\text{H}_5\text{BrO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 3\text{KCN} = \text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_4 + \text{CN.CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCN} + 3\text{KBr}$ . Ueberschuss an KCN und längeres Digeriren steigert die Ausbeute an Cyanbernsteinsäureester. In die Lösung von 4,6 g Natrium in 100 g absoluten Alkohols gießt man ein Gemisch aus 22 g Cyanessigsäureäthylester und 20 g absol. Alkohol und fügt 24,5 g Chloressigsäureäthylester hinzu. Man kocht zwei Stunden lang am Kühler, bis das Gemisch neutral reagiert, und verjagt dann den Alkohol, übergießt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Der über  $\text{CaCl}_2$  ent-

wässerte ätherische Auszug wird verdunstet und der Rückstand im Vakuum fraktioniert (HALLER, BARTHE, *A. ch.* [6] 18, 283). — Bleibt bei  $-20^\circ$  flüssig. Siedep.:  $260-262^\circ$ ;  $157-160^\circ$  bei 14 mm (H., B.). Siedep.:  $280-290^\circ$ ; spec. Gew. = 1,1135 bei  $15^\circ/0^\circ$  (Z., B., *J.* 21, 160). Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Bernsteinsäure. Bleibt die mit Salzsäuregas gesättigte Lösung des Esters in absol. Alkohol stehen, so bildet sich Aethenyltricarbonsäureester  $C_6H_5O_6(C_2H_5)_3$ .

### 3. Säuren $C_6H_7NO_4$ .

1.  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Cyanbernsteinsäure  $CO_2H.CH(CN).CH(CH_3).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{10}H_{15}NO_4 = C_6H_5NO_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus 16,74 g Cyanessigsäureäthylester, 3,4 g Natrium (gelöst in 100 g absol. Alkohol) und 26,8 g  $\alpha$ -Brompropionsäureester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 277). — Flüssig. Siedep.:  $167-168^\circ$  bei 25 mm.

2.  $\alpha\alpha$ -Cyanmethylbernsteinsäure  $CH_3.C(CN).CO_2H.CH_2.CO_2H$ . Dimethylester  $C_{11}H_{11}NO_4 = C_6H_5NO_4(CH_3)_2$ . B. Aus Cyanbernsteinsäuredimethylester,  $CH_3ONa$  und  $CH_3J$  (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 253, 269). — Flüssig. Siedep.:  $204^\circ$  bei 45 mm;  $195^\circ$  bei 60 mm.

Diäthylester  $C_{10}H_{15}NO_4 = C_6H_5NO_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $189-191^\circ$  bei 80 mm (BARTHE).

### 4. Säuren $C_7H_9NO_4$ .

1. 6-Cyanpropylmalonsäure  $CN.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO_2H)_2$ . Diäthylester  $C_{11}H_{17}NO_4 = C_7H_9NO_4(C_2H_5)_2$ . B. Man versetzt eine Lösung von (1,9 g) Natrium in (20 ccn) absol. Alkohol mit (16,3 g) Malonsäurediäthylester und dann mit (9,5 g) 4-Chlorbuttersäurenitril und kocht 8 Stunden lang (BLANK, *B.* 25, 3041). — Oel. Siedep.:  $290-295^\circ$ .

2. Cyanäthylbernsteinsäure  $C_2H_5.C(CN).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{11}H_{17}NO_4 = \dot{C}H_2.CO_2H$ . B. Bei 12stündigem Erhitzen von Natriumcyanbernsteinsäurediäthylester  $C_2H_5J$  (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 255). — Oel. Siedep.:  $170-180^\circ$  bei 30 mm.

3. s-Cyandimethylbernsteinsäure  $CO_2H.C(CN)(CH_3).CH(CH_3).CO_2H$ . B. Der Diäthylester entsteht, neben  $\alpha$ -Cyanpropionsäureäthylester, bei 6stündigem Kochen von  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester mit KCN und Alkohol (ZELINSKY, *B.* 21, 3163). Man gießt allmählich 4 g  $\alpha$ -Cyanpropionsäureäthylester in die Lösung von 0,72 g Natrium in absol. Alkohol und fügt, nach dem Abkühlen, allmählich 5,6 g  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester hinzu (ZELINSKY).  $CH_3.CNa(CN).CO_2.C_2H_5 + CH_3.CHBr.CO_2.C_2H_5 = C_2H_5.CO_2.C(CN).CH_3.CH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + NaBr$ .

Diäthylester  $C_{11}H_{17}NO_4 = C_7H_9NO_4(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $272-273^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0577 bei  $24,5^\circ$  (ZELINSKY). Liefert, beim Erhitzen mit verd. Salzsäure, zwei isomere s-Dimethylbernsteinsäuren.

5. Säuren  $C_8H_{11}NO_4$ . 1.  $\alpha$ -Cyanpropylbernsteinsäure  $CH_3.CH_2.CH_2.C(CN).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{12}H_{19}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$ . B. Wie bei Cyanmethylbernsteinsäureester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 257). — Flüssig. Siedep.:  $205,8^\circ$  (kor.) bei 45 mm.

2. Cyantrimethylbernsteinsäure  $CO_2H.C(CH_3)(CN).C(CH_3)_2.CO_2H$ . Diäthylester  $C_{12}H_{19}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$ . B. Man versetzt eine alkoholische Lösung von (5,4 g) Natrium in absol. Alkohol allmählich mit (30 g)  $\alpha$ -Cyanpropionsäureäthylester und dann mit (1 Mol.)  $\alpha$ -Bromisobuttersäureäthylester (ZELINSKY, BESREDEA, *B.* 24, 467). Man erhitzt das Gemisch 5–6 Stunden lang auf dem Wasserbade. — Oel. Siedep.:  $275-285^\circ$ ;  $185-195^\circ$  bei 25–30 mm. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht Trimethylbernsteinsäure.

3.  $\alpha$ -Cyan- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Aethylbernsteinsäure  $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CO_2H \end{matrix} \rangle CH.C(CN) \langle \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$ . Diäthylester  $C_{12}H_{19}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$ . B. Beim Eintragen von  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester in eine alkoholische Lösung von Natriumcyanpropionsäure (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, *J.* 21, 384). — Flüssig. Siedep.:  $275-278^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0542 bei  $15^\circ/0^\circ$ . Liefert, beim Verseifen mit Salzsäure, hauptsächlich fumaroide, neben wenig maleinoide, s-Methyläthylbernsteinsäure.

4. Cyan- $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -Aethylbernsteinsäure  $\begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix} \rangle CH.C(CN) \langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ CO_2H \end{matrix}$ . Diäthylester  $C_{12}H_{19}NO_4 = C_8H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$ . B. Beim Eintragen von  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester in eine alkoholische Lösung von Natrium- $\alpha$ -Cyanbuttersäure (BYTSCHICHIN, ZELINSKY, *J.* 21, 384). — Flüssig. Siedep.:  $283-285^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0172 bei  $15^\circ/0^\circ$ . Liefert,



beim Verseifen mit Salzsäure, hauptsächlich maleinoide, neben wenig fumaröider s-Methyläthylbernsteinsäure.

**6. Cyandiäthylbernsteinsäure**  $C_9H_{13}NO_4 = CO_2H.C(CN)(C_2H_5).CH(C_2H_5).CO_2H$ . Diäthylester  $C_{13}H_{21}NO_4 = C_9H_{11}NO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $\alpha$ -Brombuttersäureäthylester auf KCN oder auf Natriumcyanbuttersäureäthylester (ZELINSKY, BYTSCHICHIN, *Ж.* 21, 170). — Schweres Oel. Siedep.: 280–286°; spec. Gew. = 1,0416 bei 16°/0°.

**7. Dicyandimethyladipinsäure**  $C_{10}H_{12}N_2O_4 = \begin{matrix} CH_2.C(CH_3, CN).CO_2H \\ CH_2.C(CH_3, CN).CO_2H \end{matrix}$  Diäthylester  $C_{14}H_{20}N_2O_4 = C_{10}H_{10}N_2O_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Natrium- $\alpha$ -Cyanpropionsäureäthylester und Aethylenbromid (ZELINSKY, *B.* 24, 3998). — Oel. Siedep.: 300–310°.

**8. Dicyandimethylpimelinsäure**  $C_{11}H_{14}N_2O_4 = CH_2[CH_2.C(CH_3, CN).CO_2H]_2$ . Diäthylester  $C_{15}H_{22}N_2O_4 = C_{11}H_{12}N_2O_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Natrium- $\alpha$ -Cyanpropionsäureäthylester und Trimethylenbromid (ZELINSKY, *B.* 24, 4004). — Oel. Siedep.: 220–240° bei 40–50 mm.

## F. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ und $C_nH_{2n-6}O_4$ .

**1.  $\alpha$ -Cyanallylbernsteinsäure**  $C_6H_9NO_4 = C_4H_5.C(CN, CO_2H).CH_2.CO_2H$ . Diäthylester  $C_{10}H_{17}NO_4 = C_6H_7NO_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Cyanbernsteinsäureester,  $C_2H_5ONa$  und Allyljodid (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 260). — Siedep.: 207–210° (kor.) bei 35 mm.

**2. Succinylcyanessigsäure**  $C_7H_9NO_4 = C_4H_4O_2.C(CN).CO_2H$ . Aethylester  $C_9H_9NO_4 = C_7H_7NO_4.C_2H_5$ . *B.* Aus Natriumcyanessigsäureester und Succinylchlorid (MÜLLER, *B.* 24 [2] 558). — Nadeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 125–126°.

**3. Succinylidcyanessigsäure**  $\begin{matrix} CH_2.CO.CH(CN).CO_2H \\ CH_2.CO.CH(CN).CO_2H \end{matrix}$  Diäthylester  $C_{14}H_{16}N_2O_6 = C_{10}H_6N_2O_6(C_2H_5)_2$ . *B.* Entsteht, neben Succinylcyanessigsäureester, beim Behandeln von Natriumcyanessigester mit Succinylchlorid (MÜLLER, *B.* 26 [2] 6). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 135–136°. Löslich in Soda. —  $Na_2.C_{14}H_{14}N_2O_6 + 5H_2O$ .

## G. Derivate der Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ .

### I. Säuren $C_7H_7NO_6$ .

**1.  $\alpha$ -Cyantricarballysäure**  $CO_2H.CH_2.C(CN, CO_2H).CH(CN).CO_2H$ . Triäthylester  $C_{13}H_{15}NO_6 = C_7H_5NO_6(C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Cyanessigsäureester, Natriumäthylat und Brombernsteinsäureester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 286). Aus Natriumcyanessigsäureester und Fumarsäureester (MÜLLER, *B.* 25 [2] 579). — Siedep.: 196,8–198,8° (kor.) bei 20 mm. Beim Kochen mit HCl entsteht Tricarballysäure. Löslich in Natronlauge.

**2.  $\beta$ -Cyantricarballysäure**  $CO_2H.CH_2.C(CN, CO_2H).CH_2.CO_2H$ . Trimethylester  $C_{10}H_{13}NO_6 = C_7H_4NO_6(CH_3)_3$ . *B.* Wie der Triäthylester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 264). — Monokline (GOGUEL, *A. ch.* [6] 27, 267) Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 46,5°. Siedep.: 212° bei 35 mm; spec. Gew. = 1,3475 bei 17°.

Triäthylester  $C_{13}H_{19}NO_6 = C_7H_5NO_6(C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Cyanbernsteinsäureester, Natriumäthylat und Chloressigsäureester; entsteht daher auch, neben Cyanbernsteinsäureester, aus Cyanessigsäureester mit Chloressigsäureester und  $C_2H_5ONa$  (HALLER, BARTHE, *A. ch.* [6] 18, 285). — Monokline (GOGUEL, *A. ch.* [6] 27, 250) Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 40–41°; Siedep.: 200–215° bei 14 mm. Unlöslich in Alkalien.

### 2. Säuren $C_8H_9NO_6$ .

**1.  $\beta$ -Cyan- $\alpha$ -Methyltricarballysäure**  $CO_2H.CH(CH_3).C(CN, CO_2H).CH_2.CO_2H$ . Triäthylester  $C_{14}H_{21}NO_6 = C_8H_7NO_6(C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Cyanbernsteinsäureester, Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 283). Aus  $\beta$ -Cyan- $\alpha$ -Methylbernsteinsäureester und Chloressigester (BARTHE). — Dickflüssig. Siedep.: 219,5–221,5° bei 30 mm.

**2.  $\alpha$ -Cyan- $\beta$ -Methyltricarballysäure**  $CO_2H.CH(CN).C(CH_3, CO_2H).CH_2.CO_2H$ . Triäthylester  $C_{14}H_{21}NO_6 = C_8H_7NO_6(C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Natriumcyanessigsäureester und Citraconsäureester (MÜLLER, *B.* 25 [2] 579). — Siedep.: 190° bei 15 mm. Löslich in Natronlauge.

**3. Cyandimethyltricarballysäure**  $C_8H_{11}NO_6 = CO_2H.CH(CH_3).C(CN, CO_2H).CH(CH_3).CO_2H$ . Triäthylester  $C_{15}H_{25}NO_6 = C_6H_5NO_2(C_2H_5)_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Cyan- $\alpha$ -Methylbernsteinsäureester  $(CO_2.C_2H_5).CH(CN).CH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ , Natriumäthylat und  $\alpha$ -Brompropionsäureester (BARTHE, *A. ch.* [6] 27, 280). — Sehr dickflüssig. Siedep.: 204—210° bei 25 mm.

## XXXX. Rhodansäuren.

Die Ester der gechlorten Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  setzen sich leicht mit Rhodankalium um (HEINTZ, *A.* 136, 223). Da die Rhodangruppe CNS sich entweder vermittelst des Schwefels oder des Stickstoffs an den Kohlenstoff anlagern kann, so sind zwei Reihen isomerer Säuren möglich, ganz abgesehen von polymeren Modifikationen (vgl. Senföle).

$CNS.CH_2.CO_2H$   
Rhodanessigsäure

$CS:N.CH_2.CO_2H$   
Senfölessigsäure.

### I. Rhodanameisensäure $C_6HNSO_2 = CNS.CO_2H$ .

**Rhodanameisensäureäthylesteralkoholat**  $C_6H_{11}NSO_3 = CNS.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = NH \begin{matrix} CS.OC_2H_5 \\ CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$ . *D.* Aequivalente Mengen  $NH_4.SCN$  und Chlorameisensäureäthylester werden mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols zusammengebracht. Nach beendeter Reaktion wird der Salmiak abfiltrirt, das Filtrat mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt (DELITSCH, *J. pr.* [2] 10, 118; vgl. HENRY, *J. pr.* [2] 9, 464). — Prismatische Krystalle, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Schmelzp.: 43—44°. Nicht unersetzt flüchtig: bei der Destillation tritt Aethylsulfid auf. Zerfällt mit Kalilauge (ähnlich durch  $NH_3$ ) in  $KSCN$ ,  $K_2CO_3$  und Alkohol. Die alkoholische Lösung des Esters reagirt deutlich sauer. Versetzt man dieselbe mit verdünntem, alkoholischem Kali, so fällt ein Niederschlag  $C_6H_{10}KNSO_3$  aus, welcher aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen krystallisirt. Dieses Kalisalz ist in Wasser äußerst löslich, schwer löslich in siedendem Alkohol. Aus seiner wässrigen Lösung fallen Säuren den unveränderten Ester  $C_6H_{11}NSO_3$ .

### 2. Säuren $C_6H_9NSO_2$ .

**1. Rhodanessigsäure**  $CNS.CH_2.CO_2H$ . *B.* Aus chloressigsauren Salzen und Rhodankalium entstehen Salze der Rhodanessigsäure (CLAËSSON, *B.* 10, 1347). — Die freie Säure erhält man durch Ausschütteln einer mit verdünnter  $H_2SO_4$  versetzten Lösung ihrer Salze, in der Kälte, mit Aether. — Dickflüssiges Oel. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph.* 3, 179. Nimmt äußerst leicht Wasser auf und geht, in der Kälte, in Carbaminthioglykolsäure  $C_3H_5NSO_3$  über; bei höherer Temperatur entsteht Thioglykolsäure. In Gegenwart von sehr wenig Wasser, z. B. beim Verdunsten einer ätherischen Lösung von Rhodanessigsäure, entsteht eine Verbindung von Rhodanessigsäure mit Carbaminthioglykolsäure. Beim Versetzen ihrer Alkalisalze mit Silber, Quecksilber- oder Kupferlösung entstehen thioglykolsaure Salze.  $C_3H_5NSO_2.Na + 2AgNO_3 + 2H_2O = C_3H_5O_2S.Ag_2 + NaNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2$ . Mit Kupferlösung entsteht, nach einiger Zeit, ein schwarzer Niederschlag von schwarzem, thioglykolsaurem Kupferoxydul  $(C_3H_5O_2S)_2(Cu_2)$  (charakt.). Verbindet sich mit Anilin zu Phenylcarbodiaminthioglykolsäure  $C_6H_{10}N_2SO_2$ . —  $Na.C_6H_9NSO_2 + H_2O$ . Viereckige Prismen. —  $K.\bar{A} + H_2O$ . Grofse, dünne, rhombische Tafeln. In Wasser etwas leichter löslich als das Natriumsalz. Löslich in siedendem Alkohol. —  $Ca.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Tafeln. —  $Ba.\bar{A}_2$ . Krystallisirt, bei niedriger Temperatur, mit  $4H_2O$  in schiefwinkligen Tafeln, bei höherer mit  $1H_2O$  in langen sechseckigen Prismen. —  $Mn.\bar{A}_2 + 2H_2O$ . Tafeln.

**Aethylester**  $C_5H_9NSO_2 = C_5H_9NSO_2.C_2H_5$ . *B.* Durch 12ständiges Kochen von Chloressigsäureäthylester mit Rhodankalium und absolutem Alkohol (HEINTZ, *A.* 136, 223). Der Alkohol wird abdestillirt, der Rückstand mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunstet. Das Zurückbleibende destillirt man im Vakuum, wo bei 180—200° Rhodanessigsäureester übergeht, zurück bleibt der polymere Rhodanuressigester. — Flüssig, siedet nicht unersetzt bei 220°; spec. Gew. = 1,174 (H.); Siedep.: 225° (CLAËSSON, *B.* 10, 1349). Wandelt sich, bei wiederholtem Destilliren, völlig in Rhodanuressigester um. Gleichzeitig entstehen amorphe Farbstoffe, Alkohol, Aether,  $CS_2$ , Thiodiglykolsäure und Thiodiglykolsäureester, Acetylrhodanid, Cyansulfid, Aethylcarbylamin und Propionitril (?) (CLAËSSON, *B.* 14, 734). Beim Destilliren mit Phosphorsäure erhält man Thioglykolsäure



und Thioglykolsäureester (Siedep.: 156–158°). Beim Erhitzen mit  $\text{H}_2\text{S}$ , unter Druck, entsteht Rhodansäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht Carbaminthioglykolsäure, mit konzentrierter Salzsäure aber Senfölessigsäure. Beim Erhitzen des Esters mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  oder  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  auf 120° bildet sich Aethylrhodanid und Jod- oder Bromessigsäure.

**Isoamylester**  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NSO}_2 = \text{C}_3\text{H}_7\text{NSO}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ . Siedet fast unzersetzt bei 255° (CLAESSON, B. 10, 1349).

**Rhodansäure**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2\text{O} = \text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CO.CS} \\ \text{S.NH} \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erwärmen einer wässrigen

Lösung (1:2) von 1 Mol. Chloressigsäure mit 3 Mol. Rhodanammonium (NENCKI, J. pr. [2] 16, 1).  $2\text{NH}_4\text{SCN} + \text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2\text{O} + 3\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{HCl}$ . Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Thioglykolsäure und überschüssigem KCNS in absol. Alkohol (FREYDL, M. 10, 83). Beim Erhitzen von Thiohydantoin mit  $\text{CS}_2$  (+ Alkohol) auf 160° (MIOLATI, A. 262, 84). Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Chloressigester mit dithiocarbaminsaurem Ammoniak (+ alkoholischer HCl) (MIOLATI). Beim Erhitzen einer mit  $\text{H}_2\text{S}$  gesättigten, alkoholischen Lösung von Rhodanessigsäureester (MIOLATI). — Sechsseitige Prismen und Tafeln. Schmilzt nicht ohne Zersetzung bei 168–170°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Reagirt sauer. Fällt die Lösungen der schweren Metalle, verbindet sich aber nicht mit Ammoniak. Bleibt beim Kochen mit Wasser unverändert, zerfällt aber beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf 200° in Thioglykolsäure u. s. w. (NENCKI, B. 17, 2279).  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{SH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$ . Beim Erwärmen mit Barytlösung erfolgt Spaltung in Rhodanwasserstoff und Thioglykolsäure. Verbindet sich mit Aldehyden, in Gegenwart von HCl, unter Austritt von Wasser. Schwache Oxydationsmittel erzeugen Farbstoffe (Rhodaninroth u. a.). —  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Gelbgrüner, amorpher Niederschlag. Aus seiner Lösung in heisser verdünnter Salzsäure krystallisiren goldgelbe Nadeln von  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}_2\text{O})_2 \cdot \text{CuCl}$ .

**Rhodaninroth**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_6\text{O}_3$ . B. Beim Versetzen einer siedend heissen Rhodaninsäurelösung mit Eisenchlorid fällt ein braunrother Niederschlag aus, den man über Schwefelsäure trocknet. Alkohol (von 90%) entzieht demselben das Rhodaninroth; zurück bleibt ein brauner, schwefelärmerer Farbstoff. — Das Rhodaninroth ist ein braunrothes Pulver, in heissem Wasser sehr wenig löslich, leichter in Alkalien, mit rother Farbe (NENCKI, J. pr. [2] 16, 8).

**Aethylidenrhodansäure**  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NOS}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{SH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{S} \cdot \text{CN}$ . B. Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. Aldehydammoniak und 1 Thl. Rhodansäure in der dreifachen Menge Alkohol (von 90%) mit 4 Thln. roher Salzsäure (NENCKI, B. 17, 2278). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag wiederholt aus Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.: 147–148°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und verdünnten Alkalien. Wird durch Erwärmen mit Alkalien leicht zersetzt unter Abspaltung von Aldehyd. —  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NOS}_2)_2$ . Gelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Füllen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Bleizucker.

**Rhodanureessigsäure (Cyanurtrithioglykolsäure)**  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{NSO}_2)_3$ . B. Bei längerem Stehen einer Lösung von Trikaliumtrithiocyanurat mit (3 Mol.) chloressigsäurem Kalium (KLASON, J. pr. [2] 33, 121). Siehe den Aethylester (CLAESSON, B. 14, 733). — Nadeln. Schmilzt bei 199,5°, unter Zersetzung zu einer blutrothen Masse. Löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, in Cyanursäure und Thioglykolsäure. — Die meisten Salze sind amorph und schwer löslich oder unlöslich in Wasser. —  $\text{Ba}_3(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Große Prismen. Wird aus dem Kaliumsalz mit  $\text{BaCl}_2$  und Essigsäure erhalten. —  $\text{Ba}_3(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{S}_3\text{O}_6)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Scheidet sich beim Vermischen des Kaliumsalzes mit  $\text{BaCl}_2$  in kleinen, in Wasser fast unlöslichen Prismen aus.

**Triäthylester**  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{NSO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Entsteht, neben Rhodanessigsäureäthylester, aus Chloressigsäureäthylester und Rhodankalium und bleibt, bei wiederholter Destillation von Rhodanessigester als nicht flüchtige Masse zurück (HEINTZ, A. 136, 227; CLAESSON = [KLASON], B. 14, 733). Man zieht das Produkt mit heissem Aether aus, wäscht die sich aus dem Aether abscheidenden Krystalle mit schwacher Natronlauge und krystallisirt sie wiederholt aus Aether oder  $\text{CS}_2$  um. — Nadeln. Schmelzp.: 81°. Kaum löslich in kochendem Wasser, löslich in Alkohol. Wird von alkoholischem Kali zerlegt unter Bildung von rhodanureessigsaurem Kalium.

2. **Senfölessigsäure (Dioxythiazol)**  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{S} - \text{CH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ . B. Beim Kochen von Thiohydantoin mit Salzsäure (VOLHARDT, J. pr. [2] 9, 6).  $\text{CS}(\text{NH}_2)\text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} =$

$C_3H_3NSO_2 + NH_4Cl$ . Beim Kochen von Rhodanessigsäureester (besonders des Isoamylesters, CLAEßSON, *B.* 10, 1352), mit rauchender Salzsäure (HEINTZ, *A.* 136, 232). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 125–126° (CL.), 128° (H.). Sublimirbar. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 181. In heissem Wasser äusserst leicht löslich, schwer in kaltem. Sehr schwache Säure; ihre Salze werden zum Theil schon durch Wasser zersetzt. Durch Salze schwerer Metalle wird die Säure lange nicht so leicht, wie die isomere Rhodanessigsäure, in Thioglykolsäure,  $CO_2$  und  $NH_3$  zersetzt. Liefert mit  $PCl_5$  das Chlorid  $C_3H_3Cl_2NSO$ ; mit Benzaldehyd (und Natron) entsteht carbaminsulphydrylzimmtsäures Natrium  $Na.C_{10}H_8NSO_3$ . —  $Ba(C_3H_3NSO_2)_2 + H_2O$ . Viereckige Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich. — Das Silber- und Quecksilbersalz sind unlöslich.

**Methylderivat**  $C_4H_5NSO_2 = CH_3.N \begin{smallmatrix} \diagup CO.CH_2 \\ \diagdown CO.S \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus Dioxythiazol, Natriumäthylat und  $CH_3J$  (ARAPIDES, *A.* 249, 28). — Dickes Oel, das, über  $H_2SO_4$ , langsam erstarrt. Äusserst löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Methylamin,  $CO_2$  und Thioglykolsäure.

**Chlorid**  $C_3H_3Cl_2NSO = CCl_2 \begin{smallmatrix} \diagup S-CH_2 \\ \diagdown NH.CO \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Erhitzen von Senfölessigsäure mit 2–3 Mol.  $PCl_5$  auf 130° (ARAPIDES, *A.* 249, 30). — Kleine Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei 161° und zersetzt sich bei 170°. Beim Behandeln mit Wasser wird leicht Senfölessigsäure regenerirt, ebenso beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig.

**3.  $\alpha$ -Rhodaninpropionsäure**  $C_4H_5NS_2O = CH_3.CH \begin{smallmatrix} \diagup S-CS \\ \diagdown CO.NH \end{smallmatrix}$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Chlorpropionsäure mit einer wässerigen Lösung von Rhodanammonium (BERLINER-BLAU, *B.* 19, 125). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 123°.

**4. ms-Oxymethylthiazolcarbonsäure**  $C_5H_5NSO_3 = CH_3.C \begin{smallmatrix} \diagup N.C(OH) \\ \diagdown C(CO_2H) \end{smallmatrix} S$ . *B.* Siehe den Aethylester. Man löst den Ester in überschüssigem, alkoholischem Kali, lässt 2 Tage stehen, verjagt dann den Alkohol, löst den Rückstand in Wasser, neutralisirt die Lösung mit  $HNO_3$  und fällt die filtrirte Flüssigkeit durch  $AgNO_3$ . Der Niederschlag wird durch  $H_2S$  zerlegt (ZÜRCHER, *A.* 250, 286). — Scheidet sich, aus Wasser, in wasserhaltigen Krystallen ab, die bei 100° schmelzen. Sublimirt schon bei 100° in kleinen, glänzenden Täfelchen, die bei 100° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether. —  $NH_4.C_5H_4NSO_3 + 5H_2O$ . Glänzende Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 220–225°. Leicht löslich in Wasser.

**Aethylester**  $C_7H_9N_2O_5S = C_5H_5NSO_3.C_2H_5$ . *B.* Entsteht, neben einem Körper  $C_{14}H_{16}N_2O_5S_2$ , aus Chloracetessigsäureäthylester und einer Lösung von Rhodanbaryum in absol. Alkohol (HANTZSCH, WEBER, *B.* 20, 3131; ZÜRCHER, *A.* 250, 282). Die vom Salmiak abfiltrirte Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser und Aether behandelt, wobei der Körper  $C_{14}H_{16}N_2O_5S_2$  zurück bleibt. — Atlasglänzende Lamellen (aus Alkohol). Schmelzp.: 128°. Wird durch Kochen mit konc.  $HCl$  nicht verändert. Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Verbindet sich mit Hydroxylamin. Verbindet sich mit Basen. —  $Na.C_7H_8NSO_3 + C_7H_9NSO_3$ . Gelbes Krystallpulver (ZÜRCHER). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol.

**Methylthiazolhydroxamsäureoxyd**  $C_{10}H_{10}N_4S_2O_5 = O \begin{smallmatrix} \diagup S-C.CO.NH.OH \\ \diagdown C:N.C_2H_5 \end{smallmatrix} \cdot 2$ . *B.*

Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Oxymethylthiazolcarbonsäureester mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Natron (ZÜRCHER, *A.* 250, 284). — Starkglänzende, kurze Prismen (aus Alkohol). Wird bei 180° schwarz und schmilzt bei 215 bis 220° unter Aufschäumen. Kaum löslich in Wasser, Aether und Benzol. Löslich in Alkohol und in Natronlauge.

**Verbindung**  $C_{14}H_{16}N_2O_5S_2$ . *B.* Siehe den Ester  $C_7H_9NO_3S$  (HANTZSCH, WEBER). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142°.

## XXXI. Selencyanverbindungen.

**1. Selencyanessigsäure**  $C_2H_3NSeO_2 = CN.Se.CH_2.CO_2H$ . *B.* Man neutralisirt eine gesättigte, wässerige Lösung von Chloressigsäure mit  $K_2CO_3$ , fügt (1 Mol.) festes  $CNSeK$  hinzu, erwärmt kurze Zeit und saugt dann die gebildeten Krystalle ab. Dieselben werden aus Alkohol umkrystallisirt, mit verd.  $H_2SO_4$  übergossen und mit Aether geschüttelt



(G. Hofmann, A. 250, 300). — Breite Nadeln. Schmelzp.: 84—85°. Aeusserst löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in Benzol, fast gar nicht in  $\text{CHCl}_3$  und Ligroin. Unbeständig. Bei der Einwirkung von  $\text{HCl}$  wird  $\text{NH}_3$  abgespalten. — Ba.A., Gummiartig; leicht löslich in Wasser.

**2. Selencyanacetessigsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NSeO}_3 = \text{CH}_3\text{CO.CH(SeCN).CO}_2\text{H}$ . **Aethylester**  $\text{C}_7\text{H}_9\text{NSeO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{NSeO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Chloracetessigsäureäthylester und  $\text{KSeCN}$  (gelöst in Alkohol) (G. Hofmann, A. 250, 297). — Braungelbes Oel.

## XXXXII. Aminoaldehyde.

**Aminoäthanal**  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  siehe S. 936.

**Aminoacetal**  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2$  siehe S. 936.

**Trimethylaminoäthanal**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO} = \text{OH.N(CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CHO}$ . *B.* Siehe Trimethylaminoacetal  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_3$ . Entsteht auch beim Verseifen von Trimethylaminoacetal mit Baryt (BERLINERBLAU, B. 17, 1142). — Giebt Aldehydreaktionen. —  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{NOCl})_2\text{PtCl}_4$ . Oktaeder (aus verdünntem Alkohol) (B.). Grofse, orangerothe Tafeln (NOTHNAGEL, B. 26, 804). —  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NOCl.AuCl}_3$ . Gelbe Nadeln (N.).

**Trimethylaminoacetal**  $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3 = \text{OH.N(CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Das Chlorid  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{Cl} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_3\text{Cl}$  entsteht, neben einem Salze  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NOCl}$ , beim Erhitzen von Monochloracetal  $\text{CH}_2\text{Cl.CH(OC}_2\text{H}_5)_2$  mit Trimethylamin (BERLINERBLAU, B. 17, 1141). Man fällt das erhaltene Gemisch partiell mit  $\text{PtCl}_4$ , wobei zunächst das Salz  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NOCl}$  ausfällt. —  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ . Tief orangegelbe, rhombische Säulen und Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt auch mit  $1\text{H}_2\text{O}$  (NOTHNAGEL, B. 26, 803). —  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{Cl.AuCl}_3$ . Citronengelbe, rhombische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Das Jodid  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{J} = \text{JN(CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2$  derselben(?) Base erhielt E. FISCHER (B. 26, 468) bei wiederholtem Behandeln von Aminoacetal mit  $\text{CH}_3\text{J}$ , Holzgeist und Kali. —  $(\text{C}_9\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Gelbrothe Prismen.

Bei einstündigem Stehen des entsprechenden Chlorids  $\text{ClN(CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CH(OC}_2\text{H}_5)_2$  (1 Thl.) mit (6 Thln.) rauch.  $\text{HCl}$  resultirte das Chlorid  $\text{ClN(CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CHO}$  (E. F., B. 26, 469). —  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{NOCl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Morgenrothe, monokline (RINNE, B. 26, 470) Krystalle (aus Wasser).

**Muscarin**  $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_3 = \text{OH.N(CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O(?)}$ . *V.* Neben Cholin im Fliegen-schwamm (SCHMIEDEBERG, HOPPE, J. 1870, 875). — *B.* Beim Oxydiren von Cholin  $\text{C}_5\text{H}_{15}\text{NO}_2$  oder besser dessen Platindoppelsalzes mit concentrirter Salpetersäure (SCHMIEDEBERG, HARNACK, J. 1876, 804). — *D.* Der durch Fällen mit Bleiessig und Ammoniak u. s. w. gereinigte alkoholische Auszug des Fliegenschwammes wird mit Kaliumquecksilberjodid oder mit Kaliumwismuthjodid gefällt. Man bindet die freien Basen an Salzsäure und bringt die Hydrochloride auf Papier. Das Muscarinsalz zerfließt und wird vom Papier eingezogen (HARNACK, J. 1876, 803). — Zerfließliche, alkalisch reagierende Krystalle, löslich in Alkohol. Energisch wirkendes, narkotisches Gift. —  $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Nadeln. Schwer löslich. —  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{Cl.AuCl}_3$ . Ist in Wasser schwerer löslich als das Cholindoppelsalz (H.).

Muscarinchlorid liefert mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid die Verbindung  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NOCl}$ , deren Platinsalz  $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{NOCl})_2\text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$  in Oktaedern krystallisirt und bei 228—229° schmilzt (NOTHNAGEL, B. 26, 804).

**Aethylaminodichloroacetaldehyd**  $\text{NH(C}_2\text{H}_5)_2\text{CCl}_2\text{CHO}$ , siehe die Verbindung des Chlorals mit  $\text{HCN}$  und  $\text{HCNO}$ .

## XXXXIII. Aminoketone.

**I. Aminoaceton**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO.CH}_3$ . *B.* Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Chloraceton (Ch. Cloëz, A. ch. [6] 9, 159). Man behandelt das Produkt mit absol. Alkohol, verdunstet die alkoholische Lösung und zieht den Rückstand mit Aether aus. — Wird von Kali zerlegt unter Bildung von Methylamin.

**Trimethylaminoacetonechlorid (Koprinchlorid)**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NOCl} = \text{ClN(CH}_3)_3\text{CH}_2\text{CO.CH}_3$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem Trimethylamin in eine durch Eis und  $\text{NaCl}$

gekühlte Lösung von 1 Thl. trockenem Chloraceton in 30 Thln. absol. Aether (NIEMILOWICZ, *M.* 7, 242). Man lässt einige Stunden stehen, filtrirt dann die ausgeschiedenen Krystalle ab und wäscht sie mit absol. Aether. — Aeulserst zerfließliche Krystalle. Leicht löslich in absol. Alkohol. Giftig; wirkt wie Curare. —  $(C_6H_{14}NOCl)_3.PtCl_4$ . Gelbrothe, glänzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $C_6H_{14}NOCl.AuCl_3$ . Hellgoldgelbe Nadeln oder dicke Säulen. Schmelzp.: 139,5°.

## 2. 2-Aminomethyl-3-Butanon $(CH_3)_2.C(NH_2).CO.CH_3$ .

Amylennitroldiäthylamin  $C_9H_{20}N_2O = CH_3.C(N.OH).C(CH_3)_2.N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Amylennitrosat  $NO_3.C_8H_{10}.NO$  und Diäthylamin (WALLACH, *A.* 241, 304). — Große Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 71–72°.

Amylennitrolallylamin  $C_8H_{16}N_2O = CH_3.C(N.OH).C(CH_3)_2.NH.C_3H_5$ . *B.* Beim Erwärmen gleicher Gewichtsmengen Amylennitrosat, Allylamin und Alkohol (WALLACH, *A.* 241, 305). —  $C_8H_{16}N_2O.HCl$ . Krystallinisch.

## XXXIV. Säureamide.

Als Säureamide bezeichnet man Derivate, gebildet durch Austausch des Wasserrestes (OH) in der Carboxylgruppe gegen Amid ( $NH_2$ ). Von den Ammoniaksalzen unterscheiden sich die Amide durch ein Minus von  $H_2O$ . Sie entstehen aus diesen Salzen durch bloße Wasserentziehung (trockene Destillation) und gehen, beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, leicht wieder in die Ammoniaksalze über. Ebenso beim Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr.  $C_nH_{2n-1}.O.NH_2 - H_2O = C_nH_{2n-1}.O.NH_2$ . Die Bildung der Amide aus den Ammoniaksalzen ist daher ein Process sehr ähnlich demjenigen der Bildung von zusammengesetzten Aethern und verläuft auch nach ähnlichen Gesetzen. Erhitzt man, in einem zugeschmolzenen Rohre, das Ammoniaksalz einer einbasischen Säure, so entsteht um so rascher ein Amid, je höher erhitzt wurde. Dann aber tritt ein Grenzzustand ein, der nicht überschritten werden kann, weil das gebildete Amid von dem gleichzeitig auftretenden Wasser wieder in das Ammoniaksalz umgewandelt wird. Es werden nur etwa 83% des Ammoniaksalzes in das Amid übergeführt (MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 29, 422). Bezeichnet man die nach einstündigem Erhitzen gebildete Amidmenge als die Anfangsgeschwindigkeit der Amidbildung, so werden von 100 Thln. der theoretischen Menge Amid gebildet aus:

	bei 125°	155°	212,5°
Ameisensaurem Ammoniak . .	23,41	57,46	—
Essigsäurem Ammoniak . . .	6,33	50,90	82,83
Buttersäurem Ammoniak . . .	—	42,46	82,24
Isobuttersäurem Ammoniak . .	0	37,09	81,51
Capronsäurem Ammoniak . . .	4,74	48,17	80,78
Benzoësaurem Ammoniak . . .	—	0,75	—
Phenyllessigsäurem Ammoniak .	—	36,4	—

Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass bei primären Säuren  $R.CH_2.CO_2H$  die Amidbildung am raschesten erfolgt, langsamer bei sekundären Säuren  $RR_1.CH.CO_2H$  (z. B. Isobuttersäure) und am langsamsten bei tertiären Säuren  $R_3.C.CO_2H$  (Benzoësaure). Die Anfangsgeschwindigkeit der Amidbildung fällt mit steigendem Molekulargewicht; sie ist von allen einbasischen Säuren am grössten bei der Ameisensäure:

Die Grenzwerte der Amidbildung betragen in Procenten bei:

	125°	155°	212,5°
Ameisensaurem Ammoniak . .	52,22	—	—
Essigsäurem Ammoniak . . .	75,10	81,46	84,05
Buttersäurem Ammoniak . . .	—	84,13	Zersetzung
Isobuttersäurem Ammoniak . .	77,87	84,37	Zersetzung
Capronsäurem Ammoniak . . .	78,08	84,33	Zersetzung
Benzoësaurem Ammoniak . . .	—	?	—
Phenyllessigsäurem Ammoniak .	—	81,5	—

Demnach steigt die Grenze der Amidbildung mit der Temperatur. Die Isomerie der Säuren ist ohne Einfluss auf den Grenzwert. Dieser ist am kleinsten bei der Ameisensäure. Tertiäre Säuren, wie Benzoësaure, amidiren sich äusserst langsam.



Dieselben Grenzwerte werden erreicht beim Erhitzen der Amide mit 1 Mol. Wasser, und auch hier um so vollständiger, je höher man erhitzt (MENSCHUTKIN, *Jc.* 17, 260). Erhitzt man 1 Mol. essigsäures Ammoniak mit 1 Mol. Wasser oder 1 Mol. Acetamid mit 2 Mol. Wasser, so wird derselbe Grenzzustand erreicht (74,1—74,5 bei 212,5°), derselbe ist aber natürlich niedriger als der mit weniger Wasser (82,8 bei 212,5°).

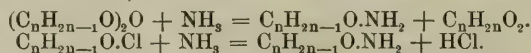
Erhitzt man neutrales Ammoniumacetat eine Stunde lang auf verschiedene Temperatur, so ist von der theoretischen möglichen Menge Acetamid gebildet worden:

bei 100° — 0	bei 172° — 72,33%
121° — 4,41%	182,5° — 78,31%
140° — 21,36%	212,5° — 82,83%
160° — 58,67%	

(MENSCHUTKIN, *J. pr.* [2] 29, 442). Vgl. die Geschwindigkeit der Bildung von Essigsäureäthylester S. 389; die relative Affinitätsgröße der Säuren S. 387.

Geschwindigkeit der Säureamidbildung aus Säure und Base: s. Acetanilid. Die Amide entstehen ferner bei der Einwirkung von Ammoniak auf die zusammengesetzten Aether organischer Säuren. Es ist angezeigt, bei möglichst niedriger Temperatur zu arbeiten und freie Alkohole fern zu halten (BONZ, *Ph. Ch.* 2, 900). In der Kälte verläuft die Reaktion sehr langsam, rascher beim Erhitzen unter Druck.  $C_nH_{2n-1}O \cdot OC_nH_{2n+1} + NH_3 = C_nH_{2n-1}O \cdot NH_2 + C_nH_{2n+1}OH$ .

Leichter erhält man die Amide beim Behandeln der Anhydride mit Ammoniak, am bequemsten aber aus den Chloriden und konzentriertem, wässrigem Ammoniak (oder trockenem Ammoniumcarbonat).



Säurenitrile werden durch eine kalihaltige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, schon in der Kälte, in Amide umgewandelt (RADZISZEWSKI, *B.* 18, 355).  $C_5H_{11}CN + H_2O_2 = C_5H_{11}CO \cdot NH_2 + O$ .

Umsetzung von Säureamiden mit Alkoholen: BONZ, *Ph. Ch.* 2, 865. Die Bildung der Amide aus Säureester und Ammoniak ist eine umkehrbare Reaktion, indem sich aus Amid und Alkohol wieder Ester und Ammoniak zurückzubilden vermögen. Daneben entstehen aber auch Alkylbasen, Salze der Alkylbasen und alkylierte Amide.  $CH_3CO \cdot NH_2 + CH_3OH = CH_3CO_2CH_3 + NH_3$ . —  $CH_3CO_2CH_3 + NH_3 = CH_3CO_2NH_3(CH_3) = CH_3CO \cdot NH \cdot CH_3 + H_2O$ . Für den Gleichgewichtszustand von p Amid + p<sup>1</sup> Ammoniak + q Ester + q<sup>1</sup> Alkohol gilt das GULDBERG-WAAGE'sche Gesetz:  $p^1q = k^2pq^1$ ; k<sup>2</sup> ist eine sehr kleine Zahl, daher ist, im Gleichgewichtszustande, viel Alkohol + Amid und wenig Ester + NH<sub>3</sub> vorhanden.

Diesem Gesetz folgt die Reaktion nur, solange Ammoniak und Ester in äquivalenten Mengen vorhanden sind: ein Ueberschuss von Ammoniak verstärkt die Amidbildung mehr, und ein Ueberschuss von Ester vermindert die Esterbildung weniger, als nach dem GULDBERG-WAAGE'schen Gesetz zu erwarten wäre.

Bei Temperaturen unter 120° ist noch keine Einwirkung von Alkohol auf die Amide zu bemerken. Die Konstante k<sup>2</sup> ist also für Temperaturen unter 120° = 0; sie wächst bedeutend mit steigender Temperatur und mit steigendem Molekulargewicht der Alkohol- und Säureradikale (BONZ, *Ph. Ch.* 2, 895). Bei steigender Temperatur wächst die Esterbildung aus dem Amid, und somit verringert sich die Amidbildung:

	t°	k <sup>2</sup>
1 Mol. Acetamid + 8 Mol. Aethylalkohol . . . . .	210°	0,0924
„ „ „ „ „ . . . . .	250°	0,1810
Primäre Alkohole	Grenzwert bei 210° in % des theoret. Umsatzes	k <sup>2</sup>
Acetamid + 5CH <sub>3</sub> O . . . . .	42,9°	0,0708
Acetamid + 5C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O . . . . .	47,6	0,0954
Acetamid + 5C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O . . . . .	52,3	0,1282
Acetamid + 5Iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O . . . . .	56,3	0,1633

Für sekundäre und tertiäre Alkohole ist die Konstante k<sup>2</sup> bedeutend geringer.

	Grenzwert bei 210°	k <sup>2</sup>
Acetamid + Isopropylalkohol . . . . .	38,9	0,0535
Propionamid + Isopropylalkohol . . . . .	45,0	0,0809
Acetamid + tertiär-Butylalkohol . . . . .	4,2	0,0037

Eine ganz geringe Verunreinigung der Amide durch Säure beschleunigt die Esterbildung schon bedeutend.

Amide der Sulfonsäuren.  $SO_2(NH.CH_3)_2$  und  $SO_2(N.CH_3.NO_2)_2$  S. 1118;  $SO.N.C_2H_5$  S. 1128;  $N(CH_3)_2.SO_2.NH_2$ ,  $SO_2[N(CH_3)_2]_2$ ,  $N(C_2H_5)_2.SO_2.N(CH_3)_2$ ,  $SO_2[N(C_2H_5)_2]_2$  S. 1178.

## A. Amide der Sulfonsäuren.

### Aethansulfonamid $C_2H_5.SO_2.NH_2$ .

**Aethansulfonmethylethylamid**  $C_3H_7NSO_2 = C_2H_5.SO_2.NH(CH_3)_2$ . *B.* Beim Zusammenbringen der Lösungen von Methylamin und des Chlorides  $C_2H_5.SO_2Cl$  in absol. Aether (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 5, 277). Die vom  $NH_4Cl$  abfiltrirte Lösung wird verdunstet. — Flüssig. Siedep.: 276° bei 753,5 mm von 0°; spec. Gew. = 1,216 bei 15°. Mit Wasser mischbar. Liefert mit konc. Salpetersäure ein Nitroderivat.

**Aethansulfonnitromethylamid**  $C_3H_7N_2SO_4 = C_2H_5.SO_2.N(NO_2).CH_3$ . *B.* Beim Eintropfen von 1 Thl. Aethansulfonmethylethylamid in 5 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (FRANCHIMONT, KLOBBIE). Man gießt das Gemisch in das 10fache Vol. Wasser, neutralisirt mit Soda und schüttelt mit Aether aus. — Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt bei +11°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

**Aethansulfondimethylamid**  $C_4H_{11}NSO_2 = C_2H_5.SO_2.N(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $NH(CH_3)_2$  +  $C_2H_5.SO_2Cl$ , beide gelöst in absol. Aether (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 5, 277). — Flüssig. Siedep.: 240° bei 749,5 mm von 0°; spec. Gew. = 1,146 bei 15°. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) Nitrodimethylamin.

**Aethansulfonäthylamid**  $C_4H_{11}NSO_2 = C_2H_5.SO_2.NH.C_2H_5$ . *B.* Aus Aethylamin und  $C_2H_5.SO_2Cl$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE). — Flüssig. Siedep.: 272—273° bei 769,5 mm von 0°; spec. Gew. = 1,154 bei 15°.

**Aethansulfonnitroäthylamid**  $C_4H_{10}N_2SO_4 = C_2H_5.SO_2.N(NO_2).C_2H_5$ . *B.* Aus 1 Thl. Aethansulfonäthylamid und 5 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (FRANCHIMONT, KLOBBIE). — Krystalle. Schmelzp.: 19—20°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

**Aethansulfondiäthylamid**  $C_6H_{15}NSO_2 = C_2H_5.SO_2.N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus  $C_2H_5.SO_2Cl$  und Diäthylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE). — Flüssig. Siedep.: 254° bei 770,7 mm; spec. Gew. = 1,08 bei 15°. Liefert mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) Aethansulfonnitroäthylamid.

## B. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ .

Diese Amide  $C_nH_{2n+1}NO$  entstehen bei den S. 1231 aufgeführten Reaktionen. Ferner auch bei der Destillation der Säuren mit Rhodankalium (LETTS, *B.* 5, 669; KERULÉ, *B.* 6, 112).  $2C_2H_3O.OH + KSCN = C_2H_3O.NH_2 + K.C_2H_3O_2 + COS$ . Da hierbei aber nur die Hälfte der Säure in Amid übergeht, so übergießt man das gut gekühlte Rhodankalium mit einem Gemisch äquivalenter Menge Säure und Schwefelsäure (HEMILIAN, *A.* 176, 7).  $2C_2H_3O.OH + 2KSCN + H_2SO_4 = 2C_2H_3O.NH_2 + K_2SO_4 + 2COS$ . Um nach diesem Verfahren Amide darzustellen, erhitzt man (1 Mol.) Ammoniumrhodanid mit (2½ Mol.) der Säuren drei bis vier Tage lang zum gelinden Sieden und sorgt für das Ueberdestilliren des etwa gleichzeitig entstandenen Schwefelkohlenstoffs (J. SCHULZE, *J. pr.* [2] 27, 514).

Die Darstellung der Amide erfolgt am besten durch fünf- bis sechsständiges Erhitzen der trockenen Ammoniaksalze, auf 230°, im Rohr. Das gebildete Amid destillirt man ab, oder man trennt es durch Absaugen vom unveränderten Ammoniaksalz (HOFMANN, *B.* 15, 979).

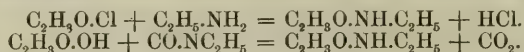
Thioamide  $R.CS.NH_2$  entstehen durch Anlagern von  $H_2S$  an Nitrile. Man stellt sie am besten dar durch kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade von 5 Mol. eines Amids mit 1 Mol.  $P_2S_5$  und dem mehrfachen Volumen Benzol. Die Thioamide reagiren leb-



haft mit  $\alpha$ -Substitutionsprodukten der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren und erzeugen Thiazole.  $\text{CH}_3\text{CS.NH}_2 + \text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{Cl} = \text{N} \begin{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)}_2\text{S} \\ \text{C(CH}_3\text{)}_2\text{CH} \end{smallmatrix} \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Die Amide sind meist fest, und (die niederen Homologen wenigstens) unzersetzbar flüchtig. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Sie reagieren neutral und entwickeln, in der Kälte, mit Kali kein Ammoniak. Sie verbinden sich mit Säuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ), aber auch mit einigen Metalloxyden (besonders  $\text{HgO}$ ) (DESSAIGNES, A. 82, 231). Wasserentziehende Mittel (am besten  $\text{P}_2\text{O}_5$ , doch auch  $\text{P}_2\text{S}_5$  und  $\text{ZnCl}_2$ ) führen die Amide in Nitrile über.  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO} = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ .

Der Wasserstoff des Amidrestes kann durch Radikale vertreten werden. Die Einführung eines Alkoholradikals — etwa durch Behandeln der Amide mit Alkoholjodiden — gelingt nicht. Man erhält dergleichen Derivate aber durch Behandeln der Säurechloride (oder zusammengesetzten Aether) mit Alkoholbasen; durch Erhitzen von Salzen der (primären) Alkoholbasen oder durch Behandeln von Allylcarbonimiden mit Säuren:



Alkylirte Säureamide entstehen ferner beim Behandeln der Hydroxylaminderivate der Ketone mit kalten, concentrirten Säuren.  $\text{CH}_3\text{C(N.OH).C}_3\text{H}_7 = \text{CH}_3\text{CO.NH.C}_3\text{H}_7$ .

Dialkylirte Säureamide entstehen beim Kochen von a-dialkylirten Harnstoffen mit Säureanhydriden, unter gleichzeitiger Bildung von Cyanursäure (ZANDE, R. 8, 233).  $\text{NH}_2\text{CO.N(CH}_3)_2 + (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.N(CH}_3)_2 + \text{NHCO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.OH}$ .

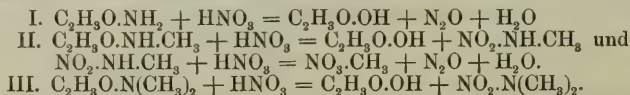
Die Einführung eines zweiten Säureradikales in ein Amid gelingt nur auf Umwegen. Aus Acetamid und Benzoylchlorid entstehen Acetonitril und Benzoesäure, neben wenig Benzonitril und Acetylchlorid (PICRET, B. 23, 3015). Die Derivate mit zwei und drei Säureradikalen entstehen bei der Einwirkung von Säuren auf Säurenitrile.

Säurederivate der primären und sekundären Basen werden von Chloriden organischer Säuren von höherem Molekulargewicht so zerlegt, dass das Chlorid der kohlenstoffärmeren Säure entweicht (PICRET, B. 23, 3014).  $\text{CHO.NH.C}_6\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH.C}_6\text{H}_5 + \text{CHOCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH.C}_6\text{H}_5 + \text{CO} + \text{HCl}$ . —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.N(C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_7\text{H}_5\text{OCl} = \text{C}_7\text{H}_5\text{O.N(C}_2\text{H}_5)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ .

Die alkylirten Säureamide (alkylirte Formamide ausgenommen) setzen sich mit  $\text{PCl}_5$  in der Weise um, dass der Sauerstoff des Amids gegen Chlor ausgewechselt wird.  $\text{CH}_3\text{CO.NH(C}_2\text{H}_5) + \text{PCl}_5 = \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{NH(C}_2\text{H}_5) + \text{POCl}_3$ . Die entstandenen Chloride sind sehr unbeständig und verlieren leicht Salzsäure.  $2\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{NH(C}_2\text{H}_5) = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{ClN}_2 + 3\text{HCl}$ . Enthält nun das Alkoholradikal der Säure Wasserstoff (und ist nicht Phenyl  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), so kann durch Kali dem gechlorten Körper der Rest des Chlors (als  $\text{HCl}$ ) entzogen werden, und es entsteht eine chlorfreie Base.  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClN}_2 + 2\text{KHO} = \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2 + 2\text{KCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.K}$ . Aus Aethyltrichloracetamid  $\text{CCl}_3\text{CO.NH(C}_2\text{H}_5)$  kann daher, durch  $\text{PCl}_5$ , wohl ein Chlorid  $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{NH(C}_2\text{H}_5)$  und hieraus das Imidechlorid  $\text{CCl}_3\text{CCl.N(C}_2\text{H}_5)$  entstehen, aber Letzteres vermag nicht weiter  $\text{HCl}$  abzuspalten. Von Wasser wird das Imidechlorid wieder in Aethyltrichloracetamid übergeführt.

Gegen salpetrige Säure scheinen die Säureamide viel beständiger zu sein, als die Alkoholbasen, wenigstens wird Acetamid, in der Kälte, von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) zerlegt die Amide und deren Monoalkylderivate sehr leicht unter Entbindung von  $\text{N}_2\text{O}$ . Dialkylirte Säureamide werden in analoger Weise, aber langsamer, zersetzt (FRANCHIMONT, R. 2, 343).



Chlor und Brom verdrängen ein Atom Wasserstoff in der Aminogruppe der Amide. So entsteht beim Einleiten von Chlor in Acetamid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH}_2$  das Acethyloramid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NHCl}$ . Etwas anders verläuft die Reaktion mit Brom, in Gegenwart von Alkalien. Lässt man 1 Mol. Brom, in Gegenwart von Natronlauge, auf 1 Mol. Amid einwirken, so resultirt das Bromamid.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH}_2 + \text{Br}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.NHBr} + \text{HBr}$ . Wendet man zwei Mol. Brom an, so entsteht das Natriumsalz eines Superbromids.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH}_2 + \text{Br}_4 + \text{NaOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.NBrNa.Br}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HBr}$ . Verwendet man zwei Moleküle Amid auf ein Molekül Brom, so entsteht ein substituierter Harnstoff.  $2\text{CH}_3\text{CO.NH}_2 + \text{Br}_2 = \text{CH}_3\text{CO.NH.CO.NH.CH}_3 + 2\text{HBr}$ . Die Bromamide zerfallen, beim Behandeln mit überschüssigem Alkali, in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HBr}$  und primäre Alkoholbasen (Darstellung der Basen).  $\text{CH}_3\text{CO.NHBr} + 3\text{NaOH} = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{NaBr} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Bei den Säureamiden mit höherem

Kohlenstoffgehalt erfolgt aber, neben der Bildung der Basen, noch eine Umwandlung der bromirten Säureamide in die nächst niederen (um ein Kohlenstoffatom ärmeren) Säurenitrile. Dies ist besonders dann der Fall, wenn man auf 1 Mol. Amid drei Moleküle Brom verwendet (HOFMANN, *B.* 17, 1407).  $C_8H_{17} \cdot CO \cdot NHBr + 2Br_2 + 7NaOH = C_7H_{15} \cdot CN + Na_2CO_3 + 5NaBr + 5H_2O$ .

Durch Erhitzen von Säureamiden mit Alkoholen im Ueberschuss, auf hohe Temperaturen, resultiren Alkoholbasen (BAUBIGNY, *Bl.* 39, 521).  $C_2H_5O \cdot NH_2 + C_2H_5 \cdot OH = C_2H_5 \cdot NH_2 + C_2H_5O \cdot OH$ . Die Säureamide können auch in Alkoholbasen umgewandelt werden durch Erhitzen mit Natriumalkoholaten (bei völligem Abschluss von Feuchtigkeit) auf 170–200° (SEIFERT, *B.* 18, 1356).  $C_2H_5O \cdot NH_2 + C_2H_5ONa = C_2H_5 \cdot NH_2 + C_2H_5O_2Na$ . Hydroxylamin wandelt die Säureamide in Hydroxamsäuren um (HOFFMANN, *B.* 22, 2854).  $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 + NH_2 \cdot OH = CH_3 \cdot C(OH) \cdot N \cdot OH + NH_3$ .

Zinkäthyl wirkt auf Säureamide ein, unter Bildung von Zinksalzen.  $2NH_2(C_2H_5O) + Zn(C_2H_5)_2 = 2C_2H_6 + [NH(C_2H_5O)]_2Zn$ . Die gebildeten Zinksalze zerfallen, mit Wasser in Berührung, in  $Zn(OH)_2$  und Säureamide (GAL, *Bl.* 39, 647).

**I. Ameisensäureamid (Formamid, Methanamid)**  $CH_3NO = CHO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Ameisensäureäthylester mit Ammoniak (HOFMANN, *J.* 1863, 319). Beim Erhitzen von Ammoniumformiat mit Harnstoff auf 140° (BEHREND, *A.* 128, 335).  $2CHO_2NH_4 + CO(NH_2)_2 = 2CHO \cdot NH_2 + (NH_4)_2CO_3$ . Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine Lösung von Kaliumcyanat (BASAROW, *B.* 4, 409). — *D.* Man erhitzt krystallisirtes Ammoniumformiat fünf Stunden lang, im Rohr, auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 980). — Flüssig; destillirt im Vakuum unzersetzt bei 150°. Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 192–195°, dabei zum Theil in CO und  $NH_3$  zerfallend. Concentrirte Kalilauge entwickelt, schon in der Kälte, Ammoniak. Absorbirt, in der Kälte, trockenes Salzsäuregas, unter Bildung eines krystallisirten Additionsproduktes. In der Wärme tritt durch HCl heftige Zerlegung in  $NH_4Cl$  und CO ein (WALLACH, *B.* 15, 210). Mit  $PCl_5$  entwickelt Formamid CO und wenig HCN. Versetzt man ein Gemisch von (1 Mol.) Formamid und (1 Mol.) Brom mit Natron, so entzieht Aether der Lösung eine krystallinische Verbindung  $CHO \cdot NHBr$ , die aber äußerst unbeständig ist und sich zum größten Theile, beim Verdunsten des Aethers, in HBr und Cyanursäure spaltet (HOFMANN, *B.* 15, 752). Beim Zusammenschmelzen von Formamid mit Butyrylchloral entstehen 2 Verbindungen  $C_5H_8Cl_3NO_2$ , die bei 125 und 132° schmelzen (R. SCHIFF, *B.* 25, 1690).

**Methylformamid**  $C_2H_5NO = CHO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Destillation von ameisen-saurem Methylamin (LINNEMANN, *J.* 1869, 601). Aus Methylisocyanid und Essigsäure (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 224). — Flüssig. Spec. Gew. = 1,011 bei 19°.

**Dimethylchlorformamid** (Chlorid der Dimethylcarbaminsäure)  $C_3H_6ClNO = ClCO \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Einleiten von Dimethylamin in, mit  $COCl_2$  gesättigtes, Benzol (MICHLE, ESCHERICH, *B.* 12, 1162). — Eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Siedep.: 165°. Leicht löslich in Aether,  $C_6H_6$ ,  $CS_2$ . Wird von Wasser allmählich zersetzt in HCl,  $CO_2$  und Dimethylamin. Sehr reaktionsfähig; giebt mit Dimethylamin Tetramethylharnstoff  $CO[N(CH_3)_2]_2$  u. s. w.

**Aethylformamid**  $C_4H_9NO = CHO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Aethylcarbonimid und Ameisen-säure (WÜRTZ, *J.* 1854, 567). Durch Destillation von ameisen-saurem Aethylamin (LINNEMANN, *J.* 1869, 602). Aus Isopropionitril und Essigsäure oder aus salzsaurem Isopropionitril und Kalilauge (GAUTIER). Die Verbindung des Chlorals mit Aethylamin zerfällt beim Destilliren in  $CHCl_3$  und Aethylformamid (HOFMANN, *B.* 5, 247). — Flüssig. Siedep.: 199° (WÜRTZ); spec. Gew. = 0,952 bei 21° (LINNEMANN); = 0,967 bei 2° (WÜRTZ).

**Diäthylformamid**  $C_6H_{11}NO = CHO \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Destillation von ameisen-saurem Diäthylamin (LINNEMANN, *J.* 1869, 602). Diäthylloxaminsäure zerfällt beim Erhitzen glatt in  $CO_2$  und Diäthylformamid (WALLACH, *A.* 214, 271).  $N(C_2H_5)_2 \cdot C_2O_2 \cdot OH = CO_2 + CHO \cdot N(C_2H_5)_2$  (Darstellung von Diäthylformamid). — Flüssig. Siedep.: 177–178°; spec. Gew. = 0,908 bei 19° (L.). Siedep.: 177–179° (i. D.) (WALLACH, *A.* 214, 240). Mit Wasser mischbar und daraus durch  $K_2CO_3$  abscheidbar. Die ätherische Lösung absorbirt Salzsäuregas; setzt man zur Lösung noch  $PtCl_4$ , so entstehen schöne Krystalle des in Wasser und Alkohol sehr löslichen Salzes  $(C_6H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  (W.); krystallisirt auch mit  $2H_2O$  (WALLACH, LEHMANN, *A.* 237, 239). Mit  $PCl_5$  liefert Diäthylformamid eine Base  $C_{10}H_{19}N_2$  und zuweilen eine Base  $C_{10}H_{19}ClN_2$ .

**Base**  $C_{10}H_{19}ClN_2$ . *B.* Beim Behandeln von Diäthylformamid mit  $PCl_5$  (WALLACH, *B.* 14, 751).  $C_6H_{11}NO + PCl_5 = C_2H_5H_11NCl_2 + POCl_3$  und  $2C_6H_{11}Cl_2N = C_{10}H_{19}ClN_2 + 3HCl$ . — Die Base ist flüssig und zersetzt sich bei der Destillation unter Bildung von Pyrrol. —  $(C_{10}H_{19}ClN_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Eigelber Niederschlag.



**Base**  $C_8H_{14}N_2$  (?). *B.* Aus Diäthylformamid und (1 Mol.)  $PCl_5$  (WALLACH, LEHMANN, A. 237, 236). — Die freie Base konnte nicht isolirt werden: versetzt man das Reaktionsprodukt mit Natron, so erhält man Diäthylamin und Diäthylformamid. —  $(C_8H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, als hellgelber Niederschlag gefällt.

**Isopropylformamid**  $C_4H_9NO = CHO.NH.CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus Isocyanisopropyl und  $HCl$  (GAUTIER, A. 149, 158). — Bei  $220^\circ$  siedendes Oel.

**Diformyläthylendiamin**  $C_4H_8N_2O_2 = C_2H_4 \cdot N_2H_2(CHO)_2$ . *B.* Chloral und Äthylendiamin wirken energisch auf einander ein:  $C_2H_4(NH_2)_2 + 2CCl_3 \cdot CHO = C_4H_8N_2O_2 + 2CHCl_3$  (HOFMANN, B. 5, 247). — Syrup. Wird durch Säuren und Alkalien leicht gespalten in Ameisensäure und Äthylendiamin.

**Diäthylchlorformamid (Diäthylcarbaminsäurechlorid)**  $C_5H_{10}ClNO = ClCO.N(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei der Destillation von Diäthylloxaminsäure mit  $PCl_5$  (WALLACH, A. 214, 274).  $N(C_2H_5)_2 \cdot C_2O_2 \cdot OH + PCl_5 = N(C_2H_5)_2 \cdot COCl + CO + POCl_3 + HCl$ . — Flüssig. Siedep.:  $190-195^\circ$ . Wird von Wasser in  $CO_2$  und salzsaures Diäthylamin zerlegt. Mit Diäthylamin entsteht Tetraäthylharnstoff.

**Cyanformamid**  $C_2N_2H_2O = CN.CO.NH_2$ . *B.* 96procentige Essigsäure wird mit Cyangas gesättigt und dann einige Stunden auf  $100^\circ$  erwärmt. Nach mehrmonatlichem Stehen wird vom gebildeten Oxamid abfiltrirt und das Filtrat, über Aetzkalk, im Exsiccator verdunstet (BEKETOW, Z. 7, 99). — Tafeln, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Schmelzp.:  $60^\circ$ . Zerfällt bei  $120^\circ$  in Blausäure und Cyanursäure:  $3C_2N_2H_2O = 3CNH + C_3N_2H_4O_3$ . Geht durch concentrirte Salzsäure allmählich in Oxamid über. Zerfällt, beim Kochen mit Silberlösung, nach der Gleichung:  $C_2N_2H_2O + AgNO_3 + H_2O = AgCN + NH_4NO_3 + CO_2$ .

**Diäthylecyanformamid (Diäthylcarbamincyanid)**  $C_6H_{10}N_2O = CN.CO.N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus unsymmetrische Diäthylloxamid  $NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot N(C_2H_5)_2$  und  $P_2O_5$  (WALLACH, A. 214, 274). — Schwach riechendes Oel. Siedep.:  $219-220^\circ$ . Leichter als Wasser und darin wenig löslich. — Gibt mit  $PCl_5$  wenig Chloroxaläthylin.

**Paracyanformamid**  $[CN.CO.NH_2]_x$ . *B.* Aus Paracyanameisensäureäthylester und alkoholischem Ammoniak (WEDDIGE, J. pr. [2] 10, 215). — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt es in  $NH_3$  und Oxalsäure.

**Methylparacyanformamid**  $(CN.CO.NH.CH_3)_x$ . *B.* Aus Paracyanameisensäureäthylester und alkoholischem Methylamin (WEDDIGE, J. pr. [2] 10, 217). — Nadeln, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Schmilzt bei  $250^\circ$  unter Zersetzung.

**Chloralformamid**  $C_3H_4Cl_2NO = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CHO$ . Liefert mit Benzoylchlorid (+ Natronlauge) das Anhydrid  $CCl_3 \cdot CH:N \cdot CHO$  (Schmelzp.:  $193^\circ$ ) (MOSCHELES, B. 24, 1803).

**Chloraldiformamid**  $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot CHO)_2$ . Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.:  $216$  bis  $217^\circ$  (BÉHAL, CHOAY, A. ch. [6] 27, 321). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc.  $HCl$ , in Chloral,  $NH_4Cl$  und  $CO$ .

**2. Essigsäureamid (Acetamid, Aethanamid)**  $C_2H_5NO = CH_3.CO.NH_2$ . *B.* Aus Essigsäureäthylester und Ammoniak (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC). — *D.* Man neutralisirt, im Wasserbade, erwärmten Eisessig mit festem Ammoniumcarbonat (SMIT, Bl. 24, 539) und destillirt. Das über  $160^\circ$  Uebergehende enthält bereits Acetamid (KÜNDIG, A. 105, 277). Man sättigt Eisessig mit Ammoniakgas und destillirt im Ammoniakstrome (P. KELLER, J. pr. [2] 31, 364; vgl. PETERSEN, A. 107, 331). Man erhitzt Ammoniumacetat fünf bis sechs Stunden lang auf  $230^\circ$  (nicht in eisernen Gefäßen ausführbar) (HOFMANN, B. 15, 980). Etwa beigemengtes essigsauer Ammoniak entfernt man durch Trocknen des Acetamids über  $CaO$  (MENSCHUTKIN, Z. 17, 259). Man kocht einige Tage lang Eisessig mit Rhodan ammonium (VOLHARD, Privatmitth.). — Hexagonale Krystalle (BODEWIG, J. 1881, 669). Schmelzp.:  $82-83^\circ$  (HOFMANN, B. 14, 2729). Völlig reines Acetamid ist geruchlos. Siedepunkt:  $222^\circ$  (kor.). Spec. Gew. = 1,12 (MENDIUS); 1,159 (SCHRÖDER, B. 12, 562). Molekulare Verbrennungswärme = 288,0 Cal. (BERTHELOT, FOGH, Bl. [3] 4, 229). Molekularbrechungsvermögen = 25,01 (KANONNIKOW, J. pr. [2] 31, 347). In Wasser leicht löslich. Verhalten gegen Chlor: PREVOST, B. 8, 882; 9, 1135. Chlor, in geschmolzenes Acetamid geleitet, erzeugt Acetchloramid. Acetamid löst sich in Brom, wahrscheinlich unter Bildung eines unbeständigen Additionsproduktes. Wendet man gleiche Moleküle Acetamid und Brom an und giebt Kalilauge oder verdünnte Natronlauge hinzu, so entsteht Acetbromamid; mit concentrirter Natronlauge wird hierbei das Natriumsalz des Acetbromamiddibromids gebildet. Wendet man 1 Mol. Brom und 2 Mol. Acet-

amid an, so erhält man, auf Zusatz von Kalilauge, Methylacetylharnstoff (HOFMANN, B. 15, 407). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetamid entsteht etwas Aethylalkohol; mit Kupfer-Zink entsteht ebenfalls Alkohol, neben etwas Aldehyd (ESSNER, B. 42, 98). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid mit oder ohne Zusatz von Natriumacetat, entsteht viel Acetonitril, neben sehr wenig Diacetamid (FRANCHIMONT, R. 2, 344). Beim Erhitzen von Acetamid mit Natriumäthylat auf 170—200° entsteht Aethylamin (SEIFERT, B. 18, 1357). Beim Eintragen von Acetamid in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäurediäthylester scheiden sich Krystalle  $C_7H_8N_2O_4 \cdot Na$  aus (MICHAEL, J. pr. [2] 35, 457). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Acethydroxamsäure  $CH_3 \cdot C(N.OH).OH$ . Verlauf der Zerlegung des Acetamids durch wässrige Säuren: OSTWALD, J. pr. [2] 27, 1.

Verbindungen: STRECKER, A. 103, 321. —  $Zn(C_2H_3O.NH)_2$  entsteht bei der heftigen Einwirkung von Zinkäthyl auf Acetamid (FRANKLAND, J. 1857, 419). — Amorphes Pulver; giebt mit Wasser Acetamid. —  $Hg(C_2H_3O.NH)_2$ . B. Durch Eintragen von gelbem  $HgO$  in eine wässrige Acetamidlösung. Krystallisiert, aus Weingeist, in sechsseitigen Prismen. Schmelzp.: 195° (MARKOWNIKOW, J. 1863, 325). —  $(C_2H_5NO)_2.Hg.J_2$ . B. Beim Reiben von, in Aether vertheiltem, Quecksilberacetamid mit Jod (TAFEL, ENÖCH, B. 23, 1553). — Rothe Krystalle. Unlöslich in kaltem Wasser und in Benzol, leicht löslich in warmem Alkohol. —  $Ag(C_2H_3O.NH)$ . Schuppen.

$2(C_2H_3O.NH).HCl$ . D. Man leitet Salzsäuregas in eine äther-alkoholische Lösung von Acetamid. — Krystallisiert aus Alkohol in langen, speerförmigen Krystallen. Zerfällt beim Erhitzen in Triacetodiamid, Acediamin, Essigsäure, Acetylchlorid und Salmiak. —  $C_2H_3O.NH_2.HCl$  (PINNER, KLEIN, B. 10, 1896). —  $C_2H_3O.NH_2.HNO_3$ . Sehr sauer reagierende Krystalle. Schmelzp.: 98° (FRANCHIMONT, R. 2, 340). Zerfällt. Schwer löslich in Aether, löslich in  $CHCl_3$ . Entwickelt beim Erwärmen Essigsäure,  $CO_2$ ,  $N_2O$  und Salpetersäure. Versetzt man das Nitrat mit höchst concentrirter Salpetersäure, so erfolgt die Zersetzung glatt nach der Gleichung:  $C_2H_3O.NH_2.HNO_3 = N_2O + H_2O + C_2H_3O.OH$  (FRANCHIMONT, R. 2, 95).

$2C_2H_5NO.CdCl_2$ . Feine Krystalle (ANDRÉ, J. 1886, 1303). —  $C_2H_5NO.HgCl_2$ . Schmelzp.: 125° (A.). —  $C_2H_5NO + CoCl_2 + H_2O$ . Blauer Niederschlag, schmilzt gegen 62° (A.). —  $C_2H_5NO.NiCl_2 + H_2O$ . Grüner, krystallinischer Niederschlag (A.). —  $2C_2H_5NO.CuCl_2$ . Grüne Warzen (A.).

**Verbindungen mit Butyrylchloral**  $C_4H_9Cl_2NO_2$ . B. Durch Zusammenschmelzen von Butyrylchloral mit Acetamid entstehen zwei Verbindungen  $C_6H_{10}Cl_2NO_2$ , die sich durch Alkohol trennen lassen (R. SCHIFF, B. 25, 1690).

a.  $\alpha$ -Derivat. Schmelzp.: 158° (R. SCHIFF). Leicht löslich in heißem Weingeist.

b.  $\beta$ -Derivat. Schmelzp.: 170° (R. SCHIFF). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol.

Derivate des Acetamids gebildet durch Austausch von Wasserstoff im Amid des Acetamids. **Acetchloramid**  $C_2H_4ClNO = C_2H_3O.NHCl$ . B. Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Acetamid; beim Uebergießen von Acetbromamid mit Salzsäure (HOFMANN, B. 15, 410).  $2C_2H_3O.NHBr + HCl = C_2H_3O.NHCl + C_2H_3O.NH_2 + Br_2$ . — Gleicht dem Acetbromamid. Schmelzp.: 110°. Löslich in Aether. Zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure, in Acetamid und Chlor.

**Acetbromamid**  $C_2H_4BrNO + H_2O = C_2H_3O.NHBr + H_2O$ . B. Beim Versetzen eines Gemisches gleicher Moleküle Acetamid und Brom mit Kali (HOFMANN). Aus Quecksilberacetamid und Brom, in der Kälte (SELIWANOW, B. 26, 424). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Aether). Schmilzt unter Wasserabgabe bei 70—80°, im wasserfreien Zustande bei 108°. Leicht löslich in kaltem Aether. Setzt sich mit Salzsäure um in Acetchloramid und Brom. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Bildung von Acetamid, Brom, etwas  $HBrO$ , Methylacetylharnstoff und Methylamin. Mit Silbercarbonat tritt heftige Umsetzung in Methylcarbonimid und  $CO_2$  ein. Löst sich in concentrirter Natronlauge, unter Bildung des in haarfeinen Krystallen sich abscheidenden Salzes  $C_2H_3O.NBrNa$ . Kocht man die alkalische Lösung, so erfolgt eine heftige Reaktion, und es entstehen  $HBr$ ,  $CO_2$  und Methylamin, offenbar die Zersetzungsprodukte des vorher gebildeten Methylcarbonimids  $C_2H_3O.NHBr + H_2O = HBr + CO_2 + NH_2(CH_3)$ . Ammoniak wirkt äußerst heftig auf Acetbromamid ein und erzeugt Acetamid,  $HBr$  und Stickstoff. Anilin wirkt nicht minder heftig ein und liefert Acetanilid und Tribromanilin, ohne freien Stickstoff. Ebenso erhält man mit Phenol Tribromphenol und Acetamid. Beim Erwärmen (gleicher Moleküle) von Acetamid und Acetbromamid mit Natronlauge wird Methylacetylharnstoff gebildet. Liefert mit Brom und Kalilauge Acetdibromamid.

$C_2H_3O.NBrNa.Br_2 + H_2O$ . B. Durch Versetzen eines Gemisches aus (1 Mol.) Acetamid und (1 Mol.) Brom mit concentrirter Natronlauge (HOFMANN).  $C_2H_3O.NH_2 + 2Br_2 + 2NaOH = C_2H_3O.NBrNa.Br_2 + 2H_2O + NaBr$ . — Rektanguläre Platten. Zerfällt, beim Lösen in Wasser, in NaBr und Acetdibromamid.



**Acetdibromamid**  $C_2H_3Br_2NO = C_2H_3O.NBr_2$ . *B.* Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Acetbromamid und (2 Mol.) Brom mit Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 413). Beim Versetzen einer verdünnten Acetamidlösung mit (1 Mol.) Brom und Natronlauge, infolge der Zerlegung von zunächst gebildetem Acetbromamidnatriumdibromid  $C_2H_3O.NNaBr.Br_2$ . — Goldgelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 100°. Verflüchtigt sich, in höherer Temperatur, unter theilweiser Zersetzung. Unzersetzt löslich in warmem Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $HBrO$  und Acetbromamid und dann in Acetamid. Kaltes Wasser spaltet 2 Mol.  $HBrO$  ab (SELIWANOW). Setzt sich mit Salzsäure in Brom und Acetchloramid, resp. Acetamid, um. Verbindet sich mit Acetamid zu Acetbromamid. Wird von überschüssigem Kali in Stickstoff, essigsäures und unterbromigsäures Salz zerlegt.

**Methylacetamid**  $C_3H_7NO = C_2H_5O.NH.CH_3$ . *B.* Aus Essigäther und Methylaminlösung bei 150°; entsteht, neben mehreren anderen Produkten, bei der trockenen Destillation von Methylacetylarnstoff (HOFMANN, *B.* 14, 2729). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 28°. Siedep.: 206°. —  $C_3H_7NO.HNO_3$ . Große, durchsichtige Krystalle. Schmelzp.: 58° (FRANCHIMONT, *R.* 2, 341). Zerfällt mit  $HNO_3$  (spec. Gew. = 1,52) nach der Gleichung:  $C_3H_7NO + 2HNO_3 = N_2O + NO_2.CH_3 + C_2H_5O + H_2O$ .

**Dimethylacetamid**  $C_4H_9NO = C_2H_5O.N(CH_3)_2$ . *B.* Aus Acetylchlorid und Dimethylamin, gelöst in viel Aether (FRANCHIMONT, *R.* 2, 332). Beim Kochen von a-Dimethylarnstoff mit Essigsäureanhydrid (ZANDE, *R.* 8, 234). — Flüssig. Siedep.: 165,5° bei 754 mm; spec. Gew. = 0,9405 bei 20°. Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52), in der Kälte, nicht sofort angegriffen; beim längeren Stehen erfolgt Spaltung in Essigsäure und Nitrodimethylamin.

**Aethylacetamid**  $C_4H_9NO = C_2H_5O.NH.C_2H_5$ . *B.* Aus Essigäther und Aethylamin (WÜRTZ, *A.* 76, 334). Aus Aethylcarbonimid und Essigsäure (WÜRTZ, *A.* 88, 315). — Siedep.: 205°; spec. Gew. = 0,942 bei 4,5° (WÜRTZ, *J.* 1854, 566).  $PCl_5$  wirkt heftig ein unter Bildung der Base  $C_6H_{15}ClN_2$ .

**Chloräthylacetamid**  $C_5H_9ClNO = C_2H_5O.N(C_2H_5)Cl$ . *B.* Beim Chloriren von Aethylacetamid in der Kälte (NORTON, TCHERNIAK, *Bl.* 30, 106). — Nicht flüchtiges Oel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Unbeständig. — Eine analoge Bromverbindung scheint zu existiren.

**Diäthylacetamid**  $C_6H_{13}NO = C_2H_5O.N(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.: 185–186°; spec. Gew. = 0,9248 bei 8,5° (WALLACH, *A.* 214, 235).

**Aethylendiacetamid**  $C_6H_{12}N_2O = C_2H_5(NH.C_2H_5O)_2$ . *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 2 Thln. Aethylendiamin und 3 Thln. Essigsäureanhydrid, bis der Siedepunkt auf 170 bis 175° gestiegen ist (HOFMANN, *B.* 21, 2332). — Nadeln. Schmelzp.: 172°. Außerst löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Geht, bei der Destillation, theilweise in das Anhydroderivat  $C_4H_8N_2$  über. —  $(C_6H_{12}N_2O_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Tiefrothe Krystalle. —  $C_6H_{12}N_2O_2.HCl.AuCl_3$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag.

**Aethenyläthylendiamin**  $C_4H_8N_2 = C_2H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C_2H_5$ . *B.* Aethylendiacetamid zerfällt, bei der Destillation, theilweise in Essigsäure und Aethenyläthylendiamin (HOFMANN, *B.* 21, 2333). Wird in größerer Menge erhalten beim Erhitzen von Aethylendiacetamid im Salzsäurestrom (H.). Der hierbei erhaltene Rückstand wird durch Natrium zerlegt. — Krystallinisch. Schmelzp.: 88°; Siedep.: 221–224°. Außerst löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. —  $(C_4H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Große Prismen; sehr löslich in Wasser. —  $C_4H_8N_2.HCl.AuCl_3$ . Feine Nadeln.

**Diacetyl-diäthylendiamin**  $C_8H_{14}N_2O_2 = C_2H_5O.N \begin{smallmatrix} \diagup C_2H_5 \\ \diagdown C_2H_5 \end{smallmatrix} N.C_2H_5O$ . Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138,5°. Siedet, unter geringer Zersetzung, oberhalb 310° (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 24, 3241). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Diacetyltrimethylendiamin**  $CH_3(CH_2.NH.C_2H_5O)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 79° (STRACHE, *B.* 21, 2365). Sehr leicht löslich in Alkohol und  $CHCl_3$ , schwerer in heißem Benzol, unlöslich in Aether und Ligroin.

**Aethenyltrimethylendiamin**  $C_6H_{10}N_2 = CH_2 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2.NH \\ \diagdown CH_2.N \end{smallmatrix} C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von Diacetyltrimethylendiamin im Salzsäurestrom (HOFMANN, *B.* 21, 2336). —  $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Große, rhombische Krystalle. Sehr löslich in Wasser. —  $C_6H_{10}N_2.HCl.AuCl_3$ . Nadeln.

**Diacetylpropylendiamin**  $CH_3CH(NH.C_2H_5O).CH_2.NH.C_2H_5O$ . Glänzende, zerfließliche Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 138–139° (STRACHE, *B.* 21, 2359). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $CHCl_3$ , schwerer in Benzol, unlöslich in Aether und Ligroin.

**Aethenylpropylendiamin**  $C_5H_{10}N_2 = CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot N \\ \diagdown NH \cdot \ddot{C} \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (?). B. Beim Erhitzen von Diacetylpropylendiamin im Salzsäurestrome (HOFMANN, B. 21, 2338). —  $(C_5H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Rhomben. Aeußerst löslich in Wasser. —  $C_5H_{10}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ . Niederschlag, aus kleinen Nadeln bestehend.

**Diacetylpentamethylendiamin**  $C_9H_{18}N_2O_2 = CH_3(CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5O)_2$ . B. Aus 1,5-Diaminopentan und Essigsäureanhydrid (LADENBURG, B. 18, 2958). — Kleine Nadeln (aus Alkohol).

**1,4-Diacetaminocyclohexan**  $C_{10}H_{18}N_2O_2 = C_6H_{10}(NH \cdot C_2H_5O)_2$ . Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt oberhalb  $310^\circ$  (BAEYER, NOYES, B. 22, 2172). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

**Acetaminomethylcyclopenten**  $C_6H_9 \cdot NH \cdot C_2H_5O$  s. S. 1147.

**Diacetylmethenylamidin**  $CH_2N_2(C_2H_5O)_2$  s. S. 1159.

**Anhydrodiaacetyläthenylamidin**  $C_6H_8N_2O$  s. S. 1160.

**Triacetylformamidil**  $C_9H_{12}N_2(C_2H_5O)_3$  s. S. 1159.

**Acetaminoguanidin**  $CH_5N_4 \cdot C_2H_5O$  s. S. 1167.

$\mu$ -**Methyloxazolin**  $C_4H_7NO = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup O \cdot CH_2 \\ \diagdown N \cdot \dot{C}H_2 \end{smallmatrix}$ . B. Bei 15 Minuten langem Kochen

von (1 g)  $\beta$ -Bromäthylaminhydrobromid  $CH_3Br \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr$  mit (1 g) Essigsäureanhydrid (GABRIEL, HEYMANN, B. 23, 2502). Man verreibt die erkaltete Lösung mit 15 cem  $1/10$ -normaler Natriumpikratlösung. Das sich allmählich ausscheidende Pikrat zersetzt man durch Natron. Entsteht auch bei der Destillation im Dampfstrom einer, mit Soda versetzten, Lösung von Acetimin- $\beta$ -Chloräthyläther (GABRIEL, NEUMANN, B. 25, 2387). — Oel. Sehr unbeständig. Beim Kochen des Pikrats mit Wasser entsteht Aminoäthylacetatpikrat  $CH_3 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + C_6H_8N_2O_7$ .

**Formylacetamid**  $C_3H_5NO_2 = CHO \cdot NH \cdot C_2H_5O$ . B. Aus salzsaurem Formimidoäthylester mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (PINNER, B. 16, 1653). — Dicke, kurze Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $70^\circ$ . Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

**Diacetamid**  $C_4H_7NO_2 = NH(C_2H_5O)_2$ . B. Beim Zersetzen von Triacetodiamid mit Salzsäure (STRECKER, A. 103, 327). Durch Erhitzen von Acetonitril mit Eisessig auf  $200^\circ$  (GAUTIER, Z. 1869, 127; KEKULÉ, *Lehrb.* 1, 574).  $CH_3 \cdot CN + C_2H_5O \cdot OH = NH(C_2H_5O)_2$ . Beim Kochen von Methylacetylarnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN, B. 14, 2731). — D. Man kocht (600 g) Acetamid mit (1250 g) Acetanhydrid  $1/2$  Stunde lang am Kühler, destillirt darauf alles unterhalb  $125^\circ$  Uebergehende ab und setzt die Destillation im Vakuum fort. Die bei  $108-109^\circ$  unter 10 mm siedende Fraktion löst man in Aether und leitet in die Lösung Salzsäuregas ein. Das Filtrat vom Niederschlage dampft man zur Trockene, übergießt den Trockenrückstand mit sehr wenig Wasser und verdampft die Lösung mit  $BaCO_3$  zur Trockne. Den Rückstand extrahirt man mit Aether (HENTSCHEL, B. 23, 2395). — Krystallisirt aus Aether in Nadeln. Schmelzp.:  $77,5-78^\circ$ ; Siedep.:  $222,5-223,5^\circ$ ;  $108-108,5^\circ$  bei 10 mm (HENTSCHEL). Reagirt neutral. In Wasser sehr leicht löslich; in Aether und Ligroin weit leichter als Acetamid. Verbindet sich nicht mit Säuren; beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Diacetamid wird kein Niederschlag gefällt (Unterschied und Trennung von Acetamid). Beim Erhitzen auf  $250^\circ$  entstehen Acetonitril, Essigsäure und Acetamid. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, Alkalien oder Säuren in Essigsäure, Acetamid und  $NH_3$ . Erwärmt sich stark beim Uebergießen mit Natronlauge (Acetamid erwärmt sich hierbei nicht). Entwickelt mit  $HNO_3$  (spec. Gew. = 1,52) viel  $N_2O$  (FRANCHIMONT, R. 2, 348). —  $Na \cdot C_4H_7NO_2$ . Pulver. Zerfließlich. Bei der Einwirkung von Chlor auf Acetamid entsteht, neben salzsaurem Acetamid, ein Körper  $C_4H_5ClNO_2$  = salzsaures Diacetamid (?) (PREVOST, B. 8, 832; 9, 1135).

**Methyldiacetamid**  $C_5H_9NO_2 = (C_2H_5O)_2 \cdot N \cdot CH_3$ . B. Entsteht, neben Diacetamid und Methylcarbonimid, beim Kochen von Methylacetylarnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN, B. 14, 2731).  $NH(CH_3) \cdot CO \cdot NH(C_2H_5O) + 2(C_2H_5O)_2O = (C_2H_5O)_2 \cdot N \cdot CH_3 + NH(C_2H_5O)_2 + CO_2 + C_2H_5O \cdot OH$ . Aus Diacetamidnatrium und  $CH_3J$  bei  $120^\circ$  (HENTSCHEL, B. 23, 2401). — Flüssig. Siedep.:  $192^\circ$ . Mit Wasser mischbar. Wird von Salzsäure in Methylamin und Essigsäure gespalten. Liefert, beim Erhitzen mit Anilin, Acetanilid und Methylacetamid. Entwickelt mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,52) viel  $N_2O$  (FRANCHIMONT, R. 2, 348).

**Aethyldiacetamid**  $(C_2H_5O)_2 \cdot NC_2H_5$ . B. Durch Erhitzen von Aethylcarbonimid mit Essigsäureanhydrid auf  $200^\circ$  (WÜRTZ, J. 1854, 566).  $(C_2H_5O)_2O + C_2H_5 \cdot N \cdot CO = (C_2H_5O)_2 \cdot N(C_2H_5) + CO_2$ . — Flüssig. Siedep.:  $185-192^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0092 bei  $20^\circ$  (W.).

**Triacetamid**  $C_6H_9NO_3 = N(C_2H_5O)_3$ . B. Durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäureanhydrid auf  $200^\circ$  (WICHELHAUS, B. 3, 847). — Krystallisirt (aus Aether) in kleinen,



weisen Nadeln. Schmelzp.: 78—79°. Reagirt neutral, verbindet sich nicht mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Zerfällt leicht in Essigsäure und  $\text{NH}_3$ .

**Triacetodiamid**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 = (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{N}_2\text{H}_3$ . *B.* Beim Erhitzen von Acetamid im Salzsäurestrom (STRECKER, *A.* 103, 327). Beim Erhitzen von Propionitril mit überschüssiger Essigsäure auf 200° (GAUTIER, *Z.* 1869, 127).  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{CN} + 3\text{C}_2\text{H}_3\text{O.OH} + \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3\text{N}_2\text{H}_3 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O.OH}$ . — Nadeln. Siedep.: 212—217°. Leicht löslich in Wasser und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Aetzkali, in Essigsäure und Ammoniak. Der Körper kann als eine Verbindung von Acetamid mit Diacetamid betrachtet werden. Leitet man in seine ätherische Lösung Salzsäuregas, so wird salzsaures Acetamid gefällt und Diacetamid bleibt in Lösung.

Derivate des Acetamids gebildet durch Austausch von Wasserstoff im Acetyl (und im  $\text{NH}_2$ ) des Acetamids.

**Chloracetamid**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{ClNO} = \text{CH}_2\text{Cl.CO.NH}_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Chloressigsäureäthylester oder auf Chloracetylchlorid (WILLM., *A.* 102, 110). — *D.* Man vermischt, ohne zu schütteln, 1 Vol. Chloressigester mit 2 Vol. concentrirtem Ammoniak. Die nach 24 Stunden ausgeschiedene Krystallmasse wird aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 5). Man leitet trockenes Ammoniakgas in stark gekühlten Chloressigsäureäthylester (H. BAUER, *A.* 229, 165). — Dicke, monokline Prismen (BODEWIG, *J.* 1881, 669). Schmelzp.: 119,5° (M., J.); 116° (BAUER). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 224—225° bei 743 mm (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 734). Löslich in 10 Thln. Wasser bei 24° und in 10,5 Thln. absolutem Alkohol bei 24°, woraus es in breiten Blättern krystallisirt. Liefert, mit Brom und Kalilauge, Chlormethyl-Chloracetylarnstoff  $\text{NH}(\text{CH}_2\text{Cl}).\text{CO.NH}(\text{CO.CH}_2\text{Cl})$ . Verhalten gegen  $\text{PCl}_5$ : WALLACH, *A.* 184, 30. —  $(\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO.NH})_2\text{Hg}$ . Nadeln, in siedendem Wasser sehr schwer löslich, in kaltem fast gar nicht (M., J.).

**Dichloracetamid**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO} = \text{CHCl}_2.\text{CO.NH}_2$ . *B.* Aus Pentachloraceton und  $\text{NH}_3$  (S. CLOËZ, *A.* 122, 120; CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 192).  $\text{CCl}_3.\text{CO.CHCl}_2 + \text{NH}_3 = \text{CHCl}_3 + \text{CHCl}_2.\text{CO.NH}_2$ . Aus Dichloressigsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak (GEUTHER, *J.* 1864, 317). Entsteht, neben Dichlormalonsäureamid, bei 2tägigem Stehen von Dichlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem  $\text{NH}_3$  (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2995). Beim Schütteln einer concentrirten wässrigen Lösung von Chloralhydrocyanid  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O.CNH}$  mit wässrigem Ammoniak (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1066). — *D.* Man erwärmt eine alkoholische Lösung von Chloralammoniak mit KCN (SCHIFF, SPECIALE, *G.* 9, 338). — Grofse, monokline Säulen (BODEWIG, *J.* 1881, 669). Schmelzp.: 96° (G.); 98° (P.; F.); Siedep.: 233—234° bei 745 mm (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 734). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und in warmem Wasser.  $\text{PCl}_5$  wirkt auf das Amid und bildet den schön krystallisirten, aber sehr unbeständigen Körper  $\text{CHCl}_2.\text{CCl:N.POCl}_2$  (WALLACH, *A.* 184, 28).

**Aethyldichloracetamid**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO} = \text{CHCl}_2.\text{CO.NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ . Krystalle. Schmelzp.: 59°; Siedep.: 225—227° (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 223). Bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  entstehen: 1. Das Chlorid  $\text{CHCl}_2.\text{CCl}_2.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5).\text{POCl}_2$ . — Siedep.: 140—150°, und 2. das Imidechlorid  $\text{CHCl}_2.\text{CCl:N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ . — Siedep.: 161—164°, geht durch Wasser rasch in Dichloracetäthylamid über.

**Trichloracetamid**  $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{NO} = \text{CCl}_3.\text{CO.NH}_2$ . *B.* Aus Perchlormeisensäureäthylester, Perchloressigsäureäthylester oder Perchloräther und Ammoniak (MALAGUTI, *A.* 56, 286; CLOËZ, *A.* 60, 261). Aus Isopentachloraceton (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 196) oder Perchloraceton (S. CLOËZ, *A.* 122, 120) und  $\text{NH}_3$ . — *D.* Aus Trichloressigester und  $\text{NH}_3$ . — Krystallisirt (aus kochendem Wasser) in monoklinen (BODEWIG, *J.* 1881, 669) Tafeln. Schmelzp.: 141° (ZINCKE, KEGEL, *B.* 23, 241). Siedep.: 238—239°. Leicht löslich in Weingeist, noch leichter in Aether, sehr wenig in Wasser.

Bei Gegenwart von wenig Wasser und an der Sonne wirkt Chlor auf Trichloracetamid ein und erzeugt das gechlorte Amid  $\text{CCl}_3.\text{CO.NHCl}$ . Dasselbe bildet, zum Theil unzersetzt siedende, Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol oder Aether. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schmelzp.: 121° (STEINER, *B.* 15, 1607). Liefert mit  $\text{NH}_3$  Trichloracetamid. Löst sich unzersetzt in kalten Alkalien, damit krystallisirte Salze bildend. Beim Kochen mit Aetzkali zerfällt es langsam:  $\text{CCl}_3.\text{CO.NHCl} + 8\text{KHO} = 4\text{KCl} + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (CLOËZ). —  $\text{CCl}_3.\text{CO.NClK}$ . Krystalle (STEINER).

Trichloracetamid und  $\text{PCl}_5$  bilden den Körper  $\text{C}_2\text{Cl}_6\text{NPO} = \text{CCl}_3.\text{CCl:N.POCl}_2$ . Blättrige Krystallmasse; Schmelzp.: 78—81°; Siedep.: 255—259°. Sehr unbeständig (WALLACH, *A.* 184, 23).

**Trichloracetmethyramid**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO} = \text{CCl}_3.\text{CO.NH.CH}_3$ . *B.* Aus Aethyltrichloracetat und Methylamin in 30procentiger, wässriger Lösung (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.*

6, 234). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 105–106°. Entwickelt mit höchst konc.  $HNO_3$  langsam  $N_2O$ .

**Trichloracetdimethylamid**  $C_4H_6Cl_3NO = CCl_3.CO.N(CH_3)_2$ . B. Durch Vermischen unter starkem Kühlen, der ätherischen Lösungen von  $CCl_3.COCl$  und  $NH(CH_3)_2$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 6, 235). — Erstarrt in fester Kohlensäure und schmilzt dann bei +12°. Siedet nicht unzersetzt bei 230–233°; spec. Gew. = 1,441 bei 15°. Wenig löslich in Wasser. Wird von höchst konc.  $HNO_3$  nicht angegriffen.

**Dimethyltrichloracetamid** (?)  $CCl_3.CO.N(CH_3)_2$ . B. Aus Dimethylamin und Perchloraceton (CH. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 217). — Nadeln. Schmelzp.: 104°. Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol.

**Trichloracetäthylamid**  $C_4H_6Cl_3NO = CCl_3.CO.NH.C_2H_5$ . Große, viereckige Tafeln. Schmelzp.: 74°. Siedet unter geringer Zersetzung bei 229–230° (WALLACH, KAMENSKI, A. 214, 225). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Liefert, beim Behandeln mit  $PCl_5$ , das flüssige Imidechlorid  $CCl_3.CCl:N(C_2H_5)$ , welches mit Wasser wieder Trichloracetäthylamid regeneriert.

**Trichloracetdiäthylamid**  $C_6H_{10}Cl_3NO = CCl_3.CO.N(C_2H_5)_2$ . B. Aus  $CCl_3.COCl$  und Diäthylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 6, 236). — Große, durchsichtige Prismen. Schmelzp.: 27°. Riecht pfefferminzartig. Sehr wenig löslich in Wasser. Wird von kalter, höchst konc.  $HNO_3$ , in der Kälte und bei eintägigem Stehen, nicht angegriffen.

Aus Diäthylamin und Perchloraceton erhielt CH. CLOËZ (A. ch. [6] 9, 217) eine isomere Verbindung (?) in Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 90°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**Trichloracetallylamid**  $C_5H_6Cl_3NO = CCl_3.CO.NH.C_3H_5$ . B. Aus Allylamin und Perchloraceton (CH. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 216). — Große Tafeln. Schmelzp.: 45°. Unzersetzt flüchtig. Löslich in Alkohol und  $CHCl_3$ .

**Trichloracetäthylendiamin**  $C_4H_7Cl_3N_2O = CCl_3.CO.N_2H_5.C_2H_4$ . B. Aus Aethylen-diamin und Perchloraceton (CH. CLOËZ, A. ch. [6] 9, 218). — Rhombische Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 200°. Sublimiert in perlmutterglänzenden Blättchen.

**Bromacetamid**  $C_2H_4BrNO = CH_2Br.CO.NH_2$ . B. Man schüttelt Bromessigsäure-äthylester mit 20procentigem Ammoniak bei 0° (KESSEL, B. 11, 2116). — Krystalle; Schmelzp.: 91° (BUCHNER, PAPENDIECK, B. 25, 1160). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether.

**Dibromacetamid**  $C_2H_3Br_2NO = CHBr_2.CO.NH_2$ . B. Aus Dibromessigsäureäthylester und Ammoniak (SCHÄFFER, B. 4, 369). Aus Pentabromaceton und Ammoniak (CLOËZ, A. 122, 121). Aus Asparagin und Brom, neben Tribromacetamid (GUARESCHI, B. 9, 1435). Beim Kochen von Pentabromacetylacetamid mit Wasser (STOKES, PECHMANN, B. 19, 2698).  $CBBr_2.CO.CBr_2.CO.NH_2 = C_2H_3Br_2NO + CO_2 + CHBr_2$ . Entsteht, neben Diaminomalon-säureamid, beim Versetzen von (1 Thl.) Dibrommalonsäurediäthylester mit (1 $\frac{1}{2}$  Thln.) gut gekühltem konc. alkoholischem  $NH_3$  (CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 3002). — D. Man schüttelt Dibromessigester mit 6 Vol. 20procentigem, wässerigem Ammoniak (KESSEL, B. 11, 2116). — Nadeln. Schmelzp.: 156° (SCHÄFFER).

**Tribromacetamid**  $C_2H_2Br_3NO = CBr_3.CO.NH_2$ . B. Entsteht, neben Dibromacetamid, bei der Einwirkung von Brom auf Asparagin (GUARESCHI, B. 9, 1435). Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über Perbromaceton (WEIDEL, GRUBER, B. 10, 1148). — Monokline (BREZINA, J. 1881, 673) Blättchen; schmilzt bei 120–121°; sublimiert unzersetzt. Zerfällt durch Kali rasch in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Bromoform. In Wasser schwerer löslich als Dibromacetamid. Schwer löslich in kaltem  $CS_2$ , Benzol oder Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Aether.

**Chlorbromacetamid**  $C_2H_3ClBrNO = CHClBr.CO.NH_2$ . B. Aus Chlorbromessigsäureäthylester und wässerigem Ammoniak (CECH, STEINER, B. 8, 1174). — Schmelzp.: 117° (CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 2995). Leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser.

**Chlordibromacetamid**  $C_2H_2ClBr_2NO = CClBr_2.CO.NH_2$ . B. Aus Aethylchlordibromacetat und  $NH_3$  (NEUMEISTER, B. 15, 604). Beim Einleiten von  $NH_3$  in eine ätherische Lösung von s-Dichlortribromaceton (LEVY, JEDLIČKA, A. 249, 75).  $(CClBr_2)_2CO + NH_3 = C_2H_2ClBr_2NO + CHClBr_2$ . Beim Behandeln von Hexachlordibromacetylaceton  $CCl_2Br.CO.CCl_2.CO.CCl_2Br$  mit  $NH_3$  (ZINCKE, KEGEL, B. 23, 238). Beim Sättigen einer Lösung von Trichlorpentabromacetylaceton in Benzol mit Ammoniakgas (ZINCKE, KEGEL, B. 23, 1721). — Kleine, glänzende, monokline (Fock, A. 249, 78) Tafeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 127° (L., J.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol, schwer in  $CS_2$  und Benzol. Liefert, beim Erhitzen, mit Schwefelsäure (3 $\frac{1}{2}$  Thle.  $H_2SO_4$ , 2 Thle. Wasser), Chlordibromessigsäure.

**Dichlorbromacetamid**  $C_2H_2Cl_2BrNO = CCl_2Br.CO.NH_2$ . B. Aus Dichlorbromessig-



säureäthylester und concentrirtem Ammoniak, in der Kälte (NEUMEISTER, *B.* 15, 603). Aus *s*-Tetrachlordibromaceton und konc.  $\text{NH}_3$  (LANDOLT, *B.* 25, 857). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $139^\circ$ . Siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $253-255^\circ$ . Sehr leicht löslich in Aether, mäßig leicht in Alkohol, unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ .

**Jodacetamid**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{JNO} = \text{CH}_2\text{J.CO.NH}_2$ . *B.* Man lässt eine alkoholische Lösung von Chloracetamid einige Tage mit festem KJ stehen (MENSCHUTKIN, JERMOLAJEW, *Z.* 1871, 6). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $157^\circ$  (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 128).

**Dijodacetamid**  $\text{C}_2\text{H}_2\text{J}_2\text{NO} = \text{CHJ}_2\text{.CO.NH}_2$ . *B.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von Diazoacetamid (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 434).  $\text{N}_2\text{.CH.CO.NH}_2 + \text{J}_2 = \text{C}_2\text{H}_2\text{J}_2\text{NO} + \text{N}_2$ . Aus Dijodessigsäureäthylester und  $\text{NH}_3$  (CURTIUS). — Prismen. Wird bei  $170^\circ$  gelb, erweicht gegen  $198^\circ$  und schmilzt unter völliger Zersetzung bei  $201$  bis  $202^\circ$ . Sehr schwer löslich in heißem Alkohol u. s. w. Wird durch Kochen mit HCl kaum angegriffen. Wird von heißer, concentrirter Kalilauge schwer zersetzt.

**Aminoacetamid (Glycinamid)**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{.CH}_2\text{.CO.NH}_2$ . Bildet sich in kleiner Menge beim Erhitzen von Glycin mit alkoholischem Ammoniak auf  $155-165^\circ$  (HEINTZ, *A.* 150, 67). Aus Chloressigsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak, neben den Amiden der Di- und Triglykolamidsäure (HEINTZ, *A.* 148, 190). — *D.* 1 Volum Chloressigester bleibt mit 8 Volumen gesättigtem, alkoholischem Ammoniak einige Tage in der Kälte stehen und wird dann 24 Stunden lang auf  $60-70^\circ$  erhitzt. Die vom Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit wird über Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit salzsäurehaltigem, alkoholischem  $\text{PtCl}_4$  und Aether gefällt. Durch wenig lauwarmes Wasser wird die Glycinamidverbindung ausgezogen (H., *A.* 148, 190). — Glycinamid wird aus dem salzsauren Salz mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  erhalten. Es ist fest, in Wasser äußerst leicht löslich, reagirt stark alkalisch und verbindet sich direkt mit Säuren, sogar mit Kohlensäure. Zerfällt beim Kochen mit Wasser, langsam auch schon in der Kälte, in  $\text{NH}_3$  und Glycin. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O.HCl}$ . *D.* Aus dem Platindoppelsalz und Salmiak. — Monokline Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich, wenig in Alkohol. —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O.HCl})_2\text{.PtCl}_4$ . Klinorhomboëdrische Prismen, in Wasser leicht löslich, unlöslich in starkem Alkohol.

**Nitroaminoacetamid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 = \text{N(NO}_2\text{).H.CH}_2\text{.CO.NH}_2$ . *B.* Bei längerem Kochen von (1 Thl.) Nitrohydantoin mit 25 Thln. Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 7, 238).  $\text{CO} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{.N(NO}_2\text{)} \\ \text{NH.CO} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 + \text{CO}_2$ . — Lange Nadeln (aus absol. Alkohol).

Bräunt sich bei  $120-130^\circ$ . Unlöslich in Aether. Reagirt sauer. Entwickelt mit kaltem Vtriöl (1 Mol.)  $\text{N}_2\text{O}$ ; mit höchst konc.  $\text{HNO}_3$  entweichen 2 Molek.  $\text{N}_2\text{O}$ . Bei langem Kochen mit Wasser und dann mit Kalkmilch entsteht Glykolsäure.

**Acetaminoacetamid (Aceturamid)**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH(C}_2\text{H}_3\text{O).CH}_2\text{.CO.NH}_2$ . *B.* Aus Acetursäureäthylester und wässrigem Ammoniak (CURTIUS, *B.* 17, 1674). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $137^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von  $\text{NH}_3$ .

**Diglykolamidsäureamid**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH(CH}_2\text{.CO.NH}_2\text{)}_2$ . *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und alkoholischem Ammoniak, neben Glycinamid und Triglykolamidsäureamid (HEINTZ, *A.* 148, 177). — *D.* Chloressigester wird mit einer Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol sechs Stunden lang auf  $60-70^\circ$  erhitzt. Ein Ueberschuss an  $\text{NH}_3$  ist zu vermeiden. Die Lösung wird über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom Ammoniak befreit und dann mit Aether gefällt. Man löst den Niederschlag mit Wasser, scheidet durch Verdunsten im Vakuum etwas Salmiak ab und fällt mit absolutem Alkohol die salzsauren Amide der Di- und Triglykolamidsäure. Das hierbei zum Theil in Lösung bleibende Diglykolamidsäureamid wird durch  $\text{PtCl}_4$  und Aether gefällt; durch heißes Wasser wird es vom schwerer löslichen Platinsalmiak getrennt. Die Hydrochloride beider Amide werden mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  zersetzt, die Lösung mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt und dann im Vakuum verdunstet. Durch absoluten Alkohol entzieht man dem Rückstande das Diglykolamidsäureamid. — Krystallisirt aus Wasser, worin es nicht ganz leicht löslich ist, in rhombischen Tafeln; aus Alkohol in kleinen Blättchen. In kaltem Alkohol es ist fast unlöslich. Starke Base, reagirt stark alkalisch. —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{.HCl}$ . Schief-rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{.HCl})_2\text{.PtCl}_4$ . Goldgelbe, rhombische, langgestreckte, sechsseitige Tafeln; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{.HCl.AuCl}_3$ . Sehr dünne Blättchen (aus Wasser). In Alkohol weniger löslich als in Wasser.

**Triglykolamidsäureamid**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3 = \text{N(CH}_2\text{.CO.NH}_2\text{)}_3$ . *B.* Die alkoholische Lösung des Esters dieser Säure wird mit Ammoniakgas gesättigt und stehen gelassen (HEINTZ, *A.* 140, 267). — Krystallisirt aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in rechtwinkligen Tafeln, aus Alkohol in mikroskopischen Blättchen; schwer löslich in kochendem Alkohol.

—  $C_6H_{12}N_4O_3.HCl$ . Rhombische Prismen, leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. —  $(C_6H_{12}N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Dünne Blätter. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $C_6H_{12}N_4O_3.HCl.AuCl_3$ . Goldglänzende Nadeln oder Blätter. Schwer löslich in Wasser.

**Cyanacetamid**  $C_3H_5N_2O = CH_3(CN).CO.NH_2$ . *B.* Aus Cyanessigsäureäthylester und  $NH_3$  (HOFF, *J.* 1874, 561). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $105^\circ$  (H.),  $118^\circ$  (HENRY, *Bl.* 48, 656).

**Dicyanacetyläthylendiamin**  $C_8H_{10}N_4O_2 = C_2H_4(NH.CO.CH_2.CN)_2$ . *B.* Aus Cyanessigsäureester und Äthylendiamin (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $190-191.5^\circ$ . Schwerlöslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Beim Behandeln mit Chamäleonlösung entstehen HCN und Äthylenoxaminsäure.

**Dicyanacetylpentamethylendiamin**  $C_{11}H_{16}N_4O_2 = C_5H_{10}(NH.CO.CH_2.CN)_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $135-136^\circ$  (GUARESCHI). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Aether.

**Rhodanacetamid**  $C_3H_4N_2SO = CH_2(S.CN).CO.NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Chloracetamid mit  $KSCN$ , auf dem Wasserbade (MIOLATI, *G.* 23 [1] 91). — Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $112^\circ$ . Löslich in Natronlauge und wird daraus, durch Säuren, nicht ausgefällt. Unlöslich in Aether und Benzol. Wird, durch Verdunsten mit  $HCl$ , in  $NH_4Cl$  und Dioxithiazol zerlegt. Wird von kalter Schwefelsäure in Isothiohydantoin  $C_3H_4N_2SO$  umgewandelt.

**Thioacetamid**  $C_2H_5NS = CH_3.CS.NH_2$ . *B.* Aus Acetonitril und  $H_2S$  (BERNTSEN, *A.* 192, 46). Man erhitzt ein inniges Gemenge aus 5 Mol. Acetamid und 1 Mol.  $P_2S_5$  (HOFMANN, *B.* 11, 340) mit dem mehrfachen Volumen Benzol (HANTZSCH, *A.* 250, 264) einige Minuten lang auf dem Wasserbade und verdunstet dann die abfiltrirte Lösung. — Monosymmetrische Tafeln oder Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $107.5-108.5^\circ$ . In Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht löslich. Giebt mit  $HgCl_2$  eine schwerlösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung. Sehr leicht veränderlich: Säuren oder Basen zerlegen das Thioamid in Essigsäure,  $NH_3$  und  $H_2S$ . Mit Silberlösung entsteht sofort ein Niederschlag von  $Ag_2S$ . Verbindet sich direkt mit Äthylenbromid.

**Imidothioessigsäureäthylesterdihydrobromid**  $C_6H_{14}Br_2N_2S_2 = [CH_3.C(NH)S]_2C_2H_5.2HBr$ . *B.* Beim Erhitzen von Thiacetamid mit Äthylenbromid auf  $100^\circ$  (GABRIEL, HEYMANN, *B.* 24, 788). — Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Thiacetamidacetessigsäureäthylester**  $C_8H_{13}NSO_3 = CH_3.C(NH).S.CH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Man löst (5–10 g) Bromacetessigester im doppelten Vol. Alkohol, fügt auf einmal (1 Mol.) Thiacetamid hinzu und reibt die Lösung, unter Kühlung, mit einem Glasstab (STEUDE, *A.* 261, 35). Man löst den mit wenig absol. Alkohol und dann mit Aether gewaschenen Niederschlag in Wasser und versetzt die, vorher mit Aether ausgeschüttelte, wässrige Lösung mit Soda. Das ausgeschiedene Oel nimmt man mit Aether auf. — Grobe Rhomboëder (aus Aether). Schmelzp.:  $94^\circ$ . Beim Erwärmen mit Alkalien wird  $NH_3$  abgespalten. Das Hydrobromid zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in  $NH_4Br$  und  $\gamma$ -Thiessigsäureacetessigester  $CH.CO.SCH_2.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ .

**Nitrothioacetamid**  $C_3H_4N_2O_2S = CH_2(NO_2).CS.NH_2$ . *B.* Trocknes Knallquecksilber wird, unter absolutem Aether, durch trocknen  $H_2S$  zerlegt (STEINER, *B.* 8, 1177; 9, 779).  $CH_2(NO_2).CN + 2H_2S = CH_2(NO_2).CS.NH_2 + HgS$ . — Mikroskopisch. Krystallnadeln. In Wasser unlöslich, löslich in Aether und Alkohol. Verpufft unter  $100^\circ$ . Zerfällt, in ätherischer Lösung mit  $H_2S$ , in Rhodanammonium und Oxalsäure.  $2CH_2(NO_2).CS.NH_2 + H_2S = 2NH_4SCN + C_2H_2O_4 + S$ . Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser:  $CH_2(NO_2).CS.NH_2 = CO_2 + NH_4SCN$ .

**Amid der Sulfodiessigsäure**  $C_4H_8N_2SO_4 = (NH_2.CO.CH_2)_2.SO_2$ . *B.* Aus dem Äthylester der Sulfodiessigsäure und konc.  $NH_3$  (LOVEN, *B.* 17, 2821). — Glänzende Blättchen. Bräunt sich gegen  $200^\circ$ , ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem.

**Amid der Selendiglykolsäure** s. S. 906 (Thiosäuren).

**Acetamid und Aldehyde. Methylendiacetamid (Diacylmethylendiamin)**  $C_5H_{10}N_2O_2 = CH_3(NH.CO.CH_3)_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Schütteln einer wässrigen Lösung von Formaldehyd mit Acetamid (und einigen Tropfen  $HCl$ ) (PULVERMACHER, *B.* 25, 310). Entsteht, neben Acetonitril und Formaldehyd, bei langsamem Erhitzen auf  $195^\circ$  von trockenem Quecksilberacetamid mit Trithioformaldehyd (PULVERMACHER). — Vierseitige Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $196^\circ$ . Siedep.:  $288^\circ$ . Ueberaus löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in  $CHCl_3$ , Ligroin und Benzol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit  $HCl$ , in Essigsäure, Formaldehyd und  $NH_3$ . —  $C_5H_{10}N_2O_2.HCl.AuCl_3$ . Grobe, sechsseitige Krystalle; überaus löslich in Wasser und Alkohol.



**Methylendithioacetamid**  $C_5H_{10}N_2S_2 = CH_3(NH.CS.CH_3)_2$ . *B.* Bei 2stündigem Kochen von (5 Mol.) Methylendiacetamid mit (2 Mol.)  $P_2S_5$  und Benzol (PULVERMACHER, *B.* 25, 308). — Spielförmige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 145–146°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Benzol.

**Aldehydacetamid**  $C_6H_8N_2O_2 = CH_3.CH(NH.C_2H_5O)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Aldehyd mit Acetamid (TAWILDAROW, *B.* 5, 477). — Prismatische Krystalle. Schmelzp.: 169°. Wird durch Säuren gespalten.

**Chloralacetamid**  $C_4H_6Cl_2NO_2 = CCl_3.CH(OH).NH(C_2H_5O)$ . *B.* Aus Acetamid und wasserfreiem Chloral; aus Chloralammoniak und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (R. SCHIFF, *B.* 10, 168). — Krystallisiert (aus Wasser) in rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 156°. Löst sich reichlich in heißem Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Aether. Zerfällt beim Destilliren in seine Komponenten (WALLACH, *B.* 5, 255). Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 120° entsteht Chloraldiacetamid  $CCl_3.CH(OC_2H_5O).NH(C_2H_5O)$  — Prismen; Schmelzp.: 117–118°; zerfällt mit warmem Wasser in Essigsäure und Chloralacetamid. Chloralacetamid liefert mit Benzoylchlorid (+ Natronlauge) das Anhydrid  $C_4H_5Cl_2NO$  (Schmelzp.: 207°) (MOSCHELES, *B.* 24, 1803). — Eine andere Verbindung von Chloral und Acetamid: Trichloräthylidendiacetamid =  $CCl_3.CH(NH.C_2H_5O)_2$ , entsteht beim Erhitzen von Chloral mit Acetonitril (HÜBNER, *Z.* 1871, 712 und *B.* 6, 109; HEPP, *B.* 10, 1651).  $CCl_3.CHO + 2CH_3.CN + H_2O = C_6H_5Cl_2N_2O_2$ . Dieselbe bildet in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle. Krystallisiert aus Eisessig in Nadeln. Sublimiert beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

**Verbindung**  $C_4H_8Cl_2N_4O_2$ . *B.* Entsteht, neben KCl, HCN und Kaliumacetat, bei der Einwirkung von KCN auf eine alkoholische Lösung von Chloralacetamid (R. SCHIFF, SPECIALE, *J.* 1879, 552). — Schmelzp.: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in warmem Wasser. Giebt die Jodoformreaktion, zersetzt sich aber nicht beim Kochen mit Wasser.

**Acetylchloraldisformamid**  $C_6H_5Cl_3N_2O_2 = CCl_3.CH \begin{smallmatrix} \diagup N(CO.CH_3) \\ \diagdown N.C \end{smallmatrix} CHO$  (?). *B.* Aus Chloraldisformamid und Essigsäureanhydrid bei 150° (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] 27, 324). — Lange Nadeln. Löslich in Eisessig, unlöslich in Alkohol u. s. w. Zersetzt sich beim Schmelzen. Zerfällt, beim Erhitzen mit konc. HCl, in Chloral,  $NH_4Cl$ , CO und Essigsäure. Beim Erhitzen mit Alkohol und Zinkstaub entstehen Acetamid und Paraldehyd.

**Chloraldichloracetamid**  $C_4H_4Cl_5NO_2 = CCl_3.CH(OH).NH.C_2HCl_2O$ . *B.* Aus Chloral und Dichloracetamid (SCHIFF, SPECIALE, *J.* 1879, 552). — Große Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 105°. Löslich in Alkohol und Aether. Giebt, in alkoholischer Lösung, mit KCN: Dichloracetamid, KCl und Kaliumdichloracetat.

**Bromalacetamid**  $C_4H_6Br_3NO_2 = CBr_3.CH(OH).NH.C_2H_5O$ . *B.* Beim Erhitzen von Bromal mit Acetamid (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1786). — Krystalle, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmelzp.: 160°.

**Chlordibromaldehydacetamid**. Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.: 158° (JACOBSEN, NEUMEISTER, *B.* 15, 601).

**Butyrylchloralacetamid**  $C_4H_5Cl_3O.NH_2(C_2H_5O)$ . *B.* Durch Erhitzen von Butyrylchloral mit Acetamid (PINNEN, *A.* 179, 40), oder aus Butyrylchloralammoniak und Essigsäureanhydrid (SCHIFF, TASSINARI, *B.* 10, 1785). — Kleine Tafeln, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Schmelzp.: 158° (S., T.); 170° (P.).

Hydroxylaminderivat der Essigsäure. Die wässrige Lösung der Hydroxamsäuren wird durch  $FeCl_3$  kirschroth gefärbt.

**Acethydroxamsäure**  $C_2H_5NO_2 + \frac{1}{2}H_2O = CH_3.C(N.OH).OH + \frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Beim Stehen einer konc. wässrigen Lösung gleicher Moleküle von Acetamid und salzsaurem Hydroxylamin (HOFFMANN, *B.* 22, 2854). Bei einstündigem Kochen von (2 Mol.) Essigsäureanhydrid mit (1 Mol.) trockenem  $NH_3O.HCl$  (MIOLATI, *B.* 25, 700). — Spießf. Schmelzp.: 58–59°. Wird im Vakuum, über  $H_2SO_4$ , wasserfrei und schmilzt dann bei 87–88°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Die Lösungen werden durch  $FeCl_3$  dunkelkirschroth gefärbt. Reagirt neutral. —  $C_4H_7N_2O_3(Cu.OH)_2$  (CRISMER, *Bl.* [3] 3, 121).

**Diacethydroxamsäure (Acethydroxamsäureacetat)**  $C_7H_9NO_3 = CH_3.C(OH).N.O.CO.CH_3$ . *B.* Beim Kochen von  $NH_3O.HCl$  mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid (HANTZSCH, *B.* 25, 703). — Nadeln. Schmelzp.: 89°. Sehr leicht löslich in Wasser. Zerfällt leicht in Essigsäure und Acethydroxamsäure.

**3. Propionamid, Propanamid**  $C_3H_7NO = C_2H_5.CO.NH_2$ . *B.* Aus Propionsäureäthylester und Ammoniak (SESTINI, *Z.* 1871, 34). — *D.* Durch Erhitzen von Ammonium-

propionat auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 981). — Krystallisirt (aus  $CHCl_3$ ) in Blättern. Schmelzp.: 79°; Siedep.: 213° (*J. SCHULZE, J. pr.* [2] 27, 517). Spec. Gew. = 1,0335 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Molekulare Verbrennungswärme = 435,6 Cal. (BERTHELOT, FOGH, *Bl.* [3] 4, 229). —  $2(C_3H_5O.NH_2).HCl$  (SESTINI). —  $(C_3H_5O.NH)_2Hg$ . Quadratische Tafeln (SESTINI).

**Propionbromamid**  $C_3H_5BrNO = C_3H_5O.NHBr$ . *D.* Man versetzt ein Gemisch von (1 Mol.) Propionamid und (1 Mol.) Brom mit Natronlauge bis zum Gelbwerden der Flüssigkeit und schüttelt dann mit Aether aus (HOFMANN, *B.* 15, 753). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 80°. Wird von Alkalien in  $CO_2$ ,  $HBr$  und Aethylamin gespalten.

Versetzt man ein Gemisch von (1 Mol.) Propionamid und (2 Mol.) Brom, in der Kälte, mit (2 Mol.) Aetznatron, so scheidet sich

**Propionbromamidnatriumdibromid**  $C_3H_5O.NNaBr.Br_2$  in gelben Blättern ab. Es wird von Wasser sofort zerlegt unter Bildung von Propiondibromamid  $C_3H_5O.NBr_2$  das in röhlichen Nadeln krystallisirt und gegen 100° schmilzt.

**Diacetopropiondiumid** (?)  $C_7H_{14}N_2O_3 = NH_2.C_3H_5O + NH(C_2H_3O)_2$  (?). *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Propionitril und Essigsäure auf 200° (GAUTIER, *Z.* 1869, 127).  $2C_2H_5.CN + 2C_2H_3O.OH + H_2O = (C_3H_5O)(C_2H_3O)_2N_2.H_3 + C_3H_5O.OH$ . — Krystalle. Schmelzp.: 68°; Siedep.: 220°. Zerfällt, durch Kalilauge, in Essigsäure, Propionsäure und  $NH_3$ .

Nach COLBY und DODGE (*Am.* 13, 4) entsteht aus Propionitril und Eisessig bei 250° das bei 86° schmelzende **Acetopropionamid**  $C_5H_9NO_2 = C_2H_3O.NH.C_3H_5O$ .

**Dipropionamid**  $C_6H_{11}NO_2 = NH(C_3H_5O)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Propionamid im  $HCl$ -Strom (OTTO, TRÜGER, *B.* 23, 760). Aus Propionitril mit Propionsäure bei 200° (O., TR.). Beim Eintragen von  $AlCl_3$  in ein Gemisch aus Propionylchlorid und Propionitril und Behandeln des Produktes mit Wasser (OTTO, TRÜGER, *B.* 22, 1455). — Perlmutterglänzende Täfelchen; lange seidenglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 153—154°; Siedep.: 210—220°. Sublimirt schon bei 100°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin.

**2-Chlorpropionamid**  $C_3H_5ClNO = CH_3.CHCl.CO.NH_2$ . *B.* Durch Schütteln von  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1592). — Schüppchen. Schmelzp.: 80°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Dichlorpropionamid**  $C_3H_5Cl_2NO$ . a. **2,2-Derivat**  $CH_3.CCl_2.CO.NH_2$ . *B.* Aus 2,2-Dichlorpropionsäureäthylester und verdünntem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (KLIMENKO, *B.* 3, 467). Aus 2,2-Dichlorpropionsäurechlorid und  $NH_3$  (BECKURTS, OTTO, *B.* 11, 388). — Krystallisirt (aus schwachem Weingeist) in monoklinen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 363) Blättern. Schmelzp.: 116°. In Alkohol sehr leicht löslich, schwerer in Wasser. —  $2(C_3H_5Cl_2O.NH_2).HgO$ . Kleine Nadeln (OTTO, *A.* 132, 184).

b. **3,3-Derivat**  $CHCl_2.CH_2.CO.NH_2$ . *B.* Aus 3,3-Dichlorpropionsäureäthylester und konc. wässrigem  $NH_3$ , in der Kälte (OTTO, *A.* 239, 269). — Nadeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 140°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in  $CHCl_3$ .

**Dimonobrompropionamid**  $C_6H_5Br_2NO_2 = NH(CO.CHBr.CH_3)_2$ . *B.* Aus Propionitrilbromid  $CH_3.CHBr.CN.HBr$  und Wasser (ENGLER, *A.* 142, 71). — Nadeln. Schmelzp.: 148°. Leicht löslich in Alkohol.

**3-Jodpropionamid**  $C_3H_5JNO = CH_2J.CH_2.CO.NH_2$ . Tafeln. Schmelzp.: 100° (HENRY, *J. pr.* [2] 31, 128). Leicht löslich in Wasser.

**$\alpha$ -Aminopropionamid** (?)  $C_3H_5N_2O = CH_3.CH(NH_2).CO.NH_2$ . *V.* Normal im Harn, in kleiner Menge (BAUMSTARK, *A.* 173, 342). — *D.* Der Harn wird zum Syrup verdampft und dann mit viel Alkohol gefällt. Vom Filtrat verjagt man den Alkohol, säuert mit  $HCl$  an und schüttelt mit Aether aus. Die salzsaure Flüssigkeit übersättigt man mit  $NH_3$  und fällt mit Bleiessig. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird durch  $H_2S$  entleitet und zum dicken Syrup verdampft. Es krystallisiren Harnstoff und der neue Körper aus, den man durch starken Alkohol vom Harnstoff befreit. — Kleine Säulen. Schmilzt oberhalb 250°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Weingeist, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Verbindet sich nicht mit Basen; giebt mit Säuren schwer krystallisirende, zerfließliche Verbindungen. Beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° entstehen  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Aethylamin. Mit salpetriger Säure wird Fleischmilchsäure gebildet. —  $C_3H_5N_2O.HCl$ .

**Cyanpropionamid**  $C_4H_6N_2O$ . a. **2-Cyanpropionamid**  $CH_3.CH(CN).CO.NH_2$ . Schmelzp.: 81°; siedet nicht unzersetzt bei 267° (HENRY, *J.* 1889, 638). Unlöslich in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ , Aether und Benzol.

b. **3-Cyanpropionamid**  $CH_2(CN).CH_2.CO.NH_2$ . *B.* Entsteht, neben Aethylencyanid, beim Digeriren von Aethylenbromid mit  $KCN$  und Alkohol (PINNER, *B.* 16, 360). —



Grofse, glänzende, gelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem.

**Tetrachloreycanpropionamid**  $C_2Cl_4(CN).CO.NH_2$  s. S. 1219.

**Thiopropionamid**  $C_3H_7NS = C_2H_5.CS.NH_2 = C_2H_5.C(SH).NH$ . *B.* Bei 5 Minuten langem Kochen von (5 Mol.) Propionamid mit (1 Mol.)  $P_2S_5$  und (4–5 Thln.) Benzol (HUBACHER, *A.* 259, 229). — Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.: 41–43°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol. Chloraceton erzeugt 5-Methyl-2-Aethylthiazol  $C_6H_9NS$ .

**Propionhydroxamsäure**  $C_3H_7NO_2 = CH_3.CH_2.C(N.OH).OH$ . *B.* Beim Kochen von (2 Mol.) Propionsäureanhydrid mit (1 Mol.)  $NH_3O.HCl$  (MIOLATI, *B.* 25, 700). — Grofse Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in  $CHCl_3$ , unlöslich in Aether und Benzol.

#### 4. Buttersäureamide $C_4H_9NO$ .

1. **Normalbutyramid, Butanamid**  $CH_3.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ . *D.* Durch 5–6 stündiges Erhitzen von buttersaurem Ammoniak auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 982). — Tafeln. Schmelzp.: 115° (CHANCEL, *A.* 52, 294). Siedep.: 216° (BUCKTON, HOFMANN, *J.* 1856, 516). Sehr löslich in Wasser.

2, 2, 3-Trichlorbutyramid  $C_4H_6Cl_3NO = CH_3.CHCl.CCl_2.CO.NH_2$ . *B.* Aus Trichlorbutyrylchlorid und  $NH_3$  (JUDSON, *B.* 3, 788). — Schuppen (aus Alkohol). Schmelzp.: 96°. In kaltem Wasser schwer löslich.

2, 3-Dibrombutyramid  $C_4H_6Br_2NO = CH_3.CHBr.CHBr.CO.NH_2$ . *B.* Aus dem entsprechenden Nitril durch alkoholische Salzsäure, in der Kälte (PALMER, *Am.* 11, 91; LIPPMANN, *M.* 12, 405). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 150–151°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

3-Aminobutyramid  $C_4H_{10}N_2O = CH_3.CH(NH_2).CH_2.CO.NH_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Chlorbuttersäureäthylester und konzentriertem, alkoholischem Ammoniak bei 80–90° (BALBIANO, *B.* 13, 312). — Syrupöse Flüssigkeit; löst sich reichlich in Wasser und heifsem Alkohol, sehr wenig in Aether. —  $C_4H_{10}N_2O.HCl$ . Undeutlich krystallinisch. —  $(C_4H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). Wenig löslich in Alkohol.

2-Cyanbutyramid  $C_6H_8N_2O = C_4H_5.CH(CN).CO.NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Cyanbuttersäureester und  $NH_3$  (HENRY, *J.* 1889, 638). — Seideglänzende Tafeln. Schmelzp.: 113°; Siedepunkt: 276°. Unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol.

2. **Isobutyramid, Methylpropanamid**  $(CH_3)_2.CH.CO.NH_2$ . *D.* Durch 5–6 stündiges Erhitzen von trockenem Aminoniumisobutyrat auf 230° (HOFMANN, *B.* 15, 982). — Schmelzp.: 128–129°. Siedep.: 216–220° (LETTS, *B.* 5, 672) (HOFMANN). In Wasser leicht löslich.

**Isobutyrbromamid**  $C_4H_8BrNO = C_4H_7O.NHBr$ . *B.* Beim Versetzen eines Gemisches von 2 Mol. Isobutyramid und 1 Mol. Brom mit Natronlauge bis zum Gelbwerden der Lösung (HOFMANN, *B.* 15, 755). — Grofse, durchsichtige Nadeln. Schmelzp.: 92°. Zerfällt, bei der Destillation, in Brom, Isobutyramid und Diisobutyramid. Beim Erwärmen mit trockener Soda tritt Zerlegung in HBr und Isopropylcarbonimid ein.

**Diisobutyramid**  $C_8H_{16}NO_2 = NH(C_4H_7O)_2$ . *B.* Entsteht, neben Isobutyramid, beim Behandeln von Isobutyrylchlorid mit  $NH_3$  (HOFMANN, *B.* 15, 981). — Lange, glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 174°. Sublimirt schon unter 100°. Zerfällt, bei rascher Destillation, in Isobuttersäure und Isobutyronitril. Unlöslich in Wasser (Trennung vom Isobutyramid).

**Isobutyrisopropylamid**  $C_7H_{15}NO = C_4H_7O.NH(C_3H_7)$ . *B.* Aus Isobutyrylchlorid und Isopropylamin (V. MEYER, WARRINGTON, *B.* 20, 505). Beim Erhitzen von Isobutyroxim mit Acetylchlorid (M., W.).  $[(CH_3)_2.CH_2.C:N.OH = (CH_3)_2.CH.CO.NH.CH(CH_3)_2]$ . — Nadeln. Schmelzp.: 102°; Siedep.: 210°. Sublimirt schon bei Zimmertemperatur. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

**2-Bromisobutyramid**  $C_4H_8BrNO = (CH_3)_2.CBr.CO.NH_2$ . Tafeln. Schmilzt bei 147° (BISCHOFF, *B.* 24, 1044).

#### 5. Valeriansäureamide $C_5H_{11}NO$ .

1. **Normalvaleramid, Pentanamid**  $CH_3(CH_2)_3.CO.NH_2$ . Sublimirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Schmelzp.: 114–116° (WEIDEL, CIAMICIAN, *B.* 13, 69). Riecht schweisartig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**2-Cyanvalerianamid**  $C_6H_{10}N_2O = CH_3CH_2CH_2CH(CN)CO.NH_2$ . Lamellen. Schmelzp.:  $118^\circ$ ; Siedep.:  $281^\circ$  (HENRY, J. 1889, 638).

**2. Isovaleramid, 2-Methylbutanamid(4)**  $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.NH_2$ . D. Durch Erhitzen von isovaleriansaurem Ammoniak auf  $230^\circ$  (HOFMANN, B. 15, 983). — Schmelzp.:  $126-128^\circ$ ; Siedep.:  $230-232^\circ$  (LETTES, B. 5, 673).

**3. Isobutylameisensäureamid** schmilzt bei  $135^\circ$  (SCHMIDT, SACHTLEBEN, A. 193, 102).

**2-Aminoisovaleramid**  $C_6H_{12}N_2O = (CH_3)_2CH.CH(CN).CO.NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Auflösen von 3 g salzsaurem  $\alpha$ -Aminoisovaleronitril in 10 g rauch. Salzsäure (LIPP, A. 205, 14). —  $C_6H_{12}N_2O.HCl$ . Monokline Tafeln oder Nadeln (HAUSHOFER, J. 1880, 809). Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol. Durch  $Ag_2O$  wird daraus das freie Amid  $C_6H_{12}N_2O$  abgeschieden, das krystallinisch und leicht löslich in Wasser ist. Es reagirt alkalisch, zieht  $CO_2$  an und zerfällt, schon bei gewöhnlicher Temperatur, in  $NH_3$  und Aminoisovaleriansäure. —  $(C_6H_{12}N_2O.HCl)_2.PtCl_4 + H_2O$ . Kleine, tetragonale (HAUSHOFER, A. 205, 16) Prismen. Leicht löslich in Wasser.

**2-Cyanisovalerianamid**  $C_6H_{10}N_2O = (CH_3)_2CH.CH(CN).CO.NH_2$ . Grofse, seidenglänzende Tafeln. Schmelzp.:  $125^\circ$ ; Siedep.:  $277^\circ$  (HENRY, J. 1889, 639).

**4. Trimethylacetamid, Dimethylpropanamid**  $(CH_3)_3C.CO.NH_2$ . B. Man erhitzt trimethyllessigsäures Ammoniak, im Rohr, auf  $220-230^\circ$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 6, 238; vgl. BUTLEROW, A. 174, 374). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $153-154^\circ$ ; Siedep.:  $212^\circ$  bei 766,5 mm (von  $18^\circ$ ). Entwickelt mit höchst konc. Salpetersäure, in der Kälte,  $N_2O$ .

**Trimethylacetmethyramid**  $C_6H_{13}NO = C_4H_9.CO.NH.CH_3$ . B. Aus  $(CH_3)_3C.CO.Cl$  und Methylamin, beide gelöst in Aether (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 6, 240). — Schmelzp.:  $91^\circ$ ; Siedep.:  $203-204^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Entwickelt mit höchst konc. Salpetersäure  $N_2O$ .

**Trimethylacetdimethylamid**  $C_7H_{15}NO = C_4H_9.CO.N(CH_3)_2$ . Bleibt bei  $-17^\circ$  flüssig. Siedep.:  $185-186^\circ$  bei 754 mm von  $13^\circ$ ; spec. Gew. = 0,912 bei  $17^\circ$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 6, 241). Sehr leicht löslich in Wasser. Entwickelt mit höchst konc. Salpetersäure, in der Kälte, kein Gas, sondern erzeugt Nitrodimethylamin.

**Trimethylacetäthylamid**  $C_7H_{15}NO = C_4H_9.CO.NH.C_2H_5$ . Krystallinisch. Schmelzp.:  $49^\circ$ ; Siedep.:  $203-204^\circ$  bei 705 mm von  $17^\circ$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 6, 241). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**Trimethylacetdiäthylamid**  $C_9H_{19}NO = C_4H_9.CO.N(C_2H_5)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $203^\circ$ ; spec. Gew. = 0,891 bei  $15^\circ$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 6, 243). Ist in Wasser bei  $0^\circ$  viel löslicher als bei gewöhnlicher Temperatur.

**5. Amid der Säure**  $C_6H_{10}O_2$  aus Harzessenz. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $86-87^\circ$  (Lwow, B. 20, 1020). Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

## 6. Capronsäureamide $C_6H_{13}NO$ .

**1. Normalcapronamid, Hexanamid**  $CH_3(CH_2)_4.CO.NH_2$ . D. Durch Erhitzen von capronsäurem Ammoniak auf  $230^\circ$  (HOFMANN, B. 15, 983). — Krystallblätter. Schmelzp.:  $100^\circ$  (H., B. 17, 1411). Siedep.:  $255^\circ$  (HENRY, B. 2, 490). Sehr löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

**Diapronamid**  $C_{12}H_{23}NO_2 = NH(C_6H_{11}O)_2$ . Glänzende Prismen. Schmelzp.:  $92,5^\circ$  (NORSTEDT, WAHLFORS, B. 25 [2] 637). Schwer löslich in Aether.

**2. Methylpropylacetamid, 2-Methylpentanamid**  $CH_3CH(C_2H_5).CO.NH_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $95^\circ$  (KELBE, WARTH, B. 15, 311). Leicht löslich in kaltem Wasser. —  $Hg(C_6H_5NO)_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $158^\circ$ .

**3. Isobutylacetamid, 2-Methylpentanamid(5)**  $(CH_3)_2CH.CH_2CH_2.CO.NH_2$ . D. Durch Erhitzen von isobutyllessigsäurem Ammoniak auf  $230^\circ$  (HOFMANN, B. 15, 983). — Schmelzp.:  $120^\circ$  (H., B. 17, 1411).

**2-Cyanisobutyllessigsäureamid**  $C_7H_{12}N_2O = (CH_3)_2CH.CH_2CH(CN).CO.NH_2$ . Seidenglänzende Tafeln. Schmelzp.:  $93^\circ$ ; Siedep.:  $275^\circ$  (HENRY, J. 1889, 639).

**4. Amid der aktiven Capronsäure, 3-Methylpentanamid**  $CH_3CH(C_2H_5).CH_2.CO.NH_2$ . B. Man erhitzt das  $\beta$ -methyläthylpropionsäure Ammoniak auf  $230^\circ$  (ROMBURGH, R. 5, 224; 6, 155). — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $124^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether.



5. **Diäthylacetamid, Pentan-3-Methylamid**  $(C_2H_5)_2CH.CO.NH_2$ . Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $105^\circ$ ; Siedep.:  $230-235^\circ$  (FREUND, HERRMANN, B. 23, 190). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

6. **Methylisopropylacetamid, 2,3-Dimethylbutanamid**  $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CO.NH_2$ . Krystalle. Schmelzp.:  $129^\circ$  (ROMBURGH, R. 5, 232, 237). Sublimirt leicht.

**Dimethylketoximessigsäureamid**  $C_6H_{12}N_2O_2 = (CH_3)_2C(CO.NH_2).C(N.OH).CH_3$ . B. Bei vierstündigem Kochen von 12,6 g des entsprechenden Nitrils mit 5,6 g KOH und 80 g  $H_2O$  (WALLACH, A. 248, 165). Man schüttelt die Lösung mit viel Aether aus. — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei  $162-164^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Benzol.

7. **Oenanthsäureamid, Heptanamid**  $C_7H_{15}NO = C_7H_{13}O.NH_2$ . D. Durch Erhitzen von oenanthsaurem Ammoniak auf  $230^\circ$  (HOFMANN, B. 15, 983). — Monokline Säulen. Schmelzp.:  $95^\circ$  (MALERBA, A. 91, 103). Siedep.:  $250-258^\circ$  (MEHLIS, A. 185, 368). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser (Lwow, B. 20, 1021).

**Oenanthmethylamid**  $C_8H_{17}NO = C_7H_{13}O.NH.CH_3$ . B. Durch fünfstündiges Erhitzen auf  $230^\circ$  von Oenanthsäure und Methylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 6, 248). — Wird bei  $0^\circ$  fest und schmilzt dann bei  $9^\circ$ . Siedep.:  $265,5-266,5^\circ$  (i. D.) bei 758 mm von  $0^\circ$ ; spec. Gew. = 0,895 bei  $15^\circ$ . Löst sich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur viel weniger als bei  $0^\circ$ .

**Oenanthdimethylamid**  $C_9H_{19}NO = C_7H_{13}O.N(CH_3)_2$ . B. Aus Oenanthsäure und  $NH(CH_3)_2$  bei  $230^\circ$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 6, 248). — Bleibt bei  $-10^\circ$  flüssig. Siedep.:  $242,5-243,5^\circ$  (i. D.) bei 758,5 mm von  $0^\circ$ ; spec. Gew. = 0,894 bei  $15^\circ$ .

**Oenanthäthylamid**  $C_9H_{19}NO = C_7H_{13}O.NH(C_2H_5)$ . Schmelzp.:  $5-6^\circ$ ; Siedep.:  $267,5$  bis  $268,5^\circ$  bei 767 mm von  $0^\circ$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 6, 248).

**Oenanthdiäthylamid**  $C_{11}H_{23}NO = C_7H_{13}O.N(C_2H_5)_2$ . Bleibt bei  $-15^\circ$  flüssig. Siedepunkt:  $257,5-258,5^\circ$  bei 765 mm von  $0^\circ$ ; spec. Gew. = 0,881 bei  $15^\circ$  (FR., KL., R. 6, 249).

8. **Caprylsäureamid, Oktanamid**  $C_8H_{17}NO = C_8H_{15}O.NH_2$ .

1. **Normalcaprylsäureamid**. Blätter. Schmelzp.:  $110^\circ$ . Siedet nicht unzersetzt (FELLETER, J. 1868, 624).

Das durch Erhitzen von caprylsaurem Ammoniak (HOFMANN, B. 15, 983) oder aus Nonansäureamid  $C_8H_{17}.CO.NH_2$  bereitete **Caprylsäureamid** schmilzt bei  $105-106^\circ$  (HOFMANN, B. 17, 1408). 100 Thle. siedendes Wasser lösen 0,454 Thle. Amid; fast unlöslich in kaltem Wasser.

2. **Aminocaprylamid**  $C_8H_{15}N_2O = C_8H_{13}.CH(NH_2).CO.NH_2$ . B. Aus dem entsprechenden Nitril, durch Einleiten von Salzsäuregas in dessen wässrige Lösung, ohne abzukühlen (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 128). Der erhaltene Niederschlag des salzsauren Salzes wird aus Alkohol umkrystallisiert, durch  $NH_3$  zerlegt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. — Krystallinisch, reagirt stark alkalisch, zieht  $CO_2$  aus der Luft an. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter HCl, in Aminocaprylsäure und  $NH_4Cl$ .

$C_8H_{15}N_2O.HCl$ . Kleine, flache Säulen. —  $(C_8H_{15}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ . Vierseitige Tafeln, in Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol. — Aus dem salzsauren Salz wird durch Natriumdicarbonat das Salz einer complicirten Carbaminsäure gefällt.  $(C_8H_{15}N_2O)_2.CO_2 = C_8H_{17}N_2O.CO.O(C_8H_{13}N_2O)$ . Die Lösung dieses Salzes giebt, erst beim Kochen mit  $BaCl_2$ , einen Niederschlag von  $BaCO_3$ .

2. **Amid der Säure aus Harzessenz** (Lwow, B. 20, 1023). Glänzende Blättchen. Schmelzp.:  $84-85^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

9. **Amide**  $C_9H_{19}NO$ .

1. **Pelargonsäureamid**  $C_9H_{17}O.NH_2$ . Blättchen. Schmelzp.:  $92-93^\circ$  (SCHALPEJEV, B. 6, 1252; Z. 6, 119).

Das Amid, durch Erhitzen von pelargonsaurem Ammoniak auf  $230^\circ$  bereitet (mit Pelargonsäure aus Undecylensäure), bildet eine perlmutterglänzende Krystallmasse. Schmelzp.:  $99^\circ$  (HOFMANN, B. 15, 984). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

2. **Isononylamid**. Aus Isononylnitril und alkoholischem Kali entsteht ein bei  $80-81^\circ$  (KULLHEM, A. 173, 322) und aus Isononylsäureäthylester mit  $NH_3$  ein bei  $105^\circ$  schmelzendes Amid (KULLHEM, A. 176, 308).

3. **Amid der Säure aus Harzessenz** (Lwow, B. 20, 1023). Glänzende Blättchen. Schmelzp.:  $77-78^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser.

**10. Caprinsäureamid**  $C_{10}H_{21}NO = C_{10}H_{19}O.NH_2$ . *D.* Durch Erhitzen von caprinsäurem Ammoniak auf  $230^\circ$  (die Caprinsäure durch Oxydation von Fuselöl bereitet) (HOFMANN, *A.* 15, 984). — Schmelzp.:  $98^\circ$  (H.; vgl. ROWNEY, *A.* 79, 243).

**11. Undekylsäureamid**  $C_{11}H_{23}NO$ .

Amid der Säure aus Harzessenz (Lwow, *B.* 20, 1023). Glänzende Blättchen. Schmelzp.:  $80-81^\circ$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser.

**12. Laurinsäureamid**  $C_{12}H_{25}NO = C_{12}H_{23}O.NH_2$ . *D.* Aus Laurinsäurechlorid und  $NH_3$  (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1729). Aus Duodekylnitril  $C_{12}H_{25}.CN$  und Schwefelsäure (Lutz, *B.* 19, 1441). — Schmelzp.:  $102^\circ$  (K., St.);  $97^\circ$  (L.).

**13. Tridekylsäureamid**  $C_{13}H_{27}NO = C_{13}H_{25}O.NH_2$ . *B.* Man löst 1 Vol. Tridekylnitril  $C_{13}H_{25}.CN$  in 1 Vol. Vitriolöl und fällt die Lösung, nach 24 Stunden, durch Wasser (Lutz, *B.* 19, 1439). — Seideglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $98,5^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**14. Myristinsäureamid**  $C_{14}H_{29}NO = C_{14}H_{27}O.NH_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Trimyristin  $C_3H_5(C_{14}H_{27}O_2)_3$  mit alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$  (MASINO, *A.* 202, 174). Aus Myristinsäureäthylester und konzentriertem, wässrigem Ammoniak bei  $250^\circ$ ; durch Erhitzen von myristinsäurem Ammoniak, im Rohr, auf  $230^\circ$  (REIMER, WILL, *B.* 18, 2016). — Schuppen. Schmelzp.:  $102^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol,  $CHCl_3$  und Benzol, schwer in Aether.

**15. Lactarsäureamid**  $C_{15}H_{31}NO = C_{15}H_{29}O.NH_2$ . Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $108^\circ$  (CHUIT, *Bl.* [3] 2, 158). Schwer löslich in Aether.

**16. Palmitinsäureamid**  $C_{16}H_{33}NO = C_{16}H_{31}O.NH_2$ . Schmelzp.:  $101,5^\circ$  (CARLET, *J.* 1859, 367);  $106-107^\circ$  (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730);  $104-105^\circ$  (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 991).

**17. Stearinsäureamid**  $C_{18}H_{37}NO = C_{18}H_{35}O.NH_2$ . *B.* Aus Stearinsäureäthylester und Ammoniak (CARLET, *J.* 1859, 367) bei  $180^\circ$  (HOFMANN, *B.* 15, 984). Beim Erhitzen von stearinsäurem Ammoniak auf  $230^\circ$  (HOFMANN). Aus rohem Stearinsäurechlorid und konc. Ammoniak (TURPIN, *B.* 21, 2186). Beim Erhitzen von Hexadekylmalonaminsäure auf  $130$  bis  $150^\circ$  (HELL, SADOMSKY, *B.* 24, 2781). — Schmelzp.:  $108,5-109^\circ$  (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730).

**18. Arachinsäureamid**  $C_{20}H_{41}NO = C_{20}H_{39}O.NH_2$ . Schmelzp.:  $98-99^\circ$  (SCHEVEN, GÖSSMANN, *A.* 97, 262).

## C. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ .

**1. 3,3-Dichlorakrylsäureamid**  $C_3H_3Cl_2NO = CCl_2:CH.CO.NH_2$ . Nadeln (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $112-113^\circ$  (WALLACH, *A.* 193, 25).

**2. Crotonsäureamid, 2-Butenamid**  $C_4H_7NO = CH_3.CH:CH.CO.NH_2$ . *B.* Entsteht, neben  $\beta$ -Chlorbuttersäureäthylester, beim Stehen von salzsaurem Chlorbutyrimidoäthyläther an der Luft (PINNER, *B.* 17, 2008).  $CH_3.CHCl.CH_2.C(NH).OC_2H_5.HCl = C_4H_7NO + C_2H_5Cl + HCl$ . — Dünne Nadeln. Schmelzp.:  $149-152^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Aus Crotonsäure direkt vermochten BEILSTEIN und WIEGAND (*B.* 18, 483) nur ein flüssiges Amid darzustellen.

$\alpha$ -Chlorcrotonamid  $C_4H_6ClNO = CH_3.CH:CCl.CO.NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlorcrotonsäurechlorid und wässrigem Ammoniak (SARNOW, *A.* 164, 103). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von blausaurem Butyrylchloral in absolutem Alkohol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1488).  $C_4H_5Cl_3O.CNH + 4NH_3 = C_4H_4ClO.NH_2 + 2NH_4Cl + NH_4CN$ . — Blättchen. Schmelzp.:  $107^\circ$ ; Siedep.:  $230-240^\circ$  (S.); Schmelzp.:  $112^\circ$  (P., K.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.



**2,3-Dijoderotonsäureamid**  $C_4H_5J_2NO = CH_3.CJ:CJ.CO.NH_2$ . *B.* Aus dem Chlorid jener Säure und  $NH_3$  (BRUCK, *B.* 26, 844). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 175–176°, unter völliger Zersetzung.

### 3. Amide $C_6H_9NO$ .

1. **Tiglinsäureamid.** Chlortiglinsäureamid  $C_6H_8ClNO = CH_3.CCl:C(CH_3).CO.NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von *s*- $\alpha$ -dichlordimethylsuccinaminsäurem Ammonium in Alkohol (von 50%) (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] 41, 471). — Prismen. Schmelzp.: 108°.

2. **Amid**  $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ .  $\alpha$ -Cyanallylessigsäureamid  $C_6H_8N_2O = CH_2:CH.CH_2.CH(CN).CO.NH_2$ . Schmelzp.: 98°; Siedep.: 289° (HENRY, *J.* 1889, 639). Unlöslich in Aether und  $CHCl_3$ .

3. **Tetramethylencarbonsäureamid, Cyclobutanmethyramid**  $CH_2 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} CH.CO.NH_2$ . *B.* Bei 8stündigem Erhitzen von tetramethylencarbonsäurem Ammon auf 230 bis 250° (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2694). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 138°. Siedep.: 240°. Leicht löslich in Wasser, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Liefert, mit Kalilauge und Brom, eine Base  $C_4H_9N$ .

4. **Hexanaphtencarbonsäureamid**  $C_7H_{13}NO = C_6H_{11}.CO.NH_2$ . Dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 123,5° (ASCHAN, *B.* 23, 874). Ziemlich löslich in Wasser sehr leicht in Alkohol u. s. w.

5. **Heptanaphtencarbonsäureamid**  $C_8H_{15}NO = C_7H_{13}.CO.NH_2$ . Silberglänzende Platten oder Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 133°. Siedet, unter partieller Zersetzung, gegen 250° (O. ASCHAN, *B.* 24, 2713).

6. **Nonaphtensäureamid**  $C_9H_{17}NO = C_8H_{15}.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 128–130° (MARKOWNIKOW, *Ж.* 19, 156). Gleich dem Dekanaphtenamid.

### 7. Amide $C_{10}H_{19}NO$ .

1. **Campholsäureamid**  $C_{10}H_{17}O.NH_2$ . *B.* Aus dem Chlorid der Säure und  $NH_3$  (ERRERA, *G.* 22, [1] 212). — Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 79–80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

2. **Dekanaphtensäureamid.** Dünne, kurze, flache Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 101–105° (MARKOWNIKOW, *Ж.* 19, 156). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Wird durch konc.  $HCl$  leicht zerlegt.

8. **Undekanaphtensäureamid**  $C_{11}H_{21}NO = C_{10}H_{19}.CO.NH_2$ . Schmelzp.: 126–129° (MARKOWNIKOW, *Ж.* 19, 157).

9. **Oelsäureamid**  $C_{18}H_{35}NO = C_{18}H_{33}O.NH_2$ . *D.* Man lässt Mandelöl (ROWNEY, *J.* 1856, 532) oder Haselnussöl mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte stehen (CARLET, *J.* 1859, 368). — Krystallwarzen; Schmelzp.: 75° (C.), 78–81° (R.).

**Elaidinsäureamid**  $C_{18}H_{33}O.NH_2$ . *B.* Aus Elaidin (elaidinsäurem Glycerin) und alkoholischem  $NH_3$  (ROWNEY, *J.* 1855, 532). — Krystalle; Schmelzp.: 92–94°.

### 10. Amide $C_{22}H_{43}NO = C_{22}H_{41}O.NH_2$ .

1. **Erucasäureamid.** *B.* Aus Erucasäureanhydrid und  $NH_3$  (REIMER, WILL, *B.* 19, 3326). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 84°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol.

2. **Brassidinsäureamid.** Schmelzp.: 90° (REIMER, WILL).

## D. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ .

I. **Pentachlorpentolsäureamid, Pentachlor-2,4-Pentadienamid**  $C_5H_2Cl_5NO = CCl_2.CCl.CCl:CCl.CO.NH_2$ . *B.* Beim Stehen einer mit Ammoniak gesättigten Lösung von  $\gamma\gamma$ -Hexachlorketo-*r*-Penten  $\begin{smallmatrix} CCl_2.CCl_2 \\ CCl.CCl_2 \end{smallmatrix} > CO$  in Benzol (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 2222). —

Rhomboëder (aus Aether + Lignoïn). Schmelzp.: 116°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Lignoïn.

**2. Sorbinsäureamid**  $C_6H_9NO = C_6H_7O.NH_2$ . *B.* Aus dem Chlorid der Sorbinsäure und Ammoniak (HOFMANN, *A.* 110, 138). — Nadeln. Leicht schmelzbar. Löslich in Wasser und Alkohol.

**3. Campholensäureamid (Isocampherxim)**  $C_{10}H_{17}NO = C_9H_{15}.CO.NH_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen des Nitrils dieser Säure mit alkoholischem Kali (NÄGELI, *B.* 17, 808). Entsteht auch beim Erhitzen von campholensäurem Ammoniak auf 250° (GOLDSCHMIDT, SCHMIDT, *B.* 17, 2071). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 125°. Destillirt nur in kleinen Mengen unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in heißem Wasser. Löslich in concentrirten Säuren und daraus durch Alkalien fällbar. Liefert mit Natriumäthylat und Methyljodid keinen Methyläther.

## E. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ .

Die Amide der Oxyssäuren  $OH.R_nH_{2n}.CO_2H$  entstehen, analog jenen der einbasischen Säuren, durch Behandeln der Anhydride  $C_nH_{2n-2}O_2$  oder der Ester  $OH.R_nH_{2n}.CO_2.R_1$  mit Ammoniak (resp. primären Alkoholbasen). Man kann sie aber auch aus den Estern der substituirten Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  erhalten:  $CH_3Cl.CO_2.C_2H_5 + CH_3.NH_2 + H_2O = OH.CH_2.CO.NH(CH_3).HCl + C_2H_5.OH$ . Sie entstehen ferner durch Behandeln der zugehörigen Nitrile mit Säuren.  $CCl_3.CH(OH).CN + H_2O = CCl_3.CH(OH).CO.NH_2$ .

Da die Aethersäuren  $RO.C_nH_{2n}.CO_2H$  sich durchaus wie beständige einbasische Säuren verhalten, so entstehen begreiflicherweise bei der Einwirkung von Ammoniak (resp. primärer Alkoholbasen) auf die Ester jener Säuren Amide, welche von Alkalien oder Säuren, ganz wie die Amide der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  zerlegt werden.  $C_2H_5O.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_3 = C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2 + C_2H_5.OH$  und  $C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2 + KHO = C_2H_5O.CH_2.CO_2K + NH_3$ . Es wird also nur das Alkoholradikal an der Carboxylgruppe durch das Ammoniak verdrängt.

Die Amide der  $\gamma$ -Oxyssäuren bereitet man durch Schütteln der  $\gamma$ -Oxyssäureanhydride mit conc. wässrigem  $NH_3$ . Beim Erhitzen für sich oder, bei längerem Kochen mit Wasser, zerfallen sie in  $NH_3$  und die Anhydride (FIRRIE, *A.* 256, 148).

Das Anfangsglied der Säurereihe  $C_nH_{2n}O_3$  — die Kohlensäure — unterscheidet sich von den homologen Säuren wesentlich dadurch, dass sie eine zweibasische Säure ist. Dem entsprechend liefert auch die Kohlensäure Amide, welche von den Amidn der übrigen Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  theilweise abweichen. Es leiten sich von der Kohlensäure ab: eine Aminsäure  $NH_2.CO.OH$ , ein Imid  $NH.CO$  und ein Amid  $NH_2.CO.NH_2$ , d. h. Derivate, wie sie von zweibasischen Säuren bekannt sind. Auch das Verhalten jener Derivate entspricht ganz jenem der analogen Derivate zweibasischer Säuren. Ersetzt man in den Homologen der Kohlensäure das Hydroxyl des Alkoholrestes durch Amid, so entstehen keine Aminsäuren (wie bei der Kohlensäure), sondern man erhält die bereits früher beschriebenen Aminosäuren.  $OH.CH_2.CO_2H$  — Glykolsäure,  $OH.CH_2.CO.NH_2$  — Glykolsäureamid,  $NH_2.CH_2.CO_2H$  — Aminoessigsäure,  $NH_2.CH_2.CO.NH_2$  — Aminoacetamid.

### I. Amide der Kohlensäure.

Die Amide der Kohlensäure verkohlen nicht, beim Erhitzen, sondern geben  $CO_2$ ,  $NH_3$ , Cyansäure und Mellon. Beim Schmelzen mit Kali liefern sie Kaliumcyanat und, beim Glühen mit wasserfreiem  $CaO$ , Cyanamid (EMICH, *M.* 10, 351).

1. **Carbaminsäure (Aminoameisensäure)**  $CH_3NO_2 = NH_2.CO.OH$ . Nicht im freien Zustande bekannt, Carbaminsäure Salze finden sich im Serum des Hundes (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 12, 423). Carbaminsäures Ammoniak bildet sich beim Zusammen-treffen von Kohlensäure und Ammoniak in der Kälte, und zwar sowohl der trocknen als der feuchten Gase. Es verbinden sich zwei Volume  $NH_3$  mit einem Volum  $CO_2$  (GAY-LUSSAC; DAVY; ROSE, *A.* 30, 47).  $2NH_3 + CO_2 = NH_2.CO_2.NH_4$ . (Dieses Salz findet sich daher auch im käuflichen, festen Ammoniumcarbonat.) Selbst beim Einleiten von  $NH_3$  und  $CO_2$  in Wasser entsteht carbaminsäures Salz (DIVERS, *J.* 1870, 269; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 184). Dasselbe Salz entsteht auch bei der Oxydation von Glycin, Leucin und Tyrosin mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 12, 417; 16, 187). Natriumcyanamid geht, beim Erhitzen mit wässrigem Alkohol, zum Theil in carbaminsäures Natrium über (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 329).  $CN.NHNa + 2H_2O = NH_2$ .



$\text{CO}_2\text{Na} + \text{NH}_3$ . — Versetzt man ein carbaminsaures Salz mit einer Mineralsäure, so wird sofort  $\text{CO}_2$  entwickelt.  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{NH}_4 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} = \text{CO}_2 + \text{NH}_3$ . Die carbaminsauren Salze sind beständiger, doch zersetzen sie sich in wässriger Lösung schon in der Kälte, wenn auch langsam, rasch in der Wärme, unter Bildung von  $\text{NH}_3$  und kohlensaurem Salz.  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{K} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{KHCO}_3$ . Von den Carbonaten unterscheiden sie sich durch ihre Löslichkeit in Wasser. Carbaminsaure Alkalien geben, in verdünnter Lösung, mit  $\text{CaCl}_2$  keinen Niederschlag. Die carbaminsauren Alkalien zerfallen, beim Glühen, in Wasser und Cyanate.  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{K} = \text{CNOK} + \text{H}_2\text{O}$ . Die Salze der Erden unterliegen einer gleichen Zerlegung, nur zersetzen sich die gebildeten Cyanate gleich weiter.  $(\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2)_2\text{Ca} = (\text{CNO})_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{CNO})_2\text{Ca} = \text{CN}\cdot\text{NCa} + \text{CO}_2$  (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 199). Weit beständiger als die Salze sind die Ester der Carbaminsäure.

Salze: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 180. —  $\text{NH}_4\cdot\text{CH}_2\text{NO}_2$ . *D.* Man leitet in abgekühlten, absoluten Alkohol trockenes Kohlensäure- und Ammoniakgas, erhitzt die Krystalle mit dem Alkohol, im Rohr, auf  $100-110^\circ$  und presst sie dann ab (BASAROW, *J. pr.* [2] 1, 283). Darstellung: DIVERS, *J.* 1870, 269; MENTE, *A.* 248, 235. — Zerfließliche Blättchen. Schmilzt nicht beim Erhitzen. Löst sich unzersetzt und unter merklicher Abkühlung in  $1\frac{1}{2}$  Thln. Wasser; die Lösung hält bald kohlensaures Ammoniak. Löst sich in 2 Thln. konzentriertem Ammoniak von  $15^\circ$  und kann daraus, durch Abkühlen, krystallisiert werden (DIVERS). Zerfällt bei  $59-60^\circ$  vollständig in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ . Dissociationsspannung: NAUMANN, *A.* 160, 1; *B.* 18, 1157; HORSTMANN, *A.* 187, 48; ERCKMANN, *B.* 18, 1154. Geht beim Erhitzen, im Rohr, auf  $130-140^\circ$  in Harnstoff über. —  $\text{Na}\cdot\text{CH}_2\text{NO}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Beim Versetzen einer konzentrierten Lösung des Ammoniaksalzes in Ammoniak mit Natriumäthylat (DRECHSEL). — Prismen. Verliert, über Schwefelsäure, alles Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser. Das wasserhaltige Salz hinterlässt beim Glühen Natriumcarbonat; das wasserfreie Salz hinterlässt Natriumcyanat. —  $\text{K}\cdot\text{CH}_2\text{NO}_2$ . Zerfließlich. —  $\text{Ca}(\text{CH}_2\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . *D.* Man leitet in starkes Ammoniak  $\text{CO}_2$  ein und setzt Kalkmilch hinzu, solange diese sich löst. Dann filtrirt man direkt in das gleiche Volum auf  $0^\circ$  abgekühlten absoluten Alkohols. Der Niederschlag wird mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und starkem Ammoniak gewaschen (DRECHSEL). — Feines Krystallpulver. Löst sich klar in Wasser, die Lösung wird rasch trübe. Die Lösung des Salzes in Ammoniak ist um so beständiger, je konzentrierter das Ammoniak ist. Zersetzt sich ziemlich rasch an der Luft. Wird von Säuren, selbst von Essigsäure, sofort unter Brausen zerlegt. Hinterlässt bei  $100^\circ$  ein Gemenge von  $\text{CaCO}_3$  und unzersetztem Salz.  $2\text{Ca}(\text{CH}_2\text{NO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{H}_4\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_7$  [=  $\text{CaCO}_3 + (\text{CH}_3\text{NO}_2)_2\text{Ca}$ ]. Beim Glühen hinterbleibt Cyanamidcalcium  $\text{CN}\cdot\text{NCa}$ . — Verhalten von carbaminsaurem Ammoniak gegen  $\text{CaCl}_2$ : DIVERS, *J.* 1870, 270; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 169 und 183. —  $\text{Sr}(\text{CH}_2\text{NO}_2)_2$ . Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; die Lösung zersetzt sich noch schneller als jene des Calciumsalzes. —  $\text{Ba}(\text{CH}_2\text{NO}_2)_2$ . Aeußerst unbeständig. Wie es scheint, bildet das Baryumsalz mit  $\text{BaCl}_2$  ein beständigeres Doppelsalz.

Carbaminsäurechlorid. Durch Ueberleiten von  $\text{COCl}_2$  über erhitzten Salmiak erhält man das Chlorid  $\text{NH}_2\cdot\text{COCl}$  (s. S. 1254). In gleicher Weise liefern die Salze primärer Basen Chloride der alkylirten Carbaminsäuren.  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3 + \text{COCl}_2 = \text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COCl} + \text{HCl}$  (GATTERMANN, *A.* 244, 30). Diese Chloride werden, durch Wasser, in  $\text{HCl}$  und primäre Basen zerlegt.  $\text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{NH}_2\cdot\text{CH}_3 + \text{CO}_2$ . Mit Alkohol liefern sie Carbaminsäureester oder Allophansäureester und mit Basen alkylirte Harnstoffe.  $\text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COCl} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$ . —  $\text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{COCl} + \text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{HCl}$ .

Carbaminsäureester entstehen (die Literaturnachweise s. beim Aethylester) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorameisenester oder auf Kohlensäureester.  $\text{ClCO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ; —  $\text{CO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ . Sie bilden sich ferner beim Einleiten von Cyansäure in Alkohol (neben Allophansäureester):  $\text{NH}\cdot\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , und beim Stehenlassen einer Lösung von Chlorcyan in Alkoholen (WÜRTZ, *A.* 60, 264; 79, 286):  $\text{CNCl} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{CO}\cdot\text{NH}$  und  $\text{CO}\cdot\text{NH} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Aus Carbaminsäurechlorid und Alkoholen.  $\text{NH}_2\cdot\text{COCl} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$ . Harnstoff verbindet sich, in höherer Temperatur, mit Alkoholen zu Carbaminsäureestern.  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3$ . (Um das freie Ammoniak zu binden, wendet man salpetersauren Harnstoff an.)

Die Carbaminsäureester sind fest, in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether, und unzersetzt flüchtig. Durch Erhitzen mit Ammoniak, im Rohr, zerfallen sie in Harnstoff und Alkohole; mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  liefern sie Alkylcarbonimide. Beim Behandeln mit (1 Mol.) alkoholischem Kali zerfallen sie in Kaliumcyanat und Alkohole (ARTH, *A. ch.* [6] 8, 430).

$NH_2.CO_2.C_2H_5 + KOH = CNOK + C_4H_9.OH + H_2O$ . Der Wasserstoff der Aminogruppe kann in ihnen durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Derivate der ersteren Art entstehen durch Vereinigen von Alkylcarbonimiden mit Alkoholen.  $[C_2H_5.N.CO + C_2H_5.OH = NH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5]$  oder durch Vermischen von Chlorameisenester mit Alkohobasen  $[Cl.CO_2.C_2H_5 + NH_2(CH_3) = NH(CH_3).CO_2.C_2H_5 + HCl]$ . Durch Behandeln der Carbaminsäureester mit Säurechloriden können Säureradikale eingeführt werden:  $NH_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.Cl = NH(C_2H_5O).CO_2.C_2H_5 + HCl$ . Gegen Aldehyde verhalten sich die Carbaminsäureester wie Alkohobasen, d. h. sie verbinden sich mit Aldehyden direkt und unter Wasseraustritt. Namentlich bei Gegenwart von etwas starker Salzsäure erfolgt die Vereinigung rasch (BISCHOFF, *B.* 7, 608, 1078).

Die alkylirten Carbaminsäuren sind ebenso wenig existenzfähig als die freie Carbaminsäure. Dafür lassen sich aber die Chloride dieser alkylirten Säuren leicht gewinnen, z. B.  $N(C_2H_5)_2.COCl$ . Dieselben sind als Amide der Chlorameisensäure beim Chlorameisensäureamid abgehandelt.

**Methylester (Urethylan)**  $C_2H_5.NO_2 = NH_2.CO_2.CH_3$ . *B.* Aus  $CNCl$  und Holzgeist (ECHEVARRIA, *A.* 79, 110). Aus  $NH_2.COCl$  und Holzgeist (GATTERMANN, *A.* 244, 39). — Längliche Tafeln. Schmelzp.:  $52^\circ$ ; Siedep.:  $177^\circ$ . 100 Thle. Wasser von  $11^\circ$  lösen 217 Thle., und 100 Thle. Alkohol lösen bei  $15^\circ$  73 Thle.

**Aethylester (Urethan)**  $C_3H_7.NO_2 = NH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Chlorameisenester und  $NH_3$  (DUMAS, *A.* 10, 284). Aus Kohlensäureäthylester und Ammoniak (CAHOURS, *A.* 56, 266). Die Lösung von Chlorcyan in Alkohol hält, nach einiger Zeit, Kohlensäureester und Carbaminsäureester (WÜRTZ, *A.* 79, 286). Beim Einleiten von Cyansäure in Alkohol (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 54, 370; 58, 260). Beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit absolutem Alkohol auf  $120-130^\circ$  (BUNTE, *A.* 151, 181). Entsteht schon bei längerem Kochen von Harnstoff mit Alkohol (HOFMANN, *B.* 4, 268). Aus Cyan und alkoholischer Salzsäure (s. Cyan). Aus  $NH_2.COCl$  und Weingeist (GATTERMANN, *A.* 244, 40). — Blättchen. Schmelzp.:  $49-50^\circ$  (CREATH, *B.* 8, 384). Siedep.:  $180^\circ$  (WÜRTZ);  $184^\circ$  (CLOËZ, *A.* 104, 324). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, sehr schwer in Ligroïn (JAFÉ, *H.* 14, 396). Geht, beim Erhitzen mit Ammoniak auf  $180^\circ$ , in Harnstoff über. Beim Erhitzen mit Anilin auf  $180^\circ$  entsteht Carbanilid  $CO(NH.C_6H_5)_2$ . Beim Erhitzen für sich auf  $200^\circ$  wird Cyanursäure gebildet (SMOLKA, *M.* 11, 199). Das Natriumsalz liefert mit Chlorameisensäureäthylester Iminodicarbonsäureäthylester  $NH(CO_2.C_2H_5)_2$ . Chlor, bei  $90-100^\circ$ , in Urethan geleitet, erzeugt Dichloräthylidenurethan (s. S. 1257). Zerfällt, schon in der Kälte (MULDER, *R.* 6, 170), mit (1 Mol.) alkoholischem Kali in Kaliumcyanat und Alkohol (ARTH, *Bl.* 41, 334). Beim Erhitzen mit  $CO.Cl_2$  und Benzol auf  $75^\circ$  entsteht Allophansäureäthylester. Beim Erhitzen mit Acetessigester auf  $150^\circ$  entsteht Carboxylaminocrotonsäureäthylester (s. Aminocrotonsäure). Beim Eintragen von Natrium (nicht aber von Kalium) in eine ätherische Urethanlösung entsteht ein Salz  $NHNa.CO_2.C_2H_5$ , das unlöslich in Aether, aber sehr leicht löslich in Alkohol ist (MULDER); aus der alkoholischen Lösung scheidet sich allmählich Natriumcyanat aus. Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Urethan,  $HgCl_2$  und  $KOH$  entsteht ein gelatinöser Niederschlag  $NH_2.CO_2.C_2H_5$  (MULDER; vgl. JACQUEMIN, *Bl.* 46, 306).

**Chloräthylester**  $C_2H_5.CINO_2 = NH_2.CO_2.CH_2.CH_2.Cl$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Chlorameisensäure-2-Chloräthylester (NEMIROWSKY, *J. pr.* [2] 31, 174). — Große Prismen. Schmelzp.:  $76^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Ein Chloräthylester  $NH_2.CO_2.CH_2.CH_2.Cl$  entsteht aus Chloräthylalkohol  $CH_2.Cl.CH_2.OH$  und  $NH_2.COCl$  (GATTERMANN, *A.* 244, 41). Derselbe krystallisiert aus heissem Wasser in Blättern. Schmelzp.:  $115^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser.

**Propylester**  $C_3H_7.NO_2 = NH_2.CO_2.C_3H_7$ . *a. Normalpropylester.* *B.* Durch Erhitzen von Propylalkohol mit Harnstoff (CAHOURS, *J.* 1873, 748). Aus Chlorameisensäurepropylester und  $NH_3$  (ROEMER, *B.* 6, 1102). — Lange Prismen. Schmelzp.:  $53^\circ$ ; Siedep.:  $194-195^\circ$  (C.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether.

**2,3-Dichlorpropylester**  $C_3H_7.Cl_2.NO_2 = NH_2.CO_2.CH_2.CHCl.CH_2.Cl$ . Große, rhombische Krystalle. Schmelzp.:  $75^\circ$  (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 22).

*b. Isopropylester.* Nadeln. Schmelzp.:  $36-37^\circ$  (SPICA, VARDA, *G.* 17, 166).

**s-Dichlorisopropylester**  $C_3H_7.Cl_2.NO_2 = NH_2.CO_2.CH(CH_2.Cl)_2$ . Große Krystalle. Schmelzp.:  $80^\circ$  (OTTO, *J. pr.* [2] 44, 20).

**Isobutylester**  $C_5H_{11}.NO_2 = NH_2.CO_2.C_4H_9$ . Schmelzp.:  $55^\circ$ ; Siedep.:  $206-207^\circ$  (MYLIUS, *B.* 5, 973). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether (HUMANN, *A.* 95, 372).

**Isamylester**  $C_6H_{13}.NO_2 = NH_2.CO_2.C_5H_{11}$ . Nadeln. Schmelzp.:  $60^\circ$ . Siedep.:  $220^\circ$  (MEDLOCK, *A.* 71, 106). Löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser.



**Sekundäroktylester**  $C_6H_{13}NO_2 = NH_2.CO_2.CH(CH_3).C_6H_{13}$ . *B.* Aus  $CNCl$  und Methylhexylcarbinol bei  $100^\circ$  (ARTH, *A. ch.* [6] 8, 431). — Krystalle. Schmelzp.:  $54-55^\circ$ ; Siedep.:  $230-232^\circ$ ;  $135^\circ$  bei 20 mm. Hinterlässt, bei der Destillation an der Luft, etwas Cyanursäure. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**Allylester**  $C_4H_9NO_2 = NH_2.CO_2.C_3H_5$ . Sehr zerfließliche Krystalle. Schmelzp.:  $21.5-22^\circ$ ; Siedep.:  $203-204^\circ$  (TOENÖE, *B.* 21, 1288).

**Aethylenester**  $C_4H_8N_2O_4 = (NH_2.CO_2)_2.C_2H_4$ . *B.* Aus  $NH_2.COCl$  und Glykol (GATTERMANN, *A.* 244, 42). — Krystallinische Flocken. Schmelzp.:  $147-149^\circ$ . Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol oder Eisessig, schwer in  $CS_2$  und Aether.

**Glycerinester**  $C_6H_{11}N_2O_6 = (NH_2.CO_2)_3.C_3H_5$ . *B.* Aus  $NH_2.COCl$  und Glycerin (GATTERMANN). — Nadelchen (aus Eisessig). Schmelzp.:  $215^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig; unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

**Carbaminsäurechlorid**  $CO.NH.HCl = NH_2.CO.Cl$ . *B.* Beim Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über Kaliumcyanat (WÜHLER, *A.* 45, 357). Beim Ueberleiten von  $COCl_2$  über, auf  $400^\circ$  erhitzten, Salmiak, bei Abschluss von Sonnenlicht (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* 244, 30). — Flüssig. Krystallisiert zuweilen in langen Säulen. Schmelzp.:  $50^\circ$ . Siedep.:  $61-62^\circ$  (G., SCH.). Riecht äußerst heftig. Wird von Wasser stürmisch in  $CO_2$  und  $NH_4Cl$  zerlegt. Mit Alkoholen entstehen Carbaminsäureester und Allophan-säureester. Zerfällt bald in  $HCl$  und Cyamelid. Mit ungelöschtem Kalk entsteht heftig Calciumcyanat. Wirkt heftig auf Basen ein unter Bildung von substituierten Harnstoffen. Reagiert in Gegenwart von  $AlCl_3$ , leicht auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Phenol-äther, unter Bildung (aromatischer) Säuren.

**Methylcarbaminsäure**  $NH(CH_3).CO_2H$ . **Methylester**  $C_3H_7NO_2 = NH(CH_3).CO_2.CH_3$ . *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und Methylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 353). — Flüssig. Siedep.:  $158^\circ$  bei 766,3 mm von  $16,5^\circ$ ; spec. Gew. = 1,065 bei  $15^\circ$  (FR., KL.).

**Nitrosoderivat**  $C_3H_6N_2O_3 = N(NO)(CH_3).CO_2.CH_3$ . Flüssig. Spec. Gew. = 1,218 bei  $15^\circ$  (KLOBBIE, *R.* 9, 139).

**Nitroderivat**  $C_3H_6N_2O_4 = N(CH_3)(NO_2).CO_2.CH_3$ . *B.* Aus dem Salze  $N(CH_3)(NO_2)$  und Chlorameisensäuremethylester (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 297). — Flüssig. Ammoniak, in die ätherische Lösung geleitet, zerlegt in  $NH_2.CO_2.CH_3$  und  $NH(CH_3)(NO_2)$ .

**Aethylester**  $C_4H_9NO_2 = NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $170^\circ$  (SCHREINER, *J. pr.* [2] 21, 124).

**Nitrosoderivat**  $C_4H_9N_2O_3 = N(NO)(CH_3).CO_2.C_2H_5$ . Gelbrothe Flüssigkeit. Siedep.:  $70^\circ$  bei 27 mm; spec. Gew. = 1,133 bei  $15^\circ$  (KLOBBIE, *R.* 9, 139). Der Dampf wirkt sehr reizend. Wässriges Ammoniak wirkt lebhaft ein.  $C_4H_9N_2O_3 + NH_3 = N_2 + CH_3.OH + NH_2.CO_2.C_2H_5$ . Ebenso entsteht mit Dimethylamin:  $N(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$ . Mit Urethan entstehen  $CO_2$ ,  $N_2$  und  $NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$ . Kalilauge bewirkt Spaltung in  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_3.OH$  und  $C_2H_5.OH$ . Durch Zinkstaub (und Essigsäure) erfolgt wahrscheinlich die Bildung des Hydrazinderivates  $NH_2.N(CH_3).CO_2.C_2H_5$ , das von Oxydationsmitteln leicht in Dimethyltetrazodicarbonsäureester  $[= N.N(CH_3).CO_2.C_2H_5]_2$  übergeführt wird.

**Methylcarbaminsäurechlorid**  $C_2H_4ClNO = NH(CH_3).COCl$ . *B.* Beim Ueberleiten bei  $250-300^\circ$  von  $COCl_2$  über salzsaures Methylamin (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* 244, 34). — Krystallblätter. Schmelzp.:  $90^\circ$ . Siedet bei  $93-94^\circ$ , dabei in  $HCl$  und Methylcarbonimid zerfallend, die sich beim Erkalten wieder verbinden.

**Dimethylcarbaminsäure**  $N(CH_3)_2.CO_2H$ . **Methylester**  $C_4H_9NO_2 = C_3H_5NO_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.:  $131^\circ$ ; spec. Gew. = 1,012 bei  $15^\circ$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 299). Höchst konc.  $HNO_3$  erzeugt den Ester  $N(CH_3)(NO_2).CO_2.CH_3$ .

**Aethylester**  $C_5H_{11}NO_2 = N(CH_3)_2.CO_2.C_2H_5$ . Siedep.:  $139-140^\circ$  (SCHREINER). Siedep.:  $147^\circ$  bei 760 mm; spec. Gew. = 0,9725 bei  $15^\circ$  (FRANCHIMONT, *R.* 3, 233). Löst sich in höchst konc.  $HNO_3$  unter Bildung von  $N(CH_3)(NO_2).CO_2.CH_3$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 298). Liefert mit Ammoniak keinen a-Dimethylharnstoff.

**Aethylcarbaminsäuremethylester**  $C_4H_9NO_2 = NH(C_2H_5).CO_2.CH_3$ . *B.* Aus Chlorameisensäuremethylester und Aethylamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 355). — Flüssig. Siedep.:  $165^\circ$  bei 769,8 mm bei  $14^\circ$ ; spec. Gew. = 1,019 bei  $15^\circ$ .

**Nitrosoderivat**  $C_4H_8N_2O_3 = N(NO)(C_2H_5).CO_2.CH_3$ . Flüssig. Spec. Gew. = 1,143 bei  $15^\circ$  (KLOBBIE, *R.* 9, 140).

**Aethylester**  $C_5H_{11}NO_2 = NH(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Durch Erhitzen von Aethylcarbonimid  $C_5H_9N.CO$  mit absolutem Alkohol auf  $100^\circ$  (WÜRTZ, *J.* 1854, 565). Aus Aethylamin und Chlorameisenester (SCHREINER). — Flüssig. Siedep.:  $174-175^\circ$ . Spec. Gew. = 0,9862 bei  $21^\circ$ . Zerfällt beim Kochen mit Kali in Alkohol,  $NH_3$ ,  $CO_2$  und Aethylamin.

**Aethylcarbaminsäurechlorid**  $C_3H_6ClNO = NH(C_2H_5).CO.Cl = C_2H_5.N.CO.HCl$ . *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in Aethylcarbonimid oder beim Destilliren von salzsäurem *s*-Diäthylharnstoff (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 107).  $(C_2H_5.NH_2)_2CO + 2HCl = C_2H_5.N.CO.HCl + C_2H_5.NH_2.HCl$ . Beim Ueberleiten von  $COCl_2$  bei 250–270° über salzsäures Aethylamin (GATTERMANN, SCHMIDT, *A.* 244, 36). — Stechend riechende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen stark zu Thränen reizt. Siedet, unter Spaltung in  $HCl$  und  $C_2H_5.N.CO$ , bei 92–93° (*G.*, *Sch.*; vgl. *GAL*, *Bl.* 6, 435). Wird von Wasser heftig zersetzt in  $CO_2$  und salzsaures Aethylamin. Liefert mit Anilin Aethylphenylharnstoff. Beim Destilliren über  $CaO$  entsteht Aethylcarbonimid. Mit Toluol und  $AlCl_3$  entsteht das Aethylamid der *p*-Toluylsäure. —  $C_2H_5.N.CO.HBr$ . Flüssig. Siedep.: 118–122° (*GAL*).

**$\beta$ -Oxäthylcarbaminsäure**  $C_3H_7NO_3 = OH.CH_2.CH_2.NH.CO_2H$ .

**Anhydrid**  $C_3H_5NO_2 = \begin{matrix} CH_2O \\ CH_2NH \end{matrix} \rangle CO$ . *B.* Beim Kochen von 8 g  $\beta$ -Bromäthylaminhydrobromid mit 100 g  $H_2O$  und 12 g  $AgCO_3$  (GABRIEL, *B.* 21, 568).  $CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr + Ag_2CO_3 = C_3H_5NO_2 + 2AgBr + H_2O$ . — Flache Krystalle (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 90–91°. Leicht löslich in Wasser.

**Propylcarbaminsäure**  $C_4H_9NO_2 = NH(C_3H_7).CO_2H$ . **Methylester**  $C_5H_{11}NO_2 = C_4H_9NO_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 180° bei 755 mm; spec. Gew. = 0,992 bei 15° (THOMAS, *R.* 9, 71).

**Propylnitrocarbaminsäuremethylester**  $C_5H_{10}N_2O_4 = N(NO_2.C_3H_7).CO_2.CH_3$ . *D.* Man tröpfelt (1 Thl.) Propylcarbaminsäuremethylester in (3–4 Thle.) eiskalte, höchst concentrirte Salpetersäure, gießt das Gemisch auf angefeuchtete Sodakrystalle und schüttelt mit Aether aus (THOMAS, *R.* 9, 71). — Bleibt bei –20° flüssig. Explodirt bei 200°; spec. Gew. = 1,187 bei 15°.

**Propylcarbaminsäureäthylester**  $C_6H_{13}NO_2 = NH(C_3H_7).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Propylamin und Chlorameisenester (SCHREINER). — Siedep.: 186°.

**Anhydrochloroxypropylcarbaminsäure**  $CH_2Cl.CH.CH_2.NH.CO$  s. S. 307.

**Isopropylcarbaminsäuremethylester**  $C_5H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.CH.NH.CO_2.CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 165,5°; spec. Gew. = 0,981 bei 15° (THOMAS, *R.* 9, 71).

**Isopropylnitrocarbaminsäuremethylester**  $C_5H_{10}N_2O_4 = (CH_3)_2.CH.N(NO_2).CO_2.CH_3$ . Flüssig. Nicht destillirbar. Spec. Gew. = 1,1585 bei 15° (THOMAS, *R.* 9, 73).

**Isoamylcarbaminsäureäthylester**  $C_8H_{17}NO_2 = NH(C_5H_{11}).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Dickflüssiges, bitterschmeckendes Oel. Siedep.: 218°; spec. Gew. = 0,93 (CUSTER, *B.* 12, 1329). Fast unlöslich in Wasser.

**Diisoamylcarbaminsäureäthylester**  $C_{13}H_{27}NO_2 = N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5$ . Oel. Erstart nicht bei –20°. Siedep.: 246–247° (CUSTER, *B.* 12, 1334).

**Septdekylurethan**  $C_{27}H_{41}NO_2 = NH(C_{17}H_{35}).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus  $C_{17}H_{35}.N.CO$  und Alkohol (TURPIN, *B.* 21, 2491). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°.

**Aethylendicarbaminsäure**  $C_2H_4(NH.CO_2H)_2$ . **Dimethylester**  $C_6H_{12}N_2O_4 = C_2H_4(NH.CO_2.CH_3)_2$ . *B.* Aus 1 Mol. Aethylendiamin und 2 Mol. Kohlensäuredimethylester bei 100° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 258). — Dünne Tafeln. Schmelzp.: 132–133°. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, in Alkohol und  $CHCl_3$ , weniger in Aether und Benzol. Liefert mit  $HNO_3$  ein Dinitroderivat.

**Dinitroderivat**  $C_6H_{10}N_4O_8 = C_2H_4[N(NO_2).CO_2.CH_3]_2$ . *B.* Beim Auflösen von Aethylendicarbaminsäuredimethylester in höchst concentrirter Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 259). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 132°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in  $CHCl_3$  und Benzol, weniger in Alkohol und Aether. Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht verändert. Liefert mit Ammoniak Dinitroäthylendiamin und Carbaminsäuremethylester.

**Aethylendiurethan**  $C_6H_{16}N_2O_4 = C_2H_4(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Chlorameisensäureäthylester mit einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Aethylendiamin (E. FISCHER, KOCH, *A.* 232, 228). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum. Entsteht auch aus Aethylendiamin und Diäthylcarbonat (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 260). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 112°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich schwer in Wasser.

**Dinitroderivat**  $C_8H_{14}N_4O_8 = C_2H_4[N(NO_2).CO_2.C_2H_5]_2$ . *B.* Beim Auflösen von Aethylendiurethan in höchst konc.  $HNO_3$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 260). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 83–84°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$  und Benzol, weniger in Alkohol. Wird durch Aufkochen mit Wasser nicht verändert. Beim Destilliren mit Kalilauge werden Alkohol und Aethylendinitramin abgespalten.



**Trimethylendicarbaminsäuredimethylester**  $C_7H_{14}N_2O_4 = CH_2(CH_2.NH.CO_2.CH_3)_2$ . *B.* Beim Vermischen von (1 Mol.) Trimethylendiamin mit (2 Mol.) Dimethylcarbonat (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 347). — Lange Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 74–75°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $CHCl_3$ , schwer in Aether, unlöslich in Ligroin und Benzol.

**Dinitroderivat**  $C_7H_{12}N_4O_8 = CH_2[CH_2.N(NO_2).CO_2.CH_3]_2$ . *B.* Beim Behandeln von (1 Thl.) Trimethylendicarbaminsäuredimethylester mit (5 Thln.) höchst konc. Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 349). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpunkt: 89–90°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, sehr leicht in  $CHCl_3$ . Liefert mit Ammoniak Dinitrotrimethylendiamin und Carbaminsäuremethylester.

**Trimethylendiurethan**  $C_9H_{18}N_2O_4 = CH_3(CH_2.NH.CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Chlorameisensäureäthylester und Trimethylendiamin (FISCHER, KOCH, *A.* 232, 225). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 42°; siedet unzersetzt bei 210° bei 30 mm. Zerfällt bei der Destillation an der Luft fast völlig in Trimethylencarbamid  $C_3H_8N_2H_2.CO$ , Diäthylcarbonat u. s. w. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ .

**Tetramethylendicarbaminsäuredimethylester**  $C_8H_{16}N_2O_4 = C_4H_8(NH.CO_2.CH_3)_2$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von Dimethylcarbonat mit Tetramethylendiamin (DEKKERS, *R.* 9, 95). — Flache Nadeln. Schmelzp.: 128°. Ziemlich löslich in heißem Wasser.

**Dinitroderivat**  $C_8H_{14}N_4O_8 = C_4H_8(N.NO_2.CO_2.CH_3)_2$ . Kleine, glänzende Kristalle (aus Aether). Schmelzp.: 61–62° (DEKKERS). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

**Pentamethylendicarbaminsäuredimethylester**  $C_9H_{18}N_2O_4 = C_5H_{10}(NH.CO_2.CH_3)_2$ . *B.* Bei 2tägigem Stehen von (2 Mol.) Dimethylcarbonat mit (1 Mol.) Pentamethylendiamin (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 350). — Feine, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 114°. Sehr leicht löslich in heißem, absol. Alkohol und in  $CHCl_3$ .

**Dinitroderivat**  $C_9H_{16}N_4O_8 = C_5H_{10}[N(NO_2).CO_2.CH_3]_2$ . *B.* Aus Pentamethylendicarbaminsäuredimethylester und 5 Thln. höchst konzentrierter Salpetersäure (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 351). — Kleine, glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 37°. Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$ . Liefert mit Ammoniak Dinitropentamethylendiamin.

**Acetylcarbaminsäure**  $NH(C_2H_3O).CO_2H$ . **Methylester**  $C_4H_7NO_3 = C_3H_4NO_3.CH_3$ . *B.* Aus Carbaminsäuremethylester und Acetylchlorid (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 292; *9*, 140). — Tafeln. Schmelzp.: 93°. Sehr leicht löslich in  $CHCl_3$ . Wird von (wässriger) salpetriger Säure in Essigsäure,  $CO_2$ ,  $N_2$  und Holzgeist zerlegt.

**Äthylester**  $C_6H_9NO_3 = NH(C_2H_3O).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Carbaminsäureäthylester und Acetylchlorid (SALOMON, KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] *9*, 299) oder Essigsäureanhydrid (MC CREATH, *B.* 8, 1182) auf 100°. Beim Erhitzen von Carbaminsäureäthylester mit Essigsäureanhydrid auf 150° entstehen nur Acetamid,  $CO_2$  und Essigester.  $NH_2.CO_2.C_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = NH_2(C_2H_3O) + CO_2 + C_2H_3O_2.C_2H_5$ . — Nadeln. Schmelzp.: 77–78°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von Alkalien leicht verseift; mit alkoholischem Kali entstehen  $C_2H_3O_2.C_2H_5$ ,  $K_2CO_3$  und  $NH_3$  (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104).

**Methylacetylcarbaminsäureäthylester**  $C_8H_{11}NO_3 = C_3H_5O.N(CH_3).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von 30 g  $NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$  mit 60 g Essigsäureanhydrid und 4 g  $ZnCl_2$  (KLOBBIE, *R.* 9, 142). — Schmilzt bei –9 bis –8°. Siedep.: 189° (kor.) bei 768,5 mm; spec. Gew. = 1,083 bei 15°.

**Butyrcarbaminsäuremethylester**  $C_6H_{11}NO_3 = NH(C_4H_7O).CO_2.CH_3$ . Lange, flache, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 107–108° (FR., KL., *R.* 8, 293).

**Iminodicarbonsäure**  $NH(CO_2H)_2$ . **Dimethylester**  $C_4H_7NO_4 = NH(CO_2.CH_3)_2$ . *B.* Man erhitzt ein Gemisch von Carbaminsäuremethylester und Chlorameisensäuremethylester, gelöst in der vierfachen Menge Toluol, mit (2 At.) Natrium (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 294; KL., *R.* 9, 141). Der erhaltene Niederschlag wird durch verd.  $H_2SO_4$  zerlegt. — Glänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 134°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und  $CHCl_3$ , wenig in Aether, unlöslich in Ligroin. Wird von salpetriger und von konc. Salpetersäure nicht angegriffen.

**Diäthylester (Carboxäthylurethan)**  $C_6H_{11}NO_4 = NH(CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Chlorameisensäureester und  $KCNO$ , in Gegenwart von alkoholhaltigem Aether (WÜRTZ, HENRIGER, *Bl.* 44, 30). Der Körper entsteht nur infolge eines Alkoholgehaltes im Aether. Er ist das einzige Einwirkungsprodukt, wenn man Chlorameisensäureäthylester,  $KCNO$  und absoluten Alkohol auf einander wirken lässt.  $CO.N.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O = C_6H_{11}NO_4$ . Er entsteht auch beim Erhitzen von Chlorameisenester mit Urethan auf 115–120°. Bei einer Operation, wo der Rückstand von der Darstellung des Diäthylcarboxäthylcyanurates

länger erhitzt wurde, entstand Aethylidicarboxäthylcyanurat. — Lange Prismen. Schmelzpunkt:  $49-50^\circ$ ; Siedep.:  $144-145^\circ$  bei 20 mm;  $215^\circ$  (KRAFT, B. 23, 2786). Wird von konc. wässrigem Ammoniak bei  $100^\circ$  in Alkohol und Biuret gespalten. Wird von Chlorameisensäureäthylester nicht verändert. —  $Ag.C_6H_{10}NO_4$ . Würfel.

**Oxalcarbaminsäureäthylester**  $C_7H_{11}NO_6 = NH \left\langle \begin{matrix} CO_2.C_2H_5 \\ C_2O_2.OC_2H_5 \end{matrix} \right. . B.$  Durch Erhitzen von Aethyloxalsäurechlorid mit Urethan (SALOMON, J. pr. [2] 9, 292).  $Cl.C_2O_2.OC_2H_5 + NH_2.CO_2.C_2H_5 = (CO_2.C_2H_5).NH(C_2O_3.C_2H_5) + HCl$ . — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $45^\circ$ .

**Cyancarbaminsäure (Cyanaminokohlensäure)**  $NH(CN).CO_2H$  s. Cyanamid.

**Guanolin (Guanidokohlensäureäthylester)**  $C_4H_9N_3O_2 + \frac{1}{2} H_2O = CH_3N_3(CO_2.C_2H_5) + \frac{1}{2} H_2O$ . B. Beim Erhitzen von Guanidodikohlensäureester mit alkoholischem  $NH_3$  auf  $100^\circ$  (NENCKI, B. 7, 1589).  $CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3 + NH_3 = C_4H_9N_3O_2 + NH_2.CO_2.C_2H_5$ . — Blättrige Krystalle des rhombischen Systems. Schmilzt bei  $100^\circ$  und wasserfrei bei  $114$  bis  $115^\circ$ . In Wasser und Alkohol leicht löslich.

$(C_4H_9N_3O_2.HCl).PtCl_4$ . —  $C_4H_9N_3O_2.HNO_3$ . Rhombische Säulen (NENCKI, J. pr. [2] 17, 238). —  $C_4H_9N_3O_2.H_2SO_4$ . Rhomboëdrische Krystalle (charakteristisch).

**Guanidodikohlensäurediäthylester**  $C_7H_{13}N_3O_4 = CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3$ . B. Aus Guanidin (in alkoholischer Lösung) und Chlorameisenester (NENCKI, B. 7, 1588).  $CH_3N_3 + 2ClCO_2.C_2H_5 = CH_3(CO_2.C_2H_5)_2N_3 + 2HCl$ . — Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $162^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether.

**Carbaminsäureester und Aldehyde. 1. Derivate des Acetaldehyds. Aethylidenurethan**  $C_8H_{16}N_2O_4 = CH_3.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Aldehyd mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (NENCKI, B. 7, 160). Bei mehrtägigem Stehen eines Gemisches von Acetal  $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$ , Urethan und starker Salzsäure (BISCHOFF, B. 7, 629). Bei mehrtägigem Zusammenstehen von Aldehydammoniak mit Chlorameisensäureäthylester, in der Kälte (W. SCHMIDT, J. pr. [2] 24, 124). — Nadeln. Schmelzp.:  $125-126^\circ$ . Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether, Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, rasch in Aldehyd und Urethan.

**Chloräthylidenurethan**  $C_8H_{16}ClN_2O_4 = CH_2Cl.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Chloracetal  $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$  mit einer kleinen Menge starker Salzsäure (BISCHOFF, B. 7, 630). Beim Einleiten von Chlor in blausäurehaltigen Alkohol (BISCHOFF, B. 5, 81). Beim Einleiten von Chlor in eine gesättigte Lösung von Aethylidenurethan in absolutem Alkohol (W. SCHMIDT, J. pr. [2] 24, 122) (Darstellung von Chloräthylidenurethan). — Nadeln. Schmelzp.:  $147^\circ$ . Nicht unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Aether und Alkohol; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt. — Verhalten: BISCHOFF, B. 5, 83.

**Dichloräthylidenurethan**  $C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 = CHCl_2.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Cyanquecksilber (STENHOUSE, A. 33, 92; BISCHOFF, B. 5, 82). In dieser Reaktion entsteht, durch Einwirkung von Chlor auf Cyanquecksilber, Chlorcyan, das mit dem Alkohol Urethan liefert. Andererseits erzeugt das Chlor aus dem Alkohol Dichloracetal und Salzsäure. Urethan und Dichloracetal reagieren dann aufeinander, bei Gegenwart von Salzsäure:  $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2 + 2NH_2.CO_2.C_2H_5 = C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 + 2C_2H_6O$ . Beim Einleiten von Chlor in, auf  $90-100^\circ$  erwärmtes, Urethan (W. SCHMIDT, J. pr. [2] 24, 120). I.  $NH_2.CO_2.C_2H_5 + Cl_2 = CHCl_2.CHO + COCl_2 + NH_4Cl + HCl$ . — II.  $2C_3H_7NO_2 + CHCl_2.CHO = C_8H_{14}Cl_2N_2O_4 + H_2O$ . (Darstellung von Dichloräthylidenurethan). — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $120^\circ$  (B.);  $122^\circ$  (SCHMIDT). Leicht löslich in Alkohol und Aether, wenig löslich in kaltem Wasser. Löst sich unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure und in warmem Ammoniak.

**Aethylidenpropylurethan**  $C_{10}H_{20}N_2O_4 = CH_3.CH(NH.CO_2.C_3H_7)_2$ . B. Man versetzt eine Lösung von Carbinsäurepropylester in Aldehyd mit etwas Salzsäure (BISCHOFF, B. 7, 1082). — Nadeln. Schmelzp.:  $115-116^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol.

**Chloralurethan**  $C_5H_8Cl_3NO_3 = CCl_3.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von Urethan in Chloral mit starker Salzsäure (BISCHOFF, B. 7, 631). — Blättrige Masse. Schmelzp.:  $103^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Unlöslich in kaltem Wasser; wird von heißem Wasser in Chloral und Urethan gespalten. Zerfällt, beim Erhitzen für sich, schon bei  $100^\circ$  in seine Komponenten. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid + Kalilauge entsteht ein Anhydroderivat  $C_5H_6Cl_3NO_2$  (Schmelzp.:  $143^\circ$ ) (MOSCHELES, B. 24, 1803).

**Bromalurethan**  $C_5H_8Br_3NO_3 = CBr_3.CH(OH).NH.CO_2.C_2H_5$ . B. Wie Chloralurethan (BISCHOFF, B. 7, 632). — Pulveriger Niederschlag. Schmelzp.:  $132^\circ$ . Unlöslich in Wasser.



2. **Derivat des Butyrychlorals**  $C_4H_7Cl_3NO_3 = C_4H_5Cl_2(OH).NH.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Butyrylchloral, Urethan und Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 632). — Kleine Prismen. Schmelzp.: 123—125°.

3. **Derivat des Isovaleraldehyds**  $C_{11}H_{23}N_2O_4 = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Isovaleraldehyd, Urethan und wenig konzentrierter Salzsäure (BISCHOFF, *B.* 7, 633). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 126°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, in Urethan und Isovaleraldehyd.

**Chlorderivat**  $C_{11}H_{21}ClN_2O_4 = C_5H_9Cl.(NH.CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Aus gechlortem Isovaleraldehyd, Urethan und Salzsäure (BISCHOFF). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 130°. Beständiger als das chlorfreie Produkt. Spaltet sich beim Erwärmen mit verdünnten Säuren nur allmählich.

**Dimethyltetrazondicarbonsäure**  $C_4H_8N_4O_4 = CO_2H.N(CH_3).N:N.N(CH_3).CO_2H$ .

**Dimethylester**  $C_6H_{12}N_4O_4 = C_4H_8N_4O_4(CH_3)_2$ . *B.* Man behandelt das Nitrosoderivat  $N(CH_3)(NO).CO_2.CH_3$  mit Zinkstaub und verd. Essigsäure und fällt die Lösung durch Bromwasser (KLOBBE, *R.* 9, 150). — Schmelzp.: 184°.

**Diäthylester**  $C_8H_{16}N_4O_4 = C_4H_8N_4O_4(C_2H_5)_2$ . Schmelzp.: 127—128° (KL.). Sublimierbar.

**Diäthyltetrazondicarbonsäuredimethylester**  $C_8H_{16}N_4O_2 = [N.N(C_2H_5).CO_2.CH_3]_2$ . *B.* Aus  $N(NO)(C_2H_5).CO.CH_3$  mit Zinkstaub und verd. Essigsäure u. s. w. (KLOBBE, *R.* 9, 151). — Schmelzp.: 88—89°.

**Monothiocarbaminsäure**  $CH_3NSO = NH_2.CSOH$ . Es existiren zwei Reihen isomerer Ester dieser Säure:

$NH_2.CO.SR$   
Carbaminthiolsäure

$NH_2.CS.OR$   
Carbaminthionsäure, Thiocarbaminsäure.

Salze konnten nur von der Carbaminthiolsäure dargestellt werden. Beide Esterarten entstehen bei der Einwirkung von starker Salzsäure auf eine Lösung von Rhodanalkalium in Alkoholen (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 358).  $C_2H_5O + CNSK + HCl = CH_2NSO.C_2H_5 + KCl$ . Mit Holzgeist entsteht vorzugsweise der Ester  $NH_2.CO.SCH_3$ , mit Weingeist aber in größerer Menge der Ester  $NH_2.CS.OC_2H_5$ . Beim Behandeln von Aethylrhodanid mit Alkohol und Salzsäure erhält man Carbaminthiolsäureester.  $C_2H_5.SCN + H_2O = C_2H_5S.CO.NH_2$ .

a. **Carbaminthiolsäure**  $NH_2.CO.SH$ . Ammoniaksalz  $NH_2.CO.SNH_4$ . *B.* Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kohlenoxysulfid (BERTHELOT, *J.* 1868, 160).  $COS + 2HN_3 = NH_2.COS.NH_4$ . Entsteht auch beim Einleiten von COS in wässriges Ammoniak, namentlich bei 0° (SCHMIDT, *B.* 10, 191). — *D.* Man sättigt absoluten Alkohol mit trockenem Ammoniakgas und leitet COS ein. Das ausgeschiedene Salz muss rasch filtrirt und mit Aether gewaschen werden (KRETZSCHMAR, *J. pr.* [2] 7, 474). — Farblose Krystalle. Aeufserst leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Das trockne Salz färbt sich an der Luft rasch gelb, unter Bildung von Schwefelammonium. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung im Rohr auf 100° entsteht kein Rhodanammonium, sondern nur Schwefelammonium und Ammoniumcarbonat.  $NH_2.COS.NH_4 + 2H_2O = (NH_4)HS + (NH_4)HCO_3$ . Das trockne Salz zerfällt, im Rohr bei 130—140°, in  $H_2S$  und Harnstoff (K.). Die gleiche Zerlegung erfolgt, wenn man die wässrige Lösung des Salzes, in der Kälte, mit Bleicarbonat oder mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat schüttelt. (Rasche Darstellung von Harnstoff.) Beim Behandeln des Ammoniaksalzes mit Quecksilberoxyd, in der Kälte, entsteht zunächst Ammoniumcyanat und dann erst Harnstoff (FLEISCHER, *B.* 9, 438).  $NH_2.COS.NH_4 + HgO = CNO.NH_4 + HgS + H_2O$ . Säuren entwickeln aus dem Ammoniaksalz sofort Kohlenoxysulfid. Das Ammoniaksalz verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt, z. B. mit Bittermandelöl:  $NH_2.COS.NH_4 + 2C_7H_6O = NH_2.COS.N(C_6H_5)_2 + 2H_2O$  (MULDER, *A.* 168, 240). — Dass dem Ammoniumsalz die oben angenommene Formel und nicht etwa  $NH_4.CS.ONH_4$  entspricht, ergibt sich daraus, dass dasselbe mit Aethylbromid den Ester  $NH_2.COS.C_2H_5$  liefert (FLEISCHER, *B.* 9, 991). —  $Hg_2(CH_2NSO)_2$ . Niederschlag (MARCHESINI, *G.* 22 [1] 352).

**Methylester**  $C_2H_5NSO = NH_2.CO.SCH_3$ . *B.* Entsteht, neben wenig des isomeren Esters, beim Versetzen einer kochenden, konzentrirten Lösung von Rhodanalkalium in Holzgeist mit überschüssiger Salzsäure (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 375). — Große monokline Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 95—98°. Leicht löslich in Aether, weniger in Alkohol und heissem Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, in Methylmercaptan  $CH_3(SH)$  und Harnstoff. Beim Erwärmen mit Anilin auf 100° entstehen Methylmercaptan, Diphenylharnstoff  $CO(NH.C_6H_5)_2$  und Ammoniak.

**Aethylester (Thiourethan)**  $C_3H_7NSO = NH_2.CO.SC_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von  $NH_4$  in Thiochlorameisenester  $Cl.COS.C_2H_5$  (SALOMON, *J. pr.* [2] 7, 256). Aus  $NH_2.COS.NH_4$  und

Aethylbromid (FLEISCHER, *B.* 9, 991). Entsteht auch in geringer Menge bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den Ester  $CO(SC_2H_5)_2$  (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] 10, 32) und bei der Einwirkung von überschüssiger Salzsäure auf eine alkoholische Rhodan-kaliumlösung (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 375). Bei längerem Stehen einer mit Salzsäuregas gesättigten Lösung von Aethylrhodanid in absolutem Alkohol (PINNER, *B.* 14, 1083). — Blättrige Tafeln. Schmelzp.:  $102^\circ$  (PINNER);  $108^\circ$  (FLEISCHER). Sublimirt zum Theil unzerfällt. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem, in Alkohol und Aether. Zerfällt beim Erhitzen, im Rohr auf  $150^\circ$ , glatt in Merkaptan und Cyanursäure (P.). Zerfällt, mit alkoholischem Ammoniak, in Harnstoff und Merkaptan; beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge werden  $NH_3$  und Merkaptan gebildet. Wird von  $P_2O_5$  in Aethylrhodanid übergeführt. — Giebt mit  $AgNO_3$ ,  $CuSO_4$  und  $HgCl_2$  weisse Niederschläge (C., S.).

**Aethylcarbaminthiolsäureäthylester**  $C_6H_{11}NSO = NH(C_2H_5).CO.SC_2H_5$ . *B.* Aus Merkaptan und  $CO.NC_2H_5$ , bei  $120^\circ$  (HOFMANN, *B.* 2, 118). — Oel. Schwerer als Wasser. Siedep.:  $204-208^\circ$ . Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren, in Merkaptan,  $CO_2$  und Aethylamin.

**Isomylester**  $C_6H_{13}NSO = NH_2.CO.S.C_5H_{11}$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in das Chlorid  $C_5H_{11}S.COCl$  (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 247). Man zieht den gebildeten Ester durch Aether aus. — Glänzende Blättchen. Schmelzp.:  $107^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali, in  $NH_3$ ,  $CO_2$  und  $C_5H_{11}.SH$ . Mit alkoholischem Ammoniak entstehen  $C_5H_{11}.SH$  und Harnstoff. Anilin spaltet in  $NH_3$ ,  $C_5H_{11}.SH$  und  $CO$  ( $NH.C_6H_5$ ).

**Carbaminthioglykolsäure**  $C_3H_5NSO_3 = NH_2.CO.SCH_2.CO_2H$ . *B.* Versetzt man ein rhodanessigsäures Salz mit Salzsäure, so geht die freiwerdende Rhodanessigsäure sofort in Carbaminthioglykolsäure über (NENCKI, *J. pr.* [2] 16, 11; CLAEßSON, *B.* 10, 1350).  $CN.SCH_2.CO_2H + H_2O = NH_2.CO.SCH_2.CO_2H$ . — Rechtwinklige Tafeln oder rhombische Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $132-134^\circ$  (CL.), bei  $143^\circ$  (N.). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 180. Leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser, weniger in Aether. Die trockne Säure zerfällt beim Schmelzen in Cyansäure und Thioglykolsäure (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 69). Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, unter Abscheidung von Thioglykolsäure. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure entstehen Thioglykolsäure und Senfölessigsäure  $CS.N.CH_2.CO_2H$ . Mit Salzen schwerer Metalle ( $Ag.NO_3$ , ...) wird sofort thioglykolsäures Salz gebildet. Alkalien wirken langsam ein unter Bildung von  $NH_3$  und Thioglykolsäure. Salpetersäure oxydirt zu Sulfoessigsäure ( $SO_3H.CH_2.CO_2H$ , Oxalsäure,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2SO_4$  —  $K.C_4H_7NSO_3$ ). Feine Nadeln (aus Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (CLAEßSON). —  $Ca(C_3H_4NSO_3)_2 + 2H_2O$ . Feine Prismen (CL.).

**Methylester**  $C_4H_7NSO_3 = C_3H_7NSO_3.CH_3$ . *B.* Beim Kochen der freien Säure mit Holzgeist und  $HCl$ ; entsteht auch beim Versetzen einer siedenden Lösung von rhodanessigsäurem Kalium in Holzgeist mit Schwefelsäure (von  $50\%$ ) oder beim Erhitzen von rhodanessigsäurem Methylester mit verdünnter Salzsäure (CLAEßSON). — Schuppen (aus Aether). Schmelzp.:  $75-80^\circ$ . Liefert, beim Behandeln mit Sublimat, die Quecksilberverbindung von thioglykolsäurem Methylester.  $2C_3H_7NSO_3.CH_3 + HgCl_2 + 2H_2O = 2CO_2 + 2NH_4Cl + (CH_3O.CO.CH_2S)_2Hg$ . Beim Kochen des Methylesters mit Holzgeist und Methyljodid wird Trimethylsulfinjodid  $S(CH_3)_3J$  gebildet.

**Senfölessigsäure**  $CS.N.CH_2.CO_2H = CO \begin{smallmatrix} S.CH_2 \\ \backslash \\ NH.CO \end{smallmatrix} (?)$  — s. S. 1228.

**Carboiminocarbamindithioglykolsäure**  $C_6H_8N_2S_3O_5 = NH.C \begin{smallmatrix} S.CH_2.CO_2H \\ \backslash \\ NH.CO.SCH_2.CO_2H \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Abdampfen einer Lösung von Rhodanessigsäure in wasserhaltigem Aether (CLAEßSON, *B.* 14, 731).  $2SCN.CH_2.CO_2H + H_2O = C_6H_8N_2S_3O_5$ . — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei  $149^\circ$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heissem. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, schneller durch Salzsäure, in Carbaminthioglykolsäure, resp.  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Thioglykolsäure. Zerlegt Carbonate, wird aber von Basen sehr leicht in Carbaminthioglykolsäure übergeführt.

**Carbaminthiomilchsäure**  $C_4H_7NSO_3 = NH_2.CO.SCH_2.CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von (10,5 g) Xanthogenamid mit (20 g)  $\beta$ -Jodpropionsäure (LANGLET, *B.* 24, 3849). Entsteht auch, in geringer Menge, beim Kochen von  $\beta$ -Jodpropionsäureäthylester mit  $KCN$  und Alkohol und Erhitzen des öligen Reaktionsproduktes mit  $HCl$  (L.). — Glasglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $147,5^\circ$ . —  $Ca(C_4H_7NSO_3)_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ba.A_2 + 2H_2O$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2.C_4H_7NSO_3$ . Niederschlag.



**Anhydrid (Sinapanpropionsäure)**  $C_4H_5NSO_2 = CO \begin{smallmatrix} S. CH_3 \\ NH.CO \end{smallmatrix} CH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von (10,5 g) Xanthogenamid mit (20 g)  $\beta$ -Jodpropionsäure und (10 g) Essigsäureanhydrid (LANGLET, *B.* 24, 3851). — Breite Nadeln oder rhombische Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.: 159°. Sublimirt unzersetzt. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit  $HgO$  entsteht Thiomilchsäure.

**b. Carbaminthionsäureester (Thiocarbaminsäureester)**  $NH_2.CS.OR$ . Die Ester der Thiocarbaminsäure entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Ester der Xanthogensäuren.  $RO.CS_2.R_1 + NH_3 = RO.CS.NH_3 + R_1(SH)$ . Es sind krystallisirte, nicht flüchtige Körper, welche von alkoholischem Kali in Rhodankalium und Alkohole zerlegt werden.  $RO.CS.NH_3 + KOH = CNSK + H_2O + R(OH)$ . Auch alkoholisches Ammoniak bewirkt, bei höherer Temperatur, Spaltung in Rhodanammonium und Alkohole (CONRAD, SALOMON, *J. pr.* [2] 10, 33). Die Thiocarbaminsäureester verbinden sich, nach Art primärer Basen, mit Aldehyden unter Wasseraustritt:  $2C_2H_5O.CS.NH_2 + C_6H_5O = (C_2H_5O.CS.NH)_2.C_6H_5 + H_2O$ .

**Methylester**  $C_2H_5NSO = NH_2.CSO.CH_3$ . *B.* Beim Behandeln der Ester  $CH_3O.CS_2.CH_3$  oder  $CH_3O.CS_2.C_2H_5$  mit alkoholischem Ammoniak (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). — Schmelzp.: 43°.

**Aethylester (Xanthogenamid)**  $C_3H_7NSO = NH_2.CS.OC_2H_5$ . *B.* Bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aethylxanthogensäureäthylester  $C_2H_5O.CS_2.C_2H_5$  (DEBUS, *A.* 75, 128), Aethylxanthogensäuremethylester (CHANCEL, *J.* 1851, 513) oder auf Aethyldioxysulfocarbonat (DEBUS, *A.* 72, 11).  $(C_2H_5O.CS_2)_2 + 2NH_3 = C_2H_5O.CS.NH_2 + C_2H_5O.CS_2.NH_2 + S$ . — Monokline Pyramiden. Schmelzp.: 38° (SALOMON, *J. pr.* [2] 8, 115). Ziemlich schwer löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der trockenen Destillation in Merkaptan, Cyansäure und Cyanursäure.  $NH_2.CSO.C_2H_5 = C_2H_5(SH) + CNOH$ . Mit Aetzbaryt oder alkoholischem Kali entstehen Weingeist und Rhodanmetall.  $P_2O_5$  erzeugt Aethylrhodanid (SALOMON, CONRAD, *J. pr.* [2] 10, 34). Mit Kupferchlorid oder salpetriger Säure entsteht ein Oxydationsprodukt  $C_3H_7N_2SO_2$ .

**Verbindungen:** DEBUS, *A.* 82, 262. —  $C_3H_7NSO.CuCl$ . *B.* Beim Fällen einer wässrigen Lösung des Aethylesters mit überschüssigem Kupfersulfat und dann mit Salzsäure. — Kleine, weiße, rhomboëdrische Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich (mit brauner Farbe) in heissem Alkohol. —  $2C_3H_7NSO.CuCl$ . Farblose, schiefe, rhombische Tafeln. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol. —  $3C_3H_7NSO.CuCl$ . —  $4C_3H_7NSO.CuCl$ . Grofse, wasserklare, rhombische Krystalle. —  $2C_3H_7NSO.CuJ$ . —  $3C_3H_7NSO.CuJ$ . —  $C_3H_7NSO.Cu(CNS)$ . —  $2C_3H_7NSO.3Cu(CNS)$ . —  $C_3H_7NSO.10Cu(CNS)$ . —  $2C_3H_7NSO.PtCl_5$  (DEBUS, *A.* 72, 15).

**Oxysulfocyanester**  $C_6H_{10}N_2SO_2 = S \begin{smallmatrix} CN.OC_2H_5 \\ CN.OC_2H_5 \end{smallmatrix}$  (?). *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit Wasser angerührtes, Xanthogenamid (DEBUS, *A.* 82, 277).  $2C_2H_5O.CS.NH_2 + N_2O_3 = C_6H_{10}N_2SO_2 + 2H_2O + S + N_2O$ . Entsteht auch beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Xanthogenamid mit Kupferchlorid.  $6C_3H_7NSO + 4CuCl_2 = 4(C_3H_7NSO.CuCl) + C_6H_{10}N_2SO_2 + 4HCl + S$ . — Dünne, prismatische Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter 100°. Verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in  $CO_2$ , Alkohol,  $NH_3$  und Schwefel. — Giebt keine Fällungen mit  $HgCl_2$ ,  $PtCl_4$ ,  $AgNO_3$ .

**Xanthogenamid und Isovaleraldehyd.** Versetzt man ein Gemenge beider Körper mit etwas Salzsäure und dann mit Alkohol, so wird auf Zusatz von Wasser die Verbindung  $C_6H_{10}N_2.(NH.CS.OC_2H_5)_2$  krystallinisch gefällt (BISCHOFF, *B.* 7, 1083). — Dieselbe bildet kleine Blättchen, löst sich wenig in Aether, leicht in Alkohol. Schmelzp.: 108°. Entwickelt beim Erhitzen  $NH_3$  und Cyansäure. Zerfällt, beim Erwärmen mit verd. Salzsäure, in Xanthogenamid und Isovaleraldehyd.

**Isobutylester**  $C_5H_{11}NSO = NH_2.CS.OC_4H_9$ . *B.* Aus Isobutyldioxysulfocarbonat  $(C_4H_9O.CS_2)_2$  und alkoholischem Ammoniak (MYLLUS, *B.* 5, 976). Entsteht auch, neben dem isomeren Ester  $NH_2.CO.SC_4H_9$ , bei der Einwirkung von  $HCl$  auf ein Gemenge von Isobutylalkohol und Rhodankalium (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 380). — Gelblichweiße, rhombische Tafeln (aus Alkohol oder Aether). Schmelzp.: 36°. Zerfällt bei der Destillation grösstentheils in Isobutylmerkaptan und Cyansäure.

**Isomylester**  $C_7H_{15}NSO = NH_2.CS.OC_5H_{11}$ . Oelig (JOHNSON, *A.* 84, 337). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Alkylirte Thiocarbaminsäureester. Aethylthiocarbaminsäureäthylester**  $C_6H_{11}NSO = NH(C_2H_5).CS.OC_2H_5$ . *B.* Aus Aethylsenföl und Weingeist bei 110° (Hor-

MANN, B. 2, 117). — Lauchartig riechendes Oel. Siedep.:  $204-208^\circ$ . Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren, in Alkohol,  $CO_2$ ,  $H_2S$  und Aethylamin. Mit konc.  $H_2SO_4$  entsteht  $COS$ .

**Allylthiocarbaminsäureäthylester**  $C_6H_{11}NSO = NH(C_2H_5).CS.OC_2H_5$ . B. Aus Allylsenföl und Weingeist bei  $100^\circ$  (HOFMANN, B. 2, 119). Entsteht auch, neben dem Salze  $NH(C_2H_5).CS_2K$ , bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Senföl (WILL, A. 52, 30). — Lauchartig riechendes Oel. Siedep.:  $210-215^\circ$  (HOFMANN); spec. Gew. = 1,036 bei  $14^\circ$  (WILL). Giebt mit  $HgCl_2$  einen Niederschlag (WILL).

**Dithiocarbaminsäure**  $CH_3NS_2 = NH_2.CS.SH$ . B. Das Ammoniaksalz bildet sich beim Zusammentreffen von  $CS_2$ ,  $NH_3$  und Alkohol, in der Kälte (ZEISE, *Berx. Jahresb.* 4, 96; DEBUS, A. 73, 26).  $CS_2 + 2NH_3 = NH_2.CS_2.NH_4$ .

Aus dem Ammoniaksalz, kann durch verdünnte Salzsäure und gleichzeitiges Abkühlen auf  $0-10^\circ$ , die freie Dithiocarbaminsäure in farblosen Nadeln gefällt werden. Sie reagiert sauer und löst sich sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Alkohol zerfällt sie in  $CS_2$  und dithiocarbaminsaures Ammoniak (MULDER, A. 168, 232).  $2NH_2.CS_2H = CS_2 + NH_2.CS_2.NH_4$ . Die freie Säure geht, in konzentrierter, wässriger Lösung, rasch in Rhodanwasserstoff über.  $NH_2.CS_2H = CNSH + H_2S$ . Die Salze gehen bei  $100^\circ$  in Rhodanide über.  $NH_2.CS_2Me = CNS.Me + H_2S$ .

Das Ammoniaksalz giebt mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag, der auf Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid weiß wird. (Unterschied der dithiocarbaminsauren Salze von den Rhodaniden.)

Salze: DEBUS. —  $NH_4(NH_2.CS_2)$ . D. Man leitet in 600 Thln. Alkohol von (95%) das Ammoniak aus 150 Thln.  $NH_4Cl$  (und 300 Thln. Kalk), fügt 96 Thle.  $CS_2$  hinzu und lässt bei  $30^\circ$  krystallisiren (MULDER, A. 168, 232). — Lange, dünne, citronengelbe Prismen. Zerfließt an feuchter Luft. Löslich in Alkohol. Verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt.  $NH_2.CS_2.NH_4 + 2C_2H_6O = NH_2.CS_2.N(C_2H_5)_2 + 2H_2O$  (MULDER, A. 168, 235). —  $Zn(NH_2.CS_2)_2$ . Pulveriger Niederschlag. —  $Pb(NH_2.CS_2)_2$ . Weißer Niederschlag. —  $Cu(NH_2.CS_2)_2$ . Gelber, pulveriger Niederschlag, unlöslich in Alkohol.

**Diallylidenammoniumsalz**  $NH_2.CS_2.N(C_2H_5)_2$  siehe S. 958.

**Aethylester**  $C_3H_7NS_2 = NH_2.CS_2.C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von  $H_2S$  in Aethylrhodanid (JEANJEAN, J. 1866, 501). Das Einleiten von  $H_2S$  muss unter dem Druck einer Wassersäule von sechs Fuß Höhe und bei  $100^\circ$  erfolgen (SALOMON, CONRAD, *J. pr.* [2] 10, 29). — Rhombische Krystalle (aus Aether), von unangenehmem Geruche. Schmelzp.:  $41-42^\circ$ . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, in Merkaptan und Rhodanammonium. Aehnlich wirkt alkoholisches Kali:  $NH_2.CS_2.C_2H_5 + KOH = C_2H_5(SH) + KSCN + H_2O$ . Giebt mit  $HgCl_2$ ,  $AgNO_3$  und  $CuSO_4$  weiße Niederschläge (S., C.). Verbindet sich direkt mit Alkyljodiden zu krystallisirten Verbindungen.  $NH_2.CS_2.C_2H_5 + C_2H_5J$ .

**Isopropylester**  $C_4H_9NS_2 = NH_2.CS_2.C_3H_7$ . Rhombische Blättchen. Schmelzp.:  $97^\circ$  (GERLICH, A. 178, 82).

Alkylierte Dithiocarbaminsäuren. Salze dieser Säuren entstehen beim Zusammenbringen von  $CS_2$  mit primären Alkoholbasen:  $2NH_2R + CS_2 = NHR.CS_2.NH_2R$ . Versetzt man diese Salze mit Sublimat, so wird das entsprechende Quecksilbersalz erhalten, und dieses zersetzt sich, bei der trockenen Destillation, unter Bildung von Senföl (Darstellung von Senfölen).  $2NHR.CS_2.NH_2R + HgCl_2 = 2NH_2RCl + (NHR.CS_2)_2Hg$  und  $(NHR.CS_2)_2Hg = 2RN.CS + HgS + H_2S$ .

**Aethylthiocarbaminsaures Aethylamin**  $C_6H_{14}N_2S_2 = NH(C_2H_5).CS_2.NH_2(C_2H_5)$ . B. Aus Aethylamin und  $CS_2$  (HOFMANN, B. 1, 25). — D. Man versetzt eine, im Kältegemisch (aus Eis und Kochsalz) befindliche, Lösung von Aethylamin in absolutem Aether allmählich mit wenig überschüssigem Schwefelkohlenstoff (RUDNEW, *Ж.* 10, 188). — Sechseckige Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $103^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether. Die alkoholische Lösung zerfällt, schon auf dem Wasserbade, zum Theil in  $H_2S$  und Diäthylthioharnstoff  $CS(NH_2.C_2H_5)_2$ . Jod wirkt auf eine alkoholische Lösung des Salzes nach der Gleichung:  $5C_6H_{14}N_2S_2 + 6J = 2CS.NC_2H_5 + CS(NH_2.C_2H_5)_2 + 2CS_2 + 6NH_2(C_2H_5).HJ + 3S$  (RUDNEW).

Die freie Säure wird aus dem Aethylaminsalz, durch wenig Salzsäure, als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel gefällt. Durch überschüssige Salzsäure wird sie in  $CS_2$  und Aethylamin zersetzt. — Das Silbersalz ist ein weißer Niederschlag, der, beim Kochen mit Wasser, in Schwefelsilber und Aethylsenföl zerfällt (HOFMANN, B. 1, 170).  $2NH(C_2H_5).CS_2.Ag = Ag_2S + 2CSN.C_2H_5 + H_2S$ .

**Diäthylthiocarbaminsaures Diäthylamin**  $C_8H_{20}N_2S_2 = N(C_2H_5)_2.CS_2.NH_2(C_2H_5)_2$ . B. Aus  $CS_2$  und Diäthylamin (GRODZKI, B. 14, 2756). — Destillirt fast unzersetzt. Wird von Metalloxyden nicht entschwefelt, sondern wird von ihnen in Diäthylamin und di-



äthylthiocarbaminsaures Salz zerlegt. Jod bewirkt glatte Spaltung in Diäthylamin und Teträthylthiuramdisulfid.

**Trimethylcarbindithiocarbaminsäure**  $C_5H_{11}NS_2 = NH[C(CH_3)_3].CS_2H$ . Das Trimethylcarbinsalz  $NH(C_6H_5)_3S_2.NH_3.C(CH_3)_3$  dieser Säure entsteht beim Eingießen von  $CS_2$  in eine auf  $0^\circ$  abgekühlte ätherische Lösung von Trimethylcarbinamin  $NH_3.C(CH_3)_3$  (RUDNEW, *Ch.* 11, 170). — Das Salz krystallisiert in Blättchen, ist aber sehr unbeständig und entwickelt leicht Trimethylcarbin.

**Isoamylthiocarbaminsäure**  $C_6H_{13}NS_2 = NH(C_5H_{11}).CS_2H$ . Das Isoamylaminsalz  $NH(C_5H_{11}).CS_2.NH_3(C_5H_{11})$  dieser Säure entsteht beim Vermischen von  $CS_2$  mit Isoamylamin und Aether (HOFMANN, *J.* 1859, 379). — Das Salz krystallisiert in Blättchen, löst sich leicht in Alkohol, aber nicht in Wasser oder Aether. Salzsäure scheidet die freie Säure als ein allmählich erstarrendes Oel ab.

**Hexylthiocarbaminsäure**  $C_7H_{15}NS_2 = NH(C_6H_{13}).CS_2H$ . Das Hexylaminsalz  $NH(C_6H_{13}).CS_2.NH_3(C_6H_{13})$  entsteht aus  $CS_2$  und Normalhexylamin. Es bildet eine strahlighkrystallinische Masse (FRENTZEL, *B.* 16, 746).

**Septekylthiocarbaminsaures Septekylamin**  $C_8H_{17}N_2S_2 = NH(C_{17}H_{35}).CS_2.NC_{17}H_{35}$ . *B.* Aus Septekylamin und  $CS_2$ , in der Kälte (TURPIN, *B.* 21, 2489). — Glänzendes Pulver. Schmilzt bei  $90^\circ$  unter Zersetzung.

**Allyldithiocarbaminsäure**  $C_4H_7NS_2 = NH(C_3H_5).CS_2H$ . *B.* Die Salze dieser Säure entstehen beim Vermischen von Allylensenföl mit den alkoholischen Lösungen von Alkalisulfhydraten (WILL, *A.* 92, 60; vgl. *A.* 52, 35).  $C_3H_5.NCS + KHS = C_4H_6NS_2.K$ . — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein. Die Salze zerfallen leicht unter Bildung von Senföl und von Sulfiden. —  $NH_4.C_4H_6NS_2$ . Blättchen. —  $Na.A + 3H_2O$ . —  $K.A$ . Große rhombische Tafeln. —  $Ba.A_2 + 4H_2O$ . Sehr leicht lösliche Blättchen. —  $Pb.A_2$ . Citronengelber Niederschlag, färbt sich bald gelblich grau (WILL, *A.* 52, 36).

**Propargyldithiocarbaminsäure**  $C_4H_5NS_2 = CH:C.CH_2.NH.CS.SH$ . *B.* Bei Kochen einer alkoholischen Lösung von Propargylamin mit  $CS_2$  (PAAL, HEUPEL, *B.* 24, 3041) — Nadeln (aus verd. Alkohol); Blättchen (aus Benzol + Ligoïn). Schmelzp.:  $115^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligoïn.

**Camphylthiocarbaminsäure**  $C_{11}H_{19}NS_2 = NH(C_{10}H_{17}).CS_2H$ . *B.* Aus Camphylamin  $C_{10}H_{19}N$ ,  $CS_2$  und Natronlauge (GOLDSCHMIDT, SCHULHOF, *B.* 19, 713). —  $Na.A + 3H_2O$ . Atlasglänzende Blättchen. — Camphylaminsalz  $C_{11}H_{19}NS_2.C_{10}H_{19}N$ . Entsteht aus Camphylamin und  $CS_2$ . Wird, aus der Lösung in Benzol, durch Ligoïn gefällt. Schmelzp.:  $110-116^\circ$ .

**Piperazyldithiocarbaminsaures Piperazin**  $(CS_2.C_4H_{10}N_2)_2$ . *B.* Aus Diäthylen-diamin und  $CS_2$ , beide gelöst in Alkohol (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 23, 3243). — Sublimiert, ohne zu schmelzen, bei  $230-236^\circ$ . Schwer löslich.

$\mu$ -**Merkapto-c-Thiazolin**  $C_3H_5NS_2 = \begin{matrix} CH_2.S \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2.N \end{matrix} > C.SH$ . *B.* Man vermischt (6 g) Bromäthylaminhydrobromid  $CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr$  mit (20 ccm) dreifach-normaler Natronlauge, fügt dann (3 g)  $CS_2$  und, unter Kühlung, (36 ccm) Alkohol hinzu (GABRIEL, *B.* 22, 1152). Man dampft ein, wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisiert ihn aus Holzgeist um. — Lange Nadeln (aus Holzgeist). Schmelzp.:  $106-107^\circ$ . Löslich in heißem Wasser, in Alkohol,  $CHCl_3$ , Eisessig und warmem Benzol, schwer löslich in Aether, sehr leicht in Alkalien, unlöslich in Säuren und  $CS_2$ . Bei der Oxydation durch Bromwasser entstehen Taurin,  $CO_2$  und  $H_2SO_4$ .

$\mu$ -**Methylmerkapto-c-Thiazolin**  $C_4H_7NS_2 = C_3H_4NS_2(CH_3)$ . *B.* Beim Versetzen von (5 g)  $\mu$ -Merkapto-c-Thiazolin mit alkoholischem Kali (mit 2,4 g KOH) und dann, unter Kühlung, mit (7 g)  $CH_3J$  (GABRIEL, *B.* 22, 1153). — Oel. Siedep.:  $216-217^\circ$ . Unlöslich in Alkalien. Liefert mit Bromwasser Taurin und Methansulfonsäure.

**Acetyldithiocarbaminsäureäthylester**  $C_6H_7NS_2O = NH(C_2H_5O).CS_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von Thiocetsäure mit Äethylrhodanid (CHANLAROW, *B.* 15, 1987).  $C_2H_4OS + C_2H_5.SCN = C_6H_9NS_2O$ . — Glänzende gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $122$  bis  $123^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und heißem Wasser. Reagiert schwach sauer; löst sich leicht in kaltem Barytwasser und wird aus der Lösung, durch Säuren, gefällt. Zerfällt, bei der Destillation, in Thiocetsäure und Äethylrhodanid. Wird beim Kochen mit Barytwasser in Merkaptan und Essigsäure zerlegt.  $2C_6H_9NS_2O + 2Ba(OH)_2 = 2C_2H_5(SH) + Ba(SCN)_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ . Beim Erhitzen mit verdünnter HCl wird Dithiocarbaminsäureester gebildet.  $C_6H_9NS_2O + H_2O = NH_2.CS_2.C_2H_5 + C_2H_5O.OH$ .

**Thiuramsulfid (Thiocarbaminsulfid)**  $C_3H_4N_2S_3 = (NH_2.CS)_2S$ . Das Ammoniumsalz dieser Säure bildet sich, neben trithiokohlensaurem Ammoniak  $CS_3(NH_4)_2$ , aus  $CS_2$ ,

$NH_3$  und absolutem Alkohol in der Kälte (ZEISE, *Berz. Jahresb.* 4, 98).  $4NH_3 + 2CS_2 = (NH_4)_2C_2H_2N_2S_3 + H_2S$ . Aus der Lösung krystallisirt zunächst das trithiokohlensäure Salz und dann erst das Thiuramsulfidsalz. Giebt man dem Alkohol aber etwas Campher, Phenol u. s. w. hinzu, so krystallisirt zuerst das Thiuramsulfidsalz (HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 137). Bei der Einwirkung von wasserhaltiger Schwefelsäure auf Rhodankalium (KLASON, *J. pr.* [2] 36, 62). —  $(NH_4)_2C_2H_2N_2S_3$ . *D.* Man lässt ein Gemisch von je 20 g  $CS_2$ , 2 g Campher und 40 g wässerigem Ammoniak im verstöpselten Gefäße an einem kühlen Orte stehen, bis keine Krystalle mehr abgeschieden werden. Dann gießt man die Flüssigkeitsschichten ab (die obere, orangerothe Schicht darf dabei nicht mit den Krystallen in Berührung kommen), lässt die Krystalle an der Luft liegen, bis sie fast farblos geworden sind, löst sie dann in möglichst wenig Wasser und verdunstet die Lösung im Exsiccator über Aetzalkali (HLASIWETZ, KACHLER). — Schiefprismatische, farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether. Sehr zersetzlich. Das feuchte Salz zerfällt, nach einigen Wochen, in  $H_2S$  und Rhodanammonium.  $(NH_4)_2C_2H_2N_2S_3 = 2NH_4SCN + H_2S$ . Giebt mit Blei- und Silbersalzen gelbliche Niederschläge, die rasch schwarz werden. Durch Chlor oder saure Eisenchloridlösung entsteht Thiuramdisulfid. Aus dem Ammoniaksalz lässt sich, durch verdünnte Mineralsäuren, das freie Thiuramsulfid als ein Oel abscheiden. Dasselbe ist aber äußerst unbeständig und zerfällt rasch in  $CS_2$ ,  $H_2S$ , Schwefel und Rhodanammonium. Das Thiuramsulfid verhält sich wie eine zweibasische Säure. —  $Cu.C_2H_2N_2S_3$ . Canariengelber Niederschlag. Ziemlich beständig. Wird von  $H_2S$  nicht angegriffen.

**Thiuramdisulfid (Thiocarbamindisulfid)**  $C_2H_4N_2S_4 = NH_2.CS.S.S.CS.NH_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von Chlor oder saurer Eisenchloridlösung auf Thiuramsulfidammonium (ZEISE, *A.* 48, 95; HLASIWETZ, KACHLER, *A.* 166, 141).  $2(NH_4)_2C_2H_2N_2S_3 + 2FeCl_3 = C_2H_4N_2S_4 + 2NH_4SCN + 2NH_4Cl + 2FeCl_2$ . Bei der Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf dithiocarbaminsaures Ammoniak (DEBUS, *A.* 73, 27).  $2NH_2.CS.NH_4 + J_2 = (NH_2.CS)_2 + 2NH_4J$ . Beim Versetzen einer conc. wässrigen Rhodankaliumlösung mit conc.  $HCl$ , namentlich in Gegenwart von  $H_2S$  (KLASON, *J. pr.* [2] 36, 60).  $4HCNS + 4H_2O = C_2H_4N_2S_4 + CO_2 + 2NH_3 + CH_2O_2$ . — *D.* Man säuert eine verdünnte Lösung von Thiuramsulfidammonium stark mit Salzsäure an und setzt so lange sehr verdünnte Eisenchloridlösung hinzu, bis die blutrothe Rhodanfärbung nicht mehr verschwindet ( $H$ ,  $K$ ). — Perlglänzende Schuppen. Löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $CS_2$ , Schwefel und Rhodanammonium. Löst sich in alkoholischem Kali unter Bildung von Rhodankalium und (Mehrfach-) Schwefelkalium. Beim Erwärmen mit Anilin entstehen  $NH_2.CS.NH(C_6H_5).HSCN$ ,  $CS(NH.C_6H_5)_2$ ,  $NH_4SCN$ ,  $H_2S$  und Schwefel ( $KL$ ).

**Teträthylthiuramdisulfid**  $C_{10}H_{20}N_2S_4 = [CS.N(C_2H_5)_2]_2S_2$ . *B.* Beim Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von diäthylthiocarbaminsaurem Diäthylamin (GRODZKI, *B.* 14, 2756).  $2N(C_2H_5)_2.CS_2.NH(C_2H_5)_2 + J_2 = C_{10}H_{20}N_2S_4 + 2NH(C_2H_5)_2.HJ$ . — Krystalle. Schmelzp.:  $70^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, schwieriger in kaltem Alkohol und Aether. Wird von Natronlauge und Salzsäure nicht gelöst und wenig angegriffen. Beim Schmelzen mit Kali entweicht Diäthylamin.

**Dimethylthiocarbazinsäure**  $C_3H_8N_2S_2 = N(CH_3)_2.NH.CS.SH$ . *B.* Das Dimethylhydrazinsalz dieser Säure entsteht beim Vermischen von  $CS_2$  mit Dimethylhydrazin (RENOUF, *B.* 13, 2172).  $CS_2 + 2(CH_3)_2N.NH_2 = N(CH_3)_2.NH.CS_2.H.N(CH_3)_2.NH_2$ . — Das Salz bildet eine krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser. Liefert mit Bleiacetat ein Bleisalz, das beim Kochen, unter Senfölgemuch, zersetzt wird.

## 2. Carbonimid, Carbimid $CO.NH$ .

**a. Cyansäure (Isocyansäure).** *B.* Beim Erhitzen von Cyanursäure (WÖHLER, *LIEBIG, Berz. Jahresb.* 11, 84). Beim Erwärmen von Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid (WELTZEN, *A.* 107, 219). Kaliumcyanat entsteht beim Glühen von KCN mit Braunstein (WÖHLER, *Berz. Jahresb.* 3, 78; 4, 92) oder bei der Elektrolyse von Cyankalium (KOLBE, *A.* 64, 237); beim Einleiten von Cyan in Kalilauge oder beim Glühen von Potasche in Cyangas (WÖHLER); beim Einleiten von Chlorcyan in Kalilauge; beim Glühen von carbaminsaurem Kali (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 169). Cyansaures Ammoniak entsteht beim Durchleiten eines Gemenges von Benzoldampf oder Acetylen (aber nicht Aethylen) und  $NH_3$  über eine Platinspirale, welche in einer Röhre auf Dunkelrothgluth erhitzt wird (HERROUN, *Bl.* 38, 410). — *D.* Man erhitzt wasserfreie Cyanursäure im Kohlensäurestrom in einem rechtwinklig gebogenen Verbrennungsrohr. Zunächst wird das Knie erhitzt und dann von diesem aus das übrige Rohr (BAEYER, *A.* 114, 165). Der entwickelte Dampf wird in ein Kältegemisch geleitet.

Sehr flüchtige, stechend nach Eisessig riechende Flüssigkeit. Der Dampf reizt stark zu Thränen. Ein Tropfen der flüssigen Säure auf die Hand gebracht, erzeugt, unter



heftigen Schmerzen, eine weiße Blase. Cyansäure wandelt sich bei 0° innerhalb einer Stunde ruhig in das amorphe, isomere Cyanamid um. Nimmt man die flüssige Säure aus dem Kältegemisch heraus, so erfolgt die Umwandlung explosionsartig (WÖHLER, LIEBIG). Spec. Gew. = 1,140 bei 0°; = 1,1558 bei -20°. Dampfdichte = 1,50 (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 314). Bei der Umwandlung von Cyansäure in Cyanamid entwickelt 1 g Cyansäure 410 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 99). Transformations-tension der Cyansäure: TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 315. 1 g Cyansäure entwickelt beim Verbrennen 2,290 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 101). Cyansäure löst sich in Eiswasser, die Lösung hält sich um so besser, je verdünnter sie ist; oberhalb 0° zerfällt die wässrige Lösung rasch in Kohlensäure und Ammoniak. In Alkoholen löst sich Cyansäure unter Bildung von Allophansäureestern. Dabei verbinden sich jedesmal 2 Mol. Cyansäure mit 1 Mol. eines ein- oder mehratomigen Alkohols. Verbindet sich mit (1 Mol.) HCl. Verbindet sich mit Epichlorhydrin zum Anhydrid der Anhydrochloroxypropylcarbaninsäure (S. 307). Mit Acetaldehyd vereinigt sich Cyansäure zu Trigensäure. Beim Behandeln von Kaliumcyanat mit Natriumamalgam entsteht Formamid. — Cyansaure Alkalien (mit Ausnahme von  $\text{NH}_4\text{CNO}$ ) vertragen Dunkelrothgluth, ohne sich zu zersetzen, zerfallen aber, beim Kochen mit Wasser, in  $\text{NH}_3$  und Carbonate. Die cyansauren Erden, Thalliumcyanat und wahrscheinlich alle Cyanate der schweren Metalle zerfallen, beim Erhitzen, in  $\text{CO}_2$  und Cyanamidsalze (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 208).  $\text{Ca}(\text{CNO})_2 = \text{CaN.CN} + \text{CO}_2$ . Das Ammoniaksalz wandelt sich, beim Erwärmen der wässrigen Lösung, in Harnstoff um. In gleicher Weise gehen die Cyanate der primären und sekundären Basen in die isomeren, substituirten Harnstoffe über. Die Cyanate tertiärer Basen sind keiner analogen Umwandlung fähig. Triäthylphosphin führt Cyansäure in Cyanursäure und Aethylcarbonimid in Cyanursäureäther über (HORMANN, *A. Spl.* 1, 58).

$\text{NH}_4\text{CON}$ . B. Aus dem Kaliumsalz und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . — Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Na.CON}$ . Krystallpulver. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether (MULDER, *R.* 6, 181). —  $\text{K.CON}$ . D. Man erhitzt auf einer flachen Eisenpfanne ein Gemisch aus 2 Thln. entwässertem Blutlaugensalz und 1 Thl. scharf getrocknetem Brauestein, bis die Masse butterartig geworden ist. Die erkaltete Masse wird höchst fein gerieben und mit Alkohol (von 82 Vol. Proc.) ausgekocht (WÖHLER, *P.* 1, 117; LIEBIG, *A.* 38, 108; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 42, 44). Man schmilzt 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. getrockneter Potasche zusammen, lässt etwas erkalten und giebt der noch flüssigen Masse allmählich 15 Thle. Mennige hinzu. Dann kommt der Tiegel wieder ins Feuer, man rührt um, lässt das Blei absitzen und gießt das geschmolzene Kaliumcyanat ab (CLEMM, *A.* 66, 382). — LEA (*J.* 1861, 789) verwendet 850 g Blutlaugensalz, 318 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und setzt alle 10 Minuten je 300–400 g (total 1900 g) Mennige hinzu. Nach dem letzten Zusatz von Mennige erhält man die Masse noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Schmelzen. Das ausgegossene Kaliumcyanat wird mit Alkohol (von 86%) ausgekocht. Man trägt ein inniges Gemisch von 4 Thln. trockenem Blutlaugensalz und 3 Thln.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in Portionen von 3–5 g, in eine (auf dem Gasbrenner) nicht bis zum Glühen des Bodens erhitzte eiserne Schale ein, wobei man jedesmal abwartet, bis das Eingetragene völlig verkohlt ist. Man rührt fortwährend um und vermeidet, dass ein Schmelzen der Masse erfolgt. Man kocht das Produkt wiederholt mit dem fünffachen Volumen Alkohol (von 80%) aus (BELL, *Chem. News*, 32, 100; GATTERMANN, *B.* 23, 1224). Um reines geschmolzenes Kaliumcyanat darzustellen, trägt man Melam in schmelzendes Kali ein, bis eine erkaltete Probe sich in Wasser mit fast neutraler Reaktion löst (VOLHARD, *Privatmitth.*). Man tröpfelt 63 g  $\text{KMnO}_4$ , gelöst in 1 l Wasser, in eine abgekühlte Lösung von 39 g KCN und 10 g KOH in 100 ccm Wasser (VOLHARD, *A.* 259, 378). Geeignet zur Darstellung von Harnstoff. — Kleine Blättchen und Nadeln. Spec. Gew. = 2,048 (MENDIUS, *J.* 1860, 17), = 2,056 (SCHRÖDER, *B.* 12, 563). Leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem, wässrigem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol. Die wässrige Lösung zersetzt sich, beim Stehen, unter Bildung von  $\text{NH}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .  $\text{H}_2\text{S}$ , über das erhitzte Salz geleitet, erzeugt  $\text{K}_2\text{S}$ , KCNS und etwas  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (WÖHLER; JAQUEMIN, *J.* 1860, 239). Bildungswärme des Kaliumcyanats: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114. Lösungswärme = -5,170 Cal. (BERTHELOT, *J.* 1873, 77). —  $\text{KCNO.KCl.PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Wird als gelber Niederschlag erhalten beim Vermischen kalter, alkoholischer Lösungen von  $\text{PtCl}_4$  und KCNO (CLARKE, OWENS, *Am. J.* 3, 350). Unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

$\text{Ba}(\text{CNO})_2$ . D. Man fällt eine mit Baryumacetat versetzte Lösung von Kaliumacetat mit Alkohol. — Feine Nadeln. Löslich in Wasser. —  $\text{Ti.CNO}$  (KUHLMANN, *A.* 126, 78). —  $\text{Pb}(\text{CNO})_2$ . Krystallinischer Niederschlag, wenig löslich in kochendem Wasser. Das trockene Salz ist sehr beständig und eignet sich daher sehr gut zum Aufbewahren von Cyansäure. Mit Ammoniumsulfat behandelt, liefert es leicht reinen Harnstoff. Zu seiner

Darstellung fällt man das rohe Kaliumcyanat mit  $Ba(NO_3)_2$  (zur Entfernung von  $K_2CO_3$ ) und das Filtrat davon mit  $Pb(NO_3)_2$  (WILLIAMS, Z. 1868, 352). —  $Co(CNO)_2 + 2KCNO$  (BLOMSTRAND, J. pr. [2] 3, 206). —  $Ag.CNO$ . Weißer Niederschlag. Spec. Gew. = 4,004 (MENDIUS, J. 1860, 17). Wenig löslich in kochendem Wasser. Leicht löslich in  $NH_3$ ; aus der Lösung krystallisiren Blättchen einer wenig beständigen Verbindung von Silbercyanat mit  $NH_3$  (WÖHLER). Löslich in verdünnter Salpetersäure unter Zersetzung. Trockenes Salzsäuregas scheidet, unter Erhitzung, Cyansäure ab, die sofort in Cyamelid übergeht, wenn nicht für Abkühlung gesorgt wird.

**Alkylcarbonimide** (Isocyansäureäther, Cyansäureäther von WÜRTZ)  $R.N.CO$ . B. Bei der Destillation von ätherschwefelsaurem Kalium mit Kaliumcyanat. Daneben entstehen, durch Polymerisation, Cyanursäureester (WÜRTZ, A. ch. [3] 42, 43). Bei der Oxydation der Isonitrile mit  $HgO$  (GAUTIER, A. 149, 313). Rasch werden sie erhalten durch Behandeln von Silbercyanat mit Alkyljodiden bei niedriger Temperatur. Sie entstehen auch bei der Destillation der Alkylcarbaminsäurechloride mit ungelöschtem Kalk.  $NH(C_2H_5).COCl = C_2H_5.N.CO + HCl$ . Die Alkylcarbonimide sind leicht flüchtige, heftig und erstickend riechende Flüssigkeiten, die sehr reaktionsfähig sind. Beim Aufbewahren wandeln sie sich, zuweilen schon nach einigen Tagen, in die isomeren Cyanursäureester um. Beim Kochen mit wässrigem (WÜRTZ) oder alkoholischem (A. HALLER, Bl. 45, 706) Kali zerfallen sie in  $CO_2$  und primäre Alkoholbasen.  $C_2H_5.N.CO + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CO_2$ . Mit Wasser liefern sie  $CO_2$  und (symmetrische) disubstituirte Harnstoffe.  $2C_2H_5.N.CO + H_2O = CO_2 + (C_2H_5.NH)_2.CO$ . Mit Alkoholen verbinden sie sich direkt zu alkylirten Carbaminsäureestern.  $C_2H_5.N.CO + C_2H_5.OH = NH(C_2H_5).CO.OC_2H_5$ . Organische Säuren bewirken Spaltung in  $CO_2$  und alkylirte Säureamide.  $C_2H_5.NCO + C_2H_5O.OH = CO_2 + C_2H_5.NH(C_2H_5O)$ . Mit Säureanhydriden erhält man tertiäre Säureamide  $C_2H_5.NCO + (C_2H_5O)_2O = CO_2 + C_2H_5.N(C_2H_5)_2$ . Mit  $NH_3$ , primären und sekundären (aber nicht mit tertiären) Basen verbinden sich die Alkylcarbonimide zu substituirten Harnstoffen.  $C_2H_5.N.CO + (C_2H_5)_2.NH = (C_2H_5)_2.NH.CO.N(C_2H_5)_2$ . Von  $P_2S_5$  werden sie in Senföle  $R.N.CS$  umgewandelt.

**Methylcarbonimid**  $C_2H_5NO = CH_3.N.CO$ . D. Durch Destillation einer innigen Mischung von 1 Thl.  $KCNO$  mit 2 Thln.  $CH_3.KSO_4$  (WÜRTZ). — Siedep.:  $43-45^\circ$  (GAUTIER, A. 149, 313).

**Aethylcarbonimid**  $C_4H_7NO = C_2H_5.N.CO$ . Siedep.:  $60^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8981 (WÜRTZ). Der völlig reine Aether hält sich jahrelang unverändert. Natriumäthylat wirkt heftig ein und wandelt das Aethylcarbonimid grösstentheils in Cyanurester um (HOFMANN, J. 1861, 515; vgl. A. 103, 353; 115, 275). Verbindet sich, selbst bei  $200^\circ$ , nicht mit Triäthylamin. Lange Zeit damit in Berührung, geht es in Cyanursäureester über (HOFMANN, J. 1862, 335).

**Isopropylcarbonimid**  $C_4H_7NO = C_3H_7.N.CO$ . B. Aus Isopropylbromid und Silbercyanat oder beim Erwärmen von Isobutylbromamid mit trockener Soda (HOFMANN, B. 15, 756). — Siedep.:  $67^\circ$ .

**Butylcarbonimide**  $C_6H_9NO = C_4H_9.N.CO$ . a. **Isobutylderivat**  $(CH_3)_2.CH.CH_2$ . N.CO. Siedep.:  $110^\circ$  (BRAUNER, B. 12, 1877).

b. **Tertiärbutylderivat**  $(CH_3)_3.C.N.CO$ . B. Isobutyljodid wirkt auf trockenes Silbercyanat heftig ein und erzeugt nur wenig Isobutylcarbonimid, sondern tertiäres Butylcarbonimid, mit Isobutylen, ferner Cyansäure, Cyanursäure und polymeres Butylcarbonimid (BRAUNER, B. 12, 1874). — Aromatisch, hintennach stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $85,5^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,8676 bei  $0^\circ$ . Bleibt bei  $-25^\circ$  flüssig. Wird von Triäthylphosphin nicht polymerisirt. Spaltet sich, bei längerem Erhitzen auf  $180^\circ$ , vollständig in Isobutylen und Cyansäure.

c. **Polymeres (Iso-?) butylderivat**  $(C_4H_9.NCO)_x$ . B. Bei der Einwirkung von Isobutyljodid auf Silbercyanat. Bleibt beim Abdestilliren des Butylcarbonimids zurück und wird dem Rückstande durch Aether entzogen (BRAUNER, B. 12, 1876). — Unangenehm riechende, bräunliche, krystallinische, zähe Masse.

**Isoamylcarbonimid**  $C_6H_{11}NO = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.N.CO$ . Siedep.:  $100^\circ$  (WÜRTZ, J. 1849, 428). Siedep.:  $134-135^\circ$  (CUSTER, B. 12, 1330). Leichter als Wasser und darin unlöslich. Wird von einer ätherischen Triäthylphosphinlösung zu Cyanurat  $(C_5H_{11}.N.CO)_2$  polymerisirt (C.).

**Hexylcarbonimid**  $C_7H_{13}NO = C_6H_{13}.N.CO$ . Siedet oberhalb  $100^\circ$  (CAHOURS, PELOUZE, J. 1863, 526).

**Allylcarbonimid**  $C_3H_5.N.CO$ . Siedep.:  $82^\circ$  (CAHOURS, HOFMANN, A. 102, 297).

**Cyansäurechloral**  $2C_2HCl_3O + CNOH$ . B. Beim Einleiten von Cyansäuredampf in Chloral (BISCHOFF, B. 5, 86). Die Masse wird mit mäßig starker Salzsäure ausgekocht



und der Rückstand aus Aether krystallisirt. — Mikroskopische Prismen, schmilzt bei 167 bis 170° unter theilweiser Zersetzung; spaltet sich vollkommen bei 200°. Unlöslich in Wasser und Salzsäure, mäßig löslich in kaltem Alkohol und noch leichter in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und Ameisensäure.

Mischt man nicht zu concentrirte Lösungen von Chloralhydrat und Kaliumcyanat, so scheiden sich, unter Kohlensäureentwicklung, Krystallflitter  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$  aus. Diese sind in Wasser, Alkohol, Aether sehr schwer löslich. Sie lösen sich in Alkalien und werden daraus durch Säuren gefällt; zersetzen sich bei 200°, ohne zu schmelzen (WALLACH, B. 8, 1327). Beim Erhitzen des Körpers  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$  mit verdünnter Salzsäure werden, unter Aufschäumen, Krystallblättchen  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NO}_4$  gefällt, während Salmiak in Lösung bleibt. Die Blättchen sublimiren zum Theil unzersetzt in rhombischen Tafeln; sie lösen sich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.: 154° (CECH, B. 9, 1255).

**Blausäurecyansäurechloral**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{HCl}_3\text{O.CNH.CNHO}$ . B. Aus Blausäurechloral und Kaliumcyanatlösung (CECH, B. 8, 1174; 9, 1253). — D. Man gießt Kaliumcyanatlösung in eine verdünnte Mischung von Chloralhydrat und Cyankaliumlösung. — Krystallnadeln, in kaltem Wasser schwer löslich; heißes Wasser bewirkt Zersetzung und Abscheidung von HCN und Ameisensäure. Schmelzp.: 80°; sublimirt theilweise unzersetzt bei 100°. Verdünnte Säuren wirken langsam ein. Mit wässriger Cyankaliumlösung in Berührung, geht der Körper in die Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (siehe oben) über. Aethylamin wirkt lebhaft ein und bildet  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_2\text{NO} = \text{CCl}_2(\text{NH.C}_2\text{H}_5).\text{CHO}$ . Dieser Körper entsteht auch aus Chloräthylamin und KCN. Er krystallisirt aus Alkohol oder Aether in gelben Körnern, schmilzt bei 45° und ist sublimirbar. Mit  $\text{H}_2\text{O}$ , Säuren oder Alkalien gekocht, wird er zerlegt (CECH, B. 10, 880).

**Polymeres Carboxäthylcarbonimid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_9 = (\text{CO.N.CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . B. Beim Erwärmen von 33 g Chlorameisensäureäthylester mit 25 g Kaliumcyanat 24 Stunden lang auf 60° und dann vier bis fünf Tage lang auf 100° (WÜRTZ, HENNINGER, Bl. 44, 26).  $\text{Cl.CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{KNCO} = \text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3 + \text{KCl}$ . Man entfernt, durch Destillation im Vakuum, den überschüssigen Chlorameiseneester und behandelt den Rückstand mit käuflichem Aether, verdunstet den ätherischen Auszug und lässt dann den Rückstand stehen. Allmählich scheiden sich Krystalle aus, die man abpresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.: 118–119°. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in Aether, sehr leicht in  $\text{CHCl}_3$ . Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 100° oder bei der Destillation, in  $\text{CO}_2$  und Cyanursäureester.  $3\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_3 = (\text{CNO.C}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{CO}_2$ .

**Aethyldicarboxäthylecyanurat**  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7 = (\text{CO.N.CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{CO.N.C}_2\text{H}_5$ . B. Siehe Iminodicarbonsäurediäthylester (s. S. 1256) (WÜRTZ, HENNINGER, Bl. 44, 28). — Krystalle. Schmelzp.: 123°. Zerfällt bei der Destillation in  $\text{CO}_2$  und Cyanursäureester.  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_7 = 3(\text{CNO.C}_2\text{H}_5) + 2\text{CO}_2$ .

**Diäthylcarboxäthylecyanurat**  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5 = \text{CO.N.CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{CO.N.C}_2\text{H}_5$ . B. Entsteht, neben Iminodicarbonsäureester, bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf Kaliumcyanat, in Gegenwart von wasserhaltigem Aether (WÜRTZ, HENNINGER, Bl. 44, 29). Man verdunstet die abfiltrirte ätherische Lösung und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser. Das Ungelöste krystallisirt bald; es wird abgepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Die wässrigen Filtrate dienen zur Darstellung von Iminodicarbonsäureester. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 107°. Zerfällt bei der Destillation in  $\text{CO}_2$  und Cyanurester.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5 = \text{CO}_2 + (\text{CNO.C}_2\text{H}_5)_3$ .

b. **Normale Cyansäure**  $\text{CN.OH}$ . Im freien Zustande unbekannt; es sind nur Ester bekannt, denen die rationelle Formel  $\text{CN.OR}$  zukommt. Diese Ester entstehen bei der Einwirkung von Chloreyan auf Natriumalkoholate. Sie unterscheiden sich von den isomeren Alkylcarboniniden durch ihren schwachen aromatischen Geruch, eine geringe Flüchtigkeit und ihr Verhalten gegen Kali und Salzsäure, wobei Cyansäure, resp. Cyanursäure gebildet wird.

**Methylester**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NO} = \text{CN.OCH}_3$ . D. Beim Einleiten von Chloreyan in eine Lösung von 1 Thl. Natrium in 20 Thln. reinem Holzgeist (HOFMANN, OLSHAUSEN, B. 3, 271). — Flüssig. Erstarrt nach einiger Zeit, zuweilen sehr bald, unter Abscheidung von Cyanursäuremethylester und Aminocyanursäuredimethylester.

**Aethylester (Cyanätholin)**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO} = \text{CN.OC}_2\text{H}_5$ . B. Man leitet  $\text{CNCl}$  in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol, destillirt die vom  $\text{NaCl}$  abgeessene Flüssigkeit aus dem Wasserbade und wäscht den Rückstand mit Wasser (CLOEZ, A. 102, 355). Wendet man bei der Darstellung von Cyanätholin  $\text{CNBr}$ , absoluten Alkohol (und Aether) an, so wird zunächst ein Körper  $(\text{CNO.C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O})_x$  gebildet. Diesem wird, durch das zugesetzte Wasser, der Alkohol entzogen, und es bleibt der Ester  $\text{CNO.C}_2\text{H}_5$ , aus

welchem sich Normalcyanursäureester abscheidet. Gleichzeitig entsteht etwas Urethan (PONOMAREW, *B.* 15, 515; MULDER, *R.* 1, 210; 2, 133). MULDER (*R.* 3, 306) löst 3 g Natrium in einem Gemisch aus 50 g absolutem Alkohol und 116 g Aether, giebt die Lösung von 19 g Bromcyan in 70–75 g absoluten Aether hinzu und destillirt die filtrirte Lösung im Wasserbade. Zum Rückstande fügt er 86 g Wasser und wäscht das gefällte Oel zweimal mit 43 ccm Wasser. — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt. Spec. Gew. = 1,1272 bei 15°. Unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol oder Aether. Zerfällt mit Kali in Alkohol und Kaliumcyanat. Beim Einleiten von Salzsäuregas tritt Spaltung in  $C_2H_5Cl$  und Cyanursäure ein (GAL, *Bl.* 6, 439). Liefert mit Brom ein krystallisirtes, in Wasser schwer lösliches Additionsprodukt (Unterschied von Aethylcarbonimid) (MULDER, *R.* 1, 41).

Isocyanylester  $C_6H_{11}NO = CN.O.C_5H_{11}$ . Siedet unter Zersetzung bei etwa 200° (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 275).

c. **Cyamelid (unlösliche Cyansäure)** (CNOH)<sub>x</sub>. *B.* Cyansäure wandelt sich rasch in Cyamelid um. Entsteht bei gelindem Erwärmen eines Gemisches gleicher Theile Kaliumcyanat und Oxalsäure (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. Jahresh.* 11, 86). — Weißes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren. Geht beim Destilliren in Cyansäure über. Löslich in Kalilauge; die Lösung liefert, beim Eindampfen, cyansaures Kali. Giebt, beim Erwärmen mit konc. Schwefelsäure, erst Cyanursäure (WELTZIEN, *A.* 132, 222) und dann  $CO_2$  und  $NH_3$  (L., W.).

d. **Cyanursäure (Isocyanursäure, Tricarbonimid, Triuret)**  $C_3N_3H_3O_3 + 2H_2O = CO \begin{smallmatrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} \text{NH} (?) + 2H_2O$ . *B.* Aus festem Chlorcyan und Wasser (SERULLAS, *Berz. Jahresh.* 9, 86). Beim Erhitzen von Harnsäure (SCHEELE; WÖHLER, *Berz. Jahresh.* 10, 82) oder von Harnstoff (WÖHLER). Beim Erhitzen von Säureverbindungen des Harnstoffes (DE VRY, *A.* 61, 249; PELOUZE, *A.* 44, 106; WIEDEMANN, *A.* 68, 324 u. s. w.). Beim Erwärmen von Cyamelid mit concentrirter Schwefelsäure (WELTZIEN). In kleiner Menge bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf  $COCl_2$  (BOUCHARDET, *A.* 154, 354). Beim Erhitzen von Xanthogenamid (DEBUS, *A.* 72, 20). Bei der Einwirkung von Säuren (HCl) auf Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Mellonwasserstoffsäure, Pseudoschwefelcyan, Thioprussiansäuren. Bei der Oxydation von Guanamid mit Salpetersäure (NENCKI, *B.* 9 235). Beim Erhitzen gleicher Theile Biuret und Urethan oder KCON (BAMBERGER, *B.* 23, 1862).  $C_2H_5N_3O_2 + NH_2.CO_2.C_2H_5 = C_3H_3N_3O_3 + C_2H_6O + NH_3$ . Durch Polymerisation von Cyansäure. Versetzt man eine wässrige Lösung von Kaliumcyanat mit Aether und dann mit HCl, schüttelt um und verdunstet die ätherische Lösung, so hinterbleibt Cyanursäure, neben Spuren von Cyamelid (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 129). — Die Cyanursäure entspricht, dem Verhalten ihrer Salze und Ester nach, der gewöhnlichen Cyansäure  $CO.NH$  oder Isocyanursäure. Sie müsste daher Isocyanursäure genannt werden. Da aber dieser Name einige Zeit für die Fulminursäure in Gebrauch war, so scheint es gerathen, den altgewohnten Namen Cyanursäure für die Säure beizubehalten. — *D.* Man unterwirft Harnstoff einer allmählich gesteigerten Temperatur und wäscht das Produkt mit kaltem Wasser. Zur Reinigung löst man die Säure in verdünnter Natronlauge, erhitzt zum Kochen und giebt allmählich Kaliumpermanganatlösung hinzu. Die filtrirte Lösung wird mit HCl angesäuert (GÖSSMANN, *A.* 99, 375). Oder man löst die Säure in concentrirter Schwefelsäure, entfärbt durch Zutropfen von Salpetersäure und fällt mit Wasser (LIEBIG, WÖHLER, *Berz. Jahresh.* 11, 83). Man löst in concentrirter  $H_2SO_4$ , verdünnt die Lösung mit dem 20–30-fachen Volumen Wasser, erhält einige Tage lang nahe am Sieden und dampft dann ab. Man erhitzt 1 Thl. Cyanurbromid mit 3–4 Thln. Wasser vier Stunden lang, im Rohr, auf 130–140° (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2896). Man übergießt 1 Thl. Harnstoff mit etwas über 2 Thln. Brom (SMOLKA, *M.* 8, 65). — Krystallisirt aus Wasser (mit  $2H_2O$ ) in monoklinen Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 375; KEFERSTEIN, *J.* 1856, 436); aus concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure in wasserfreien Quadratoctaëdern (WÖHLER, *Berz. Jahresh.* 10, 83; VOIT, *A.* 132, 222). Spec. Gew. = 1,768 (bei 0°) = 2,500 (bei 19°) = 2,228 (bei 24°); = 1,725 (bei 48°) (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 99) = 1,722–1,735 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1072). 1 g Cyanursäure entwickelt beim Verbrennen 140 Wärmeeinheiten (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1869, 101). Die wasserhaltigen Krystalle verwittern an der Luft. Löslich in etwa 40 Thln. kaltem Wasser, leichter in heißem Alkohol. 100 Thle. Alkohol von 22° lösen 0,349 Thle. Säure (HERZIG, *B.* 12, 175); 0,1 Thl. (SENIER, *B.* 19, 1647). Absorptionsspektrum; HARTLEY (*Soc.* 41, 48). (Die Blausäure besitzt kein Absorptionsspektrum). Zerfällt bei der trockenen Destillation in Cyansäure; die krystallwasserhaltige Säure entwickelt daneben natürlich  $CO_2$  und  $NH_3$ . Unzersetzt löslich in Vitriolöl; zerfällt nur bei längerem Erhitzen mit dieser Säure in  $CO_2$  und  $NH_3$ . Wird von concentrirter Salpetersäure, bei kurzem Kochen nicht angegriffen. Giebt beim Behandeln mit  $PCl_5$  festes



Chloreycan (BEILSTEIN). — Dreibasische Säure; bildet aber vorzugsweise ein- und zweibasische Salze.

*Reaktionen:* Verhalten in der Hitze (Bildung von Cyansäure, am Geruche kenntlich). — Man erwärmt die wässrige Lösung der Säure mit konzentrierter Natronlauge auf einem Uhrglase. Es scheiden sich feine Nadeln des Salzes  $\text{Na}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$  aus, welche beim Erkalten verschwinden, wenn die Lösung nicht allzu konzentriert war (HOFMANN, B. 3, 770). — Beim Vermischen einer Lösung der Säure in sehr verdünntem Ammoniak mit der Lösung von  $\text{CuSO}_4$  in sehr verdünntem Ammoniak entsteht, in der Wärme, ein amethystfarbener Niederschlag (WÖHLER).

Salze: WÖHLER, A. 62, 241; CLAUß, PUTENSEN, J. pr. [2] 38, 208. —  $\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Wird durch Sättigen der Säure mit Soda erhalten. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (PONOMAREW, B. 18, 3269). —  $\text{Na}_3\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen (PONOMAREW). —  $\text{Na}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ . Siehe oben. Leicht löslich in Wasser. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisiert das Dinatriumsalz. —  $\text{K}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3$ . Würfel; sehr schwer löslich in Wasser. Geht beim Schmelzen mit Kali, in Kaliumcyanat über (LIEBIG, WÖHLER, Berz. Jahreshb. 11, 166). Krystallisiert mit  $1\text{H}_2\text{O}$  in kleinen Nadeln (PONOMAREW). Schwer löslich in Wasser. —  $\text{K}_3\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3$ . Feine Nadeln. In Wasser leichter löslich als das einbasische Kaliumsalz. Krystallisiert mit  $1\text{H}_2\text{O}$  in feinen Prismen (P.). Aus der wässrigen Lösung krystallisiert, beim Eindampfen, das Salz  $\text{K}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3$  (LIEBIG, WÖHLER).  $\text{K}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{HO}_3$  zerfällt beim Erhitzen in Cyansäure und Kaliumcyanat (LIEBIG, A. 26, 122). —  $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Kleine, feine Nadeln, erhalten durch Eintragen von  $\text{MgCO}_3$  in eine kochende Cyanursäurelösung (CL., P.). —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag (WÖHLER). Kleine, glänzende, unlösliche Nadeln (PONOMAREW). Verliert erst bei  $280^\circ$  alles Wasser. —  $\text{Ba}_3\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag (W.). Hält  $4\text{H}_2\text{O}$  (P.). —  $\text{Zn}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{HO}_3(\text{NH}_3)_2$ . Glänzende Krystalle (CL., P.). —  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2(\text{NH}_3)_2$ . Krystallinisch (CL., P.). —  $\text{Cd}(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2\text{H}_2(\text{NH}_3)_2$ . Krystallinisch (CL., P.). —  $\text{Pb}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zerfällt in  $\text{NH}_4\text{CN}$ , Harnstoff und Blei. Hält  $2\text{H}_2\text{O}$  (P.). —  $\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ . Un deutlich krystallinisch (CL., P.). —  $\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Rothe Blättchen. Wird bei  $100^\circ$  dunkelblau (CL., P.). —  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Hellgrüne, glänzende Blättchen (CL., P.). —  $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 4\text{NH}_3$ . Grünblaue Nadeln; verliert bei  $100^\circ$   $2\text{NH}_3$  (CL., P.). —  $\text{Cu}_3\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Graublauer Niederschlag, erhalten aus  $\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3$  und  $\text{CuSO}_4$  (CL., P.). —  $\text{Cu}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Grüner Niederschlag, erhalten aus dem Magnesumsalz und  $\text{CuSO}_4$  (CL., P.). Beim Uebergießen mit konc.  $\text{NH}_3$  entsteht hieraus das tiefviolette Salz  $\text{Cu}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3 + 2\text{NH}_3$  (CL., P.). —  $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3(\text{Cu.OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Bläulich grünes Pulver, erhalten durch längeres Kochen von  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 2\text{NH}_3$  mit Wasser oder durch Eintragen von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  in eine kochende, wässrige Cyanursäurelösung (CL., P.). —  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Bläulich (CL., P.). —  $\text{Cu}_3\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine amethystrothe Krystalle, kaum löslich in Ammoniak. —  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 2\text{NH}_3$ . Entsteht beim Fällen einer heißen wässrigen Cyanursäurelösung mit ammoniakalischer Kupferlösung. — Braune Blätter (WIEDEMANN, A. 68, 324). Amethystfarben oder violett; das Pulver ist pfirsichblüthroth (CL., P.). Die Lösung in konc.  $\text{NH}_3$  ist blau und hält:  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 4\text{NH}_3$ . Dieses Salz verliert aber, schon in der Kälte,  $1\text{NH}_3$  und hinterlässt das Salz  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2 + 3\text{NH}_3$  in violetten, kleinen Nadeln (CL., P.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3$ . Durch Vermischen heißer Lösungen von Cyanursäure und Silberacetat, in Gegenwart freier Essigsäure. — Krystallpulver; unlöslich in Wasser und Essigsäure. —  $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3 + 2\text{NH}_3$ . Entsteht durch Digeriren des Salzes  $\text{Ag}_3\text{C}_3\text{HN}_3\text{O}_3$  mit  $\text{NH}_3$ . Unlöslich in Ammoniak. —  $\text{Ag}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$ . Beim Fällen einer heißen Lösung von Cyanursäure und  $\text{AgNO}_3$  mit Ammoniak. Niederschlag, unlöslich in Wasser (W.; LIEBIG, A. 26, 123; DEBUS, A. 72, 21). Wird am leichtesten rein erhalten durch Eintropfen des Trinatriumsalzes in eine kochende Lösung von  $\text{AgNO}_3$  und halbstündiges Kochen (P.). —  $\text{Ag}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3 + (\text{NH}_4)_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)$  (?). —  $\text{Ag}_4\text{Pb}(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Tetramethylumsalz  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{.N}(\text{CH}_3)_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Glänzende Säulen (CLAUS, PUTENSEN, J. pr. [2] 38, 225).

Guanidinsalz s. S. 1162.

Cyanursäureester. Dieselben werden durch Destillation von Kaliumcyanurat mit ätherschwefelsaurem Kalium  $\text{RKSO}_4$  bereitet (WÜRTZ, A. ch. [3] 42, 57). Sie entstehen auch, in kleiner Menge, bei der Destillation von Kaliumcyanat mit ätherschwefelsaurem Kalium. Die Ester der Cyansäure (die Alkylcarbonimide)  $\text{CO.NR}$  wandeln sich, namentlich im unreinen Zustande, rasch in Cyanursäureester um. — Die Cyanursäureester sind krystallinisch, unzersetzt flüchtig und geruchlos. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie, ganz wie die Alkylcarbonimide, in  $\text{CO}_2$  und Alkoholbasen (WÜRTZ).

Dimethylester (Dimethylcyanursäure)  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{H}(\text{CNO})_3$ . B. Bei der

trocknen Destillation von Methylacetylarnstoff (HOFMANN, *B.* 14, 2728). Normaler Cyanursäuredimethylester zerfällt beim Erhitzen in Cyanursäuredimethyl- und Trimethylester (HOFMANN, *B.* 19, 2069). Bei langsamem Erhitzen von Methylarnstoff (H., *B.* 19, 2071).  $3NH(CH_3)_2CO.NH_2 = C_5H_8N_3O_3 + 2NH_3 + NH_2.CH_3$ . — Monokline (Fock, *B.* 19, 2071), dünne Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $222^\circ$ . Entwickelt bei der Destillation Methylcarbonimid. Die Salze sind wenig beständig. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure wird, durch  $CuSO_4$ , ein violettes, schön krystallisiertes Kupfersalz gefällt, das beim Kochen mit Wasser Säure verliert und grün wird. —  $Ag.C_5H_8N_3O_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (H., *B.* 19, 2071). Krystallisiert und ist wenig löslich in Wasser.

**Trimethylester**  $C_6H_8N_3O_3 = C_3N_3O_3.(CH_3)_3$ . *B.* Wie der Triäthylester (Würtz). Entsteht auch, neben dem Trimethylester der normalen Cyanursäure, aus Trisilbercyanurat und  $CH_3J$  (PONOMAREW, *B.* 18, 3271). Je niedriger hierbei die Temperatur ist, und je kleiner der Ueberschuss von  $CH_3J$ , um so mehr bildet sich vom Normalcyanursäureester. Aus dem Silbersalze des Dimethylesters und  $CH_3J$  (HOFMANN, *B.* 19, 2096). Der ölige Cynsäuremethylester  $CN.OCH_3$  wandelt sich, beim Stehen, in einen polymeren Körper um, der bei  $132^\circ$  schmilzt, und beim Behandeln mit Kali, in Holzgeist und Cyanursäure zerfällt. Wird derselbe destilliert, so geht er in den bei  $175^\circ$  schmelzenden Cyanursäuretrimethylester über (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 271). — Monokline (Fock, *B.* 19, 2066) Prismen. Schmelzp.:  $175-176^\circ$ ; Siedep.:  $274^\circ$  (WÜRTZ). Löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in siedendem. Liefert mit  $PCl_5$  bei  $200^\circ$ :  $HCl$ ,  $PCl_3$  und den normalen Trichlortrimethylester  $[CNO.CH_2Cl]_3$ . —  $(CH_3.OCN)_3.HgCl_2$ . Lange Prismen. 100 Thle. Wasser von  $15^\circ$  lösen 2,68 Thle. (HOFMANN, *B.* 19, 2093).

**Verbindungen mit Formamid** (GAUTIER, *A.* 149, 313). a.  $C_7H_{12}N_4O_4 = (CH_3)_3.C_3N_3O_3 + NH_2(CHO)$ . *B.* Beim Erwärmen von Isoacetonitril mit Quecksilberoxyd, zuletzt auf  $160^\circ$ .  $4NC.CH_3 + 5O = C_7H_{12}N_4O_4 + CO$ . — Blätter (aus Wasser). Schmilzt und sublimiert theilweise bei  $175^\circ$ . Zersetzt sich bei  $250^\circ$ . Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Entwickelt, beim Kochen mit Kalilauge, kein Ammoniak.

b.  $C_8H_{12}N_4O_5 = (CH_3)_3.C_3N_3O_3 + NH(CHO)_2$ . *B.* Beim Behandeln einer ätherischen Lösung von Isoacetonitril mit Quecksilberoxyd.  $\dagger NC.CH_3 + O_5 = C_8H_{12}N_4O_5$ . — Krystalle. Schmelzp.:  $163^\circ$ . Siedep.:  $168^\circ$  (bei 24 mm).

**Diäthylester (Diäthylecyanursäure)**  $C_7H_{11}N_3O_3 = \begin{matrix} CO.NH.CO \\ C_6H_8.N.CO.N.C_2H_5 \end{matrix}$  (?). *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Cyanursäuretriäthylester und bleibt beim Umkrystallisiren des Letzteren in der Mutterlauge (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 112). Beim Erhitzen von (symmetrischem) Diäthylarnstoff (WÜRTZ, *J.* 1856, 700). Entsteht, neben Cyanursäure, beim Erhitzen von wasserfreiem Monokaliumcyanurat  $K.C_3H_2N_3O_3$  mit viel Aethyljodid auf  $170-180^\circ$  (PONOMAREW, *B.* 18, 3270). Beim Erhitzen von normalem Cyanursäurediäthylester (HOFMANN, *B.* 19, 2078). — *D.* Die alkoholische Mutterlauge des Triäthylesters wird verdunstet und der Rückstand so lange mit Baryt gekocht, als noch Basen entweichen. Dann sättigt man mit  $CO_2$  und verdunstet, wobei zunächst öliges Triäthylbiuret sich ausscheidet und dann Rinden von diäthylecyanursäurem Baryum, die man mit Alkohol wäscht und mit  $H_2SO_4$  zerlegt (H., *L.*). — Hexagonale Säulen (Fock, *B.* 19, 2078). Schmelzp.:  $173^\circ$ . Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Leicht löslich in  $NH_3$ , fixen Alkalien und Baryt und daraus unverändert auskrystallisirend. Wird von Kalilauge oder Barytwasser schwer angegriffen: beim Erhitzen damit, im Rohr, auf  $100^\circ$  wird nur ein Theil in  $CO_2$  und Aethylamin zerlegt. Das Bleisalz giebt, beim Destilliren mit  $C_2H_5.KSO_4$ , Cyanursäuretriäthylester. —  $Ba(C_7H_{10}N_3O_3)_2 + H_2O$ . Leicht löslich in Wasser (P.). —  $C_7H_{10}N_3O_3.Ag$ . Nadeln. Wird durch Fällen der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung erhalten. Giebt beim Erhitzen ein Sublimat von Diäthylecyanursäure. — Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Kupferacetat einen rosarothern, mit Bleilösung einen farblosen Niederschlag.

**Triäthylester (Triäthylcarbonimid)**  $C_9H_{16}N_3O_3 = C_3N_3O_3.(C_2H_5)_3$ . *B.* Bei der Destillation von cyansaurem oder cyanursäurem Kalium mit äthylschwefelsäurem Kalium (WÜRTZ). Beim Erwärmen von cyanursäurem Silber ( $Ag_2.C_3HN_3O_3$  oder  $Ag_3.C_3N_3O_3$ ) mit Aethyljodid auf  $120^\circ$  (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 102). Hierbei entsteht zugleich der isomere Ester der normalen Cyanursäure und zwar in um so größerer Menge, je niedriger die Temperatur bei der Einwirkung war (PONOMAREW, *B.* 18, 3271). Entsteht, neben Cyanursäure, aus wasserfreiem Dikaliumcyanurat und Aethyljodid bei  $150-200^\circ$  (P.). Die Verbindungen von Aethylcarbonimid mit  $HCl$  oder  $HBr$  zerfallen, beim Erhitzen im Rohr auf  $100^\circ$ , in  $HCl$ , resp.  $HBr$  und Cyanursäuretriäthylester (GAL, *A.* 137, 127). Bei 2stündigem Kochen von normalem Cyanursäuretriäthylester (s. d.). — Kleine trimetrische Prismen (RAMMELSBURG, *J.* 1857, 273; Fock, *B.* 19, 2076). Schmelzp.:  $95^\circ$ ; Siedep.:  $276^\circ$ . Leicht flüchtig mit Wasser-



dämpfen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in starkem Alkohol und in Säuren. Wird von  $\text{PCl}_5$  in der Wärme nicht angegriffen. Zerfällt, beim Behandeln mit Alkalien, nicht sofort in  $\text{CO}_2$  und Aethylamin: beim Erwärmen mit Barytwasser tritt Spaltung in  $\text{CO}_2$  und Triäthylbiuret  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$  ein. Beim Erhitzen mit Natriumäthylat werden Aethylen, Aethylamin, Triäthylguanidin  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3$  und Triäthylbiuret gebildet (HOFMANN, *J.* 1861, 516). Chlor wirkt, in der Hitze, substituierend. Mit Brom entsteht kein Einwirkungsprodukt (MULDER, *R.* 1, 199).

Verbindungen mit Bromcyan: MULDER, *R.* 4, 147.

**Tetrachlortriäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_3$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in, auf  $150^\circ$  erhitzten, Cyanursäuretriäthylester (HABICH, LIMPRICHT, *A.* 109, 109). — Fest, zuweilen krystallinisch. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Die Lösung giebt mit  $\text{AgNO}_3$  keinen Niederschlag. Wird von alkoholischem Kali, schon in der Kälte, zerlegt in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  und einen zähen Körper  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_3 + 4 \text{KOH} = \text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2 + 2 \text{KCl} + \text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .

**Cyanursäures Oxamethan** — s. Oxalursäureester.

**Triacetyltricarbonimid**  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{NO}_3)_3 = (\text{CNO})_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_3$ . *B.* Beim Eintragen von Trisilbercyanurat  $\text{Ag}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3$  in ein Gemisch aus Acetylchlorid und absolutem Aether (PONOMAREW, *B.* 18, 3273). Man destillirt aus dem Gemische den Aether ab und kocht den Rückstand mit alkoholfreiem Chloroform aus. — Kleine Krystalle. Schmilzt bei  $170^\circ$  unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, schwer löslich in  $\text{CHCl}_3$ , löslich in Essigsäureanhydrid. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Abgabe von Essigsäureanhydrid. Löst sich in warmem Wasser, dabei glatt in Essigsäure und Cyanursäure zerfallend. Auch beim Lösen in Alkohol tritt Zersetzung ein.

*e.* **Cyanilsäure**  $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Man kocht Mellon mit Salpetersäure und läßt die Lösung erkalten (LIEBIG, *A.* 10, 34). — Breite Blätter (aus Wasser), vierseitige Prismen (aus Salpetersäure). In kaltem Wasser leichter löslich als Cyanursäure. Wird die Säure in konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und dann Wasser zugegeben, so fällt Cyanursäure aus. Verhält sich beim Erhitzen wie gewöhnliche Cyanursäure. Die mit  $\text{NH}_3$  neutralisirte Säure giebt mit  $\text{AgNO}_3$  einen weißen Niederschlag  $\text{Ag}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3$ . Beim Füllen von cyanilsaurem Kalium mit  $\text{AgNO}_3$  entsteht ein Niederschlag von der Zusammensetzung des cyanursäuren Silbers. Aus den cyanilsauren Alkalien scheiden Mineralsäuren freie Cyanilsäure aus.

*f.* **Normale Cyanursäure**  $\text{C}(\text{OH})\langle\begin{smallmatrix} \text{NC}(\text{OH}) \\ \text{NC}(\text{OH}) \end{smallmatrix}\rangle\text{N} (?)$ . Es ist noch unentschieden, ob und welche der obigen isomeren Cyanursäuren als normale Säure zu betrachten ist. Jedemfalls existirt eine Reihe von Estern, denen die obige Struktur zukommt. Dieselben entstehen, neben den normalen Cynsäureestern von Cloëz, bei der Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf Natriumalkoholate und scheiden sich beim Stehen dieser (flüssigen) Ester krystallinisch aus. Vielleicht geht hierbei auch eine Polymerisation der Ester von Cloëz in Normalcyanursäureester vor sich. Bei der Destillation gehen sie in die isomeren Cyanursäureester über. Von Alkalien werden sie in Alkohol und Cyanursäure gespalten.

**Dimethylester**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_3\text{N}_3\text{OH}$ . *D.* Man erhitzt, im Rohr,  $1\frac{1}{2}$  Stunden lang auf  $100^\circ$ , die Lösung von 2 g Natrium in 15 g absol. Methylalkohol mit 15 g normalem Cyanursäuretrimethylester und zerlegt das gebildete Natriumsalz durch Essigsäure. Ebenso aus 3 g Trithiocyanursäuretrimethylester und 1,3 g Natrium, gelöst in 15 g Holzgeist (HOFMANN, *B.* 19, 2067). — Kleine, längliche, sechsseitige Blättchen. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in Ammoniak, unlöslich in Aether. Geht beim Erhitzen mit Wasser in Cyanursäure über. Erweicht gegen  $165\text{--}170^\circ$  und zerfällt, etwas höher erhitzt, unter starker Wärmeentwicklung in Cyanursäuredimethylester (Schmelzp.:  $222^\circ$ ) und etwas Cyanursäuretrimethylester (Schmelzp.:  $175^\circ$ ). —  $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$  (bei  $100^\circ$ ). Feinhaarige Krystalle.

**Trimethylester**  $(\text{CH}_3\text{O.CN})_3$ . *B.* Aus Natriummethylat und Chlorcyan (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 271). Aus trockenem Natriummethylat und Cyanbromid oder Cyanbromid (PONOMAREW, *B.* 18, 3264; KLASON, *J. pr.* [2] 33, 131). Aus Trisilbercyanurat und  $\text{CH}_3\text{J}$  in der Kälte (s. Triäthylcarbonimid S. 1269) (PONOMAREW; vgl. dagegen HOFMANN, *B.* 19, 2093). — *D.* Man versetzt 3 Mol. Natriummethylat, gelöst in dem 10–15fachen Gewicht absol. Holzgeist, mit 1 Mol. Cyanurchlorid, filtrirt siedend heiß und verdunstet die Lösung bei möglichst niedriger Temperatur. Der ausgeschiedene Trimethylester wird erst aus Aether und dann aus Wasser umkrystallisirt (HOFMANN, *B.* 19, 2063). — Lange, trimetrische (Fock, *B.* 19, 2065) Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $135^\circ$ ; Siedep.:  $265^\circ$  (HOFMANN). Wandelt sich, bei längerem Sieden, in den isomeren Cyanursäureester (Schmelzp.:

175°) um. Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem. Wird durch Kochen mit HCl oder Kalilauge in Holzgeist (resp.  $CH_3Cl$ ) und Cyanursäure zerlegt. Liefert mit  $PCl_5$  bei 200°: Cyanurchlorid,  $CH_3Cl$  und  $POCl_3$  (HOFMANN, B. 18, 2799). Wandelt sich, beim Kochen mit Natriumäthylat, in den normalen Cyanursäuretriäthylester um.

Verbindung  $(CH_3O.CN)_3.HgCl_2$ . Sehr feine, seideglänzende Nadeln (aus Wasser) (PONOMAREW). 100 Thle. Wasser von 15° lösen 0,95 Thle. (HOFMANN, B. 19, 2093).

**Trichlortrimethylester**  $C_6H_6Cl_3N_3O_3 = (CH_2ClO.CN)_3$ . B. Bei 6—8 stündigem Erhitzen auf 220—230° von je 3 g Cyanursäuretrimethylester (Schmelzp.: 175°) mit 12 g  $PCl_5$  (HOFMANN, B. 19, 2088). — Dünne, sechseckige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 184°. Siedet unzersetzt oberhalb 300°. Wenig löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, schwer in Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, im Rohr, in Cyanursäure, HCl und Formaldehyd. Wird von Salpetersäure nicht verändert.

**Diäthylester**  $C_7H_{11}N_3O_3 = (C_2H_5O)_2.C_3N_3.OH$ . B. Beim Erwärmen des Triäthylesters mit konzentriertem Barytwasser auf dem Wasserbade (PONOMAREW, B. 18, 3267; HOFMANN, B. 19, 2077). — Dicke Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen in Cyanursäurediäthylester (Schmelzp.: 173°) und wenig Cyanursäuretriäthylester. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit Säuren wird Cyanursäure abgeschieden. Behandelt man das Bleisalz mit reinem Äthyljodid, so erhält man den Triäthylester (Schmelzp.: 29°) der normalen Cyanursäure; ist das Äthyljodid aber etwas jodhaltig (also gefärbt), so entsteht gleichzeitig Cyanursäuretriäthylester (Schmelzp.: 95°). —  $Ba(C_2H_5O)_2.N_3O_3$ . Krystallisiert, aus sehr konzentrierten heißen Lösungen, mit  $3H_2O$ , aus verdünnten Lösungen in mikroskopischen Nadeln mit  $12H_2O$ . Leicht löslich in Wasser, besonders in warmem. — Das Bleisalz ist ein in kaltem Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

**Triäthylester**  $(C_2H_5O.CN)_3$ . B. Scheidet sich beim Stehen von rohem Cyanätholin ab (E. MULDER, B. 15, 70; R. 2, 133). Entsteht beim Eintragen von trockenem Natriumäthylat in eine ätherische Lösung von Bromcyan oder Cyan und wird in größerer Menge erhalten beim Behandeln von Natriumäthylat mit Cyanurchlorid oder Cyanurbromid (PONOMAREW, B. 15, 513; 18, 3265). Aus cyanursauem Silber  $Ag_2C_3N_3O_3$  und  $C_2H_5J$ , in der Kälte, neben dem isomeren Ester der Cyanursäure (s. d.) (P.). Beim Kochen von normalem Cyanursäuretrimethylester oder von Trithiocyanursäuretrimethylester mit Natriumäthylat (HOFMANN, B. 19, 2075). — D. Man trägt allmählich 25 g Cyanurchlorid in die Lösung von 9 g Natrium in absol. Alkohol ein (HOFMANN, B. 19, 2074). — Scheidet sich meist ölig ab. Erstarrt bei 0° krystallinisch und schmilzt dann bei 29° (M.). Siedet unzersetzt bei 275° (CLAËSSON, J. pr. [2] 33, 131). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ . 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,7 Thle. des Esters; die Lösung trübt sich beim Erwärmen auf 29°, wird aber beim Erkalten wieder klar (MULDER, R. 1, 195). Die wässrige Lösung giebt mit NESSLER'schem Reagenz eine voluminöse Fällung. Wandelt sich, durch längeres Erhitzen auf 180—200°, in Cyanursäureester (Schmelzp.: 95°) um. Beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure, in der Kälte, wird (gewöhnliche) Cyanursäure abgeschieden. Verseift man den Triäthylester durch verdünnte, wässrige Natronlauge, so entsteht das Salz des Diäthylesters (E. MULDER, R. 4, 91). Mit  $PCl_5$  entsteht Cyanurchlorid. Beim Erhitzen mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak auf 170—180° entstehen Melamin und Ammelin (PONOMAREW). Die wässrige Lösung scheidet mit Bromwasser gelbe, feine Nadeln eines unbeständigen Additionsproduktes  $(CNO.C_2H_5.Br)_3$  aus. Bildung und Verhalten des Triäthylesters gegen KOH und HCl: MULDER, R. 5, 99.

Hydrat  $(CNO.C_2H_5)_3 + 12H_2O$ . Scheidet sich, beim Stehen einer wässrigen Lösung, des Esters bei 0°, in langen feinen Nadeln ab, die rasch verwittern (MULDER, R. 1, 203).

Verbindung  $(C_2H_5OCN)_3.HgCl_2$ . D. Man erwärmt den Triäthylester mit einer verdünnten Lösung von  $HgCl_2$  (PONOMAREW, B. 18, 3265). — Seideglänzende Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Einleiten von  $NH_3$  in die ätherische Lösung wird der Triäthylester regeneriert.

**Triisoamylester**  $(C_5H_{11}O.CN)_3$ . Syrup. Destilliert unter geringer Zersetzung (Bildung von Isoamylcarbonimid) oberhalb 360° (KLASON, J. pr. [2] 33, 131).

Polymere Cyansäureester  $(CNO.Me)_x$ . **Methylcarbonimid** verwandelt sich, bei der Berührung mit einem Tropfen Triäthylphosphin, augenblicklich und unter starker Wärmeentwicklung in Krystalle, die bei 98° schmelzen (HOFMANN, B. 3, 765).

**Äthylcarbonimid**  $C_2H_5N.CO$  wird von  $P(C_2H_5)_3$  bei gewöhnlicher Temperatur langsam polymerisiert, rascher beim Erhitzen im Rohr auf 100°. Das polymerisierte Produkt krystallisiert, schmilzt bei 95° und ist daher vielleicht identisch mit gewöhnlichem Cyanursäuretriäthylester (H.).



**Rhodianwasserstoff (Thiocyansäure) CN.SH.** V. Allylrhodianid findet sich, mit Glykose und Kaliumdisulfat verbunden, als myronsaures Kalium, im Senfsamen. Der Harn von Menschen, Pferden, Hunden, Rindern u. s. w. hält konstant kleine Mengen Rhodanverbindungen. Die Bildung der Letzteren findet im Speichel statt (GSCHIEDLEN, *J.* 1877, 1001). — B. Rhodanmetalle entstehen durch einfache Anlagerung von Schwefel an Cyanmetalle (PORRET, *Gilbert's Ann.* 53, 184; BERZELIUS, *Berzel. Jahresh.* 1, 48). Cyankalium nimmt, sowohl beim Schmelzen, als auch in wässriger Lösung, direkt Schwefel auf und geht in Rhodankalium über. Blausäure verbindet sich mit Mehrfachschwefelammonium zu Rhodanammonium (LIEBIG, *A.* 61, 126).  $\text{CNH} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 = \text{CN}(\text{NH}_4)\text{S} + (\text{NH}_4)\text{HS}$ . Beim Ueberleiten von Cyan über erhitztes Mehrfachschwefelkalium entsteht Rhodankalium (WÖHLER, *P.* 3, 181). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak entsteht Rhodanammonium (ZEISE, *A.* 47, 36).  $\text{CS}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{CNS.NH}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$ . (Daher das Rhodanammonium im Ammoniakwasser der Gasfabriken.) Beim Ueberleiten von  $\text{CS}_2$  über erhitztes Natriumamid (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 92).  $\text{CS}_2 + \text{Na.NH}_2 = \text{NH}_4.\text{CNS.Na} = \text{CN.SNa} + \text{H}_2\text{S}$ . Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von  $(\text{NH}_4)\text{SH}$ , unter Anwendung von Gaskohle-Elektroden, entsteht etwas Rhodanammonium (MILLOT, *Bl.* 46, 246).

Die freie Rhodianwasserstoffsäure erhält man durch Zerlegen von Rhodanquecksilber mit Schwefelwasserstoffgas (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271 [1829]; HERMES, *Z.* 1866, 417). Erhitzt man eine 10procentige, wässrige Lösung der Rhodianwasserstoffsäure, im Vakuum, auf 40° und leitet die Dämpfe durch ein  $\text{CaCl}_2$ -Rohr und dann in ein Kältegemisch, so kondensirt sich die freie Rhodianwasserstoffsäure zu einer sehr scharf riechenden, sehr flüchtigen Flüssigkeit, die sich, aus dem Kältegemisch herausgenommen, nach wenigen Minuten, unter starker Erhitzung, in einen gelben, amorphen Körper umwandelt (KLASON, *J. pr.* [2] 35, 403). Eine wässrige Lösung von HCNS erhält man aus  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$  und verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oder man versetzt eine stark abgekühlte Lösung von KSCN mit (1 Mol.) stark abgekühlter Salzsäure und destillirt die Lösung, im Vakuum, bei höchstens 40 mm Druck (KLASON). Eine wässrige, 5procentige Lösung von CNSH ist beständig. Eine 10–20procentige Lösung riecht stehend und bildet mit  $\text{NH}_3$  Nebel. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 305. Eine stark verdünnte, wässrige Lösung von Rhodianwasserstoff wird durch Mineralsäuren kaum verändert. Die concentrirte, wässrige Lösung von CNSH zerfällt (bei Abwesenheit von Mineralsäuren oder bei Gegenwart geringer Mengen Säure) in HCN und Persulfocyansäure; sind größere Mengen Säure vorhanden, so erhält man COS und  $\text{NH}_3$ , sowie Dithiocarbaminsäure,  $\text{CO}_2$ , Ameisensäure und die Körper  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_4$  (KLASON, *J. pr.* [2] 36, 59). Beim Kochen von  $\text{NH}_4\text{SCN}$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (+ HCl) entsteht Pseudoschwefelcyan  $\text{H}(\text{CN})_2\text{S}_2$ . Organische Säuren zerfallen mit Rhodianwasserstoff in COS und Säurenitrite oder Säureamide:  $\text{CNHS} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{OH}) = \text{COS} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O.NH}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ . Diese Reaction erfolgt schon beim Erwärmen von CNSK oder  $\text{CNS}(\text{NH}_4)$  mit den Säuren (KEKULÉ, *B.* 6, 113). Erwärmt man Rhodanammonium mit Eisessig auf höchstens 80°, so entsteht Acetylperisulfocyansäure  $\text{C}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_2\text{S}_2$ ; erst in höherer Temperatur erhält man Acetamid und COS (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 903). Essigsäureanhydrid verhält sich gegen Rhodanammonium wie Essigsäure. Von  $\text{H}_2\text{S}$  wird die Säure in  $\text{NH}_3$  und  $\text{CS}_2$  zerlegt (VÖLCKEL). Mit Zink und Salzsäure entstehen Trithioformaldehyd  $(\text{CH}_2\text{S})_3$ ,  $\text{NH}_3$ , Methylamin und  $\text{H}_2\text{S}$  (HOFMANN, *B.* 1, 179). I.  $\text{CNSH} + \text{H}_4 = \text{CH}_3\text{S} + \text{NH}_3$  und II.  $\text{CNSH} + \text{H}_2 = \text{CNH} + \text{H}_2\text{S}$ . In dieser Reaction entstehen zunächst nur HCN und  $\text{H}_2\text{S}$ . Dann setzt sich der Rhodianwasserstoff mit dem Schwefelwasserstoff um  $(\text{HCNS} + \text{H}_2\text{S} = \text{NH}_3 + \text{CS}_2)$ , und man erhält nun Trithioformaldehyd und Methylamin als Reduktionsprodukte von  $\text{CS}_2$  und von HCN (SESTINI, FUNARO, *G.* 12, 184). Beim Einleiten von HCl in geschmolzenes  $\text{NH}_4\text{SCN}$  entstehen Melamin, Persulfocyansäure und Dithiocyansäure (KLASON).

Die Rhodanmetalle sind größtentheils in Wasser löslich, die meisten lösen sich auch in Alkohol. Durch ihre Unlöslichkeit in Wasser sind ausgezeichnet: Rhodansilber, -kupfer, -quecksilber. Die meisten Rhodanmetalle zerfallen, beim Glühen, in Stickstoff, Cyan,  $\text{CS}_2$  und Metallsulfid (WÖHLER). Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickeln sie Ammoniumcarbonat (CLAUS, *J. pr.* 15, 410). Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Schwefelsäure und Blausäure. Chlor, in die wässrige Lösung von Rhodankalium geleitet, erzeugt einen Niederschlag von Pseudoschwefelcyan. Dieser Körper entsteht auch bei der Elektrolyse einer concentrirten wässrigen Lösung von Rhodanammonium, namentlich bei 50° (LIDOW, *Æ.* 16, 271). Von  $\text{H}_2\text{S}$  werden Rhodanquecksilber und -silber leicht und vollständig in Sulfide umgewandelt, ebenso Rhodanblei und -kupfer (JAMISON, *A.* 58, 264; vgl. VÖLCKEL, *P.* 58, 135; 65, 312). Rhodanquecksilber wird durch HCl leicht zerlegt (WÖHLER), Rhodansilber wird aber von verdünnten Chlor- oder Brommetallen gar nicht oder nur theilweise zerlegt (VOLHARD, *A.* 190, 24). Chlorsilber wird, in ammoniakalischer Lösung, durch Rhodanammonium völlig in Rhodansilber umgesetzt (VOLHARD).

— Die (in Wasser löslichen) Rhodanmetalle werden leicht erkannt an der blutrothen Färbung, welche sie mit Eisenoxydsalzen geben [Bildung von  $Fe(SCN)_3$ ; vgl. übrigens: Rhodankalium]. Eine Lösung von  $HSCN$  oder  $KSCN$  färbt sich, auf Zusatz einiger Tropfen  $CuSO_4$ , smaragdgrün (COLASANTI, *G.* 18, 398). Reaktionen des Rhodanwasserstoffes: COLASANTI, *G.* 20, 303, 307.

*Quantitative Bestimmung der (in Wasser löslichen) Rhodanide.* Durch Titriren mit Normalsilberlösung (wie bei der volumetrischen Bestimmung von Chlor) (VOLHARD, *A.* 190, 1). — Anwendung von Rhodanammonium in der Malsanalyse: VOLHARD; zur quantitativen Scheidung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe: ZIMMERMANN, *A.* 199, 1.

*Additionsprodukte des Rhodanwasserstoffes* (KLASON, *J. pr.* [2] 35, 407).

Verbindung mit Methylalkohol  $CNSH + 2CH_3O$ . *D.* Man leitet (nicht ganz 1 Mol.)  $HCl$  in ein abgekühltes Gemisch aus 100 g  $NH_4SCN$  und 400 ccm Holzgeist und destillirt das Produkt im Vakuum. Man fängt das Destillat in einer auf  $-18^\circ$  abgekühlten Vorlage auf und fraktionirt es im Vakuum. — Sehr erstickend riechende Flüssigkeit. Zieht auf der Haut Blasen. Bildet mit  $NH_3$  dicke Nebel. Unbeständig. — Aethylalkoholat  $CNSH + 2C_2H_5O$ . Siedet im Vakuum bei  $35^\circ$ . — Isoamylalkoholat  $CNSH + 3C_5H_{11}O$ . Siedet im Vakuum bei  $54^\circ$ . — Verbindung mit Aether  $CNSH + C_4H_{10}O$ . Flüssig. Raucht an der Luft, unlöslich in Wasser. Riecht erstickend. Sehr unbeständig. Siedet im Vakuum nicht unzersetzt bei  $50^\circ$ .

Rhodanmetalle: CLAUS, *Berx. Jahresber.* 19, 263; MEITZENDORFF, *Berx. Jahresber.* 23, 157; HERMES, *Z.* 1866, 417. Bildungswärme der Rhodanmetalle: JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 534.

$NH_4SCN$ . *B.* Aus  $CS_2$  und  $NH_3$ ; aus  $HCN$  und  $(NH_4)_2S_x$  (s. S. 1272). — *D.* Man lässt ein Gemisch von 3000 Thln. concentrirtem Ammoniak, 3000 Thln. Alkohol und 700–800 Thln.  $CS_2$  einen oder mehrere Tage lang stehen, destillirt bis auf  $\frac{1}{3}$  ab und filtrirt die farblos gewordene, noch heisse Flüssigkeit (CLAUS, *A.* 179, 112 und MILLOX, *J.* 1860, 237; vgl. GRIES, *J.* 1861, 340). Man wendet am besten 600 g Alkohol (von 95 $\frac{95}{100}$ ), 800 g  $NH_3$  (spec. Gew. = 0,912) und 350–400 g  $CS_2$  an; Ausbeute: 280 g  $NH_4SCN$  (J. SCHULZE, *J. pr.* [2] 27, 518). — Tafeln oder Blätter. Schmelzp.:  $159^\circ$  (REYNOLDS, *Z.* 1869, 99). Spec. Gew. = 1,3075 bei  $13^\circ$  (CLARKE, *J.* 1877, 43). Mol. Verbrennungswärme = 344 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 84). 100 Thle. Wasser lösen bei  $0^\circ$  122,1 Thle. und bei  $20^\circ$  162,2 Thle.  $NH_4SCN$ . Beim Mischen von 133 Thln.  $NH_4SCN$  mit 100 Thln. Wasser von  $13,2^\circ$  sinkt die Temperatur auf  $-18^\circ$  (RÜDORFF, *B.* 2, 69). Beim Lösen von 90 g  $NH_4SCN$  in 90 g Wasser von  $17^\circ$  sinkt die Temperatur auf  $-12^\circ$  (CLOWES, *Z.* 1866, 190). Leicht löslich in Alkohol. Geht, bei längerem Schmelzen, zum Theil in den isomeren Thioharnstoff  $CS(NH_2)_2$  über. Höher erhitzt (auf  $170$ – $200^\circ$ ), tritt Spaltung in Rhodanwasserstoffguanidin und  $H_2S$  [resp.  $CS_2$  und  $(NH_4)_2S$ ] ein. Beim Erhitzen auf  $230$ – $260^\circ$  entstehen Thioprussiansäuren. Erhitzt man  $NH_4SCN$  auf  $260^\circ$ , bis nur noch wenige Dämpfe entweichen, so hinterbleiben Melaminrhodanid, Melamrhodanid, Melam u. a. Körper. Mehrere Oxyde ( $HgO$ ,  $ZnO$ ,  $Ag_2O$ ) lösen sich leicht in Rhodanammonium, dabei Doppelrhodanide bildend (FLEISCHER, *A.* 179, 225). —  $Hg(CN)_2 \cdot NH_4SCN$  (CLÈVE, *Bl.* 23, 71).

Beim Abdampfen einer wässerigen Lösung von Rhodanwasserstoffhydroxylamin entstehen:  $SO_2$ , Schwefel,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4SCH$  und  $NH_2 \cdot SO_3 \cdot NH_4$  (KALL, *A.* 263, 267).

Rhodanwasserstoffäthylamin  $NH_2(C_2H_5)_2CNSH$  und das Isoamylaminsalz  $NH_2(C_5H_{11})_2CNSH$  wandeln sich, beim Erhitzen, nicht in Thioharnstoffe um (CLERMONT, *B.* 10, 494).

Rhodanwasserstoffäthylendiamin  $N_2H_4(C_2H_5)_2(CNSH)_2$ . *D.* Aus Aethylen-diamin und  $CNSH$  (HOFMANN, *B.* 5, 245). — Große durchsichtige Prismen. Schmelzp.  $145^\circ$ . Aeußerst leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Schmelzen in Aethylthioharnstoff und Rhodanammonium.  $N_2H_4(C_2H_5)_2(CNSH)_2 = CS(NH_2)_2 \cdot C_2H_4 + NH_4SCN$ .

Trimethyldiaminrhodanid siehe S. 1155.

Thialdinsalz siehe S. 919.

Guanidinsalz siehe S. 1162.

$LiSCN$ . Sehr zerfließliche Blätter (H.). —  $NaSCN$ . *D.* Man erhitzt 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz mit 3,5 Thln. entwässertem Natriumhyposulfit (FROEHDE, *J.* 1863, 312).  $2(4KCN \cdot Fe[CN]_6) + 12Na_2S_2O_3 = 12NaSCN + 4K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + Na_2S + 2FeS$ . — Zerfließliche, rhombische Tafeln (M.).

$KSCN$ . *B.* Bei längerem Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit  $K_2S$  (oder mit Potasche und Schwefel) geht fast alles Salz, unter Fällung von  $FeS$ , in  $KSCN$  über (LÖWE, *J.* 1853, 407). — *D.* Man schmilzt 17 Thle.  $K_2CO_3$  mit 3 Thln. Schwefel und giebt dazu 46 Thle. entwässertes Blutlaugensalz. Man hält die Masse bei schwacher Glüh-



hitze, bis alles Blutlaugensalz zerstört ist, und erhitzt nur zuletzt etwas stärker zur Zerstörung von  $K_2S_2O_3$ . Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrirte Lösung mit  $H_2SO_4$  neutralisirt, eingedampft und durch Alkohol vom Kaliumsulfat befreit (HENNEBERG, A. 73, 229; LIEBIG, A. 50, 345; 51, 288). — Man bereitet Cyankalium (durch Zusammenschmelzen von Blutlaugensalz mit Potasche) und trägt (auf 2 Thle. KCN — 1 Thl.) Schwefel ein (BACOCK, Z. 1866, 666). — Säulen oder Nadeln. Schmelzp.:  $161,2^\circ$  (POHL, J. 1851, 59). Spec. Gew. = 1,886—1,906 (BÖDEKER, J. 1860, 17). 100 Thle. Wasser von  $0^\circ$  lösen 177,2 Thle. und bei  $20^\circ$  217,0 Thle. KSCN (RÜDORFF). Färbt sich, beim Schmelzen im Porzellantiegel, nach einiger Zeit braungrün, zuletzt indigblau, wird aber nach dem Erkalten wieder weiß (NÖLLNER, J. 1856, 443; A. 108, 20). In alkalischer Lösung wird Rhodankalium von  $KMnO_4$  zu  $KCNO$  und  $K_2SO_4$  oxydirt; in saurer Lösung bleibt die Oxydation bei der Bildung von KCN (resp. HCN) und  $K_2SO_4$  stehen (PÉAN, J. 1858, 585). Eine concentrirte Lösung von Rhodankalium färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure, oder besser noch von salpetriger Säure, intensiv blutroth. Die Färbung ist wenig beständig und verschwindet beim Erwärmen oder auf Zusatz von Wasser (BESNOU, J. 1852, 439 u. 440; DAVY, J. 1865, 294). Aehnlich wirken andere Oxydationsmittel ( $H_2O_2$ ,  $Cl...$ ) (BESNOU).  $PCl_5$  wirkt auf KSCN, bei gelindem Erwärmen, nach der Gleichung:  $KSCN + PCl_5 = CNCl + PSCl_3 + KCl$ . Bei höherer Temperatur entstehen  $PSCl_3$ , Chlorschwefel, Cyanurchlorid und  $PCl_3$  (H. SCHIFF, A. 106, 116). — Das Rhodankalium eignet sich vortreflich zur Bereitung von Kältegemischen. Beim Mischen von 100 Thln. Wasser von  $10,8^\circ$  mit 150 Thln. KSCN sinkt die Temperatur auf  $-23,7^\circ$  (RÜDORFF, B. 2, 69). Durch Verdunsten der Lösung kann das Salz wieder gewonnen werden.

$Mg(SCN)_2 + 4H_2O$  (M.). —  $Ca(SCN)_2 + 3H_2O$ . Zerfielslich (M.). —  $Sr(SCN)_2 + 3H_2O$  (M.). —  $Ba(SCN)_2 + 3H_2O$ . Zerfielslich (TCHERNIAC, B. 25, 2627). Die siedende alkoholische Lösung hält 32,8% wasserfreies Salz; eine bei  $20^\circ$  gesättigte Lösung hält 30% wasserfreies oder 45,1% wasserhaltiges Salz (TCHERNIAC, HELLON, B. 16, 349). —  $Ba(SCN)_2 + 2(CH_3.OH)$ . Lange, glänzende Nadeln (aus Holzgeist) (TCHERNIAC). —  $Zn(SCN)_2$ . Nicht sehr löslich in Wasser und Alkohol (M.). —  $Zn(SCN)_2 + 2HN_3$  (M.; FLEISCHER, A. 179, 233). —  $Cd(SCN)_2$  (M.).

$Hg_2(SCN)_2$ . B. Beim Vermischen eines großen Ueberschusses von verdünntem, etwas saurem Quecksilberoxydulnitrat mit KSCN (CLAUS, J. pr. 15, 406; PHILIPP, Z. 1867, 553; vgl. HERMES, Z. 1866, 418). — Weißer Niederschlag, unlöslich in Wasser. Quillt beim Erhitzen auf, aber weniger als das Rhodanid  $Hg(SCN)_2$ . Zerfällt, mit Alkalien gekocht, unter Abscheidung von Quecksilber (Ph.). —  $Hg(SCN)_2$ . Wird durch Mengen von KSCN und  $Hg(NO_3)_2$  als weißer Niederschlag erhalten (HERMES; PHILIPP). Der Niederschlag ist salpetersäurehaltig. Rein erhält man das Salz durch Digeriren von gefällttem  $HgO$  mit einer wässrigen Lösung von CNSH (KLASON, J. pr. [2] 35, 402). Löst sich in KSCN und  $Hg(NO_3)_2$ . Etwas löslich in siedendem Wasser und daraus in Blättern krystallisirend. Wenig löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich am Lichte. Leicht löslich in kalter Salzsäure,  $NH_4Cl$ . Das trockene Salz schwillt, beim Erhitzen, sehr stark an („Pharaoschlange“). —  $2SCNH + Hg(SCN)_2$ . Gelbe Nadeln (HERMES). —  $C_2H_3O_2.Hg(SCN)$ . Blättchen (BYK, J. pr. [2] 20, 332). —  $2NH_4SCN + Hg(SCN)_2$  (FLEISCHER, A. 179, 230; EHRENBURG, J. pr. [2] 30, 61). —  $3NH_3.2Hg(SCN)_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (FLEISCHER; EHRENBURG). —  $KSCN + Hg(SCN)_2$  (CLAUS, J. pr. 15, 407; PHILIPP). —  $Zn(SCN)_2 + Hg(SCN)_2$  (CLÈVE, J. 1864, 305). —  $ClHg.SCN$ . Monokline (?) Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (MURTRY, Soc. 55, 50). —  $(NH_2.Hg).SCN + HgO$  (CLAUS; PHILIPP, Z. 1867, 553 und A. 180, 341; FLEISCHER, A. 179, 228; EHRENBURG, J. pr. [2] 30, 63). —  $Yt(SCN)_2 + 6H_2O$  (CLÈVE, HOEGLUND, Bl. 18, 198). —  $La(SCN)_3 + 7H_2O$  (CLÈVE, Bl. 21, 198). —  $Tl(SCN)$ . Blättchen (KUHLMANN, J. 1862, 189) oder quadratische Krystalle (MILLER, J. 1865, 245). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (HERMES, J. 1866, 296). —  $Sn(SCN)_2$ . Citronengelb, löslich in Wasser und Alkohol (CLASEN, J. 1865, 294). —  $Ce(SCN)_3 + 7H_2O$  (JOLIN, Bl. 21, 534). —  $Pb(SCN)_2$ . Gelbe Krystalle, unlöslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (LIEBIG, P. 25, 546). Das trockene Salz fängt bei  $190-195^\circ$  an, sich zu zersetzen (KRÜSS, B. 17, 1767). —  $OH.Pb.SCN$ . Unlöslicher Niederschlag (LIEBIG, P. 15, 546). —  $Cl.Pb.SCN$ . Krystalle (GRISSOM, Am. 10, 229). —  $Br.Pb.SCN$ . Krystalle (GRISSOM). —  $PbJ_2 + 3Pb(SCN)_2$ . Krystalle (THORP, Am. 10, 230). —  $Sm(SCN)_3 + 6H_2O$ . Zerfielsliche Nadeln (CLÈVE, Bl. 43, 166). —  $Er(SCN)_3 + 6H_2O$  (CLÈVE, HOEGLUND, Bl. 18, 198). —  $Di(SCN)_3 + 6H_2O$  (CLÈVE, Bl. 21, 248). —  $Bi(SCN)_3$ . D. Aus  $Bi(OH)_3$  und verd. Rhodanwasserstoffsäure (spec. Gew. = 1,006) (BERDER, B. 20, 724; vgl. MEITZENDORFF). Hellorangefarbene oder bernsteingelbe, trimetrische (MUTHMANN, B. 20, 725) Krystalle. Wird durch kaltes Wasser zersetzt —  $Bi(SCN)_3.2Bi_2O_3 + 2H_2O$  (M.).

$Cr(SCN)_3$ . Schwarzgrüne, amorphe Masse. Zerfielslich (CLASEN, Z. 1866, 102). —  $3HSCN.Cr(SCN)_3$ . D. Aus dem Blei- oder Silberdoppelrhodanid und  $H_2S$  (RÖSLER, A.

141, 195). Nur in wässriger Lösung bekannt; Letztere ist weinroth, stark sauer und zerfällt beim Verdunsten in  $HSCN$  und  $Cr(SCN)_3$ . — Doppelrhodanide: RÖSLER. —  $3(NH_4CNS) + Cr(SCN)_3 + 4H_2O = 3NaSCN + Cr(SCN)_3 + 7H_2O$ . Zerfließliche Blättchen. —  $3KSCN + Cr(SCN)_3 + 4H_2O$ . D. Man kocht zwei Stunden lang eine Lösung von 6 Thln.  $KSCN$  und 5 Thln. Chromalaun und fällt die concentrirte Lösung mit Alkohol. Das Filtrat wird verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. — Fast schwarze, quadratische Krystalle, im durchscheinenden Lichte rubinroth. Spec. Gew. = 1,7107 bei  $16^\circ$ , = 1,7051 bei  $17,5^\circ$  (CLARKE, J. 1877, 43). 1 Thl. löst sich in 0,72 Thln. Wasser und in 0,94 Thl. Alkohol. Verdünnte Natronlauge scheidet, erst beim Erwärmen, Chromoxyd ab.  $NH_3$  wirkt nur bei längerem Kochen zersetzend ein; kohlen saure Alkalien und Schwefelammonium wirken überhaupt nicht ein. Verdünnte Salzsäure wirkt nur in der Hitze ein. —  $3Ba(SCN)_2 + 2Cr(SCN)_3 + 16H_2O$ . Tief rubinrothe zerfließliche Prismen. —  $3Pb(SCN)_2 + 2Cr(SCN)_3 + 4Pb(OH)_2 + 8H_2O$ ; —  $Pb(SCN)_2 + Cr(SCN)_3 + 2Pb(OH)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ .

Chromammonium-Rhodanüre (REINECKE, A. 126, 113; CHRISTENSEN, J. pr. [2] 45, 216; NORDENSKJÖLD, Z. a. Ch. 1, 126). B. Beim Zusammenschmelzen von  $NH_4SCN$  mit  $K_2Cr_2O_7$  (MORLAND, J. 1860, 162) entsteht das Ammoniumsalz der Säure  $N_2CrH_5(SCN)_4 \cdot H$ . —  $8NH_4SCN + Cr_2O_3 = 2N_2H_6Cr(SCN)_4 \cdot NH_4 + 2NH_3 + 3H_2O$ . — D. Man trägt in 200 g schmelzendes Rhodanammonium so lange 40 g feingepulvertes  $K_2Cr_2O_7$ , unter stetem Umrühren, ein, bis die Masse fest geworden ist. Man weicht die Schmelze wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers auf, indem man jedesmal abgießt. Die Flüssigkeit wird dann abgossen, der Niederschlag mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dann abgesogen und an der Luft getrocknet. Kaltes Wasser entzieht dem Niederschlage jetzt das Salz  $(N_2H_6Cr(SCN)_4)_2$ ; durch Zusatz von  $NH_4Cl$  wird aus der Lösung das entsprechende Ammoniumsalz gefällt. Ungelöst bleibt das Salz  $NH_4(N_2H_6Cr(SCN)_4)_2$ , das sich in siedendem Wasser löst (CHR.). Dann kocht man mit Wasser aus, lässt erkalten, filtrirt und fällt aus dem Filtrat, durch Eintragen von festem Salmiak, das Ammoniumsalz (R.) In 3 Thle. geschmolzenes  $NH_4SCN$  trägt man allmählich 1 Thl.  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  ein, kocht die zerkleinerte Schmelze mit Alkohol aus, wäscht das getrocknete Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt das gebildete Ammoniumsalz aus siedendem Wasser um (N.). — Die freie Säure erhält man aus dem Quecksilbersalz und  $H_2S$ . Sie ist amorph und löst sich mit tief rother Farbe in Wasser. Die Lösung reagirt sauer und zersetzt sich beim Kochen. Alkalien und Säuren zersetzen die Säure und deren Salze. Verdunstet man die wässrige Lösung der Säure in der Kälte, so scheiden sich rothe Blättchen  $N_2H_6Cr(CNSH)_4 + H_2O$  aus (N.). Beim Aufkochen des Ammoniumsalzes mit  $H_2O_2$ -Lösung entsteht das Salz  $N_2H_6Cr(SCN)_3$ . —  $NH_4N_2H_6Cr(SCN)_4$ . Kleine, granatrothe Schuppen oder Rhombendodekaëder. Krystallisirt auch mit  $1H_2O$  (CHR.) Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung zerfällt, bei längerem Erwärmen, in  $NH_4SCN$ ,  $Cr(SCN)_3$  und etwas Chromoxyd. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien erfolgt Zerlegung nach der Gleichung:  $NH_4N_2H_6Cr(SCN)_4 + 4KOH = 4KSCN + 3NH_3 + Cr(OH)_3 + H_2O = N_2H_6Cr(SCN)_3 + 2H_2O$ . B. Man kocht einige Minuten lang 1 Thl. des Salzes  $NH_4N_2H_6Cr(SCN)_4$  mit 6 Thln. Wasserstoffsäurelösung (von 3%), verdunstet die, nach dem Erkalten filtrirte, Lösung in der Kälte (N.). — Purpurfarbene Tafeln. Beständig gegen Säuren. Alkalien scheiden rasch  $Cr(OH)_3$  ab. Verbindet sich mit  $NH_4SCN$  wieder zu dem Salze  $NH_4N_2H_6Cr(SCN)_4$ . — Jodid  $N_2H_6Cr(SCN)_3 + NH_4SCN$ . Gelbe bis braune Hexaëder. Unbeständig (N.). —  $NH_2(CH_3)_2HSCN \cdot CrN_2H_6(SCN)_3 + H_2O$ . Rothe Nadeln (CHRISTENSEN, J. pr. [2] 45, 356). —  $NH(CH_3)_2HSCN \cdot CrN_2H_6(SCN)_3$ . Rothe Prismen (CHRISTENSEN). —  $N(CH_3)_3HSCN \cdot CrN_2H_6(SCN)_3$  (CHR.). —  $NH_2(C_2H_5)_2HSCN \cdot CrN_2H_6(SCN)_3$  (CHR.). —  $NH_2(C_2H_5)_2HSCN \cdot CrN_2H_6(SCN)_3$  (CHR.). —  $[N_2H_6Cr(SCN)_3]_2 + 2HSCN \cdot C_2H_5(NH_2)_2$  (N.); —  $[N_2H_6Cr(SCN)_3]_2 + C_2H_5(NH_2)_2 + 2H_2O$  (N.). —  $(CH_3)_3(NH)_2[HSCN \cdot CrN_2H_6(SCN)_3]_2 + 2H_2O$  (CHR.). —  $NaN_2CrH_5(SCN)_2$ . —  $K(N_2CrH_5SCN)_4$  (bei  $100^\circ$ ). — Jodid  $N_2H_6Cr(SCN)_3 + KSCN \cdot J$  (N.). —  $[N_2H_6Cr(SCN)_3]_2 + Ba(SCN)_2$ . Rothe, glänzende Schuppen (N.). —  $[N_2H_6Cr(SCN)_3]_2 + Fe(SCN)_3$ . Goldglänzende Blättchen (N.). —  $Cd(SCN)_2 \cdot CrN_2H_6(SCN)_3 + H_2O$  (CHRISTENSEN, J. pr. [2] 45, 371). —  $Co(6NH_3)(SCN)_3[CrN_2H_6(SCN)_3]_2$  (CHR.). —  $Hg[N_2CrH_5(SCN)_4]_2$ . Rosenrother, flockiger Niederschlag. —  $Cu_2[N_2CrH_5(SCN)_4]_2$ . Pulveriger, gelber Niederschlag. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in  $KSCN$ ,  $NH_3$ ,  $Cr_2O_3$  und  $Cu_2O$ .

$Mo(SCN)_3$ . (Reaktion auf Molybdän) (BRAUN, J. 1863, 679; Fr. 6, 86). —  $Mn(SCN)_2 + 3H_2O$  (MEITZENDORFF). —  $Fe(SCN)_3 + 3H_2O$ . Grüne, schiefe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (CLAUS, A. 99, 49). —  $Hg(SCN)_2 \cdot Fe(SCN)_2$  (CLÈVE, J. 1864, 305). —  $Fe(SCN)_3 + 3H_2O$ . Schwarzrothe Würfel. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether (CLAUS). Die Lösung ist intensiv dunkelblutroth gefärbt. (Empfindliche Reaktion auf Eisen.) Eine wässrige Lösung des reinen Rhodanids wird durch viel Wasser entfärbt unter Abscheidung einer geringen Menge eines unlöslichen,



basischen Salzes. Phosphorsäure und Oxalsäure heben ebenfalls die Färbung des Eisenrhodanids auf (CLAUS). Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure und Milchsäure entfärben zwar auch die Lösungen des Eisenrhodanids, aber durch Zusatz von genügend Salzsäure wird dieselbe wieder hergestellt. Aus einer mit überschüssigem Rhodanammonium versetzten Eisenoxydlösung wird durch Soda alles Eisen gefällt. (Unterschied und quantitative Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt) (ZIMMERMANN, A. 199, 11). —  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{NH}_4\text{SCN}$ . Unbeständig (KRÜSS, MORAHT, A. 260, 208). —  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 9\text{NH}_4\text{SCN} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Gleich dem entsprechenden Kaliumsalze. —  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 9\text{LiSCN} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Zerflüchlich (KR., M.). —  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 9\text{NaSCN} + 4\text{H}_2\text{O}$  (KR., M.). —  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KSCN}$  (KR., M.). —  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 + 9\text{KSCN} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelrothe Krystalle mit grünlichem Reflex. Löslich in Wasser. Unlöslich in absolutem Aether; löst sich wasserhaltigem Aether, zerfällt aber dann gleich weiter in seine Komponenten (KRÜSS, MORAHT, A. 260, 204).

$\text{Co}(\text{SCN})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (M.). Dunkelviolette Prismen (CLAUS, A. 99, 54). Beim Versetzen einer Kobaltlösung mit alkoholischem Rhodanammonium tritt eine intensive blaue Färbung ein, welche ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigt. (Quantitative Bestimmung des Kobalts durch Spektralanalyse.) (WOLFF, Fr. 18, 38.) Nachweis von Kobalt, bei Gegenwart von Eisen und Nickel. Man fällt die Lösung der drei Metalle mit überschüssigem Rhodanammonium und Soda. Das Filtrat schüttelt man mit einer Mischung gleicher Volume Fuselöl und Aether. Bei Gegenwart von Kobalt zeigt die ätherische Lösung den charakteristischen Absorptionsstreifen zwischen C und D. (Höchst empfindliche Reaktion auf Kobalt) (VOGEL, B. 12, 2314). —  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Co}(\text{SCN})_2$  (CLÈVE, J. 1864, 304). —  $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (M.); —  $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + 4\text{NH}_3$  (M.); —  $\text{Hg}(\text{SCN})_2 + \text{Ni}(\text{SCN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE).

Platinrhodanide (BUCKTON, A. 92, 280). Die Platindoppelrhodanide sind gelb bis roth. Sie sind leicht entzündlich und entwickeln, bei gelindem Erwärmen, einen eigenthümlichen Geruch. a. Platinrhodanür  $\text{Pt}(\text{SCN})_2$ . Beim Lösen gleicher Theile Rhodankalium und Kaliumplatinchlorür in möglichst wenig Wasser scheidet sich das Doppelsalz  $2\text{KSCN} + \text{Pt}(\text{SCN})_2$  ab, das man aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet rothe, mikroskopische sechsseitige Prismen. 1 Thl. löst sich in  $2\frac{1}{2}$  Thln. Wasser von  $15.5^\circ$ . Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. — Giebt mit Silberlösung einen blassgelben Niederschlag  $2\text{AgSCN} + \text{Pt}(\text{SCN})_2$ . — Aus dem entsprechenden Baryumsalz kann durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die freie Säure  $2\text{HSCN} + \text{Pt}(\text{SCN})_2$  abgeschieden werden. Dieselbe zersetzt sich in wässriger Lösung, selbst beim Abdampfen im Vacuum. —  $\text{Pt}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von  $2\text{KSCN} \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_2$  oder  $2\text{KSCN} \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$  mit  $\text{NH}_3$ ; aus  $2\text{NH}_3 \cdot \text{PtCl}_2$  und  $\text{KSCN}$ . — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei  $100-110^\circ$  zu einer granatrothen Flüssigkeit. Wird nicht durch verdünnte Säuren zersetzt. —  $2\text{Pt}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{NH}_3 = \text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{SCN})_2 + \text{Pt}(\text{SCN})_2$ . B. Aus  $4\text{NH}_3 \cdot \text{PtCl}_2$  und  $2\text{KSCN} \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_2$ . — Fleischarbener Niederschlag, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Salzsäure. — b. Platinrhodanid  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ . Die freie Säure  $2\text{HSCN} \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$  erhält man aus dem Bleisalz mit  $\text{H}_2\text{S}$ . Sie ist eine starke Säure. Ihre wässrige Lösung ist roth und zersetzt sich beim Verdunsten. —  $2\text{NH}_4\text{SCN} \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$ . Carmoisinrothe, hexagonale Tafeln. —  $2\text{KSCN} \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$ . D. In eine warme Lösung von 5 Thln. KSCN trägt man 4 Thle  $2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_4$  ein und filtrirt die heisse Lösung. Das ausgeschiedene Salz wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Carminrothe, sechsseitige Blätter (aus Alkohol). Spec. Gew. = 2,342 bei  $18^\circ$ ; 2,370 bei  $19^\circ$  (CLARKE, J. 1877, 43). Löslich in 12 Thln. Wasser von  $60^\circ$  und noch leichter löslich in Alkohol. Krystallisirt auch mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser) in carminrothen, monoklinen (WYRUBOW, A. ch. [5] 11, 417; vgl. KEFERSTEIN, J. 1856, 445) Tafeln oder Blättchen (GUARESCHI, Privatmitth.). Verhalten gegen rauchende Salpetersäure: CLAUS, A. 99, 56. —  $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$ . Tief orangefarbener Niederschlag, wird beim Kochen mit Wasser blass primelgelb. —  $\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$ . Goldfarbige, hexagonale Blättchen, in kaltem Wasser schwer löslich; —  $\text{Pb}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4 \cdot \text{PbO}$ . Rother Niederschlag, unlöslich in Wasser. —  $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$ . Schwarzer, krystallinischer Niederschlag. —  $2\text{AgSCN} \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$ . Orangegelber Niederschlag.

Dimethylaminsalz  $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HSCN}]_2 \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$ . Rothe Prismen oder Nadeln. Schmilzt bei  $160-170^\circ$  unter Zersetzung (GUARESCHI, Privatmitth.). Sehr leicht löslich in Alkohol. — Trimethylaminsalz  $[\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HSCN}]_2 \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$ . Rothe Prismen. Schmilzt gegen  $175^\circ$  unter Zersetzung (G.). Krystallisirt auch mit  $1\text{H}_2\text{O}$  (?). — Diäthylaminsalz  $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HSCN}]_2 \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Orangegelbe Tafeln oder Prismen. Schmilzt bei  $58^\circ$  und, nach dem Entwässern, bei  $79-80^\circ$  (G.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Triäthylaminsalz  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HSCN}]_2 \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$ . Orangegelbe Tafeln. Schmelzp.:  $165-167^\circ$  (G.). — Aethylendiaminsalz  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{HSCN} \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei  $170-180^\circ$  unter Zersetzung (G.). — Pentamethylendiaminsalz  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HSCN} \cdot \text{Pt}(\text{SCN})_4$ . Gelbe Prismen. Zersetzt sich

oberhalb  $160^\circ$ , ohne zu schmelzen (G.). — Guanidinsalz  $(CH_3N_3.HSCN)_2.Pt(SCN)_4$ . Rothe Rhomboëder. Zersetzt sich bei  $170-175^\circ$ , ohne zu schmelzen (H.).

Diacetonaminsalz  $(C_6H_{13}NO.HSCN)_2.Pt(SCN)_4$ . Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei  $170-180^\circ$ , unter Zersetzung (GUARESCHI).

Palladiumdoppelrhodanide: CROFT, Z. 1867, 671. —  $3NH_3.Pd(SCN)_2$ . Rothbraune Nadeln.

Kupferrhodanide. 1. Rhodanür.  $Cu_2(SCN)_2$ . D. Man fällt eine mit  $SO_2$  (oder mit  $FeSO_4$ ) versetzte Kupfervitriollösung mit KSCN (BERZELIUS; PORRET; CLAUS, J. pr. 15, 401; MEITZENDORFF, A. 44, 269). — Weißes Pulver. Unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren, löslich in  $NH_3$ . (Trennung des Kupfers von Zn, Fe...). Zerfällt beim Erhitzen zunächst in  $CS_2$ ,  $Cu_2S_3$  und Mellon und daun in Schwefel und Mellonkupfer (LIEBIG, A. 50, 347). —  $12KSCN + Cu_2(SCN)_2$ . Glasglänzende Prismen (THURNAUER, B. 23, 770). — 2. Rhodanid.  $Cu(SCN)_2$ . Schwarzer, krystallinischer Niederschlag (CLAUS; MEITZENDORFF). Lässt sich rein erhalten, wenn man eine mäßig concentrirte, luftfreie, mit wenig überschüssiger  $H_2SO_4$  versetzte Rhodankaliumlösung mit concentrirter Kupfervitriollösung mischt (HULL, A. 76, 94). — Zersetzt sich bei längerem Stehen mit kaltem Wasser, sogleich beim Erhitzen mit Wasser, dabei zum Theil in Rhodanür übergehend.  $6Cu(SCN)_2 + 4H_2O = 3Cu_2(SCN)_2 + 5SCNH + CNH + H_2SO_4$ . —  $Cu(SCN)_2.2NH_3$ . Kleine blaue Nadeln (M.). —  $Cu(SCN)_2.Cu_2(SCN)_2$ . D. Man löst  $Cu(SCN)_2$  in einer erwärmten, alkoholischen Rhodankaliumlösung und verdampft das Filtrat bei gelinder Wärme (HULL). — Oppermentgelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und KSCN. Wird von Salzsäure nicht verändert. — Rhodansilber  $AgSCN$ . Weißer, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Löslich in  $NH_3$ . —  $AgSCN.NH_3$ . Glänzende Blättchen (GINTL, J. 1869, 316; GÖSSMANN, A. 100, 76). Verliert an der Luft und beim Behandeln mit Wasser alles Ammoniak. —  $NH_4SCN + AgSCN$  (FLEISCHER, A. 179, 232). —  $KSCN.AgSCN$ . Glänzende Rhombenoktaëder (HULL). Wird von Wasser völlig zersetzt in niederfallendes  $AgSCN$  und in KSCN. —  $3AgSCN.Cr(SCN)_3$  (ROESLER, A. 141, 192).

Rhodangold (CLÈVE, Z. 1865, 412). a. Goldrhodanür. —  $AuSCN.NH_3$ . B. Beim Fällen des Kaliumdoppelsalzes mit  $NH_3$ . — Farblose, mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, wird von heißem zersetzt. Löslich in  $NH_3$ . —  $KSCN.AuSCN$ . D. Man setzt zu einer  $80^\circ$  warmen Rhodankaliumlösung so lange  $AuCl_3$ , als sich der entstehende Niederschlag löst. — Strohgelbe Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt über  $100^\circ$ .

b. Goldrhodanid. —  $KSCN.Au(SCN)_3$ . B. Beim Versetzen einer überschüssigen, kalten Rhodankaliumlösung mit neutralem Goldchlorid. — Orangerothe Nadeln. Löslich in Alkohol und Aether. Löst sich in kaltem Wasser unter Zersetzung.

SKYE (J. 1874, 300) hat Doppelrhodanide von Fe-Hg, Fe-Au, Hg-Co, Hg-Mo, Pt-NH<sub>4</sub> und Pt-K beschrieben, aber nicht analysirt.

Alkyrrhodanide  $CN.SR$ . Man erhält die Alkyrrhodanide durch Destillation von Rhodankalium mit ätherschwefelsauren Salzen, beim Digeriren von KSCN mit Alkyljodiden oder -bromiden und bei der Einwirkung von Chloreyan auf Bleimercaptide. Die Alkyrrhodanide sind riechende, untersezt siedende Flüssigkeiten, wenig oder gar nicht in Wasser löslich. Ihr Verhalten gegen Reagenzien ist eingehend von HOFMANN (B. 1, 177) untersucht worden und ergiebt sich daraus sehr klar nicht nur die Konstitution der Alkyrrhodanide, sondern auch ihre Isomerie mit den Senfölen  $RN.CS$ .

1. Durch Oxydationsmittel (Salpetersäure) werden die Alkyrrhodanide in Sulfonsäuren übergeführt.  $CH_3S(CN) + O_2 + H_2O = CH_3.SO_3H + CNH$ .

2. Nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) spaltet die Alkyrrhodanide in Mercaptane und Blausäure.  $C_2H_5.SCN + H_2 = C_2H_5.SH + CNH$ . Die Blausäure wird durch den Wasserstoff weiter zu Methylamin reducirt. Nebenbei vollzieht sich eine andere Reaktion:  $2C_2H_5.SCN + 16H = (C_2H_5)_4S + 2NH_3 + 2CH_4 + H_2S$ .

3. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr entstehen  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Sulfide, offenbar als Spaltungsprodukte von Cyansäure und Merkaptan.  $C_2H_5.S.CN + H_2O = C_2H_5.SH + CNOH$ .

4. Concentrirte Schwefelsäure wirkt heftig auf Alkyrrhodanide ein und erzeugt  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Dithiokohlensäureester.  $2C_2H_5.SCN + 3H_2O = CO_2 + 2NH_3 + CO(SC_2H_5)_2$ .

5. Beim Erwärmen mit alkoholischem Schwefelkalium wird Rhodankalium gebildet und daneben Alkylsulfide oder Alkyldisulfide.

6. Metallisches Natrium bewirkt glatte Spaltung:  $2C_2H_5.SCN + 2Na = (C_2H_5)_2S_2 + 2NaCN$ .

7. Die Alkyrrhodanide absorbiren bei  $100^\circ$  leicht  $H_2S$  und bilden Dithiocarbaminsäureester.  $C_2H_5.SCN + H_2S = NH_4.CS.SC_2H_5$ .

8. Sie verbinden sich nicht direkt mit Triäthylphosphin (HOFMANN, A. Spl. 1, 53).



9. Die Alkylrhodanide absorbiren bei 0° Brom- und Jodwasserstoffgas und bilden krystallisirte Additionsprodukte, welche aber von Wasser momentan in ihre Bestandtheile gespalten werden (HENRY, *J.* 1868, 652).

**Methylrhodanid**  $C_2H_5NS = CH_3SCN$ . *B.* Beim Erhitzen von Methylsulfid mit Bromcyan auf 100° (CAHOURS, *J.* 1875, 257).  $2(CH_3)_2S + CNBr = CH_3SCN + (CH_3)_3SBr$ . — *D.* Man destillirt die concentrirten, wässrigen Lösungen von gleichen Theilen KCNS und methylschwefelsaurem Calcium (CAHOURS, *A.* 61, 95). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 132,9° bei 757,2 mm; spec. Gew. = 1,0879 (bei 0°) (PIERRE, *J.* 1851, 51). Siedep.: 129,6–130° (i. D.) bei 749,33 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,06935 bei 23,8°/4°; Molek. Brechungsvermögen: 31,75 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 70). Giebt, beim Behandeln mit Salpetersäure, Methansulfonsäure. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali entstehen  $NH_3$ ,  $(CH_3)_2S_2$ , KCN,  $K_2CO_3$ . Mit alkoholischem Schwefelkalium werden KCNS und  $(CH_3)_2S_2$  gebildet. Reines Methylrhodanid wandelt sich, beim Erhitzen auf 180–185°, theilweise in Methylsenföl um. Erhitzt man aber Methylrhodanid mit einer Spur Salzsäure oder Schwefelsäure, so polymerisirt es sich zu Trithiocyanursäuretrimethylester  $(CN.S.CH_3)_3$ . Von trockenem Chlor wird Methylrhodanid, namentlich an der Sonne, zerlegt in Cyanurchlorid und  $CCl_4$  (RICHE, *A.* 92, 357),  $CSCl_2$  und  $CCl_4$  (JAMES, *Soc.* 51, 268). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° wird Trimethylsulfinjodid gebildet (CAHOURS, *J.* 1875, 257).

**Verbindung**  $C_4H_9NS = (CH_3)_3SCN$ . Siehe S. 356.

**Aethylrhodanid**  $C_3H_5NS = C_2H_5SCN$ . *B.* Entsteht nicht aus Quecksilbermercaptid und Jodcyan (HENRY, *B.* 2, 636).  $(C_2H_5S)_2Hg + 2CNJ = (C_2H_5)_2S_2 + HgJ_2 + CN_2$ . — *D.* Wie Methylrhodanid (CAHOURS, *A.* 61, 99). — Siedep.: 141–142° (MEYER, *A.* 171, 47); 146° (kor.); spec. Gew. = 1,0330 bei 0°; 1,0126 bei 19°; 0,8698 bei 146° (BUFF, *B.* 1, 206). Siedep.: 143,6° (i. D.) bei 748,96 mm (von 0°); spec. Gew. = 1,00715 bei 22,9°/4°; Molek. Brechungsvermögen = 39,94 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 70). Unlöslich in Wasser; in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol oder Aether. Wird von Natrium glatt in Cyannatrium und Aethyldisulfid übergeführt (HOFMANN, *B.* 1, 184). Beim Erhitzen mit wässrigem Kali, im Rohr auf 100°, entstehen Aethyldisulfid, KCN und KCNO (BRÜNING, *A.* 104, 198). Mit alkoholischem Kali erhält man Aethyldisulfid,  $CO_2$ ,  $NH_3$ , aber kein Rhodankalium (LÖWIG, *P.* 67, 101). Setzt sich, beim Digeriren mit alkoholischem Schwefelkalium, um in Rhodankalium und Aethylsulfid (LÖWIG). Beim Erhitzen mit konc. wässrigem Ammoniak auf 100° werden Aethyldisulfid,  $CN.NH_4$ , Harnstoff, Oxalsäure und schwarze Produkte gebildet (KREMER, *J.* 1858, 401; JEANJEAN, *J.* 1862, 364). Verbindet sich mit trockenem Schwefelwasserstoff zu Dithiocarbaminsäureester. Verbindet sich mit Thioacetsäure zu Acetyldithiocarbaminsäureester  $NH(C_2H_3O)$ . Beim Einleiten von Chlorgas in Aethylrhodanid entstehen Cyanurchlorid  $(CNCl)_3$  und eine bei 134–135° siedende Flüssigkeit  $C_2H_5SCl_3$  (JAMES, *J. pr.* [2] 30, 316). Beim Erhitzen mit Triäthylphosphin auf 100° wird viel des Sulfides  $P(C_2H_5)_3S$  gebildet und daneben Teträthylphosphoniumsalz und stickstoffhaltige Körper (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 53). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 105° entstehen Trimethylsulfinjodid und andere Körper (DEHN, *A. Spl.* 4, 107).

**Verbindungen mit Haloidsäuren** (HENRY, *J.* 1868, 652).  $C_2H_5SCN.2HBr$ . —  $C_2H_5SCN.HJ$  (?) (vgl. GLUTZ, *A.* 153, 312). Behandelt man Aethylrhodanid mit Jodphosphor und Wasser, so bilden sich Merkaptan,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO(SC_2H_5)_2$  und eine, in Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Verbindung  $C_2H_5SH.HJ$  (?) (GLUTZ).

**Chloräthylrhodanid**  $C_3H_4ClNS = CH_2Cl.CH_2SCN$ . *D.* Beim Kochen von (100 Thln.) Aethylenchlorobromid mit (66 Thln.) KCNS und (250 g) Alkohol von (98°<sub>6</sub>) (JAMES, *J. pr.* [2] 20, 352). Man reinigt das Produkt durch Destillation im Vakuum (JAMES, *J. pr.* [2] 31, 411). — Unangenehm riechendes Oel. Bleibt bei –20° flüssig. Siedep.: 202 bis 203°; 106–108° bei 400 mm. Zersetzt sich bei 210°. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Wird von rauchender Salpetersäure zu Chloräthansulfonsäure  $CH_2Cl.CH_2(SO_3H)$  oxydirt. Liefert mit  $Na_2SO_3$  Rhodanäthansulfonsäure.

**Rhodanäthansulfonsäure**  $C_2H_5NS_2O_3 = CNS.CH_2.CH_2.SO_3H$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Thl. Chloräthylrhodanid mit einer nicht zu concentrirten, wässrigen Lösung von 1 Thl.  $Na_2SO_3$ , an der Sonne (JAMES, *J. pr.* [2] 26, 381).

**Verbindung**  $C_7H_{15}SN = (C_2H_5)_3SCN$ . Siehe S. 358.

**Propylrhodanide**  $C_4H_7NS = C_3H_7SCN$ . *a. Normalpropylrhodanid.* Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.: 163° (SCHMIDT, *Z.* 1870, 576).

*b. Isopropylrhodanid.* Siedep.: 149–151°; spec. Gew. = 0,963 bei 20° (HENRY, *B.* 2, 496). Siedep.: 152–153° bei 754 mm; spec. Gew. = 0,989 bei 0°; = 0,974 bei 15° (GERLICH, *A.* 178, 83).

**Isobutylrhodanid**  $C_5H_9NS = C_4H_9SCN$ . Siedep.: 174–176° (REIMER, *B.* 3, 757).

**Isoamylrhodanid**  $C_6H_{11}NS = C_5H_{11}SCN$ . Sedep.:  $197^\circ$  (MEDLOCK, A. 69, 222). Spec. Gew. = 0,905 bei  $20^\circ$  (HENRY, J. 1847/48, 700). —  $C_5H_{11}S.CN.2HBr$  (L. HENRY, J. 1868, 652).

**Hexylrhodanide**  $C_7H_{13}NS = C_6H_{13}SCN$ . a. Aus KCSN und **Hexylchlorid** (aus Petroleumhexan). Siedep.:  $215-220^\circ$ ; spec. Gew. = 0,922 bei  $12^\circ$  (CAHOURS, PELOUZE, J. 1863, 526).

b. **Sekundärhexylrhodanid**. Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $206$  bis  $207,5^\circ$  (UPPENKAMP, B. 8, 55).

**Sekundäroktylrhodanid**  $C_8H_{17}NS = C_7H_{17}SCN$ . B. Aus sekundärem Oktyljodid (aus Ricinusöl) und KCNS. — Siedep.:  $142^\circ$  (JAHN, B. 8, 805).

**Allylrhodanid**  $C_4H_7NS = C_3H_5SCN$ . B. Beim Behandeln von Bleiallylmercaptid ( $C_3H_5S$ )<sub>2</sub>Pb mit einer ätherischen Chloreyanlösung (BILLETER, B. 8, 464). — D. Man vermischt die Lösung von (1 Thl.) Rhodanammonium in (2,5—3 Thln.) Alkohol (von 80 bis 90%) mit Allylbromid, lässt in der Kälte (bei  $0^\circ$ ) stehen und fällt mit Wasser (GERLICH, A. 178, 85). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $161^\circ$ ; spec. Gew. = 1,071 bei  $0^\circ$ ; 1,056 bei  $15^\circ$  (G.). Geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rasch beim Kochen, in das isomere Allylsenföhl über. Zerfällt, mit alkoholischem Kali, in KSCN und  $C_3H_5SH$ ; mit Natriumamalgam entstehen  $Na_2S$  und Isocyanallyl  $C_3H_5NC$  (B.). Verbindet sich nicht mit  $NH_3$  (G.).

**2-Chlorallylrhodanid**  $C_4H_7CINS = CNS.CH_2.CCl.CH_2$ . B. Aus  $CH_2Cl.CCl.CH_2$  und Rhodankalium (HENRY, Bl. 39, 526). — Siedep.:  $180-181^\circ$ .

**Propargylrhodanid**  $C_4H_3NS = C_3H_3SCN$ . B. Aus Propargylbromid und KCNS (HENRY, B. 6, 729). — Senföhlartig riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich total beim Destilliren.

**Methylenrhodanid**  $C_2H_2N_2S_2 = CH_2(SCN)_2$ . D. Aus  $CH_2J$  und alkoholischem Rhodankalium (LERMONTOW, B. 7, 1282). — Prismen, Nadeln oder rhombische Blättchen. Schmelzp.:  $102^\circ$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Wird von Salpetersäure zu Methandisulfonsäure oxydirt.

**Aethylenrhodanid**  $C_2H_4N_2S_2 = C_2H_4(SCN)_2$ . B. Aus Aethylenchlorid und alkoholischem Rhodankalium (SONNENSCHN, J. 1855, 609; BUFF, A. 100, 229). Zur Darstellung ist es vorthellhafter, Aethylenbromid zu benutzen (GLUTZ, A. 153, 313). — Rhombische Tafeln. Schmelzp.:  $90^\circ$ . Nicht unzersetzt flüchtig. Der Dampf reizt zu Thränen und bewirkt heftiges Niesen. Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in kochendem. Wird von Salpetersäure zu 1,2-Aethandisulfonsäure oxydirt. Alkoholisches Kali erzeugt Diäthylentetrasulfid [ $C_2H_4S_2$ ]<sub>2</sub>. Beim Behandeln mit HJ oder mit Zinn und Salzsäure entstehen Rhodanäthylsulfinsalze; mit Natriumdisulfit entstehen zwei Säuren  $C_2H_4S_2O_{10}$  und  $C_2H_4S_2O_{12}$ . Triäthylphosphin wirkt nach der Gleichung:  $C_2H_4(CNS)_2 + 4P(C_2H_5)_3 = 2P(C_2H_5)_3S + C_2H_4[P(C_2H_5)_3]_2(CN)_2$  (HOFMANN, A. Spl. 1, 55).

**Iminomethenäthendisulfid, Rhodanäthylsulfid**  $C_2H_5NS_2 = \begin{matrix} CH_2 \cdot S \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \cdot S \end{matrix} C:NH$ . B.

Beim Behandeln von Aethylenrhodanid mit HJ oder mit Sn und HCl (GLUTZ, A. 153, 313).  $C_2H_4(SCN)_2 + H_2 + HCl = C_2H_5NS_2.Cl + HCN$ . — Die freie Base, aus dem Hydrochlorid mit  $K_2CO_3$  und Aether abgeschieden, ist ein in Wasser unlösliches Oel, das sich rasch zersetzt unter Bildung von Diäthylentetrasulfid [ $C_2H_4S_2$ ]<sub>2</sub> (MIOLATI, A. 262, 68). Beim Kochen des Hydrochlorids mit konc.  $HNO_3$  entsteht 1,2-Aethandisulfonsäure. Basen bewirken leicht eine Abscheidung von Ammoniak.  $C_2H_4S_2:C:NH + CH_3.NH_2 = C_2H_4S_2:C:NH.CH_3 + NH_3$ . Analog wirken Hydroxylamin und Phenylhydrazin.  $C_2H_4S_2:C:NH + C_6H_5.NH.NH_2 = C_2H_4S_2:C:NH.C_6H_5 + NH_3$ . Beim Erwärmen mit  $CS_2$  (+ Alkohol) und Kalilauge resultirt Trithioäthylencarbonat  $CS_3.C_2H_4$ . — Hydrochlorid  $C_2H_5NS_2.HCl$ . B. Bei längerem Kochen von Aethylenrhodanid mit concentrirter Salzsäure (GLUTZ). Für die Darstellung des Hydrochlorids ist es besser, Aethylenrhodanid mit Zinn und concentrirter Salzsäure eine Stunde lang zu kochen, wo beim Erkalten das Zinnchlorürodoppelsalz auskrystallisirt. Das freie Hydrochlorid krystallisirt (aus Alkohol) in feinen Schüppchen. —  $2C_2H_5NS_2.Cl + SnCl_2$ . Dünne Prismen. Schwer löslich. —  $C_2H_5NS_2.HJ$ . Zolllange, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether. Schmilzt oberhalb  $100^\circ$  unter Zersetzung. Verbindet sich mit  $NH_3$  zu einer in Nadeln krystallisirenden Verbindung, aus welcher Säuren wieder  $C_2H_5NS_2.HJ$  abscheiden. —  $C_2H_5NS_2.HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln. —  $C_2H_5NS_2.HSCN$ . Schwer lösliche, dünne Lamellen.

**Methylderivat**  $C_2H_5NS_2 = C_2H_5S_2:C:NH.CH_3$ . B. Aus dem Hydrochlorid und  $CH_3J$  bei  $100^\circ$  (MIOLATI, A. 262, 70). —  $C_2H_5NS_2.HJ$ . Lange Nadeln. Schmilzt bei  $182-184^\circ$  unter völliger Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol.



**Aethylderivat**  $C_5H_9NS_2 = C_2H_4S_2:C:N.C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von salzsauerm Rhodanäthylsulfid mit 1 Mol. Aethylamin (MIOLATI, *A.* 262, 75). —  $(C_5H_9NS_2.HCl)_2.SnCl_2$ . Lange, dünne Prismen (aus Wasser).

**Allylderivat**  $C_6H_9NS_2 = C_2H_4S_2:C:N.C_3H_5$ . *B.* Wie das Aethylderivat (MIOLATI). —  $(C_6H_9NS_2.HCl)_2.SnCl_2$ .

**Acetylderivat**  $C_5H_9NS_2O = C_2H_4S_2:C:N.CO.CH_3$ . Breite, dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $69^\circ$  (MIOLATI). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether.

**Oximinomethenäthendisulfid**  $C_5H_9NS_2O = C_2H_4S_2:C:N.OH$ . *B.* Bei einstündigem Erwärmen einer Lösung von salzsauerm Rhodanäthylsulfid mit  $NH_4O.HCl$  und Soda (MIOLATI, *A.* 262, 72). Entsteht auch beim Erwärmen von Aethylenperthiocarbonat  $CS_3.C_2H_4$  mit  $NH_4O$  (M.). — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $126^\circ$  (kor.). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig. Wird durch Aufkochen mit konc.  $HCl$  nicht verändert.

**Säuren**  $CH_3NS_3O_{10}$  (?) und  $C_4H_9S_3O_{12}$  (?). *B.* Beim Erwärmen von Aethylenrhodanid mit einer sehr konzentrierten Lösung von Natriumdisulfid tritt eine lebhaft Reaktion ein, und es scheidet sich, beim Erkalten, das Salz  $CH_3S_3NO_{10}.Na_3$  ab. Aus dem Filtrat fällt man, durch Alkohol, den Rest des Salzes  $CH_3S_3NO_{10}.Na_3$  und konzentriert dann die abgeseigte Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Das jetzt ausgeschiedene Salz  $C_4H_9S_3O_{12}.Na_4$  wird wiederholt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert (GLUTZ, *A.* 153, 321).

$Na_3.CH_4NS_3O_{10} = Na_3.CH_2NS_3O_9 + H_2O = NH_3.C(SO_3Na)_3 + H_2O$ . Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol. Zersetzt sich, im trockenen Zustande, über  $140^\circ$ . Die wässrige Lösung zerfällt, bei anhaltendem Kochen, unter Bildung von  $Na_2SO_4$ . Konzentrierte Salzsäure entwickelt daraus erst bei  $100^\circ$  schweflige Säure. —  $(CH_3NS_3O_{10})_2Ba_3$ . Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser.

**Salz:**  $Na_4.C_4H_9S_3O_{12}$ . Perlmutterglänzende Schüppchen. Fängt bei  $90^\circ$  an, sich zu zersetzen. Gibt mit Baryt-, Blei- und Kalklösungen keine Niederschläge; mit  $AgNO_3$  entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag. — [Vielleicht entspricht das Salz der Formel  $Na_3.C_4H_9S_4O_6$ , und dann erklärt sich seine Bildung aus der Gleichung:  $C_2H_4(CNS)_2 + 2NaHSO_3 = C_2H_4(S.SO_3Na)_2 + 2HCN$ ].

**Rhodanide**  $C_5H_6N_2S_2$ . *a. Trimethylenrhodanid*  $CNS.CH_2.CH_2.CH_2.SCN$ . Blättchen. Schmelzp.:  $23^\circ$  (HAGELBERG, *B.* 23, 1083). Nicht destillierbar. Beim Kochen mit  $Zn + HCl$  wird  $CH_3(CH_2.SH)_3$  gebildet.

*b. Propylenrhodanid*  $CH_3.CH(SCN).CH_2.SCN$ . Braunes, nicht destillierbares Oel (HAGELBERG). Beim Kochen mit  $Sn + HCl$  entsteht salzsaueres Iminomethenpropendisulfid.

$\mu$ -**Iminomethenpropendisulfid**  $C_4H_7NS_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2.S \end{matrix} > C:NH$ . *B.* Beim Kochen von Propylenrhodanid mit  $Sn + HCl$  (MIOLATI, *A.* 262, 80). —  $C_4H_7NS_2.HCl$ . Sechsseitige Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.:  $172-175^\circ$ . —  $(C_4H_7NS_2.HCl)_2.SnCl_2$ . Breite, dünne Tafeln.

**Acetylderivat**  $C_6H_9NS_2O = C_3H_6S_2:C:N.C_2H_5O$ . Krystallpulver. Schmelzp.:  $59,5^\circ$  (MIOLATI). Unlöslich in Wasser und Aether, äußerst löslich in Alkohol.

**Allyltrirrhodanid**  $C_6H_5N_3S_3 = CNS.CH(CH_2.SCN)_2$ . *D.* Aus  $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$  und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, *B.* 2, 637). — Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $126^\circ$ . Löslich in 400 Thln. starken Alkohols bei  $13^\circ$ .

#### Säurerhodanide.

**Thionylrhodanid**  $C_2N_2OS_3 = SO(SCN)_2$ . *B.* Aus  $Hg(SCN)_2$  und  $SOCl_2$  (gelöst in  $CS_2$ ), in der Kälte (MURTRY, *Soc.* 55, 48). — Amorphes, orangefarbenes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Ligroin,  $CHCl_3$  und Eisessig, löslich in heissem Benzol. Sehr beständig; wird durch Kochen mit  $HCl$  nicht verändert.

**Acetylrhodanid**  $C_3H_4NSO = CH_3.CO.SCN$ . *B.* Aus Acetylchlorid und Rhodanblei (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 295). — Bei  $132-133^\circ$  siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,151 bei  $16^\circ$ . Riecht äußerst stechend. Zerfällt mit Wasser in Essigsäure und Rhodanwasserstoff. Verdünnte Säuren bewirken dieselbe Spaltung und ausserdem Bildung von Persulfocyanensäure,  $CS_2$  und  $COS$ . Silberoxyd wirkt heftig ein; man erhält Acetonitril,  $CO_2$  und  $Ag_2S$ . Verbindet sich, in ätherischer Lösung, mit Ammoniakgas zu einem nicht flüchtigen, in Wasser sehr leicht löslichen Oel, das mit Eisenchlorid sich blutroth färbt. Aethylalkohol reagiert heftig ein und Essigäther, Pseudoschwefelcyan u. A. (DIXON, *Soc.* 61, 529). Liefert mit Aldehydammoniak die Verbindung  $C_7H_{15}N_3SO_2$ .

**Verbindung**  $C_7H_{15}N_3SO_2$ . *B.* Die im Kältegemisch befindliche Lösung von 12,2 g Aldehydammoniak in möglichst wenig absol. Alkohol und viel wasserfreiem Aether wird mit der Lösung von 20,2 g Acetylrhodanid in (dem 25fachen Vol. trocknen) Aether ver-

mischt (DIXON, *Soc.* 61, 530). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei  $187^\circ$  unter Zersetzung. Unlöslich in Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig in Alkohol. Beim Erhitzen mit verd. HCl entweicht Aldehyd.

**Butyrylrhodanid**  $C_4H_7NSO = C_4H_7.CO.SCN$ . Siedet, unter Zersetzung, bei  $180^\circ$  (MIQUEL).

**Alkylthioncarboimid** (Senföle)  $R.N.CS$ . Eine mit Rhodanwasserstoff  $CN.SH$  isomere Säure  $HN.CS$  ist nicht bekannt. Ebenso wenig kennt man den Rhodaniden isomere Salze  $MéN.CS$ . Dafür existirt aber eine Reihe von geschwefelten Aethern (Senföle), welche sich zu den Alkylrhodaniden ebenso verhält wie Alkylcarbonimide (von WÜRTZ)  $R.N.CO$  zu den Cyansäureestern (von CLOËZ)  $CN.OE$ . Die Senföle bilden sich bei der Einwirkung von Thiocarbonylchlorid  $CS.Cl_2$  auf primäre Amine (RATHKE, *A.* 167, 218) oder aus monoalkylierten Dithiocarbaminsäuren  $NH(R).CS.SH$ , und zwar durch Behandeln der Salze dieser Säuren mit Jod oder durch Destillation ihrer Quecksilbersalze (HOFMANN, *B.* 1, 171; 2, 452). Alkylierte Dithiocarbaminsäuresalze der Alkylamine erhält man leicht durch Zusammenbringen von primären Alkoholbasen mit  $CS_2$  und Alkohol (HOFMANN) oder, statt Alkohol, besser mit wasserfreiem, im Kältegemisch befindlichem Aether (RUDNEW, *Ж.* 10, 188).  $2C_2H_5.NH_2 + CS_2 = NH(C_2H_5).CS.S.NH_2(C_2H_5)$ . Versetzt man die Lösung eines solchen Salzes mit Sublimat, so fällt das entsprechende Quecksilbersalz nieder:  $2NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + HgCl_2 = 2N(C_2H_5)H_3Cl + [NH(C_2H_5).CS_2]_2Hg$ .

Das Quecksilbersalz zerfällt, bei der Destillation oder auch beim Kochen mit Wasser, in ein Senföl,  $H_2S$  und  $HgS$ .  $[NH(C_2H_5).CS_2]_2Hg = 2C_2H_5.NCS + HgS + H_2S$ . Für die Darstellung von Senfölen ist es nicht nöthig, das Quecksilbersalz rein darzustellen. Man behandelt die primäre Alkoholbase mit Alkohol und  $CS_2$ , verdunstet zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Sublimat. Man wendet genau 1 Mol.  $HgCl_2$  auf 2 Mol. der Base an. Die Hälfte der Letzteren bleibt dann im Rückstande. Ueberschüssiger Sublimat zerstört viel Senföl (HOFMANN, *B.* 7, 811). Da nur primäre Alkoholbasen in Dithiocarbaminsäuresalze und Senföle umgewandelt werden können, so giebt die Senfölbildung eine sehr empfindliche Reaktion ab, um die Gegenwart von primären Basen nachzuweisen (HOFMANN, *B.* 8, 106).

Eine zweite und bequemere Darstellungsweise der Senföle besteht im Versetzen einer alkoholischen Lösung von alkylierten Dithiocarbaminsäuresalzen der Alkylamine mit Jod (HOFMANN).  $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + J_2 = C_2H_5.N.CS + N(C_2H_5)H_2.HJ + HJ + S$ . Die Ausbeute an Senföl entspricht aber durchaus nicht dieser Gleichung, weil der frei werdende Jodwasserstoff sekundäre Reaktionen veranlasst:  $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + 2HJ = CS_2 + 2N(C_2H_5)H_2.HJ$ . Auch das Jod bewirkt Nebenreaktionen:  $NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + J_2 = 2HJ + CS(NH.C_2H_5)_2 + S$ . Die Totalausbeute an Senföl entspricht ziemlich genau der Gleichung:  $5NH(C_2H_5).CS_2.N(C_2H_5)H_3 + 6J = 2C_2H_5.N.CS + 2CS_2 + 6N(C_2H_5)H_2.HJ + CS(NH.C_2H_5)_2 + 3S$  (RUDNEW, *Ж.* 10, 188).

Alkylrhodanide lassen sich zum Theil in Senföle umwandeln. Methylrhodanid wandelt sich, bei längerem Erhitzen auf  $180-185^\circ$ , theilweise in Methylsenföl um (HOFMANN, *B.* 13, 1350). Allylrhodanid geht beim Kochen ( $161^\circ$ ), langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Allylsenföl über.

Senföle entstehen beim Erhitzen der Alkylcarbonimide mit  $P_2S_6$  (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 258).  $5C_2H_5.N.CO + P_2S_6 = 5C_2H_5.NCS + P_2O_6$ .

Die Senföle sind stechend riechende, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, welche auf der Haut Blasen ziehen. Sie lösen sich wenig oder gar nicht in Wasser. Ihre Isomerie mit den Alkylrhodaniden (s. S. 1277) ergibt sich aus folgenden Reaktionen (HOFMANN, *B.* 1, 176):

1. Durch Oxydationmittel ( $HNO_3$ ) wird aller Schwefel als Schwefelsäure ausgeschieden, während das Alkoholradikal als Alkylamin austritt.  $C_2H_5.NCS + O_4 + 2H_2O = H_2SO_4 + CO_2 + C_2H_5.NH_2$ .

2. Nascirender Wasserstoff (aus Zink und Salzsäure) bewirkt Spaltung in Alkylamin und Thioformaldehyd.  $C_2H_5.N.CS + H_4 = C_2H_5.NH_2 + CH_2S$ . Zugleich erfolgt aber eine Nebenreaktion:  $C_2H_5.NCS + 6H = C_2H_5.NH(CH_3) + H_2S$ .

3. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure, im Rohr auf  $100^\circ$ , werden  $H_2S$ ,  $CO_2$  und Alkylamin gebildet.  $C_2H_5.NCS + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + CO_2 + H_2S$ .

4. Koncentrirte Schwefelsäure wirkt heftig ein und bewirkt Spaltung in Alkylamin und Kohlenoxysulfid.  $C_2H_5.NCS + H_2O = C_2H_5.NH_2 + COS$ .

5. Die Senföle verbinden sich direkt mit Alkoholen (beim Erhitzen im Rohr auf  $110^\circ$ ) zu alkylierten Thiocarbaminsäureestern (HOFMANN, *B.* 2, 117).  $C_2H_5.N.CS + C_2H_5.OH = NH(C_2H_5).CS.OC_2H_5$ .



6. Mit Merkaptanen entstehen, unter denselben Umständen, die analogen Dithiocarbaminsäureester.  $C_2H_5.NCS + C_2H_5.SH = NH(C_2H_5).CS_2.C_2H_5$ .

7. Die Senföle verbinden sich nicht mit Schwefelwasserstoff.

8. Die Senföle verbinden sich sehr leicht mit Ammoniak, Alkoholbasen, Triäthylphosphin u. s. w. zu substituirten Thioharnstoffen.  $C_2H_5.NCS + NH_3 = NH(C_2H_5).CS.NH_2$ ;  $- C_2H_5.NCS + NH_2(C_2H_5) = CS(NH.C_2H_5)_2$ .

9. Die Senföle verbinden sich direkt mit Natriumcyanamid zu Thioharnstoffderivaten.  $C_2H_5.N.CS + CN.NH.Na = NH(C_2H_5).CS.NNa.CN$ .

10. Die Senföle verbinden sich direkt mit Aldehydammoniaken unter Wasseraustritt (DIXON, *Soc.* 53, 411).  $C_2H_5.NCS + 2C_2H_4O.NH_3 = C_7H_{15}N_3S + 2H_2O$ .

11. Die Senföle scheinen sich direkt mit Alkalidisulfiten zu verbinden.  $C_2H_5.NCS + HKSO_3 = NH(C_2H_5).CS.SO_3K$ .

**Methylsenföl**  $C_2H_5NS = CH_3.NCS$ . Stechend nach Meerrettig riechende Krystalle (HOFMANN, *B.* 1, 172). Schmelzp.:  $35^\circ$ ; Siedep.:  $119^\circ$  (i. D.) bei 758,82 mm (von  $0^\circ$ ); spec. Gew. = 1,06912 bei  $37,2^\circ/4^\circ$ ; Molek. Brechungsvermögen = 35,54 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 70).

**Aethylsenföl**  $C_3H_5NS = C_2H_5.NCS$ . *B.* Entsteht in sehr kleiner Menge, neben Aethylrhodanid und viel eines rothen Salzes beim Erhitzen von Quecksilberrhodanid mit Aethyljodid auf  $180^\circ$  (MICHAEL, *Am.* 1, 417; vgl. SCHLAGDENHAUFFEN, *A. ch.* [3] 56, 297). Aus Aethylcarbonimid und  $P_2S_5$  (MICHAEL, PALMER, *Am.* 6, 259). — Flüssig. Siedep.:  $131$  bis  $132,1^\circ$  (i. D.) bei 758,33 mm (von  $0^\circ$ ); spec. Gew. = 0,99525 bei  $23,4^\circ$ ; molekulares Brechungsvermögen = 44,26 (NASINI, SCALA, *G.* 17, 70). Spec. Gew. = 1,0192 bei  $0^\circ$ , = 0,9972 bei  $22^\circ$ , = 0,8763 bei  $133,2^\circ$  (BUFF, *B.* 1, 206). Riecht stechend, zu Thränen reizend. Erzeugt auf der Haut einen brennenden Schmerz (HOFMANN, *B.* 1, 26).

**Aethylsenföloxyd**  $C_6H_{10}N_2S_2O = \frac{N(C_2H_5).CS}{N(C_2H_5).CS} > O$  (?). *B.* Aethylsenföl, in absolutem Aether gelöst, absorbiert Chlorgas und scheidet ein wenig beständiges Pulver  $C_6H_{10}N_2S_2Cl_2$  (?) ab. Natronlauge entzieht dem Pulver alles Chlor und hinterlässt das Oxyd (SELL, *B.* 6, 323). — Centimeterlange, sechsseitige Tafeln und Säulen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $42^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht in Alkohol. Scheidet aus Schwefelammonium sofort Schwefel aus, erzeugt dabei aber keinen Aethylharnstoff.

**Senföle**  $C_4H_7NS$ . a. **Propylsenföl**  $CH_3.CH_2.CH_2.N:CS$ . Flüssig. Siedep.:  $152,7^\circ$  bei 743 mm; spec. Gew. = 0,9909 bei  $0^\circ$ , 0,9304 bei  $99,4^\circ$  (HECHT, *B.* 23, 282).

b. **Isopropylsenföl**  $(CH_3)_2.CH.NCS$ . Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $137$  bis  $137,5^\circ$  (JAHN, *M.* 3, 168).

**2,3-Dibrompropylsenföl**  $C_3H_5Br_2NS = CH_2BrCHBr.CH_2.NCS$ . *B.* Aus Allylsenföl (gelöst in  $CHCl_3$ ) und (2 At.) Brom (gelöst in  $CHCl_3$ ), im Kältgemisch (DIXON, *Soc.* 61, 546). — Oel. Spec. Gew. = 1,9712 bei  $17^\circ$ . Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Anilin entsteht das Derivat  $C_3H_5Br.NCS.NH.C_6H_5$ .

**Butylsenföle**  $C_4H_9NS = C_3H_7.NCS$ . a. **Normalbutylsenföl**. Flüssig. Siedep.:  $167^\circ$  (HOFMANN, *B.* 7, 512).

b. **Isobutylsenföl**. Flüssig (REIMER, *B.* 3, 757). Siedep.:  $162^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9638 bei  $14^\circ$  (HOFMANN, *B.* 7, 511).

c. **Sekundärbutylsenföl**  $(C_3H_7.CH_3).CH.NCS$ . *V.* Im ätherischen Oele des Krautes Cochlearia officinalis (Löffelkraut) (HOFMANN, *B.* 2, 102). — *D.* Aus  $C_2H_5.CH(CH_3).NH_2$  u. s. w. (HOFMANN, *B.* 7, 512). — Flüssig. Siedep.:  $159,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,944 bei  $12^\circ$ .

d. **Tertiärbutylsenföl**  $(CH_3)_3.C.NCS$ . Erstarrt in der Kälte und schmilzt dann bei  $+10,5^\circ$ . Siedep.:  $140^\circ$  bei 770,3 mm. Spec. Gew. = 0,9187 bei  $10^\circ$ , = 0,9003 bei  $34^\circ$  (RUDNEW, *Ж.* 11, 179). Riecht angenehm aromatisch.

**Amylsenföle**  $C_6H_{11}NS$ . a. **Isamylsenföl**  $C_6H_{11}.NCS$ . Flüssig. Siedep.:  $183$ — $184^\circ$  (HOFMANN, *B.* 1, 173). Spec. Gew. = 0,9575 bei  $0^\circ$ , = 0,9419 bei  $17^\circ$ , = 0,7875 bei  $182^\circ$  (BUFF, *B.* 1, 206).

b. **Tertiäramylsenföl**  $(CH_3)_3.C(C_2H_5).NCS$ . Flüssig. Siedep.:  $166^\circ$  bei 770 mm (RUDNEW, *Ж.* 11, 180). Riecht aromatisch.

**Hexylsenföle**  $C_6H_{13}NS = C_6H_{13}.NCS$ . a. **Normalhexylsenföl**. *D.* Man destillirt normalhexyldithiocarbaminsaures Kupfer mit Wasserdämpfen (FRENTZEL, *B.* 16, 746).  $[NH(C_6H_{13}).CS]_2Cu = 2C_6H_{13}NS + CuS + H_2S$  — Siedep.:  $212^\circ$ . Riecht nach Rettig.

b. **Sekundärhexylsenföl**. *D.* Aus sekundärem Hexyljodid (aus Mannit) und KSCN (UPPENKAMP, *B.* 8, 56). — Flüssig. Siedep.:  $197$ — $198^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9253.

**Sekundäroktylsenföl**  $C_8H_{17}NS = C_8H_{17}.NCS$ . Flüssig. Siedep.:  $232$ — $232,5^\circ$  (JAHN, *B.* 8, 804; *M.* 3, 173).

**Septdekylsenföl**  $C_{18}H_{35}NS = C_{17}H_{35}.NCS$ . *B.* Entsteht, neben wenig Disseptdekylthioharnstoff beim Erwärmen von Septdekylamin mit  $CS_2$  und Alkohol (TURPIN, *B.* 21,

2490). — Schmelzp.:  $32^\circ$ . Destillirt unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Allylsenföf**  $C_4H_5NS = CH_2:CH.CH_2.NCS$ . V. Als Glykosid (myrinsaures Kalium) im Samen des schwarzen Senfes (Sinapis nigra), im Sareptasenf (Sinapis juncea, MAYER) (südliches Russland). Im Meerrettig (HUBATKA, A. 47, 153). In Alliaria officinalis (WERTHEIM, A. 52, 52) und Thlaspi arvense L. (PLESS, A. 58, 36), neben Knoblauchöl. In der Wurzel von Reseda odorata (VOLLRATH, J. 1871, 408). — B. Rührt man Senfsamen mit Wasser an, so löst sich myrinsaures Kalium auf, und dieses wird, durch einen stickstoffhaltigen Bestandtheil des Senfsamens (Myrosin), in Gährung versetzt (BUSSY, A. 34, 223; WILL, KÖRNER, A. 125, 257).  $C_{10}H_{18}NS_2O_{10}.K = C_6H_5.NCS + C_6H_{12}O_6$  (Glykose) +  $KH.SO_4$ . (Der schwarze Senfsamen enthält nur wenig Myrosin, deshalb setzt man, um die Gährung vollständig zu machen, weißen Senfsamen hinzu.) Lässt man die Gährung bei  $0^\circ$  vor sich gehen, so bildet sich, neben Senföf, etwas von dem isomeren Allylrhodanid (E. SCHMIDT, B. 10, 187). Beim Behandeln von Allylsulfid (Knoblauchöl) mit Rhodankalium (WERTHEIM, A. 55, 297). Bei der Destillation von Allyljodid mit Rhodankalium (ZININ, A. 95, 128; BERTHELOT, LUCA, A. 97, 126), insofern zunächst Allylrhodanid entsteht und dieses sich, bei der Destillation, in Allylsenföf umsetzt (BILLETER, B. 8, 464; GERLICH, A. 178, 89). — D. Man weicht den durch Pressen von fettem Oel befreiten Samen des schwarzen Senfes mit 3–6 Thln. Wasser ein, giebt den wässerigen Auszug von weißem Senfsamen hinzu, lässt 24 Stunden stehen und destillirt das Senföf ab. Ausbeute von 100 Thln. Senfsamen etwa 0,7 Thle.

*Quantitative Bestimmung:* SCHLICHT, Fr. 30, 663.

Flüssig. Siedep.:  $150,7^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 1,0282 bei  $0^\circ$ , = 1,0173 bei  $10,1^\circ$  (KOPP, A. 98, 375). Spec. Gew. bei  $150^\circ/4^\circ = 0,8740$  (R. SCHIFF, B. 14, 2767). Siedep.:  $44,5^\circ$  bei 12 mm;  $55,8^\circ$  bei 22,44 mm;  $61,1^\circ$  bei 29 mm;  $66,3^\circ$  bei 37,4 mm;  $83,2^\circ$  bei 93,2 mm;  $148,2^\circ$  bei 760 mm (KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, 89). Spec. Gew. = 1,00572 bei  $24,2^\circ/4^\circ$ ; Molek.-Brechungsvermögen = 50,76 (NASINI, SCALA, G. 17, 70). Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Bleibt Senföf längere Zeit mit Wasser in Berührung, so verliert es Schwefel und geht in Allylcyanid über. Setzt sich beim Erhitzen mit Schwefelkalium, im Rohr, um in Rhodankalium und Knoblauchöl (Allylsulfid). Zerfällt, mit Zink und Salzsäure, in Allylamin,  $H_2S$ ,  $CO_2$  (OESER, A. 134, 8). Nach HOFMANN (B. 1, 179) entstehen bei dieser Reaktion Allylamin,  $CH_4$ ,  $H_2S$  und Thioameisenaldehyd, aber keine Kohlensäure. Beim Erhitzen mit Kupfer oder Silber auf  $100$ – $140^\circ$  entsteht Isocyanallyl  $C_3H_5.NC$  (?) (BULK, A. 139, 63). Verbindet sich mit gasförmigem Bromwasserstoff und  $H_2$ , aber nicht mit  $HCl$  (HENRY, Bl. 7, 87). Senföf verbindet sich direkt mit  $KHS$ ,  $KHSO_3$ . Verbindet sich mit Alkohol, bei  $100^\circ$ , zu Allylthiocarbaminsäureäthylester. Dieselbe Verbindung entsteht, neben Allylthiocarbaminsäure, beim Behandeln von Senföf mit alkoholischem Kali. Beim Erhitzen mit verdünnter  $HCl$  auf  $200^\circ$  erfolgt Spaltung in Allylamin,  $CO_2$  und  $H_2S$  (HOFMANN, B. 1, 181). Durch Bleioxyd (und Wasser) wird Senföf in Diallylharnstoff umgewandelt. Senföf und Zinkäthyl: GRABOWSKI, A. 138, 173.

**Senföfsilbersulfat**  $Ag_2SO_4.C_4H_5NCS$ . B. Beim Füllen einer Lösung von myrinsaurem Kalium mit Silbernitrat (WILL, KÖRNER, A. 125, 267).  $K.C_{10}H_{18}NS_2O_{10} + 2AgNO_3 = Ag_2SO_4.C_4H_5NCS + C_6H_{12}O_6 + HNO_3 + KNO_3$ . — Weißer, käsiger Niederschlag, unlöslich in Wasser. Schwärzt sich am Lichte. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $Ag_2S$ ,  $Ag_2SO_4$ , Senföf und Allylcyanid (?). Durch  $HCl$  wird  $AgCl$  gefällt, aber kein freies Senföf abgeschieden. Mit  $Hg$  wird Silber gefällt und wahrscheinlich ein analoges Quecksilbersalz gebildet. Mit  $H_2S$  entsteht Allylcyanid:  $Ag_2SO_4.C_4H_5NCS + H_2S = C_4H_5.CN + Ag_2S + H_2SO_4 + S$ .

**Senföfsulfonsäure**  $C_4H_5NS_2O_3 = NH(C_3H_5).CS.SO_3H$ . B. Man erhält das Kaliumsalz  $C_4H_5NS_2O_3.K$  beim Kochen von Senföf mit einer concentrirten Lösung von Kaliumdisulfid (BÜHLER, A. 154, 59).  $C_4H_5NCS + KHSO_3 = C_4H_5NS_2O_3.K$ . Das Salz krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen. — Das Silber- und Bleisalz zersetzen sich rasch unter Bildung von Schwefelmetall.

**$\alpha$ -Chlorallylsenföf**  $C_4H_4ClNS = CH_2:CCl.CH_2.NCS$ . B. Aus  $CH_2Cl.CCl:CH_2$  und alkoholischem  $SKCN$  (HENRY, B. 5, 188). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $185^\circ$ ; spec. Gew. = 1,27 bei  $12^\circ$ .

**Bromallylsenföf**  $C_4H_4BrNS = C_3H_4BrN.CS$ . B. Aus ( $\alpha$ ?) Epidibromhydrin  $C_3H_4Br_2$  und alkoholischem Rhodankalium (HENRY, B. 5, 188). — Siedep.: gegen  $200^\circ$ .

**Crotonylsenföf**  $C_6H_7NS = C_4H_7.NCS$ . B. Aus Crotonylamin  $C_4H_7.NH_2$  (erhalten durch Behandeln von Isobutylbromid mit alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$ ) (HOFMANN, B. 7, 516). — Siedep.:  $179^\circ$ .



**Angelylsenfö**  $C_6H_9NS = C_6H_9.NCS$ . Aus Angelylamin  $C_6H_9.NH_2$  (erhalten durch Behandeln von gewöhnlichem Isoamylbromid mit Ammoniak) (HOFMANN, B. 8, 106; 12, 991). — Siedep.:  $190^\circ$ .

**Oenanthylsenfö**  $C_9H_{14}N_2S_2 = C_9H_{14}.(NCS)_2$ . B. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Oenanthodithiureid (aus Oenanthol und Thioharnstoff) mit überschüssiger Salzsäure (SCHIFF, B. 11, 833).  $(NH_2.CS.NH)_2.C_9H_{14} + 2HCl = C_9H_{14}.(NCS)_2 + 2NH_4Cl$ . — Höchst widrig riechendes, dickes Öl. Verbindet sich mit  $NH_3$  zu Oenanthodithiureid.

**Dithiocyansäuren**  $(CNSH)_2$ . a. **Isodithiocyansäure**  $CS \begin{smallmatrix} \diagup NH \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CS$ . B. Beim Behandeln von Isopersulfocyansäure mit Kali (FLEISCHER, A. 179, 204).  $C_2N_2H_2S_3 + 2KHO = (KCNS)_2 + 2H_2O + S$ . Entsteht, neben Isopersulfocyansäure, bei der Zersetzung von Rhodanwasserstoff durch Mineralsäuren (KLASON, J. pr. [2] 38, 383). — D. Man übergießt je 50 g Persulfocyanwasserstoff mit der konzentrierten erkalteten Lösung von 38 g KOH in Wasser, reibt durcheinander und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit viel absolutem Alkohol, wodurch zwei Flüssigkeitsschichten entstehen. Die untere Schicht wird abgehoben und über Schwefelsäure im Vakuum verdunstet. — Die freie Säure wird, aus dem Kaliumsalz durch  $H_2SO_4$ , als eine gelbe, weiche Masse gefällt, die allmählich erhärtet. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heißem und scheidet sich daraus, beim Abkühlen, in kleinen Kügelchen ab. Die Säure löst sich in Alkohol und Alkalien. Die kalt bereiteten Lösungen der Säure in Wasser und Alkohol zeigen keine Rhodanreaktion, dieselbe tritt aber sofort beim Erhitzen ein. — Ein Ammoniaksalz scheint nicht zu existieren. Beim Verdunsten einer ammoniakalischen Lösung der Säure über Schwefelsäure hinterbleibt die freie Säure. Mischt man das Kaliumsalz mit  $NH_4Cl$ , so scheidet sich, beim Verdunsten in der Kälte, KCl aus und dann Rhodanammonium.

$K_2(C_2N_2S_3) + H_2O$ . Gelbe, monokline Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt alkalisch. Geht, in Wasser gelöst, allmählich in Rhodankalium über; schneller erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit Wasser, und sofort beim Schmelzen des Salzes. —  $Ba.C_2N_2S_3 + 2H_2O$ . Rhombische Krystalle. —  $Pb.C_2N_2S_3$ . Citronengelber, pulveriger Niederschlag. — Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Kaliumsalzes eine dunkelbraunrothe Färbung, welche durch mehr Eisenchlorid schwach rosenroth wird, indem gleichzeitig ein gelber Niederschlag auftritt. —  $Cu.C_2N_2S_3$ . Braunrothes Pulver. Wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. —  $(Ag.CNS)_2$ . Dunkelgrünes Pulver. —  $AgK(C_2N_2S_3)$ . Blassgelber Niederschlag; wird beim Waschen mit Wasser zersetzt.

**Aethylester**  $(C_2H_5NS)_2 = (C_2H_5.CNS)_2$ . B. Aus dem entwässerten Kaliumsalz und Aethylbromid bei  $100^\circ$  (FLEISCHER, A. 179, 222). — Dickliche, rothbraune Flüssigkeit. Zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Aethyldisulfid.

**Aethylenester**  $C_2H_4N_2S_2 = C_2N_2S_2.C_2H_4$ . B. Entsteht, neben der Verbindung  $(C_2H_4)_2C_4N_4S_3$  (s. u.), bei 5stündigem Kochen von Isopersulfocyansäure mit (1 Mol.)  $C_2H_4.Br_2$ , (2 Mol.) KOH und Alkohol (PARENTI, G. 20, 179). Man verdampft die vom HBr abfiltrirte Lösung zur Trockne und kocht den Rückstand mit Wasser aus, wobei sich nur  $C_2H_4.(CNS)_2$  löst. — Lange, feine Prismen. Schmelzp.:  $149-150^\circ$ . Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird durch  $FeCl_3$  nicht gefärbt. Beim Erhitzen mit Kalilauge entsteht Rhodankalium.

Isomer mit Aethylenrhodanid s. S. 1279.

**Verbindung**  $C_2H_2N_4S_3 = (C_2H_4)_2C_4N_4S_3$ . B. Siehe den Aethylenester  $C_2H_4.(CNS)_2$  (PARENTI). — Krystalle. Schmelzp.:  $137-140^\circ$ . Unlöslich in Wasser.

b. **Normale Dithiocyansäure**  $HS.C \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix} C.SH$ . Nur in Verbindung mit Basen bekannt. Die Salze entstehen, neben normalen Persulfocyanaten, beim Behandeln von Isopersulfocyansäure mit wässerigen Alkalien oder alkalischen Erden, und zwar in um so größerer Menge, je mehr Wasser zugegen ist (KLASON, J. pr. [2] 38, 385). — Die reinen Salze der Säure sind farblos. Das Kaliumsalz liefert mit  $C_2H_5J$  Aethylrhodanid.

**Dithiocyanursäure**  $C_3H_3N_3S_2O + H_2O = OH(CN)_3(SH)_2 + H_2O$ . B. Man versetzt eine alkoholische Lösung von Rhodankalium mit der theoretischen Menge HCl, filtrirt vom KCl ab und lässt das Filtrat bei  $30-40^\circ$  stehen. Die dickflüssig gewordene Masse wird mit konc.  $NH_3$  versetzt, filtrirt und zum Filtrat  $BaCl_2$  gegeben. Nach einigem Stehen krystallisirt das Baryumsalz aus (KLASON, J. pr. [2] 33, 122). — Schuppen (aus Wasser). Sublimirt theilweise unzersetzt. Entwickelt bei  $360^\circ$   $CS_2$ . Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkalien. Wird von concentrirter Salzsäure bei  $130^\circ$  in Cyanursäure und  $H_2S$  zerlegt. Auch mit  $KMnO_4$  oder  $HNO_3$  entsteht Cyanursäure. Jod erzeugt

Oxycyanurdisulfid  $C_6H_2N_6S_2O_8$ . —  $K_2C_3H_2N_3S_2O$ . Silberglänzende, mikroskopische Prismen. —  $Ba_2C_3HN_3S_2O + 2H_2O$ . Kleine, tropfenförmige Krystallgebilde. Sehr schwer löslich in Wasser. —  $Pb_2C_3HN_3S_2O$ . Amorpher Niederschlag.

**Trithiocyanursäure**  $(CN.SH)_3$ . *B.* Aus Cyanurchlorid und Schwefelnatrium (HOFMANN, *B.* 18, 2201). Die Ester dieser Säure entstehen aus Cyanurchlorid und Natriummerkaptiden oder bequemer durch Erhitzen der Alkylrhodanide mit einigen Tropfen Salzsäure auf  $180^\circ$  (HOFMANN). Man erhitzt die Ester der Trithiocyanursäure drei bis vier Stunden lang mit einer konzentrierten Lösung von  $Na_2S$  auf  $250^\circ$  und versetzt dann die Lösung mit  $HCl$  bis zu neutraler Reaktion. Man erhält dann das primäre Natriumsalz der Trithiocyanursäure, das man aus Wasser umkrystallisiert und durch  $HCl$  fällt. — *D.* Man erwärmt (1 Mol.) pulverisiertes Cyanurchlorid mit der konzentrierten, wässrigen Lösung von (4 Mol.)  $KHS$  (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 116). — Gelbe Nadeln. Kaum löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Verändert sich nicht bei  $200^\circ$ ; entwickelt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen,  $CS_2$ ,  $NH_3$ , wenig  $CNSH$  und hinterlässt Melem  $C_6H_6N_{10}$ . Wird von Salzsäure bei  $200^\circ$  völlig zerlegt in  $H_2S$  und Cyanursäure. Auch durch Erwärmen mit  $HNO_3$ , oder durch kalte, alkalische Chamäleonlösung wird Cyanursäure gebildet. Löslich in Alkalien. Die wässrige Lösung wird nicht geröthet durch Eisenchlorid. Die konzentrierte Lösung von Trikaliumtrithiocyanurat wird durch Eisenchlorid weiß gefällt; ist die Eisenchloridlösung sehr verdünnt, so entsteht, statt des Niederschlages, eine intensive Färbung (K.). Trithiocyanursäure wird, in alkalischer Lösung, von Jod zu Cyanurdisulfid  $(CN.S)_2$  oxydirt. Aus Trikaliumtrithiocyanurat und chloressigsäurem Kalium entsteht cyanurtrithioglykolsäures Kalium  $(CN.S.CH_2.CO_2K)_3$ .

Salze: HOFMANN. —  $Na_2C_3H_2N_3S_4$ . Glänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. —  $3K_2C_3H_2N_3S_3 + C_3H_3N_3S_3 + 6H_2O$ . Gelbliche Prismen (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 119). —  $K_2C_3H_2N_3S_3 + 3H_2O$ . Krystallinisch (K.). Schmilzt bei etwa  $350^\circ$ , dabei in Rhodankalium übergehend. —  $Ca_2C_3HN_3S_3 + 5H_2O$ . Ziemlich leicht lösliche Prismen (K.). —  $Sr_2C_3HN_3S_3 + 5H_2O$ . Krystalle (K.). —  $Ba(C_3H_2N_3S_3)_2 + 2H_2O$ . *D.* Man behandelt Trithiocyanursäure mit siedender Barytlösung und leitet in die heiße Lösung  $CO_2$ . — Große Prismen. Mälsig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ba_2C_3HN_3S_3 + 3H_2O$ . *D.* Aus der Säure mit  $NH_3$  und  $BaCl_2$  (KLASON). — Gelbe, glänzende Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem.

**Trimethylester**  $(CH_3.SCN)_3$ . *B.* Entsteht, neben Methylsenföl, bei mehrstündigem Erhitzen von Methylrhodanid (HOFMANN, *B.* 13, 1351) mit einigen Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure (HOFMANN, *B.* 18, 2197) auf  $180^\circ$ . Man wäscht das Produkt mit Alkohol und destilliert es dann im Vakuum. — Kleine, hexagonale Prismen (aus Eisessig). Schmelzpunkt:  $188^\circ$ . Sublimirt unter geringer Zersetzung. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in heissem Eisessig. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, im Rohr, in Cyanursäure und Methylmerkaptan. Wird von Wasser bei  $220^\circ$  nur spurenweise zersetzt. Wird von konzentrierter Salpetersäure zu Methansulfonsäure oxydirt. Liefert, mit starkem alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$ , Dithiomelanurensäuredimethyläther und bei  $160^\circ$  Thioamelinmethyläther. Mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak entsteht bei  $180^\circ$  Melamin. Genau ebenso wirken Methylamin und Dimethylamin. Beim Erhitzen mit Aethylalkohol auf  $250^\circ$  oder bei kurzem Kochen mit Natriumäthylat, wird Cyanursäuretriäthylester (Schmelzp.:  $95^\circ$ ) gebildet.

**Triäthylester**  $(C_2H_5.SCN)_3$ . Große Tafeln (aus Eisessig). Schmelzp.:  $27^\circ$ ; siedet größtentheils unzersetzt bei etwa  $350^\circ$  (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 120). Leicht löslich in Aether,  $CS_2$  und Eisessig.

**Triisoamylester**  $(C_5H_{11}.SCN)_3$ . Bleibt bei  $-18^\circ$  flüssig (KLASON).

**Cyansulfid**  $C_2N_2S = (CN)_2S$ . *B.* Aus Jodecyan und Rhodansilber (LINNEMANN, *A.* 120, 36). Aus  $Cl_2S$  und Cyanquecksilber (LASSAIGNE, *A. ch.* [2] 39, 117). — *D.* Man übergießt Rhodansilber mit einer ätherischen Jodecyanlösung, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit  $CS_2$  aus (LINNEMANN). — Rhombische Tafeln oder Blättchen. Schmelzp.:  $60^\circ$ . Sublimirt schon bei  $30-40^\circ$ . Riecht wie Jodecyan. Leicht löslich in Wasser, Aether und  $CS_2$ , erheblich löslich in  $CHCl_3$  und Benzol (SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 31, 197). Unzersetzt löslich in konzentrierter Schwefelsäure; wird von konzentrierter Salzsäure sehr leicht zersetzt. Scheidet aus  $KJ$  Jod aus und entwickelt aus  $KCN$  Blausäure. Setzt sich mit alkoholischem Kali um in Kaliumcyanat und -rhodanid.  $C_2N_2S + 2KHO = KCNS + KCNO + H_2O$ . Zerfällt mit nascentem Wasserstoff, und ebenso durch  $H_2S$  oder  $K_2S$ , in Blausäure und Rhodanwasserstoff.

Verbindung mit Ammoniak  $C_2N_2S.2NH_3$ . *D.* Man leitet trocknes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Cyansulfid (LINNEMANN). — Krystallinisches Pulver. Schmilzt unzersetzt bei  $94^\circ$ . Leicht löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich, in Wasser gelöst, sehr bald. Wird von  $H_2S$  nicht verändert.



**Cyanurdisulfid**  $C_6N_6S_6 = (CN)_3S_3(CN)_3$ . *B.* Durch Eingießen einer verdünnten Jodlösung in eine Lösung von Trithiocyanursäure in kohlensaurem Ammoniak (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 120). — Niederschlag, der gefällten Thonerde ähnlich. Zerfällt, beim Erwärmen mit  $HCl$ , in Cyanursäure, Schwefel und  $H_2S$ .

**Oxycyanurdisulfid**  $C_6H_2N_6S_4O_2 = OH(CN)_3S_4(CN)_3.OH$ . *B.* Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Dithiocyanursäure mit Jod (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 123). — Glänzende, mikroskopische Oktaëder. Sehr unbeständig. Wird durch siedendes Wasser in Cyanursäure,  $H_2S$  und Schwefel zerlegt.

**Cyantrisulfid**  $C_2N_2S_3 = (CN)_2S_3$ . *B.* Die weiße lösliche Modifikation des Cyantrisulfids entsteht, neben Cyansulfid, beim Uebergießen von 2 Thln. Cyansilber mit der Lösung von 1 Thl. Chlorschwefel in 10–12 Thln.  $CS_2$  (SCHNEIDER, *J. pr.* [2] 32, 187).  $4CNAg + 2Cl_2S_2 = (CN)_2S_3 + (CN)_2S_2 + 4AgCl$ . Man erwärmt das Gemisch schließlich auf 25–30° und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt weißes Cyantrisulfid, mit  $(CN)_2S_2$  gemengt, aus. Beide Körper konnten bis jetzt nicht getrennt werden. Das weiße Cyantrisulfid ist sehr unbeständig; es geht beim Erwärmen plötzlich in die unlösliche Modifikation über. Es löst sich in  $CS_2$ . Wasser und absoluter Alkohol spalten sofort Schwefel ab; die wässrige Lösung hält dann Rhodanwasserstoff.

Erwärmt man das Gemisch von Cyansulfid und Cyantrisulfid, so sublimirt Cyansulfid fort, und der Rückstand besteht aus gelbem, in  $CS_2$  unlöslichem Trisulfid. Eine weitere Menge dieses Körpers lässt sich erhalten, wenn man die  $CS_2$ -Mutterlaugen von der Darstellung des farblosen Cyantrisulfids verdunstet und den Rückstand mit  $CS_2$  auskocht. — Das gelbe Cyantrisulfid bildet ein pomeranzengelbes Krystallpulver. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ . Wird durch Kochen mit Salzsäure kaum angegriffen. Löst sich unzersetzt in kaltem Vitriolöl. Siedende Salpetersäure erzeugt allmählich  $H_2SO_4$ . Löst sich in warmer, sehr concentrirter Kalilauge. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalium, in  $K_2S$  und  $KSCN$ . Entwickelt, bei mäßigem Erhitzen,  $CS_2$  und Schwefel und hinterlässt Tricyanuramid  $[N(CN)_3]$ .

**Pseudoschwefelecyan**  $C_3N_3HS_3 = SH(CN)_3 \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \end{smallmatrix}$  (?). *B.* Bei der Oxydation von Rhodanwasserstoff durch Salpetersäure (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271) oder Chlor (LIEBIG, *P.* 15, 545) oder  $H_2O_2$  (+  $HCl$ ) (HECTOR, *J. pr.* [2] 44, 500).  $3CNHS + Cl_2 = C_3N_3HS_3 + 2HCl$ . — *D.* Man leitet Chlorgas durch wässrige Rhodankaliumlösung. — Man löst 1 Thl.  $KCNS$  in 3 Thln. Wasser, giebt 2–2½ Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,43) hinzu, gießt vom Salpeter ab und erwärmt gelinde. Dem ausgefällten Pseudoschwefelecyan ist Persulfocyanursäure beigemengt, welche sich nur durch anhaltendes Auskochen mit Wasser ausziehen lässt (JAMIESON, *A.* 59, 339). Den beigemengten Schwefel entfernt man durch  $CS_2$ ; das Präparat hält dann noch etwas Kali (LINNEMANN, *A.* 120, 42). Zur völligen Reinigung löst man es in concentrirter Schwefelsäure, fällt mit Wasser und kocht den getrockneten Niederschlag mit absolutem Alkohol aus (VÖLCKEL, *A.* 89, 126). — Gelbes, amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Löst sich unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure und in verdünnter Kalilauge. Liefert, bei längerem Kochen mit Kalilauge, Rhodankalium. Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen Kaliumcyanat und Rhodankalium (PONOMAREW, *Ж.* 8, 211). Beim Erhitzen mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak, im Rohr auf 100°, entstehen Schwefelammonium und Thioammelin  $C_3H_5N_3S$ ; erhitzt man auf 160°, so werden Rhodanwasserstoffmelamin und Rhodanammonium gebildet (P.). Beim Erhitzen für sich entwickelt Pseudoschwefelecyan Schwefel und  $CS_2$  und hinterlässt Mellon. Beim Behandeln mit  $PCl_5$  treten Cyanurchlorid,  $PCl_3$ ,  $PSCl_3$ ,  $HCl$  und Chlorschwefel auf (PONOMAREW). Geht, beim Behandeln mit Kaliumsulfhydrat, in thiomelanurensaures Kalium über. Wird von Jodphosphor und Wasser oder von dem Gemenge von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen; mit concentrirter  $HCl$ , im Rohr auf 130–140° erhitzt, zerfällt es in  $H_2S$ , Schwefel und Cyanursäure (GLUTZ, *A.* 154, 48).  $C_3N_3HS_3 + 3H_2O = C_3N_3H_3O_3 + H_2S + H_2S_2$ . Die Lösung des Pseudoschwefelecyans in verdünnter Kalilauge giebt mit Essigsäure und Bleizucker einen gelbbraunen Niederschlag  $(CN)_3S_3.Pb(OH)$  (?) (VÖLCKEL).

**Persulfocyanursäuren**  $C_2N_2H_2S_3$ . a. **Isopersulfocyanursäure (Xanthanwasserstoff)**  $CS.NH \begin{smallmatrix} \diagup \\ NH.CS \end{smallmatrix} S$ . *B.* Entsteht, neben Dithiocyanursäure (KLASON, *J. pr.* [2] 38, 368), bei der Einwirkung von concentrirten Säuren auf Rhodanwasserstoff (WÖHLER, *Gilbert's Ann.* 69, 271; LIEBIG, *A.* 10, 8).  $3KSCN + 3HCl = C_2N_2H_2S_3 + HCN + 3KCl$ . — *D.* Man versetzt die Lösung von 1 kg  $NH_4SCN$  in 650 ccm Wasser mit 1 l Salzsäure (von 35–40%) und lässt einige Tage stehen. Das ausgeschiedene Produkt löst man in heißer Essigsäure (von 60%). Beim Erkalten scheidet sich zunächst Isopersulfocyanursäure aus; gelöst bleibt

Dithiocyansäure (KLASON; vgl. VÖLCKEL, A. 43, 76; GLUTZ, A. 154, 40; HERMES, Z. 1866, 417). Rein erhält man die Säure durch Versetzen einer warmen Lösung des Barytsalzes mit Salzsäure (KL.). — Goldglänzende, dünne Nadeln. Löslich in 400 Thln. Wasser, in Alkohol oder Aether, etwas leichter in 60procentiger Essigsäure. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Wird von Jod nicht angegriffen. Reagirt sauer. Liefert mit Alkalien oder Ammoniak normale Persulfocyansäure und Dithiocyansäure. Beim Kochen mit Aethylenbromid und (2 Mol.) alkoholischem Kali entstehen die Aether  $C_2H_4(SNC)_2$  (Schmelzp.:  $149^\circ$ ) und  $(C_2H_5)_2C_4N_2S_3$ . Geht, beim Lösen in KCN, quantitativ in Rhodankalium über (STEINER, B. 15, 1603).  $C_2H_2N_2S_3 + 3KCN = 3KCNS + 2HCN$ . Zerfällt, beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure, zum Theil in  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$  und Schwefel. Wird von nascerendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure, Jodphosphor und Wasser) in Thioharnstoff und  $CS_2$  gespalten. Beim Erhitzen mit Anilin wird Phenylthiobiuret  $C_2H_4(C_6H_5N_2S_2)$  und Anilinderhodanid gebildet. Aehnlich wirkt p-Toluidin ein. Aber mit Dimethylamin entsteht das rhodanwasserstoffsäure Salz des Tetramethylthioanilins  $S[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ .

Die wässrige Lösung der Persulfocyansäure giebt mit Metallsalzen (Lösungen von Cu-, Pb-, Ag-, Sn...) gefärbte Niederschläge. —  $Pb.C_2N_2S_3$ . Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren (VÖLCKEL). —  $Ag_2.C_2N_2S_3$ . Gelber Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit  $AgNO_3$  (ATKINSON, Soc. 32, 254). Verhalten gegen Wasser: ATKINSON, Soc. 37, 226.

**Acetylperisulfocyansäure**  $C_4H_4N_2S_3O = C_2H(C_2H_3O)N_2S_3$ . B. Beim Erwärmen von (3 Thln.) trockenem Rhodanammium mit (2 Thln.) Eisessig oder Essigsäureanhydrid auf höchstens  $80^\circ$  (NENCKI, LEPPERT, B. 6, 902). Beim Kochen von Isopersulfocyansäure mit Essigsäureanhydrid (CLERMONT, Bl. 25, 525). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). 100 Thle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  0,08 Thle. und bei  $100^\circ$  0,41 Thle. Substanz (CL.). Leichter löslich in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagieren sauer und geben mit den meisten Metallsalzen amorphe Niederschläge. Leicht und unzersetzt löslich in verdünntem Ammoniak; wird von festen Alkalien rasch zersetzt. Beim Erhitzen mit Ammoniak auf  $120^\circ$  entstehen Ammoniumacetat,  $(NH_4)_2S$  und Rhodanammium. Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder mit Essigsäure und Eisenfeile wird Thioharnstoff gebildet. —  $[(C_4H_3N_2S_3O)_2Cu]_2 + CuO$ . Olivengrüner Niederschlag, der bald roth wird.

b. **Normale Persulfocyansäure**  $S \begin{matrix} \swarrow N:C:SH \\ \searrow C(SH):N \end{matrix}$ . Nicht in freiem Zustande bekannt.

Die Alkalisalze entstehen, neben dithiocyansäuren Alkalien, bei der Einwirkung von Alkalien auf Isopersulfocyansäure (KLASON, J. pr. [2] 38, 373). Die Salze krystallisiren meist schwer und sind äußerst löslich. Die Lösungen der Salze werden von Jod oxydirt. 1 Mol. persulfocyansaures Alkali verbraucht, bei der Oxydation, 2 Atome Jod und bei der Oxydation durch  $KMnO_4$  8 Atome Sauerstoff: es werden also durch  $KMnO_4$  nur 2 At. Schwefel zu  $H_2SO_4$  verbrannt. Aus dem Kaliumsalz entsteht, mit chloressigsaurem Kalium, Persulfocyanglykolsäure  $C_2N_2S(S.CH_2.CO_2H)_2$ . Beim Ansäuern der Salze scheidet sich gewöhnliche Isopersulfocyansäure aus. —  $K.C_2HN_2S_3 + H_2O$ . B. Beim Digeriren von Isopersulfocyansäure, in geringem Ueberschuss, mit alkoholischem Kali. — Gelbe Krystalle. —  $Ba.C_2N_2S_3 + 4H_2O$ . D. Man digerirt gelinde 100 g krystallisiertes Barythydrat mit 50 g rohem Xanthanwasserstoff und 300 g Wasser, bis sich der ausgeschiedene Schwefel gelöst hat, konzentriert auf dem Wasserbade und presst die beim Erkalten sich ausscheidende Krystallmasse ab. — Mikroskopische Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. In Lösung ziemlich unbeständig. —  $Pb.A.$  Gelber Niederschlag. —  $Ag_2.A.$  Gelbweißer Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_6H_{10}N_2S_3 = C_2N_2S_3(C_2H_5)_2$ . B. Aus dem Kalisalz mit  $C_2H_5J$  und Alkohol (KLASON, J. pr. [2] 38, 379). Man destillirt das Produkt im Vakuum. — Stark lichtbrechendes Oel. Siedet im Vakuum unzersetzt gegen  $190^\circ$ . Spec. Gew. = 1,2544 bei  $18^\circ$ . Sehr langsam flüchtig mit Wasserdämpfen. Wird von alkoholischem Ammoniak bei  $200^\circ$  nicht angegriffen. Unverändert löslich in starker Salzsäure. Liefert, mit Salzsäure im Rohr erhitzt,  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $C_2H_5.SH$  und Aethylpolysulfide. Mit alkoholischem KSH entstehen persulfocyansaures Kalium und  $C_2H_5.SH$ .

**Persulfocyanglykolsäure**  $C_6H_6N_2S_3O_4 = C_2N_2S(S.CH_2.CO_2H)_2$ . B. Aus (1 Mol.) neutralem normalen persulfocyansauren Kalium und (2 Mol.) Natriumchloracetat (KLASON, J. pr. [2] 38, 381). Man digerirt eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade und fällt dann mit Salzsäure. — Lange Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei  $177^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. —  $Ca.C_2H_4N_2S_3O_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Prismen (aus Wasser). —  $Ba.A + 3H_2O$ . Lange Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. —  $Zn.A + H_2O$ . Undeutliche, schwer lösliche Krystalle. —  $Cd.A$ . Schwer lösliche, kleine Prismen. —  $Cu.A + 6(?)H_2O$ . Schwer lösliche, blaue Nadeln.



**Chrysean**  $C_4H_5N_3S_2$ . *B.* Beim Einleiten von  $H_2S$  in eine concentrirte, wässrige Cyankaliumlösung (WALLACH, *B.* 7, 902).  $4KCN + 5H_2S = C_4H_5N_3S_2 + 2K_2S + NH_4HS$ . Die ausgeschiedenen gelben Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. — Goldglänzende, gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Löslich in Alkohol, Aether, Alkalien und Säuren. Reagirt neutral; verbindet sich nicht mit Basen oder Säuren. Fichtenholz, in die salz- oder schwefelsaure Lösung getaucht, färbt sich sofort roth. Die wässrige Lösung des Chryseans giebt mit Eisenchlorid, beim Erwärmen, eine schwarze Fällung; mit  $AgNO_3$  einen hochrothen, sich schnell schwärzenden Niederschlag. Zerfällt, beim Digeriren mit Wasser und  $HgO$ , in  $H_2S$  und Blausäure. Salpetrige Säure erzeugt einen rothen, schwer löslichen Körper.

**Verbindung**  $C_6H_8N_4S_4O$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $PCl_3$  auf eine alkoholische Rhodankaliumlösung (LÖSSNER, *J. pr.* [2] 7, 474). — Feine, weisse Nadeln.

**Verbindung**  $C_6H_5Cl_6N_3S$ . *B.* Gleiche Moleküle Chloralhydrat und Rhodanamonium werden zusammengeschmolzen und, sobald die Masse sich braun färbt, abgekühlt, mit kaltem Wasser gewaschen und das Unlösliche mit heissem Alkohol (von 90%) ausgezogen (NENCKI, SCHAFFER, *J. pr.* [2] 18, 430).  $2C_6H_5Cl_6HO + 2NH_4SCN = C_6H_5Cl_6N_3S + CNSH + 2H_2O$ . — Lange, farblose Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei  $180^\circ$ . Unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, unter Bildung von  $NH_3$  und Chloral. Die alkoholische Lösung röthet sich nicht mit Eisenchlorid. Durch Jod oder Metalloxyde wird der Substanz der Schwefel nicht entzogen.

**Thionylecyanid**  $C_2N_2SO = SO(CN)_2$ . *B.* Thionylechlorid  $SOCl_2$  wirkt heftig auf Cyansilber ein. Man zieht das Produkt mit Aether aus (GAUHE, *A.* 143, 264). — Lange Nadeln. Spec. Gew. = 1,44 bei  $18^\circ$ . Schmilzt bei  $70^\circ$  und sublimirt in Blättchen. Der Dampf reizt zu Thränen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Alkalien oder verdünnten Säuren in Blausäure und schweflige Säure.

**Selencyanwasserstoff**  $CNSeH$ . Die Selencyanmetalle entsprechen den Metallrhodaniden. Analog den letzteren entstehen sie durch Anlagern von Selen an Cyanmetalle (CROOKES, *A.* 78, 177). — Die freie Säure lässt sich durch Zerlegen des Bleisalzes mit  $H_2S$  darstellen. Sie ist sehr unbeständig und nur in wässriger Lösung bekannt. Diese reagirt sehr sauer, löst Eisen und Zink, zerlegt Carbonate, lässt sich aber selbst im Vacuum nicht concentriren. Säuren scheiden sofort Selen aus.  $HCNSe = HCN + Se$  (Unterschied und Trennung des Selen vom Schwefel). Mit Eisenchlorid giebt Selencyankalium keine rothe Färbung, sondern es scheidet sich sofort Selen aus. Leitet man langsam Chlor in eine wässrige, ziemlich concentrirte Lösung von  $KCNSe$ , so scheidet sich zunächst das Salz  $C_3N_3Se_4K$  ab, das durch mehr Chlor in  $C_2N_2Se_3$  umgewandelt wird. Zugleich fällt etwas von der Verbindung  $C_2N_2Se$  (s. S. 1289) aus (VERNEUIL, *Bl.* 46, 193; vgl. KYPKE, NEGER, *A.* 115, 207). I.  $16CNSeK + 14Cl + 3H_2O = 5C_2N_2Se_3 + K_2SeO_3 + 6CNH + 14KCl$ . — II.  $4CNSeK + Cl_4 = C_2N_2Se_3 + C_2N_2Se + 4KCl$ . Jod scheidet aus einer Lösung von  $CNSeK$  die Verbindung  $C_3N_3Se_4K$  ab.

Salze: CAMERON, DAVY, *J.* 1881, 295. —  $NH_4SeCN$ . *D.* Aus  $KSeCN$  und  $(NH_4)_2SO_4$ , in Gegenwart von Alkohol (CAMERON, DAVY). —  $KSeCN$ . *D.* Frisch gefälltes Selen wird in Cyankalium gelöst, ein Gehalt an  $KCNO$  durch Kochen entfernt und das Selencyankalium durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (SCHIILLERUP, *A.* 109, 125). — Sehr zerdrückliche Nadeln. Reagirt stark alkalisch. —  $KSeCN + HgCl_2$ . Weißer Niederschlag. —  $KSeCN + HgBr_2$ . Lange, flache, glänzende, prismatische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. —  $KSeCN + HgJ_2$ . Dünne Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. —  $KSeCN + Hg_2(SCN)_2$ . Lange Prismen. —  $Hg_2(SeCN)_2$ . Olivengrüner Niederschlag, erhalten aus  $KSeCN$  und  $Hg_2(NO_3)_2$  (CAMERON, DAVY). —  $Hg(SeCN)_2$ . Wird durch Versetzen von Quecksilberacetat mit  $KSeCN$  als verfilzte Masse erhalten, die sich sehr schwer in kaltem Wasser löst, aber leicht in  $KCN$ ,  $KSCN$  und  $KSeCN$ . —  $Hg(SeCN)_2 + KSeCN$ . Lange, prismatische, sechsseitige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. —  $Hg(SeCN)_2 + HgCl_2$ . *D.* Beim Versetzen von  $KSeCN$  mit überschüssigem Sublimat (CROOKES, *A.* 78, 182). — Gelbliche Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol. —  $Pb(SeCN)_2$ . Citronengelbe Nadeln, löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol (CROOKES). —  $2KSeCN + Pt(SeCN)_4$ . *D.* Aus  $KCNSe$  und Platinchlorid (CLARKE, *B.* 11, 1325). Fast schwarze Schuppen, im durchfallenden Lichte fast granatroth. Spec. Gew. = 3,377 bei  $10,2^\circ$ . Löslich in Alkohol. —  $AgSeCN$ . Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser,

fast unlöslich in  $NH_3$  und in kalten, verdünnten Säuren (CROOKES). —  $KSeCN + AuSeCN$  (?).  
*B.* Aus  $AuCl_3$  und  $KSeCN$  (CLARKE). — Sehr unbeständige, dunkelrothe Prismen.

**Methylselencyanid**  $C_2H_5SeCN = CH_3SeCN$ . *B.* Aus  $KSeCN$  und  $CH_3J$  (STOLTE, *B.* 19, 1577). — Intensiv, widerwärtig riechendes Oel. Siedep.:  $158^\circ$ .

**Allylselencyanid**  $C_3H_5NSe = C_3H_5SeCN$  (?). *B.* Aus Allyljodid und  $KSeCN$  (SCHIELERUP, *A.* 109, 125). — Höchst widrig riechendes Oel.

**Methylselencyanid**  $C_2H_5N_2Se_2 = CH_3(SeCN)_2$ . *D.* Aus  $CH_3J_2$  und alkoholischem Selenocyanalkalium (PROSKAUER, *B.* 7, 1281). — Rhomboëder (aus Alkohol). Schmelzp.:  $132^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Färbt sich, durch Abscheidung von Selen, erst gelb, dann roth. Wird von Salpetersäure in eine Säure  $[CH_3(SeO_3H)_2]$  übergeführt, die ein schwerlösliches Baryumsalz und ein unlösliches Bleisalz bildet.

**Aethylselencyanid**  $C_4H_9N_2Se_2 = C_2H_5(SeCN)_2$ . *B.* Aus Aethylenbromid und alkoholischem  $KSeCN$  (PROSKAUER). — Farblose Nadeln. Schmelzp.:  $128^\circ$  (Pr.);  $138^\circ$  (HAGELBERG, *B.* 23, 1092). Unlöslich in kaltem Wasser und Aether, schwer löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol. Löst sich unzersetzt in starker Salpetersäure, geht aber beim Kochen damit in die Säure  $C_2H_4(SeO_3H)_2$  über. Alkoholisches Kali erzeugt Aethylen-diselenid.

**Selenocyanide**  $C_5H_9N_2Se_2$ . a. **Trimethylselenocyanid**  $CH_3(CH_2SeCN)_3$ . Widrig riechende, glänzende Würfel oder Nadeln. Schmelzp.:  $51^\circ$  (HAGELBERG, *B.* 23, 1090).

b. **Propylselenocyanid**  $CH_3CH(SeCN).CH_2SeCN$ . Krystalle. Schmelzp.  $66^\circ$  (HAGELBERG).

**Selenocyanursäuretrimethylester**  $C_6H_9N_3Se_3 = (CNSe.CH_3)_3$ . *B.* Man stellt aus Cyanurchlorid und  $Na_2Se$  das Salz  $(CNSeNa)_3$  dar und behandelt dieses mit  $CH_3J$  (STOLTE, *B.* 19, 1578). — Schmelzp.:  $174^\circ$ . Löslich in Alkohol. Wird durch Erhitzen mit wässrigem  $NH_3$  in  $CH_3SeH$  und Melamin zerlegt.

**Selencyan**  $(CNSe)_2$  (?). *B.* Beim Eintragen von  $AgCN$  in eine Lösung von Selenbromür in  $CS_2$  (SCHNEIDER, *Z.* 1867, 128). — Blättchen. Färbt sich an feuchter Luft roth und entwickelt Blausäure.

Derselbe Körper (?) entsteht auch aus  $SeO_2$  und wasserfreier Blausäure (+ Essigsäureanhydrid) bei  $100^\circ$  (HINSBERG, *A.* 260, 43).

**Selentricyanid**  $C_2N_2Se_3$ . *B.* Man leitet einen chlorhaltigen Luftstrom auf die Oberfläche einer 10procentigen wässrigen Lösung von  $CNSeK$  (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 328). — Gelbe, starkglänzende Blättchen (aus  $CHCl_3$ ). 100 Thle. kaltes Chloroform lösen 0,2 Thle.; nicht viel leichter löslich in kaltem Alkohol, Aether und  $CS_2$ . Wird von kaltem Wasser langsam zerlegt, rasch von heißem.  $2C_2N_2Se_3 + 2H_2O = 4CNH + SeO_2 + Se$ . In Gegenwart von  $CaCO_3$  bewirkt Wasser folgende Zersetzung:  $2C_2N_2Se_3 + 2H_2O = 4CNSeH + SeO_2 + Se$ . Mit Kalilauge entstehen  $CNSeK$ ,  $K_2SeO_3$  und freies Selen. Beim Erhitzen der Verbindung  $C_2N_2Se_3$  im Salzbad, im Vakuum, sublimirt der Körper  $C_2N_2Se$ , während ein Körper  $C_3N_3HSe_3$  (?) zurückbleibt. Verbindet sich mit  $CNSeK$  zu Perselenocyanalkalium  $C_4N_4Se_4K$ .

**Verbindung**  $C_2N_2Se$ . *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von je 10 g Selentricyanid  $C_2N_2Se_3$ , im Vakuum, im Salzbad (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 337). Man reinigt das Produkt durch Sublimiren, im Vakuum, bei  $40-45^\circ$ . — Tafeln. Riecht nach Jodecyan; bewirkt Niefsen. Sehr wenig löslich in kaltem  $CHCl_3$  und  $CS_2$ , sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch kochendes Wasser zersetzt:  $2C_2N_2Se + 2H_2O = 4CNH + SeO_2 + Se$ . Durch kaltes Wasser entstehen  $CO_2$ ,  $CNH$ ,  $C_2N_2Se_3$ ,  $NH_4CN$ ,  $CNSe.NH_4$  und  $SeO_2$ .

**Perselenocyanalkalium**  $C_4N_4Se_4K + H_2O$ . *B.* Beim Einleiten von chlorhaltiger Luft in eine wässrige Lösung (von 10%) von  $KSeCN$  (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 343). Leitet man zu lange Chlor ein, so entsteht  $C_2N_2Se_3$ . Entsteht auch beim Vermischen einer Lösung von  $C_2N_2Se_3$  in  $CHCl_3$  mit einer alkoholischen Lösung von  $CNSeK$  (VERNEUIL). — Hellrothe Krystalle. Sehr unbeständig; wird durch Wasser sofort in Selen und  $KSeCN$  zerlegt. Unlöslich in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$  und Aether. Wird durch Alkohol in Selen und die Verbindung  $C_2N_2Se_3K$  zerlegt. Zerfällt bei  $120^\circ$  in  $KSeCN$ , Selen und Cyan. — Das analoge Salz  $C_3N_3Se_4.NH_4 + H_2O$  entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von 1 Thl.  $NH_4SeCN$  in 5 Thle. Wasser (VERNEUIL).

**Verbindung**  $(C_2N_2Se_4K + H_2O)_6 + CNJ$  (?). *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von Jod in  $KJ$  in eine 10procentige, wässrige Lösung von  $KSeCN$  (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 356). Entsteht auch aus Isobutylbromid und  $KSeCN$  (HAGELBERG, *B.* 23, 1091). — Rothe Krystalle. Unlöslich in Aether.

**Säure**  $C_2N_2Se_3H$ . —  $NH_4.C_2N_2Se_3 + H_2O$ . *B.* Bei 10stündigem Kochen der Verbindung  $C_2N_2Se_3$  mit feuchtem Aether (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 351). — Braunrothe Krystalle.



—  $C_3N_3Se_3.K$ . *B.* Beim Uebergießen der Verbindung  $C_3N_3Se_4.K$  mit absolutem Alkohol scheidet sich Selen aus, während  $C_3N_3Se_3.K$  in Lösung geht und durch Verdunsten der Lösung im Vakuum erhalten werden kann (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 348). — Große, braune Krystalle. Löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Wird durch Wasser sofort zersetzt in  $CNSeK$ ,  $C_2N_2Se_3$  und  $C_2N_2Se$ . Zerfällt, beim Erhitzen, in Selen und  $KSeCN$ .

**3. Carbamid (Harnstoff)**  $CH_4N_2O = CO(NH_2)_2$ . *V.* Im Harn aller Säugethiere, besonders in dem der Fleischfresser. Menschenharn enthält 2–3% Harnstoff; die in 24 Stunden im Harn ausgeschiedene Menge Harnstoff beträgt etwa 30 g. Im Harn der pflanzenfressenden Vögel fehlt der Harnstoff, im Harn der fleischfressenden Vögel ist etwas Harnstoff enthalten. Jedenfalls enthält der Harn der Fledermäuse Harnstoff; in den eingetrockneten Excrementen der ägyptischen Fledermäuse fand POPP (*A.* 151, 351) 77,8% Harnstoff und nur  $1\frac{1}{4}\%$  Harnsäure. Harnstoff findet sich in sämtlichen Organen der Plagiostomen (STÄDELER, *J.* 1858, 550; 1859, 611), besonders im Blute des Haifisches (SCHRÖDER, *H.* 14, 587). Im Blute des Menschen und der Säugethiere; im Chylus und der Lymphe verschiedener Säugethiere (Gehalt des Blutes, Chylus und der Lymphe an Harnstoff: WÜRTZ, *J.* 1859, 612; POISSEVILLE, GOBLEY, *J.* 1859, 612); in der Glasfeuchtigkeit des Auges (MILLON, *A.* 66, 128; WÖHLER, *A.* 66, 128); im menschlichen Fruchtwasser (WÖHLER, *A.* 58, 98); im Schweiß; im Speichel (RABUTEAU, *J.* 1873, 877). In der Kuhmilch (BOUCHARDAT, QUEVENNE); aus acht Liter Molken erhielt LEFORT (*Z.* 1866, 190) 1,5 g Harnstoff; VOGEL, (*J.* 1867, 932) 0,56 g. Gehalt verschiedener Organe u. s. w. an Harnstoff: PICARD, *J.* 1878, 994–995. — *B.* Da Harnstoff identisch mit dem Amid der Kohlensäure ist, so entsteht er, wie überhaupt Säureamide, bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Chlorkohlenoxyd (NATANSON, *A.* 98, 289; BOUCHARDAT, *Z.* 1870, 58); beim Erhitzen von Kohlensäurediäthylester mit Ammoniak auf  $180^\circ$  (NATANSON). Beim Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak im Rohr auf  $130$ – $140^\circ$  (BASAROW, *J. pr.* [2] 1, 283) oder bei der Elektrolyse einer kalt gehaltenen, wässrigen Lösung dieses Salzes, unter beständigem Wechsel des Stromes (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 22, 481). Bei der Elektrolyse von konc. wässrigem Ammoniak mit Elektroden aus Gaskohle (MILLOT, *Bl.* 46, 243). Beim Durchleiten eines Gemenges von Ammoniak und  $CO_2$  durch ein kaum zum Glühen erhitztes Rohr, offenbar infolge von zunächst gebildeter Cyansäure (DEXTER, *Am.* 4, 35).  $NH_3 + CO_2 = CNOH + H_2O$  und  $CNOH + NH_3 = CO(NH_2)_2$ . Leitet man  $CO_2$  und  $NH_3$  über erhitzte Soda oder Potasche, so entstehen, in der That, cyansaure Alkalien. (Etwas Alkalicyanat entsteht übrigens auch beim Ueberleiten blos von  $NH_3$  über Soda) (DEXTER). Aus carbaminthiolsaurem Ammoniak  $[NH_2.CO.S.NH_4 = (NH_2)_2CO + H_2S]$  durch Erhitzen oder durch Schütteln mit  $PbCO_3$  und Wasser. Cyansaures Ammoniak wandelt sich, beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung, in Harnstoff um (WÖHLER, *Berz. Jahresh.* 12, 266 [1828]). Beim Behandeln von Cyankalium mit  $KMnO_4$ , in saurer Lösung (BAUDRIMONT, *J.* 1880, 393). Beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Cyanamid mit wenig Salpetersäure fällt salpetersaurer Harnstoff aus (CANNIZZARO, CLOËZ, *A.* 78, 230).  $CN.NH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2$ . Auch durch Behandeln mit 50procentiger Schwefelsäure geht Cyanamid leicht in Harnstoff über (BAUMANN, *B.* 6, 1373). Beim Behandeln von, mit viel  $NH_3$  versetztem, Knallkupfer mit Schwefelwasserstoff (GLADSTONE, *A.* 66, 2).  $C(NO_2)Cu.CN + H_2S = CH_2(NO_2).CN + CuS$  und  $CH_2(NO_2).CN + 2NH_3 + H_2S = CO(NH_2)_2 + NH_4.CNS + H_2O$ . Beim Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd (WILLIAMSON, *Grh.* 1, 404).  $C_2O_2(NH_2)_2 + HgO = CO(NH_2)_2 + CO_2 + Hg$ . Beim Ueberleiten eines Ammoniak- und Benzoldämpfe (oder Acetylen) haltigen Luftstromes über hellroth glühenden Platindraht entstehen Ammoniumcarbonat, Ammoniumnitrat und Ammoniumcyanat, das sofort in Harnstoff übergeht (HERROUN, *Soc.* 39, 471). Harnstoff erscheint stets als letztes Umwandlungs- und Oxydationsprodukt der Harnsäure. Guanin giebt, beim Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat, neben anderen Produkten, Harnstoff (STRECKER, *A.* 118, 159). Guanidin zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in  $NH_3$  und Harnstoff (BAUMANN, *B.* 6, 1376).  $CH_5N_3 + H_2O = CO(NH_2)_2 + NH_3$ . Auch beim Kochen von Kreatin (s. d.) mit Baryt entsteht, neben anderen Produkten, Harnstoff. — *D.* 1. Aus Harn. Der Harn wird stark eingedunstet, dann mit starker Salpetersäure gefällt. Den Niederschlag löst man in kochendem Wasser, entfärbt die Lösung durch  $KMnO_4$  und zerlegt den beim Erkalten auskrystallisirenden salpetersauren Harnstoff mit  $BaCO_3$ . Man verdampft das Gemisch zur Trockne und zieht aus dem Rückstande den Harnstoff, durch starken Alkohol, aus. Die Entfärbung des salpetersauren Harnstoffes gelingt sehr gut, wenn man ihn zur Darstellung von Salpetersäure benutzt, d. h. ihn mit Alkohol und Salpetersäure destillirt (MILLON, *A. ch.* [2] 8, 235). — Oder: man erhitzt den rohen salpetersauren Harnstoff mit  $\frac{1}{2}$  Thl.  $H_2O$  und  $\frac{1}{10}$  Thl. roher Salpetersäure zum Sieden und trägt gepulvertes Kaliumchlorat ein (ROUSSIN, *J.* 1859, 612). — Auch kann man den Harn vorher entfärben durch Zusatz von salpetersaurem Kupferoxydammoniak und ihn dann eindampfen (De

LUNA, J. 1860, 580). — Nach BERZELIUS (P. 18, 84) wird der Harn im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und der alkoholische Auszug verdunstet. Den Rückstand löst man in wenig Wasser, entfärbt die Lösung mit Thierkohle und sättigt sie bei 50° mit Oxalsäure. Den auskrystallisirten oxalsaurigen Harnstoff entfärbt man durch Thierkohle und zerlegt ihn dann durch  $CaCO_3$ . — 2. Aus Kaliumcyanat. Man versetzt Kaliumcyanat mit der äquivalenten Menge Ammoniumsulfat, verdampft im Wasserbade zur Trockne und zieht den Rückstand mit Alkohol aus. — Nach WILLIAMS (Z. 1868, 352) wendet man besser Bleicyanat und Ammoniumsulfat an. — 3. Aus Kohlensäureester. Man leitet einen raschen Strom von trockenem Ammoniakgas in auf 100° erhitztes Diphenylcarbonat ein und giest die erhaltene Schmelze in heißes Wasser. Nach dem Erkalten hebt man die wässrige Lösung vom Phenol ab und verdunstet sie. Der auskrystallisirte Harnstoff wird mit Alkohol gewaschen (HENTSCHEL, B. 17, 1287). — 4. Zur raschen Darstellung kleiner Mengen Harnstoff sättigt man, in der Kälte, concentrirtes wässriges Ammoniak mit COS und schüttelt die Lösung mit, in Wasser vertheiltem, Bleiweiß. Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat hinterlässt beim Verdunsten Harnstoff (SCHMIDT, B. 10, 193).  $COS + 2NH_3 = NH_2.COS.NH_4 = NH_2.CO.NH_2 + H_2S$ .

Lange, quadratische Säulen; tetragonale Krystalle (LEHMANN, J. 1882, 369). Schmelzpunkt: 132° (LIUBAWIN, B. 3, 305). Sublimirt, im Vakuum, fast unzersezt (BOURGEOIS, Bl. [3] 7, 45). Spec. Gew. = 1,30 (BOEDEKER, J. 1860, 17); = 1,323 (SCHRÖDER, B. 12, 562). Verbrennungswärme für 1 g = 2,530 Cal. (BERTHELOT, PETIT, Bl. [3] 3, 329). Molek. Verbrennungswärme = 152,2 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, J. pr. [2] 44, 380). Lösungswärme für 1 g = 61,318 Cal. (RUBNER, J. 1884, 59). Sehr leicht löslich in Wasser. Bei 19,5° lösen 100 Theile. Holzgeist 21,8 Theile. Harnstoff, 100 Theile. Alkohol 5,06 Theile. (LOBRY, Ph. Ch. 10, 784). Unlöslich in  $CHCl_3$  (SCHRÖDER, Fr. 22, 138). Zerfällt beim Erhitzen wesentlich in  $NH_3$  und Cyanursäure; daneben entstehen Biuret und Melanurensäure. Ähnlich verläuft die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Harnstoff, bei der Cyanursäure, Cyansäure, Cyamelid,  $NH_3$  und Melanurensäure gebildet werden (WELTZEN, A. 107, 219). Geht, beim Erwärmen mit Natrium oder beim Glühen mit  $CaO$ , in Cyanamid über. Trocknes Chlor, in geschmolzenen Harnstoff geleitet, erzeugt Cyanursäure,  $NH_3$ ,  $NH_4Cl$  und Stickstoff (WÜRTZ, A. 64, 307). Brom wirkt glatt nach der Gleichung:  $6CH_4N_2O + 9Br = 2(CNHO)_3 + 3NH_4Br + 6HBr + N_3$  (SMOLKA, M. 8, 67). Natriumhypochlorit (oder Hypobromit) oder salpetrige Säure zerlegen den Harnstoff in  $CO_2$ , Stickstoff und Wasser.  $CO(NH_2)_2 + 3NaClO = Na_2CO_3 + NaCl + N_2 + H_2O + 2HCl$ ;  $- CO(NH_2)_2 + 2HNO_3 = CO_2 + N_2 + 3H_2O$ . Harnstoffnitrat wird von höchst concentrirter Salpetersäure nach folgender Gleichung zersetzt:  $CO(NH_2)_2.HNO_3 + HNO_3 = CO_2 + N_2O + NH_4.NO_3 + H_2O$  (FRANCHIMONT, R. 2, 96; 3, 219). Harnstoff entwickelt mit wässrigem Kali, in der Kälte, kein Ammoniak; beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt er aber allmählich in  $CO_2$  und  $NH_3$ . Dieselbe Spaltung geht rasch vor sich, wenn man Harnstoff mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr über 100° erhitzt. Verdünnte, kalte Mineralsäuren zerlegen den Harnstoff rascher als eine äquivalente Menge Natronlauge (BERTHELOT, ANDRÉ, A. ch. [6] 11, 318). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Alkoholen, im zugeschmolzenen Rohr, werden Carbaminsäureester gebildet. Beim Erhitzen mit (1 Mol.) KOH und Alkohol, im Rohr auf 100°, erfolgt Spaltung in Kaliumcyanat und  $NH_3$  (A. HALLER, A. ch. [6] 9, 276; EMICH, M. 10, 331).  $CO(NH_2)_2 + KOH = KCNO + NH_3 + H_2O$ . Ebenso verhalten sich die Alkylderivate des Harnstoffes. Harnstoff zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol und  $CS_2$  auf 100°, in  $CO_2$  und Rhodanammonium (FLEURY, A. 123, 144).  $2CO(NH_2)_2 + CS_2 = CO_2 + 2NH_4.SCN$ . Schwefelkohlenstoff und Harnstoff setzen sich bei 110° um in COS und Rhodanammonium (LADENBURG, B. 1, 273); auch bei Gegenwart von Alkohol entstehen wesentlich dieselben Produkte (LADENBURG, B. 2, 271). Chlorthioameisensäureisoamylester  $CICO.SC_2H_{11}$  erzeugt mit Harnstoff Thioallophansäureisoamylester. Erwärmt man Harnstoff mit  $P_2S_5$  und giebt dann Wasser zum Produkt, so entsteht ein Körper  $C_2H_5N_4PS_2O_2$  (s. Thioallophansäure). Beim Kochen von Harnstoff mit Essigsäureanhydrid entstehen Acetamid und Diacetamid (HOFMANN, B. 14, 2733). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Aceton auf 110–140° entstehen s-Trimethylpyridin  $C_8H_{11}N$  und eine Base  $C_{16}H_{19}N$  (?) (RIEHL, A. 238, 21). Liefert mit Zinkäthyl die Verbindung  $N_2(CO)H_2.Zn$ , welche mit Wasser Harnstoff regenerirt (GAL, Bl. 39, 648). Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Aminosäuren entstehen, unter Entwicklung von  $NH_3$ , sogenannte Uramidosäuren. Beim Erhitzen von Harnstoff mit Trichlormilchsäure entstehen Acetylenharnstoff  $C_2H_2(CH_2N_2O)_2$  und Dichloräthylidenharnstoff  $CH_2.N_2O.CH.CHCl_3$ . Neutrale Kaliumpermanganatlösung wirkt bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, und bei 100° nur sehr langsam auf Harnstoff ein; angesäuertes Kaliumpermanganat reagirt bei 100° sehr lebhaft und entwickelt zwei Volume  $CO_2$  auf je 1 Volum Stickstoff (BÉCHAMP, J. 1856, 696). Eine angesäuerte  $1/_{100}$  Normalchamäleon-



lösung ist bei 100° ohne Wirkung auf Harnstoff (TIEMANN, PREUSSE, *B.* 12, 1915; vgl. LANGBEIN, *J.* 1868, 294).

Der Harnstoff verbindet sich direkt mit Säuren, einigen Basen und mit Salzen. Gegen Säuren verhält er sich wie eine einwerthige Base. Der Wasserstoff in den Amidgruppen kann durch Alkohol- und Säureradikale vertreten werden. Mit Aldehyden verbindet sich der Harnstoff direkt und unter Wasserabscheidung.

Tabellen für das spec. Gewicht von Harnstofflösungen: SCHMIDT, *Fr.* 1, 242.

*Nachweis von Harnstoff.* Die concentrirte wässrige Harnstofflösung giebt mit Salpetersäure und Oxalsäure krystallisirte Niederschläge. Mit Oxalsäure ist die Fällung eine vollständige, wenn man den Harnstoff in Fuselöl löst und mit einer Lösung von Oxalsäure in Fuselöl (oder Aether) fällt (BRÜCKE, *M.* 3, 195). — Uebergießt man ein Harnstoffkryställchen mit einem Tropfen fast concentrirter, wässriger Furfurolösung und fügt sogleich einen Tropfen Salzsäure (spec. Gew. = 1,10) hinzu, so entsteht sehr rasch eine violette Färbung, die nach einigen Minuten in purpurviolett übergeht (SCHIFF, *B.* 10, 774). Man verdampft eine alkoholische Harnstofflösung mit etwas überschüssigem o-Nitrobenzaldehyd zur Trockne, wäscht den Rückstand zwei- bis dreimal mit warmem Alkohol und erhitzt den Rückstand mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin und 5–10 Tropfen Schwefelsäure (von 10%) zum Sieden. In Gegenwart von Harnstoff wird sich die Flüssigkeit röthen LÜDY, *M.* 10, 310). — Nachweis unter dem Mikroskop (Unterscheidung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ): SCHRÖDER, *Fr.* 22, 138.

*Quantitative Bestimmungen des Harnstoffes.* 1. Nach BUNSEN (*A.* 65, 875). Man erhitzt Harnstoff mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung im Rohr auf 220–240° und wägt das gebildete Baryumcarbonat. — Soll diese Methode auf Harn angewendet werden, so ist zu berücksichtigen, dass auch andere Harnbestandtheile (Kreatinin, Allantoin, Harnsäure u. s. w.) bei dieser Reaktion Ammoniumcarbonat, resp.  $\text{BaCO}_3$  liefern. Es genügt daher nicht, das Baryumcarbonat zu wägen, man muss auch das gebildete Ammoniak bestimmen, und nur, wenn auf 1 Mol.  $\text{CO}_2$  2 Mol.  $\text{NH}_3$  erhalten werden, entspricht das Resultat genau dem Gehalte an Harnstoff. — Man vermischt gleiche Volume Harn und alkalischer Chlorbaryumlösung (gesättigte, wässrige Chlorbaryumlösung mit 15–20 cem 30procentiger Natronlauge pro Liter), filtrirt nach einigen Minuten und titirt 15 cem des Filtrats mit  $\frac{1}{10}$  Normalsäurelösung, während andere 15 cem sofort in ein Rohr eingeschlossen und vier Stunden lang auf 220–230° erhitzt werden. Dann wird das gebildete Baryumcarbonat abfiltrirt, im Filtrate das freie Alkali mit Säurelösung titirt (der Alkaligehalt darf sich bei reinem Harnstoff nicht geändert haben) und dann das in Lösung befindliche Ammoniak durch Kochen mit Kalilauge u. s. w. in gewöhnlicher Weise bestimmt. Das Baryumcarbonat wird gewogen und darin die Kohlensäure bestimmt, durch Zerlegen mit Salzsäure. Hierbei überzeugt man sich, ob ungelöstes Baryumsulfat zurückbleibt. In der salzsauren Lösung des Barynniederschlags ist dann noch auf Oxalsäure zu prüfen (E. SALKOWSKI, *B.* 9, 719). — Man vermischt 2,5 cem Harn mit 2,5 cem gesättigter Chlorbaryumlösung, die vorher mit 5% Barythydrat versetzt ist, und 75 cem Aetheralkohol (2 Thle. Alkohol von 90% und 1 Thl. Aether). Nach 24stündigem Stehen wird abgesaugt, der Niederschlag mit 50 cem Aetheralkohol gewaschen und das Filtrat mit etwas gebrannter Magnesia bei höchstens 55° auf 20 cem verdunstet. Die resultirende Flüssigkeit erhitzt man auf dem Wasserbade mit 10 cem Vitriolöl, verdünnt dann mit Wasser, destillirt mit überschüssiger Natronlauge und fängt das entweichende  $\text{NH}_3$  in  $\frac{1}{10}$ -Normal- $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf (MÖRNER, SJÖQUIST, *Fr.* 30, 389; BÖDTKER, *H.* 17, 146).

Bemerkungen zu der Methode von BUNSEN: SCHULTZEN, NENCKI, *Fr.* 11, 326; TRESKIN, *Fr.* 11, 327; PFLÜGER, BOHLAND, *Fr.* 25, 599; BOHLAND, *Fr.* 28, 128.

Verfahren von PFLÜGER und BLEIBTREU: *Fr.* 28, 377.

2. Gasometrisch. Man übergießt den Harn mit bromirter Natronlauge (100 g NaOH gelöst in 250 cem Wasser und dazu 25 g Brom) (KNOP, *Fr.* 9, 226) und fängt den entwickelten Stickstoff über Wasser auf. Apparat hierzu: HÜFNER, *J. pr.* [2] 3, 1; EYKMAN, *R.* 3, 125. — Fehlerquellen: SCHLEICH, *J. pr.* [2] 10, 263. (Im Harn entwickelten auch andere Bestandtheile mit NaBrO Stickstoff. Harnsäure entwickelt 47,8%, Kreatinin 37,4% des Gesamtstickstoffes: FALCK, *Fr.* 21, 300). Trotzdem ergiebt dies Verfahren mit NaBrO bei Harnstoffbestimmungen im Harn stets ein zu kleines Resultat, gegenüber den Bestimmungen mit  $\text{HgO}$ . Genaue Resultate erhält man nur bei Anwendung reinen Harnstoffes. Durch Zusatz von Glykose und besonders von Acetessigsäureäthylester (JACOBI) kann das Deficit im Harn verkleinert werden. Wendet man stets einprocentige Harnstofflösungen an, so lässt sich der Harngehalt (im Harn) durch folgende Formel berechnen:

$$h = \frac{v \cdot b - b_1}{760 (1 + a \cdot t)} \cdot \frac{1}{354,3},$$

wo  $v$  = das abgelesene Volumen Stickstoff bei der Temperatur  $t^0$  und dem Barometerstand  $b$  bedeutet;  $b_1$  = Tension des Wasserdampfes;  $\alpha$  = der Ausdehnungskoeffizient 0,00366. Enthält der Harn mehr als 1% Harnstoff, was durch einen vorläufigen Versuch ermittelt wird, so ist derselbe entsprechend zu verdünnen (HÜFNER, *H.* 1, 350; JACOBI, *Fr.* 24, 307; vgl. FALCK, *J. Th.* 1881, 100; QUINQUAUD, *Fr.* 21, 605; ARNOLD, *Fr.* 21, 606). Nach DUGGAN (*Am.* 4, 47) übergießt man die Harnstofflösung mit Natronlauge (1 Thl. NaOH, 5 Thle.  $H_2O$ ) und stellt ein Röhrchen mit Brom (1 ccm auf 20 ccm Natronlauge) hinein. Durch Umschütteln gießt man das Brom in die Natronlauge. Auf diese Weise werden etwa 99,4% des Harnstoffes zersetzt, während das KNOR'sche Verfahren nur 92% liefert. Das Gewicht des gefundenen Stickstoffes mit 2,143 multiplicirt, giebt die Menge des Harnstoffes. Nach FENTON (*B.* 11, 1263) sollen mit Natriumhypochlorit genauere Resultate erhalten werden, als mit Natriumhypobromit. Nur darf das Hypochlorit kein freies Alkali enthalten, sondern Alkalicarbonat. Bei Gegenwart freien Alkalis entsteht nämlich Cyanat:  $2CO(NH_2)_2 + 3NaClO + 2NaOH = N_2 + 2NaCNO + 3NaCl + 5H_2O$ . HAMBURGER (*R.* 2, 188) erhält völlig übereinstimmende Resultate durch Versetzen der Harnstofflösung mit überschüssigem Natriumhypobromit (80 g NaOH gelöst in 1 l Wasser, dazu 20 ccm Brom). Der Ueberschuss an Hypobromit wird durch überschüssige Arsenigsäurelösung (19,8 g  $As_2O_3$  und 10,6 g  $Na_2CO_3$  im Liter) entfernt und die überschüssige arsenige Säure durch Jodlösung (12,7 g Jod, gelöst in KJ, im Liter) gemessen. Man ermittelt zunächst das Verhältniss der Hypobromitlösung zur arsenigen Säure und stellt dann den Titer durch Anwendung einer Harnstofflösung von bekanntem Gehalt fest.

3. Nach LIEBIG (*A.* 85, 289). Aus einer verdünnten Harnstofflösung (Harn) wird durch verdünnte Quecksilbernitratlösung aller Harnstoff gefällt. Der Niederschlag enthält auf 1 Mol. Harnstoff zwei Atome Quecksilber. Um den Moment der völligen Ausfällung zu bestimmen, versetzt man eine Probe der Flüssigkeit mit Sodälösung. Solange noch Harnstoff in Lösung ist, bildet sich ein weißer Niederschlag; ist aller Harnstoff ausgefällt, so erzeugt Soda einen gelben Niederschlag von basischem Quecksilbersalz. Theoretisch genügen zum Ausfällen von 1 Thl. Harnstoff 7,2 Thle.  $HgO$ ; die Endreaktion (gelber Niederschlag mit Soda) tritt aber erst ein, wenn auf 1 Thl. Harnstoff 7,72 Thle.  $HgO$  verbraucht sind. Als Normallösung benutzt man eine Lösung von 71,48 g Quecksilber oder von 77,2 g  $HgO$  in Salpetersäure, verdünnt auf 1 l. Oder man wägt 96,855 g Sublimat ab, fällt mit verdünnter Natronlauge und löst das gefällte Oxyd, nach dem Waschen, in der nöthigen Menge Salpetersäure. Die Lösung wird auf 1 l verdünnt. Jeder Cubikcentimeter der Quecksilberlösung entspricht dann 10 mg Harnstoff. — Da Phosphorsäure stets im Harn vorkommt, und dieselbe mit Quecksilbernitrat ebenfalls eine Fällung erzeugt, so muss sie zunächst entfernt werden. 40 ccm Harnstoff werden mit 20 ccm Barytlösung (1 Vol. Baryumnitratlösung und 2 Vol. kalt gesättigtes Aetzbarytwasser) versetzt, der Niederschlag durch ein trockenes Filter filtrirt und vom Filtrat 15 ccm (= 10 ccm Harn) zum Titriren verwendet. (Enthält der Harn viel Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Ammoniumcarbonat, so muss natürlich ein größeres Volumen Barytlösung zugesetzt werden.) Enthält der Harn mehr als 2% Harnstoff, so ergibt die Titrirung ein zu geringes Resultat, und muss daher der Harn zuvor entsprechend verdünnt werden. (Die erste Titrirung ist dann nur als Vorversuch zu betrachten.) Enthält der Harn weniger als 2% Harnstoff, so giebt die Titrirung ein etwas zu hohes Resultat. Man zieht dann von der Summe der verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung 0,1 ccm für je 5 ccm Quecksilberlösung, die man weniger als 30 ccm verbraucht, ab. (Beispiel: 15 ccm Harn verbrauchten 25 ccm Quecksilberlösung, also 5 ccm weniger als 30 ccm, demnach korrigirter Quecksilberverbrauch =  $25,0 - 0,1 = 24,9$  ccm). Nach PFLÜGER (*Fr.* 19, 378) ist diese Korrektion ungenau und wird von ihm durch ein anderes Verfahren ermittelt, das aber, nach HAMBURGER (*R.* 2, 181), zu ungenauen Resultaten führt, vgl. auch: PFEIFFER, *Fr.* 24, 475. Korrektion veranlasst durch den Procentgehalt der Lösung an Harnstoff: LUZZATTO, *G.* 14, 251. — Enthält der Harn Kochsalz ( $1-1\frac{1}{2}\%$ ), so setzt dieses sich mit Quecksilbernitrat um in Salpeter und Sublimat: Sublimat fällt aber eine schwach saure Harnstofflösung nicht. Es muss daher das Chlor vorher ausgefällt werden. Zu diesem Zweck ermittelt man den Chlorgehalt des Harns durch Titriren mit Silberlösung (29,075 g  $AgNO_3$  im Liter), setzt zu dem mit Barytlösung vermischten, filtrirten und mit  $HNO_3$  angesäuerten Harn die erforderliche Menge Silberlösung, filtrirt und bestimmt im Filtrat den Harnstoff mit Quecksilberlösung. Oder man verfährt nach der Vorschrift von RAUTENBERG (*A.* 133, 55). — Einen Gehalt des Harns an Albumin entfernt man durch Erhitzen des mit Essigsäure angesäuerten Harns. Kommt im Harn Ammoniumcarbonat vor (Zersetzungsprodukt des Harnstoffes), so versetzt man denselben mit Barytlösung und erwärmt, bis alles  $NH_3$  entweicht. Specielleres über Harnstoffbestimmung siehe: NEUBAUER und VOGEL, Anleitung zur Analyse des Harns.

Die Harnstoffbestimmung (im Harn) nach LIEBIG, giebt nur angenäherte Resultate



(BRAUN, *Fr.* 24, 297; BOHLAND, *Fr.* 24, 298). Genauer ist es, den Gesamtstickstoff des Harns als  $\text{NH}_3$  zu bestimmen (BOHLAND).

4. Man zerlegt den Harnstoff durch  $\text{KNO}_3$  und verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und leitet das entweichende Gas in titrirtes Kalkwasser. Der überschüssige Kalk wird durch Oxalsäure titirt (CAMPANI, *G.* 17, 137).

Verbindungen des Harnstoffes mit Mineralsäuren.  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ . Zerfließliche Blätter (DESSAIGNES, *J.* 1854, 677). —  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ . Sehr zerfließliche, blätterige Massen. Zerfällt, beim Lösen in Wasser, in  $\text{HCl}$  und freien Harnstoff (ERDMANN, KRUTSCH, *J. pr.* 25, 506). Zerfällt, beim Erhitzen, in Salmiak und Cyanursäure. —  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3$ . Rhombische Krystalle (MARIGNAC, *J.* 1855, 729). Wenig löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in konzentrierter Salpetersäure. Entwickelt bei  $140^\circ$  ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickoxydul und hinterlässt Ammoniumnitrat, neben unzersetztem, salpetersaurem Harnstoff.  $4(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HNO}_3) = 2\text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O} + 2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 3\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$  (PELOUZE, *A.* 44, 106). Daneben entsteht wenig Cyanursäure (WIEDEMANN, *A.* 68, 324). —  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ . Rhombische Krystalle (LEHMANN, *J.* 1866, 722). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Entwickelt, beim Erhitzen,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  und hinterlässt Metaphosphorsäure. Wird von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{AgNO}_3$ , nur nach dem Zusatz von  $\text{NH}_3$ , gefällt (BIRNBAUM, SCHMELTZER, *Z.* 1869, 207). —  $3\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4$ . Wurde zufällig erhalten. Krystalle. Zerfällt leicht in Harnstoff und die einfache Verbindung. Die wässrige Lösung scheidet, beim Erwärmen, Cyanursäure ab (BIRNBAUM, SCHMELTZER). —  $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$ . Kleine, rhombische, sehr zerfließliche Krystalle (KNOP, *J.* 1858, 148); —  $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_4 \cdot \text{H}_2\text{SiF}_6$ . Krystalle, wenig löslich in absolutem Alkohol (KNOP).

Verbindungen des Harnstoffes mit organischen Säuren: HLASIWETZ, *J.* 1856, 698; LOSCHMIDT, *J.* 1865, 656. — Trichlormethylsulfinsaurer Harnstoff  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \text{CCl}_3 \cdot \text{SO}_2$ . B. Beim Einleiten von (nicht zu viel) Salzsäuregas in die Lösung von 2,25 g Harnstoff und 9 g trichlormethylsulfinsäurem Ammoniak in 30 cem absolutem Alkohol (MACGOWAN, *Soc.* 51, 668). Man verdunstet die vom  $\text{NH}_4\text{Cl}$  abfiltrirte Lösung. — Undeutliche, dünne Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei  $90$ – $100^\circ$ . Außerst löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Aether, unlöslich in Benzol. Wird durch Wasser zersetzt.  $\text{HNO}_3$  fällt Harnstoffnitrat. — Trichloressigsaurer Harnstoff  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$ . Tafeln (aus absolutem Alkohol) (CLERMONT, *J.* 1873, 536). — Oxalsaurer Harnstoff  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Monokline Tafeln (LOSCHMIDT, *J.* 1866, 376). Löslich in 23 Thln. Wasser von  $15^\circ$  und in 60,5 Thln. Weingeist (spec. Gew. = 0,833) bei  $16^\circ$  (BERZELIUS). Entwickelt beim Erhitzen  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und hinterlässt Cyanursäure. —  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Bei der Einwirkung von chloriger Säure auf Harnstoff (LIUBAWIN, *A. Spl.* 8, 83). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, besser in heißem. — Malonsaurer Harnstoff  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4$ . Krystalle. Molek.-Verbrennungswärme = 356,3 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 294). — Bernsteinsaurer Harnstoff  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . Monokline Säulen (L.). Schmelzp.:  $145^\circ$  (H.). — Fumarsaurer Harnstoff  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . Monokline Prismen (L.). — Maleinsaurer Harnstoff: a.  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . Monokline Säulen (L.). — b.  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ . Kurze, dicke, monokline Säulen (L.). — Aepfelsaurer Harnstoff  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$ . Sechseitige, monokline Tafeln (L.). — Weinsaurer Harnstoff: a.  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$ . Sechseitige, rhombische Prismen (L.). — b.  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6$  (H.). — Citronensäurer Harnstoff: a.  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7$ . Krystalle (H.). — b.  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7$ . Sechseitige, trikline Säulen (L.). — Pyromyksaurer Harnstoff  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_2\text{NO}_4$ . V. Tritt im Harn von mit Fleisch gefütterten Hunden auf, denen man Furfurol eingegeben hat (JAFFÉ, CAHN, *B.* 20, 2313). — Nadeln. Schmelzp.:  $120^\circ$ . Außerst leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer in Aether. Wird, durch Erwärmen mit  $\text{BaCO}_3$ , in die Komponenten zerlegt. — Cyanursaurer Harnstoff  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$ . B. Aus Harnstoff und Cyanursäure (KODWEISS, *P.* 19, 11; WIEDEMANN, *A.* 68, 326). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von  $\text{P}_2\text{O}_5$  auf Harnstoff (WELTZIEN, *A.* 132, 220). — Sehr kleine, monokline Nadeln. Entwickelt, beim Erhitzen mit Barytwasser auf  $160^\circ$ , zwei Atome Stickstoff als  $\text{NH}_3$  (HERZIG, *M.* 2, 412). — Harnstoff verbindet sich mit Pikrinsäure (s. d.).

Verbindungen des Harnstoffes mit Basen und Salzen: NEUBAUER, KERNER, *A.* 101, 337; WERTHER, *J. pr.* 35, 5. —  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ . Quadratische Tafeln oder Nadeln. Zerfließlich. Wird von reinem Wasser theilweise zersetzt (DESSAIGNES, *J.* 1857, 545). —  $2(\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}) + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ . B. Beim Auflösen von Harnstoff in Natriumhypochlorit oder in Chlorkalklösung (BECKMANN, *A.* 91, 367). — Große Blätter. Löslich in Aetheralkohol. —  $\text{NaCl} \cdot \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Schiefe, rhombische Säulen. Zerfließlich. Schmelzp.:  $60$ – $70^\circ$ . Durch absoluten Alkohol wird der Verbindung Harnstoff entzogen. (W.). —  $\text{NaNO}_3 \cdot \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Lange Prismen (W.). —  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  (W.). —

$Ca(NO_3)_2 \cdot 6CH_4N_2O$  (W.). —  $ZnCl_2 \cdot 2CH_4N_2O$ . Sehr zerfließliche Krystalle (N., K.). —  $CdCl_2 \cdot CH_4N_2O$ . Nadeln. Aeußerst löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol (N., K.). —  $HgO \cdot CH_4N_2O$ . D. Durch Eintragen von  $HgO$  in eine heiße Harnstofflösung (DESSAIGNES, A. 82, 232). — Pulver oder Krusten (LIEBIG, A. 85, 289). —  $3HgO \cdot 2CH_4N_2O$ . D. Durch Füllen von  $HgCl_2$  mit einer Lösung von Harnstoff und Kali (LIEBIG). — Der dicke, weiße, gelatinöse Niederschlag wandelt sich beim Kochen mit Wasser, in ein gelbes, körniges Pulver um, das beim Trocknen röthlichgelb wird. —  $2HgO \cdot CH_4N_2O$ . D. Durch Füllen von  $Hg(NO_3)_2$  mit einer alkalischen Harnstofflösung. Der etwas gelatinöse weiße Niederschlag wird beim Kochen zu einem sandigen Pulver (LIEBIG). —  $HgCl_2 \cdot CH_4N_2O$ . Platte Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt. Leichter löslich in siedendem, absolutem Alkohol. Giebt mit überschüssiger Salpetersäure oder Oxalsäure keinen Niederschlag (W.). —  $Hg(NO_3)_2 \cdot (CH_4N_2O)_2 \cdot HgO$ . D. Beim Eingießen einer Lösung von salpetersaurem Harnstoff in eine, mit etwas  $HNO_3$  versetzte, mäßig verdünnte Lösung von  $Hg(NO_3)_2$  (LIEBIG). — Krystallinische Krusten. Wird durch kochendes Wasser zersetzt. —  $Hg(NO_3)_2 \cdot (CH_4N_2O)_2 \cdot 2HgO$ . D. Versetzt man eine Harnstofflösung mit einer verdünnten Lösung von Quecksilbernitrat, solange sich noch ein Niederschlag bildet, und lässt den Brei bei  $40-50^\circ$  stehen, so verwandelt sich der Niederschlag in sechsseitige Blättchen (LIEBIG). — Das Salz wurde nur gemengt erhalten mit den anderen Quecksilberverbindungen. —  $Hg(NO_3)_2 \cdot (CH_4N_2O)_2 \cdot 3HgO$ . B. Durch Füllungen sehr verdünnter Lösungen von Harnstoff und Quecksilbernitrat (LIEBIG). — Körniges Pulver. Auf der Bildung dieses Niederschlages beruht das LIEBIG'sche Verfahren der Harnstofftitrirung. — Harnstoffchromoxyd (W. SELL, J. 1882, 381). Harnstoff und Chromchlorid verbinden sich, unter Erwärmen, beim Zusammenreiben. Wäscht man das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisirt den Rückstand aus heissem Wasser um, so erhält man das Chromat  $(CH_4N_2O)_{12} \cdot Cr_2(Cr_2O_7)_3 + 3H_2O$  in glänzenden, olivengrünen Nadeln, die sich schwer in kaltem Wasser lösen. — Die freie Base reagirt stark alkalisch und wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, als hellgrüner Niederschlag gefällt, der beim Erhitzen mit Wasser in Harnstoff und  $Cr(OH)_3$  zerfällt. —  $(CH_4N_2O)_{12} \cdot Cr_2Cl_6 + 6H_2O$ . D. Aus dem Chromat mit  $PbCl_2$ . — Leicht löslich in heissem Wasser. —  $(CH_4N_2O)_{12} \cdot Cr_2(PtCl_6)_3 + 2H_2O$ . Lange, grüne, seidenglänzende Nadeln. —  $(CH_4N_2O)_{12} \cdot Cr_2(NO_3)_6$ . Lange, dunkelgrüne Prismen. —  $(CH_4N_2O)_{12} \cdot Cr_2(SO_4)_3 + 10H_2O$ . Kurze, dunkelgrüne Prismen. — Verbindung  $6CH_4N_2O \cdot CrCl(Cr_2O_7) + H_2O$  u. A.: SELL, B. 22 [2] 500. —  $CuCl_2 \cdot 2CH_4N_2O$ . Kleine blaue Krystalle. Löst sich in Wasser unter Abscheidung eines weißlichen Pulvers (N., K.). —  $CH_4N_2O \cdot Ag_2$ . B. Durch Auflösen von frischgefälltem Silberoxyd in Harnstoff (LIEBIG, A. 85, 293); durch Füllen einer Lösung von Harnstoff und  $AgNO_3$  mit Natron (MULDER, B. 6, 1019). — Der anfangs gallertige Niederschlag wird beim Stehen konsistenter. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, löslich in  $NH_3$ . Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Harnstoff und Silberoxyd. —  $CH_2 \cdot N_2OAg_2 \cdot J_2$ . Grünliche Masse (TAFEL, ENOCH, B. 23, 1554). Sehr unbeständig. —  $AgNO_3 \cdot CH_4N_2O$ . Grofse, schiefrhombische Säulen. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, unter Bildung von Silbercyanat (W.). —  $CH_4N_2O \cdot HCl \cdot AuCl_3 + H_2O$ . Orangerothe Prismen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $2CH_4N_2O + HCl \cdot AuCl_3$ . Gelbe, feine Nadeln. Aeußerst leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, wenig in Aether (HEINTZ, A. 202, 264). —  $PdCl_2 \cdot 2CH_4N_2O$ . B. Beim Füllen von Harnstoff mit säurefreiem Palladiumchlorür (DRECHSEL, J. pr. [2] 20, 469). — Bräunlichgelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in konzentrierter Harnstofflösung (Trennung des Palladiums vom Platin). —  $(CH_4N_2O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ . Zerfließliche, gelbe Tafeln. Aeußerst löslich in Wasser und absolutem Alkohol, unlöslich in Aether (HEINTZ, A. 198, 91).

#### Aminoderivate des Harnstoffs.

**Harnstoff** und **Aethylcarbonimid**  $C_2H_5N_4O_3 = 2C_2H_5N \cdot CO + CH_4N_2O$ . B. Aus Aethylcarbonimid und Harnstoff bei  $100^\circ$  (HOFMANN, J. 1861, 509). — Seideglänzende Schuppen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, in Alkohol, Aether und kalter Kalilauge. Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in  $NH_3$ ,  $CO_2$  und Aethylamin.

Vielleicht gehört hierher auch der Körper  $C_{13}H_{25}N_5O_4$ , den GAUTIER (J. 1868, 647) bei der Oxydation von Isopropionitril  $C_3H_7NC$  mit Silberoxyd erhielt. Derselbe ist krystallinisch, siedet über  $200^\circ$  und löst sich in Wasser und Alkohol.

**Methylsemicarbazid**  $C_2H_5N_3O = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Methylhydrazinsulfat und CONK (BRÜNING, A. 253, 11). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $113^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol.

**Aethylsemicarbazid**  $C_4H_9N_3O = NH_2 \cdot CO \cdot N_2H_2(C_2H_5)$ . D. Man erhitzt concentrirte wässrige Lösungen von Kaliumcyanat und salzsaurem Aethylhydrazin  $N_2H_2(C_2H_5) \cdot HCl$  zum Kochen, lässt erkalten, versetzt mit festem Kali und schüttelt mit  $CHCl_3$  aus



(E. FISCHER, A. 199, 284). — Feine Blättchen. Schmelzp.: 105–106°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und in konzentrierten Alkalien. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reducirt  $\text{HgO}$  und Fehling'sche Lösung erst in der Wärme.

**a-Diäthylsemicarbazid**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} = \text{NH}_2\text{CO.NH.N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Rohes Diäthylhydrazin wird mit  $\text{HCl}$  neutralisirt und die Lösung mit überschüssigem Kaliumcyanat zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das meiste Diäthylsemicarbazid aus; den Rest gewinnt man durch Zusatz von festem Aetzkali (E. FISCHER, A. 199, 312). — Feine lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 149°. Sehr leicht löslich in Alkohol und in heissem Wasser, fast unlöslich in Aether und in konzentrierten Alkalien. Reducirt, selbst beim Kochen, nur sehr langsam Fehling'sche Lösung. —  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O.HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Feine gelbe Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**Nitrosodiäthylsemicarbazid**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2 = \text{NH}_2\text{CO.N(NO).N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1 g Diäthylsemicarbazid in 2,5 g Schwefelsäure (von 20%) und 10 g Wasser mit (1 Mol.) Natriumnitrit (FISCHER). — Gelbe Blättchen. Zersetzt sich sehr bald beim Aufbewahren. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Wird von verdünnten Säuren bei gelindem Erwärmen total zerstört. Noch leichter wirkt verdünnte Kalilauge ein, welche momentan Zersetzung in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Diäthylamin und Stickoxydul bewirkt.

**Hydroxylharnstoff**  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2\text{CO.NH.OH}$ . *B.* Aus Cyansäure und Hydroxylamin (DRESLER, STEIN, A. 150, 242).  $\text{NH}_3\text{O} + \text{CNHO} = \text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2$ . — *D.* Man löst salpetersaures Hydroxylamin in 2–3 Vol. absoluten Alkohols, kühlt auf  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  ab, setzt allmählich eine konzentrierte wässrige Lösung von Kaliumcyanat hinzu und filtrirt vom Salpeter ab. Zum Filtrat setzt man Aether und, wenn dadurch eine wässrige Schicht und keine Krystalle ausfallen, noch absoluten Alkohol hinzu. Man filtrirt, verdunstet den Aether bei gelinder Wärme und krystallisirt den Hydroxylharnstoff aus Alkohol um. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 128–130°. Zerfällt bei längerem Schmelzen in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Harnstoff. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, weniger in kaltem. Reducirt, in der Wärme, Silberlösung mit Spiegelbildung. Reducirt, bei Siedehitze, Quecksilberoxyd zu Metall. Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung, welche beim Kochen, oder auf Zusatz von Säuren, verschwindet. Wird von Säuren schon in der Kälte zersetzt.

**Verbindungen mit Basen:** HODGES, A. 182, 214. —  $\text{K.CH}_3\text{N}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2$ . *B.* Durch Füllen einer Lösung von Hydroxylharnstoff in absolutem Alkohol mit einer Lösung von  $\text{KOH}$  in absolutem Alkohol. — Sehr hygroskopisches Krystallpulver. —  $2(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2.\text{Pb}.\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2) + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2$ . *B.* Durch Versetzen einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Bleizucker. — Kleine Krystalle. —  $4(\text{Cu.CH}_2\text{N}_2\text{O}_2) + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Dunkelolivengrüner Niederschlag.

Findet die Einwirkung der Cyansäure auf Hydroxylamin nicht in der Kälte statt, so wird wenig oder gar kein Hydroxylaminharnstoff gebildet, sondern gewöhnlicher Harnstoff, Hydroxylbiuret und ein Salz  $\text{K.C}_2\text{H}_3\text{N}_6\text{O}_6$  (DRESLER, STEIN, A. 150, 248).

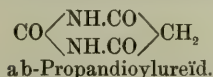
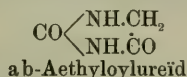
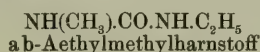
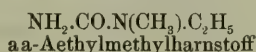
**Hydroxylbiuret**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 = \text{NH}_3\text{O} + 2\text{CNHO}$ . *D.* Nicht sehr konzentrierte Lösungen von schwefelsaurem Hydroxylamin und Kaliumcyanat werden vermisch, mit Alkohol gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade konzentriert. Durch Aether wird, aus dem Rückstände, eine ölige Schicht abgeschieden. Die ätherische Schicht hebt man ab, destillirt den Aether zum Theil ab und verdunstet den Rest über Schwefelsäure. — Mikroskopische, vierseitige Prismen. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kochendem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt mit Silberlösung, beim Erwärmen, einen weißen, flockigen Niederschlag; ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen unter Spiegelbildung reducirt. Reducirt  $\text{HgO}$  und Fehling'sche Lösung. Zerfällt mit verdünnter Salzsäure, schon in der Kälte, in Hydroxylharnstoff.  $\text{CO}_2$  und Ammoniak.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 = \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}_2 + \text{CNOH}$ . Eisenchlorid erzeugt keine Färbung. Giebt mit  $\text{CuO}$  ein hellgrünes, in mikroskopischen Nadeln krystallisirendes Salz.

**Salz:**  $\text{K.C}_2\text{H}_3\text{N}_6\text{O}_6$ . Wurde einmal aus Hydroxylaminnitrat und Kaliumcyanat erhalten, als das alkoholische Filtrat von Salpeter nicht sofort mit Aether gefällt wurde, sondern eine Nacht über, bei Sommerwärme, gestanden hatte (DRESLER, STEIN). — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol (von 90%). Giebt mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe Färbung.

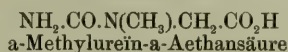
**Substituirte Harnstoffe.** 1. Derivate mit einwerthigen Alkoholradikalen. Die alkylirten Harnstoffe entstehen: a. durch Umwandlung der cyansäuren Salze der Alkoholbasen in der Wärme.  $\text{CNHO}.\text{(NH}_2\text{)}_2\text{C}_2\text{H}_5 = \text{NH}_2\text{CO.NH}(\text{C}_2\text{H}_5)$ . (Bei den Darstellungen verwendet man Kaliumcyanat und das Sulfat der entsprechenden Base). — b. Durch direkte Vereinigung von Alkylcarbonimiden  $\text{CO.NR}$  mit Ammoniak oder Alkohol-

basen.  $CO.NC_2H_5 + NH_2(CH_3) = NH(C_2H_5).CO.NH(CH_3)$ . Beide Reaktionen gelingen aber nur mit primären oder sekundären Alkoholbasen. — c. Bei der Einwirkung von Wasser auf Alkylcarbonimide.  $2CO.NC_2H_5 + H_2O = CO_2 + C_2H_5.NH_2 + CO.NC_2H_5$  und  $C_2H_5.NH_2 + CO.NC_2H_5 = CO(NH.C_2H_5)_2$ . Manche Alkylcarbonimide liefern sogar bei der Einwirkung von Kali substituierte Harnstoffe, anstatt dadurch in  $CO_2$  und eine Alkoholbase zu zerfallen. — d. Bei der Einwirkung von  $CO.Cl_2$  auf Imidbasen.  $2NH(CH_3)_2 + CO.Cl_2 = CO[N(CH_3)_2]_2 + 2HCl$ . — Die substituierten Harnstoffe mit einem aromatischen Alkoholradikal entstehen sehr leicht beim Erhitzen von Harnstoffen mit aromatischen Basen:  $2C_6H_5.NH_2 + CO(NH_2)_2 = CO(NH.C_6H_5)_2 + 2NH_3$ . Sogar Aminosäuren verbinden sich in dieser Weise mit Harnstoff:  $NH_2.C_6H_4.CO_2H + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.C_6H_4.CO_2H + NH_3$ . — Die alkylirten Harnstoffe sind, mit Ausnahme der tetrasubstituierten Derivate  $CO(NR_2)_2$ , fest. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Alkyls ab. Die zwei- und dreifach alkylirten Harnstoffe  $[N(C_2H_5)_2.CO.NHC_2H_5...]$  verflüchtigen sich unzersetzt; die anderen zerfallen beim Erhitzen unter Bildung von  $NH_3$ , Cyanursäure u. s. w. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie in  $CO_2$  und  $NH_3$ , resp. Alkoholbasen. Sekundäre Harnstoffe von der Form  $CO(NH.R)_2$  geben mit salpetriger Säure Nitrosoderivate  $NHR.CO.N(NO)R$ . Unsymmetrische, sekundäre Harnstoffe  $NH_2.CO.NR_2$  zerfallen, beim Kochen mit Säureanhydriden, in Cyanursäure und dialkylirte Säureamide.  $NH_2.CO.N(CH_3)_2 + (C_2H_5O)_2O = CNHO + C_2H_5O.N(CH_3)_2 + C_2H_5O.OH$ . Primäre und sekundäre Harnstoffe ( $CO.N_2H_5R$  und  $CO.N_2H_5R_2$ ) verbinden sich mit Säuren ( $HNO_3$ ), die tertiären  $CO.N_2HR_3$  und quaternären  $CO.N_2R_4$  nicht. Harnstoffderivate mit Alkohol- oder Säureradikalen entwickeln, mit höchst konc.  $HNO_3$  mehr oder weniger leicht und schon in der Kälte, ein Gemisch aus 1 Vol.  $CO_2$  und 2 Vol.  $N_2O$ , sobald die Radikale eine offene Kette bilden. Ringförmig geschlossene Harnstoffderivate wie  $C_2H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagdown \text{CO} \end{smallmatrix}$ , Hydantoin u. s. w. entwickeln mit  $HNO_3$  kein Gas; die Salpetersäure wirkt in diesem Falle oft nitrend (FRANCHIMONT, R. 6, 218). Alkylirte Harnstoffe: WÜRTZ, *Répert. chimie pure* [1862] 4, 199.

**Terminologie der Harnstoffderivate.** Man bezeichnet die Säurederivate des Harnstoffes als Ureide. Diureide leiten sich von zwei Mol. Harnstoff ab. Die beiden Stickstoffatome des Harnstoffes werden durch a und b unterschieden. Man nennt zunächst das kohlenstoffreichere Radikal und zwar das Säureradikal vor dem Alkoholradikal.



Harnstoffderivate mit einem Säurereste bezeichnet man als Ureinsäuren, resp. Ureidsäuren, je nachdem es sich um den Rest einer ein- oder zweibasischen Säure handelt.



**Methylharnstoff, Methylureid**  $C_2H_5N_2O = NH_2.CO.NH(CH_3)$ . B. Aus  $NH_3$  und Methylcarbonimid (WÜRTZ). Kaffein zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure und  $KClO_3$ , in Methylharnstoff und Dimethylalloxan (E. FISCHER, A. 215, 257). Entsteht, neben Methyl-oxaminsäure, beim Behandeln von Kaffolin  $C_8H_9N_3O_2$  (s. Kaffein) mit rothem Blutlaugensalz und Alkali. Ebenso entstehen aus Theobromin: Methylharnstoff und Methylalloxan. Beim Behandeln von Kaffolin mit HJ; beim Erwärmen von Kaffursäure mit Bleiessigsäure (E. FISCHER). — D. Man erhitzt Methylacetylharnstoff mit concentrirter Salpetersäure zum Sieden (HOFMANN, B. 14, 2734). — Prismen. Schmelzp.:  $102^\circ$  (F.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Cyanursäuredimethylester (Schmelzp.:  $222^\circ$ ),  $NH_3$  und Methylamin. Löst sich in höchst concentrirter Salpetersäure unter Bildung von  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2.CH_3$  und Methylnitrat (FRANCHIMONT, R. 3, 220). —  $C_2H_5N_2O.NHO_3$ . Schmelzp.:  $126-128^\circ$  (FRANCHIMONT, R. 3, 220). — Das Oxalat ist ein krystallinischer Niederschlag.

**Nitrosomethylharnstoff**  $C_2H_5N_3O = NH_2.CO.N(NO).CH_3$ . B. Beim Versetzen einer kalten wässrigen Lösung von salpetersaurem Methylharnstoff mit Natriumnitrit (BRÜNING, A. 253, 6). — Gelbliche Tafeln aus Aether). Schmilzt bei  $123-124^\circ$  unter Zersetzung. Leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol und Aether.



**Dimethylharnstoff**  $C_3H_8N_2O$ . a. **ab-Dimethylharnstoff**  $CO(NH.CH_3)_2$ . B. Aus Methylamin und  $CH_3.NCO$  oder bei der Einwirkung von kaltem Wasser auf Methylcarbonimid (WÜRTZ). — Schmelzp.: 99,5—102,5°; Siedep.: 268—273° (kor.). Löst sich in höchst konzentrierter Salpetersäure unter Bildung von  $CO_2$ ,  $N_2O$  und  $NH_2.CH_3$  (FRANCHIMONT, R. 3, 222). —  $C_3H_8N_2O.HNO_3$ . Zerfließliche Krystalle.

b. **aa-Dimethylharnstoff**  $NH_2.CO.N(CH_3)_2$ . B. Aus Kaliumcyanat und Dimethylaminsulfat (FRANCHIMONT, R. 2, 129; 3, 222). — Große Krystalle. Schmelzp.: 180°. Schmeckt sehr süß. Wenig löslich in kaltem Alkohol; sehr wenig in Aether. Liefert mit konzentrierter  $HNO_3$ : Nitromethylamin und  $CO_2$ . Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entstehen Cyanursäure und Dimethylacetamid (ZANDE, R. 8, 233). —  $C_3H_8N_2O.HNO_3$ . Krystalle. Schmelzp.: 101° (FR.). — Oxalat  $C_3H_8N_2O.C_2H_2O_4 + H_2O$ . Tafeln. Zersetzt sich bei 105° (ZANDE, R. 8, 224).

**Trimethylharnstoff**  $C_3H_6N_2O = NH(CH_3).CO.N(CH_3)_2$ . B. Durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Methylcarbonimid und Dimethylamin (FRANCHIMONT, R. 3, 226). — Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 75,5°; Siedep.: 232,5° (kor.) bei 764,5 mm. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger in Aether und Benzol. Liefert mit höchst konzentrierter Salpetersäure:  $CO_2$ ,  $NH_3(CH_3)$  und Nitrodimethylamin.

**Tetramethylharnstoff**  $C_6H_{12}N_4O = CO[N(CH_3)_2]_2$ . B. Beim Einleiten von  $CO.Cl_2$  in eine Benzollösung von überschüssigem Dimethylamin (MICHLER, ESCHERICH, R. 12, 1164). — Flüssig. Siedep.: 177,5° (i. D.) bei 766 mm; spec. Gew. = 0,972 bei 15° (FRANCHIMONT, R. 3, 229). Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert mit höchst konzentrierter  $HNO_3$ :  $CO_2$ , Dimethylamin und Nitrodimethylamin.

**Aethylharnstoff**  $C_3H_8N_2O = NH_2.CO.NH(C_2H_5)$ . B. Aus Aethylcarbonimid und  $NH_3$ , oder aus Aethylaminsulfat und Kaliumcyanat (WÜRTZ; LEUCKART, J. pr. [2] 21, 11). — Monokline Prismen. Schmelzp.: 92°. Spec. Gew. = 1,213 bei 18° (LEUCKART). Mol.-Verbrennungswärme = 471,9 Cal. (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 78). Ungemein löslich in Wasser, kaltem Alkohol,  $CHCl_3$ , siedendem Benzol und  $CS_2$ . Unlöslich in absolutem Aether (L.). Entwickelt beim Erhitzen  $NH_3$  und wenig Aethylamin und hinterläßt einen Rückstand von Cyanursäurediäthylester. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung von Aethylharnstoff mit  $AgNO_3$  hinterbleibt Silbercyanat (L.). Zerfällt, beim Erhitzen mit (1 Mol.) KOH und absol. Alkohol, in CNOK,  $NH_3$  und  $C_2H_5.NH_2$  [A. HALLER, A. ch. [6] 9, 278]. Zerfällt, mit salpetriger Säure oder mit Natriumhypochlorit, in Alkohol, Stickstoff und  $CO_2$ . —  $(C_3H_8N_2O)_2Hg$ . Kleine Nadeln, fast unlöslich in kaltem Wasser (L.). —  $2C_3H_8N_2O.HCl$  (L.). —  $C_3H_8N_2O.HNO_3$ . Wird nur aus sehr konzentrierten Lösungen von Aethylharnstoff durch  $HNO_3$  gefällt. Schmilzt unter 60° (L.). —  $2C_3H_8N_2O.C_2H_2O_4$ . Tafeln.

**Diäthylharnstoff**  $C_6H_{12}N_2O$ . a. **ab-Diäthylharnstoff**  $CO(NH.C_2H_5)_2$ . B. Aus Aethylcarbonimid u. s. w. (WÜRTZ). Triäthylbiuret zerfällt bei der Destillation in Diäthylharnstoff und Aethylcarbonimid (LIMPRICH, HABICH, A. 109, 105).  $C_8H_{17}N_3O_2 = C_2H_5.NCO + C_6H_{12}N_2O$ . — Primen. Schmelzp.: 112,5° (W.); 106° (L., H.); 107,5—110° (ZOTTA, A. 179, 102). Siedep.: 263° (kor.) (W.). Spec. Gew. = 1,0415 (SCHRÖDER, B. 13, 1071). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Absorbiert Salzsäuregas unter Erwärmung und verwandelt sich in eine dickflüssige Masse, die bei der Destillation in salzsaures Aethylamin und salzsaures Aethylcarbonimid zerfällt (L., H.). —  $C_6H_{12}N_2O.HNO_3$ . Sehr zerfließliche Prismen.

**Nitrosodiäthylharnstoff**  $C_6H_{12}N_2O_2 = NH(C_2H_5).CO.N(NO).C_2H_5$ . B. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Diäthylharnstoff (ZOTTA, A. 179, 192). — D. Man löst 50 g Diäthylharnstoff in 200 g Wasser und 35 g  $H_2SO_4$ , kühlt ab und setzt allmählich die theoretische Menge  $NaNO_2$  hinzu. Der meiste Nitrosoharnstoff fällt als rothgelbes Oel aus; den Rest gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (E. FISCHER, A. 199, 284). — Tafeln. Schmelzp.: 5°. Wenig löslich in Wasser. Zersetzt sich schon unter 100° heftig unter Bildung von Aethylcarbonimid, Stickstoff und Aethylen.  $C_6H_{12}N_2O_2 = C_2H_5.NCO + N_2 + C_2H_4 + H_2O$ . Kalilauge wirkt heftig ein. Giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosoreaktion.

s. **Diäthylsemicarbazid**  $C_6H_{12}N_4O = NH(C_2H_5).CO.N(NH_2).C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von Nitrosodiäthylharnstoff mit Zinkstaub und Essigsäure, in alkoholischer Lösung (E. FISCHER, A. 199, 284). — Krystallisiert schwer. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von salpetriger Säure sofort zerstört. Reducirt FEHLING'sche Lösung erst in der Wärme. Zerfällt, bei längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure, glatt in  $CO_2$ , Aethylamin und Aethylhydrazin  $C_2H_5.NH(NH_2)$ . —  $C_6H_{12}N_4O.HCl$ . Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser und heissem Alkohol. —  $(C_6H_{12}N_4O.HCl)_2.PtCl_4$ . Schwer löslich in Alkohol.

b. **aa-Diäthylharnstoff**  $NH_2.CO.N(C_2H_5)_2$ . B. Aus Diäthylaminsalz und Kaliumcyanat (VOLHARD, A. 119, 360). — Krystalle. Schmelzp.: 70° (FRANCHIMONT, R. 2, 122); 74°

(ZANDE, R. 8, 226). Zerfließlich. 100 Thle. Aether lösen bei  $22^\circ$  2,61 Thle. und bei  $26^\circ$  3,52 Thle. (Z.). Sehr leicht löslich in Benzol, Ligroin und Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit (1 Mol.) KOH und absol. Alkohol, in KCNO und  $NH_3(C_2H_5)_2$  (HALLER, A. ch. [6] 9, 280). — Oxalat  $2C_5H_{12}N_2O + C_2H_2O_4$ . Zersetzt sich bei  $122^\circ$  (Z.).

**Triäthylharnstoff**  $C_7H_{16}N_2O = N(C_2H_5)_3.CO.NH(C_2H_5)$ . B. Aus Aethylcarbonimid und Diäthylamin (WÜRTZ). Entsteht nicht aus Triäthylamin und Cyansäuredampf (HOFMANN, J. 1862, 334). — Krystalle. Schmelzp.:  $63^\circ$  (H.); Siedep.:  $223^\circ$  (kor.) (H.),  $235^\circ$  (W.). Verbindet sich nicht mit Säuren; giebt auch keine Doppelsalze mit Platin- oder Goldchlorid.

**Teträthylharnstoff**  $C_9H_{20}N_2O = CO[N(C_2H_5)_2]_2$ . B. Beim Einleiten von  $COCl_2$  in eine Lösung von Diäthylamin in Ligroin (MICHLER, B. 8, 1664). Aus Chlorformydiäthylamid  $Cl.CO.N(C_2H_5)_2$  und Diäthylamin (WALLACH, A. 214, 275). Entsteht nicht aus Kaliumcyanat und Teträthylsulfat  $[N(C_2H_5)_2]_2SO_4$  (BRÜNING, A. 104, 201); kann auch nicht durch Anlagern von Triäthylamin an Aethylcarbonimid gebildet werden (HOFMANN, J. 1862, 335). — Flüssig. Siedep.:  $205^\circ$  (M.);  $210$ – $215^\circ$  (W.). Riecht pfefferminzartig. Unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren und daraus durch Alkalien fällbar.

ab-Methyläthylharnstoff  $C_4H_{10}N_2O = NH(CH_3).CO.NH(C_2H_5)$ . B. Aus Methylamin und Aethylcarbonimid (WÜRTZ). — Schmelzp.:  $52$ – $53^\circ$ . Siedep.:  $266$ – $268^\circ$ . Beim Erhitzen von Aethylcarbaminsäureester mit Methylamin auf  $200^\circ$  entsteht ein Methyläthylharnstoff, der sehr zerfließliche, lange Nadeln bildet, bei  $105^\circ$  schmilzt, sich leicht in Alkohol, aber gar nicht in absolutem Alkohol löst. Durch Erhitzen von Methylcarbaminsäureester  $NH(CH_3).CO_2.C_2H_5$  mit (in Holzgeist gelöstem) Äthylamin entsteht ein schwerer krystallinischer Methyläthylharnstoff, der bei  $75^\circ$  schmilzt. Nach öfterem Erhitzen schmelzen beide Harnstoffe bei  $92$ – $112^\circ$  (SCHREINER, J. pr. [2] 22, 359).

**Propylharnstoff**  $C_4H_{10}N_2O = NH_2.CO.NH.C_3H_7$ . Schmelzp.:  $107^\circ$  (CHANCEL, Bl. [3] 9, 102).

**2, 3-Dibrompropylharnstoff**  $C_4H_8Br_2N_2O = NH_2.CO.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$ . B. Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in eine abgekühlte, wässrige Lösung von Allylharnstoff (ANDREASCH, M. 5, 38). Die ausgeschiedene Verbindung wird abgesogen und aus möglichst wenig warmem Wasser umkrystallisirt. Aus  $\beta\gamma$ -Dibrompropylaminhydrochlorid und KCNO (PAAL, HEUPEL, B. 24, 3038). — Dünne Blättchen oder flache Nadeln. Schmelzp.:  $109^\circ$  (A.);  $111,5^\circ$  (PAAL, B. 24, 4253). Schwer löslich in kaltem Wasser und  $CHCl_3$ , leicht in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wird nicht durch  $AgNO_3$  gefällt. Setzt sich beim Kochen mit Wasser um in Brompropylharnstoffhydrobromid  $CO(NH_2).C_3H_5Br + HBr$ .

**Dipropylharnstoff**  $C_7H_{16}N_2O$ . a. aa-Derivat  $NH_2.CO.N(C_3H_7)_2$ . Feine Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $76^\circ$  (ZANDE, R. 8, 229). Äußerst löslich. Schmelzp.:  $57^\circ$  (CHANCEL, Bl. [3] 9, 103).  $C_7H_{16}N_2O.2HNO_3$ . — Oxalat  $(C_7H_{16}N_2O)_2.C_2H_2O_4$ . Nadeln. Schmelzpunkt:  $103^\circ$ .

b. ab-Derivat  $NH(C_3H_7).CO.NH(C_3H_7)$ . Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.:  $105^\circ$  (HECHT, B. 23, 285); Siedep.:  $255^\circ$  (CHANCEL, Bl. [3] 9, 104).

**Diisopropylharnstoff**  $C_7H_{16}N_2O$ . a. Symmetrischer ab- $CO[NH.CH(CH_3)_2]_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $192^\circ$  (HOFMANN, B. 15, 756). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

b. Unsymmetrischer aa- $NH_2.CO.N[CH(CH_3)_2]_2$ . Große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.:  $103^\circ$  (ZANDE, R. 8, 231). —  $C_7H_{16}N_2O.HNO_3$ . Schmelzp.:  $79^\circ$ . — Oxalat  $(C_7H_{16}N_2O)_2.C_2H_2O_4$ . Feine Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $111^\circ$ .

**Isobutylpseudobutylharnstoff**  $C_9H_{20}N_2O = C(CH_3)_3.NH.CO.NH.CH_2.CH(CH_3)_2$ . B. Aus CO.N.C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und Isobutylamin (BRAUNER, B. 12, 1875). — Schmelzp.:  $163^\circ$ .

**Dipseudobutylharnstoff**  $CO.NH[C(CH_3)_3]_2$ . Schmelzp.:  $242^\circ$  (BRAUNER, B. 12, 1875).

**Amylharnstoffe**  $C_8H_{18}N_2O$ . a. Isoamylharnstoff  $NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$ . Strahlige Krystalle. Schmelzp.:  $89$ – $91^\circ$  (CUSTER, B. 12, 1330). — Schwer löslich in Wasser. Das Nitrat ist schwer löslich in Wasser.

Für einen (unreinen?) Isoamylharnstoff hat WÜRTZ (A. 139, 330) den Schmelzpunkt  $120^\circ$  angegeben; von demselben löste sich 1 Thl. in 28,1 Thl. Wasser von  $27^\circ$ .

b. Amylharnstoff mit tertiärem Amyl  $NH_2.CO.NH.C(CH_3)_3.C_2H_5$ . Nadeln. Schmilzt gegen  $151^\circ$  (WÜRTZ, A. 139, 328). 1 Thl. löst sich in 79,3 Thln. Wasser von  $27^\circ$ . Verbindet sich mit Salpetersäure; erwärmt man aber den Körper mit starker Salpetersäure, so wird gewöhnlicher Harnstoff gebildet.

**2, 2-Dimethopropylharnstoff**  $NH_2.CO.NH.CH_3.C(CH_3)_3$ . Nadelchen (aus Aether). Schmelzp.:  $145^\circ$  (FREUND, LENZE, B. 23, 2867; 24, 2157). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Wasser und Aether, unlöslich in Ligroin.



ab-Diamylharnstoffe  $C_{11}H_{24}N_2O$ . a. **Diisoamylharnstoff**  $CO.[NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $37-39^\circ$ ; Siedep.:  $270^\circ$  (CUSTER, B. 12, 1331). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

b. **Mit tertiärem Amyl**  $CO.[NH.C(CH_3)_2.C_2H_5]_2$ . B. Tertiäramylcarbonimid  $CO.N.C_5H_{11}$  zerfällt bei der Einwirkung von Kalilauge, nicht in  $CO_2$  und Amylamin, sondern liefert Diamylharnstoff (WÜRTZ, A. 139, 330). — Nadeln. Sehr flüchtig. Sublimirt, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, löslich in  $HNO_3$ .

**Triisoamylharnstoff**  $C_{16}H_{34}N_2O = N(C_5H_{11})_2.CO.NH(C_5H_{11})$ . B. Aus Isoamylcarbonimid und Diisoamylamin (CUSTER, B. 12, 1331). — Zähflüssigkeit. Siedep.:  $260^\circ$ .

**Tetraisoamylharnstoff**  $C_{21}H_{44}N_2O = CO[N(C_5H_{11})_2]_2$ . B. Bei der Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester auf eine ätherische Lösung von Diisoamylamin (CUSTER, B. 12, 1332).  $ClCO_2.C_2H_5 + NH(C_5H_{11})_2 = N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5 + HCl$  und  $N(C_5H_{11})_2.CO_2.C_2H_5 + NH(C_5H_{11})_2 = CO[N(C_5H_{11})_2]_2 + C_2H_5(OH)$ . — Dickflüssiges Oel von unangenehmem Geruche. Siedep.:  $240-241^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Hexylharnstoff**  $C_7H_{16}N_2O$ . a. **Normalhexylharnstoff**  $NH_2.CO.NH.C_6H_{13}$ . Lange, dünne Blättchen. Schmelzp.:  $109,5^\circ$  (NORSTEDT, WAHLFORS, B. 25 [2] 637).

b. **Pseudohexylharnstoff, 1-Methopentylharnstoff**  $NH_2.CO.NH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$ . Feine Nadeln. Schmelzp.:  $127^\circ$  (CHYDENIUS, Z. 1867, 382). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $220^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether.

c. **2-Aethobutylharnstoff**  $NH_2.CO.NH.CH_2.CH(C_2H_5)_2$ . Blättchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.:  $116,5^\circ$  (FREUND, HERRMANN, B. 23, 193). Schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether, leicht in Alkohol.

**Normalheptylharnstoff**  $C_8H_{18}N_2O = NH_2.CO.NH.C_7H_{15}$ . Schmelzp.:  $110-111^\circ$  (FORSSELL, WAHLFORS, B. 25 [2] 636).

**Nonylharnstoff**  $C_{10}H_{22}N_2O = NH_2.CO.NH.CH_2.CH(CH_3).C_6H_{13}$ . Vierseitige Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $92^\circ$  (FREUND, SCHÖNFELD, B. 24, 3358).

**Septdekylharnstoff**  $C_{16}H_{38}N_2O = NH_2.CO.NH(C_{17}H_{35})$ . Schmelzp.:  $109^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol (TURPIN, B. 21, 2491).

ab-Diseptdekylharnstoff  $C_{35}H_{76}N_2O = CO(NH.C_{17}H_{35})_2$ . B. Aus Diseptdekylothioharnstoff und  $HgO$  (TURPIN, B. 21, 2491). — Schmelzp.:  $75^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol.

**Allylharnstoff**  $C_4H_8N_2O = NH_2.CO.NH(CH_2.CH:CH_2)$ . B. Aus Allylcarbonimid und  $NH_3$  (CAHOUS, HOFMANN, A. 102, 299). Beim Kochen von Oxallythiosinamin mit Silbernitrat (MALY, Z. 1869, 261).  $CS.N_2H(C_2H_5).C_2O_2 + 3H_2O + 4AgNO_3 = NH_2.CO.NH.C_2H_5 + Ag_2C_2O_4 + 4HNO_3 + Ag_2S$ . Aus Kaliumcyanat und Allylaminosulfat (ANDREASCH, M. 5, 36). Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit Silberlösung, unter Zusatz von Barytwasser, so dass die Lösung immer sauer bleibt (ANDREASCH). — Nadeln. Schmelzp.:  $85^\circ$  (A.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in  $CHCl_3$  und Aether. Nimmt direkt (2 Atome) Brom auf. Geht, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, in Propylenpseudoharnstoff über. —  $C_4H_8N_2O.HNO_3$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren (ANDREASCH).

**Propylenpseudoharnstoff**  $C_4H_8N_2O = \begin{matrix} CH_3.CH.O \\ CH_2.NH \end{matrix} > C:NH$ . B. Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  von (1 g) Allylharnstoff mit (5 ccm) rauchender Salzsäure (GABRIEL, B. 22, 2990). Aus  $\beta$ -Brompropylaminhydrobromid und  $K.CNO$  (HIRSCH, B. 23, 966). —  $(C_4H_8N_2O.HCl).PtCl_4$ . — Pikrat  $C_4H_8N_2O.C_6H_9N_3O_7$ . Lange, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $185-186^\circ$  (G.).

ab-Diallylharnstoff (Sinapolin)  $C_7H_{12}N_2O = CO(NH.CH_2.CH:CH_2)_2$ . B. Bei anhaltendem Kochen von Allylsenöl mit Bleioxydhydrat (SIMON, P. 50, 377), oder mit Barytwasser (WILL, A. 52, 27).  $CS.N_2C_3H_5 + PbO = PbS + CO.NC_3H_5$  und  $2CO.N(C_3H_5) + H_2O = CO_2 + CO(NH.C_3H_5)_2$ . Beim Erwärmen von Allylcarbonimid mit Wasser (CAHOUS, HOFMANN, A. 102, 300). — Blättchen. Schmelzp.:  $100^\circ$  (W.). Lässt sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser. Absorbirt trockenes Salzsäuregas unter Bildung der dickflüssigen Verbindung  $C_7H_{12}N_2O.HCl$ , die, beim Vermischen mit Wasser, einen Theil des Sinapolins abscheidet.

ab-Aethylallylharnstoff  $C_6H_{12}N_2O = NH(C_3H_5).CO.NH(C_2H_5)$ . Prismen (CAHOUS, HOFMANN, A. 102, 300).

**Camphelylharnstoff**  $C_{10}H_{20}N_2O = NH_2.CO.NH.C_9H_{17}$ . B. Aus Camphelylcarbonimid und  $NH_3$  (ERRERA, G. 22 [1] 220). — Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $116-117^\circ$ . Wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol und Benzol.

**ab-Dicamphelylharnstoff**  $C_{19}H_{36}N_2O = CO(NH.C_9H_{17})_2$ . Krystallisiert, aus Alkohol, mit 1 Mol.  $C_9H_{16}O$ , in glänzenden Nadeln. Schmelzp.:  $220-221^\circ$  (ERRERA). Sublimiert leicht. Wenig löslich in Alkohol.

**ab-Camphelylcampholylharnstoff**  $C_{20}H_{38}N_2O = NH(C_9H_{17}).CO.NH.C_{10}H_{19}$ . B. Aus Campholamin  $C_{10}H_{19}.NH_2$  und Camphelylcarbonimid  $C_9H_{17}.N.CO$  (ERRERA, G. 22 [2] 113). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $259-260^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether.

**Tetramethylenmethylharnstoff**  $C_6H_{12}N_2O = NH_2.CO.NH.CH_2.CH\langle\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CH_2$ . B. Beim Eindampfen von Tetramethylenmethylaminhydrochlorid  $CH_2\langle\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CH_2.CH_2.NH_2.HCl$ , in wässriger Lösung, mit  $KCNO$  (FREUND, GUDEMAN, B. 21, 2698). — Lange, schuppige Nadeln. Etwas löslich in kaltem Wasser. Schmelzp.:  $116^\circ$ .

2. Derivate mit mehrwerthigen Alkoholradikalen. **ab-Aethylenharnstoff**  $C_3H_6N_2O = C_2H_4\langle\begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix}\rangle CO$ . B. Aus Aethylendiamin und Diäthylcarbonat bei  $180^\circ$  (E. FISCHER, KOCH, A. 232, 227). — Nadeln. Schmelzp.:  $131^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und in heissem Alkohol, schwer in Aether.

**ab-Dinitroäthylenharnstoff**  $C_3H_4N_4O_5 = C_2H_4\langle\begin{smallmatrix} N(NO_2) \\ N(NO_2) \end{smallmatrix}\rangle CO$ . B. Beim Auflösen von 1 Thl. Aethylenharnstoff in 5 Thln. höchst conc.  $HNO_3$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 16). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Kleine Prismen (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei  $210^\circ$  unter Zersetzung. Schwer löslich selbst in kochendem, absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in 1 Mol.  $CO_2$  und Aethylendinitrodiamin.

**Aethylenpseudoharnstoff**  $C_3H_6N_2O = \begin{smallmatrix} CH_2.O \\ CH_2.NH \end{smallmatrix} \rangle C:NH (?)$ . B. Das Hydrobromid entsteht beim Abdampfen der wässrigen Lösung von  $\beta$ -Bromäthylaminhydrobromid  $CH_2Br.CH_2.NH_2.HBr$  mit  $KCNO$  (GABRIEL, B. 22, 1150). —  $(C_3H_6N_2O.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbe, mikroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_3H_6N_2O.HCl.AuCl_3$ . Orangefarbene Blättchen. — Pikrat  $C_8H_6N_2O.C_6H_3N_8O_7$ . Lange, gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $186-188^\circ$ .

**Aethylendiharnstoff**  $C_4H_{10}N_4O_3 = (NH_2.CO.NH)_2.C_2H_4$ . B. Aus salzsaurem Aethylendiamin und Silbercyanat (VOLHARD, A. 119, 349). — Nadeln. Schmelzp.:  $192^\circ$ . Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem, schwer löslich in kochendem absoluten Alkohol, unlöslich in Aether. Löst sich in Säuren, ohne sich mit ihnen zu verbinden. Nur mit Salzsäuregas entsteht eine Verbindung, die aber durch Wasser zersetzt wird. — Gibt, selbst in großer Verdünnung, mit einer sauren Lösung von Quecksilbernitrat eine weiße, käsige Fällung.

$(C_4H_{10}N_4O_3.HCl)_2.PtCl_4$ . Dunkel orangefarbene Krystalle, ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. —  $C_4H_{10}N_4O_3.HCl.AuCl_3$ . Goldgelbe Schuppen.

**Aethylendiäthylharnstoff**  $C_8H_{18}N_4O_2$ . a. aa<sup>1</sup>-**Harnstoff**  $C_2H_4[N(C_2H_5).CO.NH_2]_2$ . B. Aus bromwasserstoffsäurem Diäthyläthylendiamin und Silbercyanat (VOLHARD). — Platte Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei  $124^\circ$ . Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Salzsäure, in  $NH_4Cl$  und Diäthyläthylendiaminsalz. —  $(C_8H_{18}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Orangefarbene Krystallkörner. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser.

b. bb<sup>1</sup>-**Harnstoff**  $C_2H_4(NH.CO.NH.C_2H_5)_2$ . B. Aus Aethylendiamin und Aethylcarbonimid (VOLHARD). — Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $201^\circ$ . Leicht löslich in heissem Wasser, weniger in kaltem, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Aethylamin und Aethylendiamin. — Verbindet sich nicht mit Säuren und giebt auch kein Platindoppelsalz.

Derivate  $C_4H_8N_2O$ . a. **Trimethylenharnstoff**  $CH_2\langle\begin{smallmatrix} CH_2.NH \\ CH_2.NH \end{smallmatrix}\rangle CO$ . B. Bei sechsstündigem Erhitzen auf  $180^\circ$  von 74 Thln. Trimethyldiamin mit 118 Thln. Diäthylcarbonat (E. FISCHER, KOCH, A. 232, 224). — Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $260^\circ$ . Destilliert, in kleinen Mengen, unzersetzt. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

b. **Trimethylenpseudoharnstoff**  $CH_2\langle\begin{smallmatrix} CH_2.O \\ CH_2.N \end{smallmatrix}\rangle C.NH_2 (?)$ . B. Das Hydrobromid entsteht beim Eindampfen einer wässrigen Lösung von  $\gamma$ -Brompropylaminhydrobromid mit  $KCON$  (GABRIEL, LAUER, B. 23, 95). — Pikrat  $C_4H_8N_2O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$ . Lange, gelbe Nadeln. Schmelzp.:  $200^\circ$ .



**Brompropylenharnstoff**  $C_4H_7BrN_2O = CO \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C_3H_5Br$  (?). *B.* Das Hydrobromid

dieses Körpers entsteht, durch Umlagerung, beim Erwärmen einer wässrigen Lösung von Dibrompropylharnstoff (ANDREASCH, *M.* 5, 40).  $NH_2.CO.NH.C_3H_5Br = C_4H_7BrN_2O$ . HBr. Aus dem Hydrobromid erhält man den freien Brompropylenharnstoff durch Versetzen desselben mit (1 Mol.) Kali. — Lange, seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 120°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem mit stark alkalischer Reaktion. Löslich in Alkohol, in siedendem  $CHCl_3$  oder Benzol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung wird durch  $AgNO_3$  und durch  $HgCl_2$  gefällt. —  $C_4H_7BrN_2O.HCl$ . Wird aus dem Hydrobromid mit  $AgCl$  bereitet. Seideglänzende, dünne Nadeln. Schmelzp.: 143°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_4H_7BrN_2O.HCl)_2.PtCl_4$ . Hellorangefarbene Blättchen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. —  $C_4H_7BrN_2O.HBr$ . Nadeln oder trimetrische Säulen. Schmelzp.: 158°. Sehr leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in  $CHCl_3$  und Aether.

**Trimethylenlindharnstoff**  $C_5H_8N_4O_2 = CH_2(CH_2.NH.CO.NH_2)_2$ . *B.* Aus salzsaurem Trimethylenlindiamin und Silbercyanat (FISCHER, KOCH, *A.* 232, 226). — Nadeln. Schmelzp.: 182°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether.

**Harnstoffderivate mit Säureradikalen.** Dieselben entstehen durch Behandeln von Harnstoff mit Säurechloriden oder Säureanhydriden. Es gelingt nicht, mehr als ein Säureradikal direkt einzuführen. Höher substituierte Harnstoffe resultieren nur auf anderem Wege, z. B. bei der Einwirkung von  $COCl_2$  auf Säureamide.  $COCl_2 + 2C_2H_5O.NH_2 = CO(NH.C_2H_5O)_2 + 2HCl$ . Harnstoffderivate mit einem Alkohol- und einem Säureradikal entstehen 1. bei der Einwirkung von Säurechloriden auf alkylierte Harnstoffe; 2. beim Versetzen von (2 Mol.) der Amide der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  mit Brom und Kali (s. Methylacetylharnstoff).  $2CH_3.CO.NH_2 + 2Br = C_2H_5N_2O_2 + 2HBr$ . Vermuthlich werden sich Säurederivate des Harnstoffes auch darstellen lassen aus Säureamiden und Alkylcarbonimiden, wenigstens gelingt diese Reaktion (in der aromatischen Reihe) sehr leicht mit Phenylcarbonimid.  $C_6H_5.N.CO + C_2H_5O.NH.C_6H_5 = NH(C_6H_5).CO.N(C_2H_5O).C_6H_5$ . Die acylylierten Harnstoffe (Ureide) sind fest, nicht flüchtig, indifferent. Sie gehen keine Verbindungen mit Säuren ein.

Die Nitrile der  $\alpha$ -Oxysäuren (die Aldehydhydrocyanide) verbinden sich, beim Erwärmen, mit Harnstoff, unter Wasseraustritt (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* 20, 2351).  $C_6H_5.C_2H_2.CH(OH).CN + CO(NH_2)_2 = C_6H_5.C_2H_2.CH(CN).NH.CO.NH_2 + H_2O$ . Die entstandenen Derivate gehen, beim Erhitzen mit verd.  $HCl$ , in die entsprechenden Carbonsäuren über, welche aber sofort, unter Wasserverlust, in Anhydride übergehen.  $C_6H_5.C_2H_2.CH(CN).NH.CO.NH_2 + 2H_2O + HCl = C_6H_5.C_2H_2.CH(CO_2H).NH.CO.NH_2 + NH_4Cl = C_6H_5.C_2H_2.CH \begin{smallmatrix} \text{CO.NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} + NH_4Cl + H_2O$ . Die gebildeten Anhydride wandeln sich, beim Schmelzen oder Erhitzen mit alkalihaltigem Wasser, in isomere *m*-Pyrazolone um.  $C_6H_5.C_2H_2.CH \begin{smallmatrix} \text{CO.NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} = C_6H_5.C_2H_2.CH \begin{smallmatrix} \text{C(OH):N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N:C(OH)} \end{smallmatrix} = C_6H_5.C_2H_2.CH \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} N$ . Die Hydrocyanide

des Chlorals und Butyrylchlorals verlieren, beim Erhitzen mit Harnstoff, zunächst Blausäure und liefern daher die gewöhnlichen Derivate des Chlorals und Butyrylchlorals.

**Formylharnstoff, Formylureid**  $C_3H_5N_2O_2 = NH_2.CO.NH(CHO)$ . *B.* Beim Kochen von Harnstoff mit höchst concentrirter Ameisensäure (GEUTHER, MARSH, SCHEITZ, *Z.* 1868, 300). — Krystalle. Schmelzp.: 159°. Molek. Verbrennungswärme = 207,8 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 92). Sehr schwer löslich in kaltem, absolutem Alkohol, leichter in heissem. Entwickelt, beim Erhitzen,  $NH_3$  und  $HCN$  und hinterlässt ein Gemenge von Cyanursäure und Kohle.

**Acetylharnstoff**  $C_5H_8N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_2H_5O)$ . *B.* Aus Harnstoff und Acetylchlorid (ZININ, *A.* 92, 405; MOLDENHAUER, *A.* 94, 100) oder besser mit Essigsäureanhydrid (ZANDE, *R.* 8, 235). Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf, unter Aether befindliches, Kupfercyanamid (MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 16).  $CN.NH.Cu(OH) + 2C_2H_5O.Cl + H_2O = NH_2.CO.NH(C_2H_5O) + CuCl_2 + C_2H_5O(OH)$ . Aus Acetylisoocyanensäure und  $NH_3$  (SCHOLL, *B.* 23, 3513). — Lange, vierseitige Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 212° (BEHREND, *A.* 229, 30). Molek. Verbrennungswärme = 361,1 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 94). Löslich in 10 Thln. kochendem, in ungefähr 100 Thln. kaltem Alkohol (Z.). In heissem Wasser leichter löslich als in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in Acetamid und Cyanursäure. Wird von  $Hg(NO_3)_2$  nicht gefällt. Liefert, beim Erhitzen mit Guanidincarbonat, Biuret-dicyanamid.

**Chloracetylharnstoff**  $C_2H_5ClN_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2H_5ClO$ . *B.* Aus Harnstoff und Chloracetylchlorid  $C_2H_5ClO.Cl$  (TOMMASI, *J.* 1873, 747). — Dünne Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser; ziemlich leicht löslich in heissem, 40procentigem Alkohol. Beginnt bei 160° sich zu zersetzen. Setzt sich mit Thioharnstoff in Thiohydantoïn und Harnstoff um.  $NH_2.CO.NH.C_2H_5ClO + CS(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH_2 + CS.N_2H_2.C_2H_5O + HCl$ .

**Trichloracetylharnstoff**  $C_3H_3Cl_3N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_3Cl_3O$ . *B.* Durch Erhitzen von trichloressigsaurem Harnstoff  $CH_3N_2O.C_3HCl_3O_2$  mit  $P_2O_5$  (CLERMONT, *J.* 1874, 798). Aus Harnstoff und Trichloracetylchlorid (CLERMONT; MELDOLA, TOMMASI, *J.* 1874, 799). Aus Harnstoff und Perchloraceton bei 150° (CH. CLOËZ, *A. ch.* [6] 9, 219). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 150° unter theilweiser Sublimation und Zersetzung. Unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in siedendem (Cl.). Die wässrige Lösung wird durch  $Hg(NO_3)_2$  gefällt.

**Bromacetylharnstoff**  $C_2H_5BrN_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_2H_5BrO$ . *B.* Aus Bromacetyl-bromid und Harnstoff (BAEYER, *A.* 130, 156). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, wird aber von kochendem Wasser zersetzt. Leichter löslich in Säuren. Giebt, beim Erhitzen mit viel alkoholischem Ammoniak, Hydantoïn  $CO.N_2H_2(C_2H_5O)$  (BAEYER, l. c. u. *B.* 8, 612); mit wenig alkoholischem Ammoniak entsteht wesentlich Diglykolamidsäurediuramid (MULDER, *B.* 5, 1012; 6, 1015). Mit wässrigem Ammoniak entstehen andere Produkte (MULDER, *B.* 6, 1018).

**Tribromacetylharnstoff**  $C_3H_3Br_3N_2O_2 = NH_2.CO.NH.C_3Br_3O$ . *B.* Beim Stehen einer wässrigen Lösung von Dibrombarbitursäure mit Brom (BAEYER, *A.* 130, 149).  $C_4H_5Br_2N_2O_3 + Br_2 + H_2O = NH_2.CO.NH.C_3Br_3O + CO_2 + HBr$ . Bei der Einwirkung von Barytwasser auf Dibrombarbitursäure (BAEYER). — Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 158° (BEHREND, *A.* 236, 64). Leicht löslich in heissem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser. Entwickelt, beim Kochen mit Wasser, Bromoform. Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien, in  $CO_2$ , Harnstoff und Bromoform; beim Kochen mit Ammoniak werden Bromoform und Biuret gebildet. —  $2C_3H_3Br_3N_2O_2.Ba(OH)_2 + xH_2O$ . *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von Tribromacetylharnstoff in Barytwasser im Vakuum. — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und in absolutem Alkohol. Zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Bromoform.

**Cyanacetylharnstoff**  $C_2H_5N_3O_2 = NH_2.CO.NH.CO.CH_3.CN$ . *B.* Aus Cyanacetylchlorid und Harnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Krystallinisch. Schmilzt bei 200–210° unter Zersetzung. Wenig löslich in Wasser und Alkohol.

**ab-Methylacetylharnstoff**  $C_4H_8N_2O_2 = NH(CH_3).CO.NH(C_2H_5O)$ . *B.* Durch Versetzen eines Gemenges von 2 Mol. Acetamid und 1 Mol. Brom mit Kalilauge (HOFMANN, *B.* 14, 2725). Es entsteht hierbei zunächst Acetbromamid. Methylacetylharnstoff kann daher auch gebildet werden durch Erwärmen eines Gemenges von Acetbromamid und Acetamid mit Natronlauge (HOFMANN, *B.* 15, 409).  $C_2H_5O.NH_2 + C_2H_5O.NHBr + NaOH = C_4H_8N_2O_2 + H_2O + NaBr$ . Beim Kochen von Methylharnstoff mit Essigsäureanhydrid (HOFMANN). — *D.* Man löst 10 Thle. (höchstens 100 g) Acetamid in 13,5 Thln. Brom und fügt zur abgekühlten Lösung allmählich Natronlauge (von 10%), bis die Lösung gelb wird. Dann erwärmt man gelinde auf dem Wasserbade und führt mit dem Natronzusatz fort, bis die gelbgewordene Lösung sich, beim Stehen, nicht mehr röthet. Die nunmehr farblose Lösung wird verdunstet und die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser umkrystallisirt (HOFMANN, *B.* 14, 2725). — Monokline Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 365). Schmelzp.: 180°. Mälsig löslich in kaltem Wasser, reichlich in heissem, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether. Entwickelt wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes Methylcarbonimid und dann  $CO_2$ ,  $NH_3$ , Methylamin und liefert bei der trocknen Destillation Dimethylecyanurat, neben Acetamid, Methylacetamid und wenig Trimethylcyanurat. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in  $CO_2$ ,  $NH_3$ , Methylamin und Essigsäure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid werden  $CO_2$ , Diacetamid, Methylacetamid und Methylcarbonimid gebildet. Beim Erwärmen mit Vitriolöl tritt Zerlegung in  $CO_2$ , Methylamin und Methandisulfonsäure ein. Kochende concentrirte Salzsäure spaltet in Essigsäure und Methylharnstoff; dieselbe Zerlegung erfolgt noch leichter durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure. Beim Kochen mit Anilin werden  $NH_3$ , Methylamin, Acetanilid und s-Diphenylharnstoff erhalten.

**ab-Chlormethylchloracetylharnstoff**  $C_4H_6Cl_2N_2O_2 = NH(CH_2Cl).CO.NH.CO.CH_2Cl$ . *B.* Aus Chloracetamid mit Brom und Kalilauge (HOFMANN, *B.* 13, 2735). — Schmelzp.: 180°. Schwer löslich. Zerfällt, beim Behandeln mit Säuren, oder Alkalien in Formaldehyd, Chloressigsäure (resp. Glykolsäure) u. s. w.  $C_4H_6Cl_2N_2O_2 + 3H_2O = CH_2O + C_2H_3ClO_2 + CO_2 + HCl + 2NH_3$ .



**ab-Dimethylcyanacetylharnstoff**  $C_6H_5N_3O_2 = NH(CH_3).CO.N(CH_3).CO.CH_2.CN$ . *B.* Aus Cyanacetylchlorid und ab-Dimethylharnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Krystalle. Schmilzt nicht und zersetzt sich nicht bei 260°. Giebt, beim Behandeln mit Bromwasser, Dibromdimethylmalonylharnstoff  $CO \begin{smallmatrix} N(CH_3).CO \\ N(CH_3).CO \end{smallmatrix} CBr_2$ .

**ab-Aethylacetylharnstoff**  $C_6H_{10}N_2O_2 = NH(C_2H_5).CO.NH(C_2H_5O)$ . *B.* Aus Aethylharnstoff und Acetylchlorid (LEUCKART, *J. pr.* [2] 21, 31). — Dicke Säulen (aus Aether). Schmelzp.: 120°. Sublimierbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

**ab-Diacetylharnstoff**  $C_6H_8N_2O_3 = CO(NH.C_2H_5O)_2$ . *B.* Entsteht, neben Acetylchlorid, Acetonitril,  $CO_2$  u. s. w., beim Erhitzen von Acetamid mit  $COCl_2$  auf 50° (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 63). I.  $2 NH_2(C_2H_5O) + COCl_2 = CO(NH.C_2H_5O)_2 + 2 HCl$ ; II.  $2 NH_2(C_2H_5O) + COCl_2 = C_2H_5O.Cl + CH_3.CN + CO_2 + NH_4Cl$ . Bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Kallquecksilber; aus Acetylisocyanensäure und Acetamid (SCHOLL, *B.* 23, 3515). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 152–153°. Sublimiert unzersetzt. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Säuren, in  $NH_3$  und Essigsäure und, bei längerem Kochen mit Alkalien, in  $CO_2$  und Acetamid.

**ab-Aethylpropionylharnstoff**  $C_6H_{12}N_2O_2 = NH(C_2H_5).CO.NH(C_3H_7O)$ . *B.* Aus Propionamid, Brom und Natronlauge wie bei Methylacetylharnstoff (HOFMANN, *B.* 15, 754). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 100°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit  $HNO_3$ , langsam in Propionsäure und Aethylharnstoff.

**Butyrylharnstoff**  $C_6H_{10}N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_4H_7O)$ . *B.* Aus Butyrylchlorid und Harnstoff (MOLDENHAUER, *A.* 94, 101). — Blättchen. Schmelzp.: 176°.

**ab-Propylbutyrylharnstoff**  $C_8H_{16}N_2O_2 = NH(C_3H_7).CO.NH(C_4H_9O)$ . — Blättchen. Schmelzp.: 99°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Aether (HOFMANN, *B.* 15, 757).

**ab-Isopropylisobutyrylharnstoff**  $C_8H_{16}N_2O_2 = NH(C_3H_7).CO.NH(C_4H_9O)$ . *B.* Beim Behandeln eines Gemisches von (2 Mol.) Isobutyramid und (1 Mol.) Brom mit Kalilauge (HOFMANN, *B.* 15, 756). — Tafeln (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 86°. Löslich in Alkohol und Aether (Trennung von Diisopropylharnstoff, weniger in Wasser).

**Isovalerylharnstoff**  $C_6H_{12}N_2O_2 = NH_2.CO.NH(C_5H_9O)$ . Mikroskopische Säulen. Schmelzp.: 191° (MOLDENHAUER). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

**ab-Isobutylisovalerylharnstoff**  $C_{10}H_{20}N_2O_2 = NH(C_4H_9).CO.NH(C_5H_9O)$ . — Atlasglänzende, flache Nadeln (HOFMANN, *B.* 15, 758). Schmelzp.: 102°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

**Amyleaproylharnstoff**  $C_{12}H_{24}N_2O_2 = NH(C_6H_{11}).CO.NH(C_6H_{11}O)$ . *B.* Aus dem Amid der Normalcapronsäure mit Brom und Natron (HOFMANN). — Blättchen. Schmelzp.: 97°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

**Isoamylisocaproylharnstoff**  $C_{12}H_{24}N_2O_2 = NH(C_6H_{11}).CO.NH(C_6H_{11}O)$ . *D.* Aus dem Amid der Isobutyllessigsäure mit Brom und Natron (HOFMANN, *B.* 15, 758). — Gleicht dem Amylcaproylharnstoff. Schmelzp.: 94°.

**Hexylönanthylharnstoff**  $C_{14}H_{28}N_2O_2 = NH(C_6H_{13}).CO.NH(C_7H_{13}O)$ . Perlmutterglänzende Blätter. Schmelzp.: 97° (HOFMANN, *B.* 15, 759).

**Heptyloktoxylharnstoff**  $C_{16}H_{32}N_2O_2 = NH(C_7H_{15}).CO.NH(C_8H_{15}O)$ . Kleine, fettglänzende Blättchen. Schmelzp.: 101–102° (H., *B.* 15, 758; 17, 1409).

**Oktylonoxylharnstoff**  $C_{18}H_{36}N_2O_2 = NH(C_8H_{17}).CO.NH(C_9H_{17}O)$ . *D.* Aus dem Amid der Nonylsäure mit Brom und Natron (HOFMANN, *B.* 15, 760). — Schmelzp.: 97°.

**Nonyldekoxyharnstoff**  $C_{20}H_{40}N_2O_2 = NH(C_9H_{19}).CO.NH(C_{10}H_{19}O)$ . Fettglänzende Blättchen. Schmelzp.: 101° (HOFMANN, *B.* 15, 761).

**Dodekyltridekoxyharnstoff**  $C_{26}H_{52}N_2O_2 = NH(C_{12}H_{25}).CO.NH(C_{13}H_{25}O)$ . *B.* Aus Tridekanamid  $C_{12}H_{25}.CO.NH_2$  mit Brom und Natronlauge (LUTZ, *B.* 19, 1440). — Schmelzpunkt: 100,5°.

**Tridekylmyristylharnstoff**  $C_{28}H_{56}N_2O_2 = NH(C_{13}H_{27}).CO.NH(C_{14}H_{27}O)$ . *B.* Beim Behandeln von Myristinamid mit Kalilauge und Brom (REIMER, WILL, *B.* 18, 2016). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 103°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (LUTZ, *B.* 19, 1436), löslich in Aether.

**Septdekylstearylharnstoff**  $C_{36}H_{72}N_2O_2 = NH(C_{17}H_{35}).CO.NH(C_{18}H_{35}O)$ . Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 112° (HOFMANN, *B.* 15, 761).

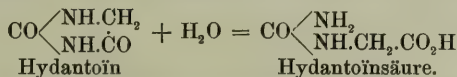
**α-Chlorerotonylharnstoff**  $C_6H_7ClN_2O_2 = NH_2.CO.NH.CO.CCl:CH.CH_3$ . *B.* Entsteht, neben Butyrylchloralbiuret (PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* 20, 2348), beim Erhitzen gleicher Gewichtsmengen von Butyrylchloralhydrocyanid und Harnstoff auf 105–110° (PINNER,

KLEIN, B. 11, 1489). Das Filtrat vom Butyrylchloralbiuret (s. d.) bleibt 24 Stunden stehen und wird dann, nach dem Filtern, bis zur Krystallhaut abgedampft. — Scheidet sich in rhombischen Täfelchen, die bei 224–225° zur Zersetzung schmelzen, ab und daneben in leichter löslichen, flachen Prismen, die, unter Zersetzung, bei 194° schmelzen. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Zerfällt, beim Schmelzen, in HCl und  $\alpha$ -Aethylidenhydantoin.  $C_8H_8Cl_2O + CH_3N_2O = C_8H_8ClN_2O_2 + 2HCl$ .

$\alpha$ -Aethylidenhydantoin  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{C} \begin{matrix} \text{CO.NH} \\ \text{NH.CO} \end{matrix}$ . B. Beim Schmelzen von Chlorerotonylharnstoff (PINNER, LIFSCHÜTZ, B. 20, 2349).  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CCl.CO.NH.CO.NH}_2 = \text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$ . — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Carbonyldiharnstoff**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 = \text{CO}(\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Harnstoff mit  $\text{COCl}_2$  auf  $100^\circ$ . Aus Oxamid und  $\text{COCl}_2$  bei  $170-175^\circ$  (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 39).  $2(\text{N}_2\text{H}_4.\text{C}_2\text{O}_2) + \text{COCl}_2 = \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{CO} + 2\text{HCl}$ . — Krystallpulver. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem. Fast unlöslich in Alkohol, völlig unlöslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ . Zerfällt beim Erhitzen in  $\text{NH}_3$  und Cyanursäure, resp. Cyansäure. Wird beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  zerlegt.  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$ . Ähnlich wirkt salpetrige Säure. Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in  $\text{NH}_3$  und Cyanursäure ein. Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosgen auf  $150-160^\circ$  entstehen Cyanursäure und eine isomere Säure. Verbindet sich nicht mit Säuren und Salzen. —  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3.\text{HgO}$ . *D.* Durch Fälln von Carbonyldiharnstoff mit verdünnter Quecksilbernitratlösung. — Krystallpulver, unlöslich in Wasser.

Harnstoffderivate mit Säureresten. Die Harnstoffderivate mit mehrwerthigen Säureradikalen nehmen fast sämmtlich, bei der Einwirkung von Alkalien, die Elemente des Wassers auf und gehen in Harnstoffderivate mit einem Säurerest über:



**Taurocarbaminsäure (Uramidoisäthionsäure, 1,2-Ureïnäthansulfonsäure)**  
 $C_5H_7N_3SO_4 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH_2.SO_3H$ . *B.* Tritt in kleiner Menge im Harn auf, wenn Taurin innerlich eingenommen wird (E. SALKOWSKI, *B.* 6, 744). Beim Verdunsten einer gemischten Lösung von Taurin und Kaliumcyanat entsteht das Kaliumsalz (SALKOWSKI, *B.* 6, 1192). Bei der Oxydation von Aethylenpseudothioharnstoff  $C_2H_4\begin{smallmatrix} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix}C:NH$  mit Bromwasser (GABRIEL, *B.* 22, 1142).

Die Säure bildet quadratische Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser auf 130–140°, in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Taurin. — Wird nicht gefällt durch Bleiessig. —  $\text{Ba}(\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_4)_2$ . Kleine, rhombische Tafeln (aus Alkohol). —  $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{SO}_4$ . Lange, strahlige Krystallbüschel.

$\beta$ -Methyltaurocarbaminsäure  $C_4H_{10}N_2SO_4 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH(CH_3).SO_3H$ . B.  
 Bei der Oxydation von Propylenpseudothioharnstoff  $\begin{matrix} CH_3.CH.S \\ | \\ \dot{C}H.NH \end{matrix} \rangle C:NH$  durch Brom-  
 wasser (GABRIEL, B. 22, 1987). — Nadelchen. Leicht löslich in heißem Wasser.

**Dimethyltaurocarbaminsäure**  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{SO}_4 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_3\text{H}$ .  
*B.* Bei der Oxydation von Methylpropylenpseudothioharnstoff  $\begin{array}{c} \text{CH}_3\cdot\text{CH} \cdot \text{S} \\ \text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{C}:\text{NH}$  durch Bromwasser (GABRIEL, *B.* 22, 2989). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 230–240°.

**Carbamidsulfonessigsäure, 1,2-Ureidsulfoäthansäure**  $C_3H_6N_2SO_6 = NH_2.CO.NH.CO.CH_2.SO_3H$ . *B.* Man erhält das Kaliumsalz durch Uebergießen von je 5 g Thiohydantoin mit 50 cc Salzsäure (spec. Gew. = 1,08) und allmähliches Eintragen von 4,2 g Kaliumchlorat (ANDREASCH, *B.* 13, 1423). —  $K_2C_3H_5N_2SO_6$ . Monokline Tafeln (aus Wasser). 1 Thl. löst sich in 4,3 Thln. Wasser bei 100° und in 58,6 Thln. bei 22°. Unlöslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. Geht, beim Behandeln mit salpetriger Säure, in Sulfoessigsäure über. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Harnstoff und Sulfoessigsäure (ANDREASCH *M.* 4, 131).

**Allophansäure, Ureïnmethansäure**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Die freie Allophansäure ist nicht existenzfähig. Aus ihren Salzen abgeschieden, zerfällt sie sofort in  $\text{CO}_2$  und Harnstoff. Ihre Ester entstehen leicht beim Einleiten von Cyansäuredämpfen



in ein- oder mehrwerthige Alkohole, und zwar treten bei deren Bildung stets 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. Alkohol in Verbindung. Das erste Produkt der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole ist ein Carbaminsäureester:  $\text{CO.NH} + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) = \text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . Die Carbaminsäureester nehmen aber sehr leicht Cyansäure auf und gehen in Allophanester über.  $\text{NH}_2.\text{CO}.\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HNCN} = \text{NH}_2.\text{CO.NH.CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . Umgekehrt verbinden sich die Allophanester mit Alkohol bei  $160^\circ$  wieder zu Carbaminsäureester:  $\text{NH}_2.\text{CO.NH.CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) = 2\text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$  (HOFMANN, *B.* 4, 268). Allophansäureester entstehen auch aus Alkoholen und überschüssigem Carbaminsäurechlorid (GATTERMANN, *A.* 244, 38).  $2\text{NH}_2.\text{COCl} + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl}$ . — Die Allophanester sind fest, sublimiren zum Theil unzersetzt, zerlegen sich aber bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure (resp. Cyansäure). In Wasser sind sie wenig löslich. Von Alkalien werden sie verseift und liefern Allophansäuresalze. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zerfallen sie in Alkohol und Allophansäureamid (Biuret).

**Allophansäure Salze:** LIEBIG, WÖHLER, *A.* 59, 291. Man erhält die Salze am besten aus dem Baryumsalz. Sie zerfallen, beim Erhitzen mit Wasser, in  $\text{CO}_2$ , Carbonate und Harnstoff. —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3)_2$ . *D.* Man lässt den Aethylester mit krystallisirtem Barthydrat und Wasser einige Tage in der Kälte stehen. — Kleine Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen glatt in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und Cyanat.  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3)_2 = \text{Ba}(\text{CNO})_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2$ . Reagirt alkalisch. Wird selbst durch  $\text{CO}_2$ , obgleich langsam, zersetzt. Giebt mit Silbernitrat keine Fällung. Mit Bleiacetat entsteht nach einiger Zeit eine Fällung von Bleicarbonat.

**Methylester**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3.\text{CH}_3$ . *B.* Aus Cyansäure und Holzgeist (RICHARDSON, *A.* 23, 138). Aus 2 Mol.  $\text{NH}_2.\text{COCl}$  und 1 Mol. Holzgeist (GATTERMANN, *A.* 244, 40). — Nadeln (aus heissem Wasser). Schmilzt bei  $208^\circ$  unter Zersetzung (*G.*). Fast unlöslich in kaltem Wasser.

**Aethylester**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Neben Urethan beim Einleiten von Cyansäuredampf in Alkohol (LIEBIG, WÖHLER, *P.* 20, 396). Beim Erhitzen von Chlorameisensäureester mit Harnstoff (WILM, WISCHIN, *A.* 147, 155).  $\text{ClCO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{NH}_2.\text{CO.NH.CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5.\text{HCl}$ . Beim Erhitzen von Oxalsäurediäthylester mit Harnstoff auf  $125^\circ$  (HLASIWETZ, GRABOWSKY, *A.* 134, 116).  $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$ . Beim Kochen von Kaliumcyanat mit Alkohol und Chlorsäureester (SAYTZEW, *A.* 135, 230) oder mit Chlorameiseneester (WILM, *A.* 192, 244).  $2\text{ClCO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{KCNO} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = 2\text{KCl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Beim Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung von Aethylcarbonsulfid (DEBUS, *A.* 82, 255).  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CO.S.S.CO}.\text{OC}_2\text{H}_5 + 4\text{NH}_3 = 2\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_5 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{S}$ . Beim Erhitzen von Urethan mit einer Lösung von  $\text{COCl}_2$  in Benzol auf  $75^\circ$  (LÖB, *B.* 19, 2344).  $2\text{NH}_2.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5 = \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ . — *D.* Man löst 50 g Kaliumcyanat in 300 cem Alkohol (von  $65^\circ$ ) (GAY-LUSSAC), giebt verdünnte Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu und kocht zwei Tage lang am Kühler (AMATO, *J.* 1873, 749). — Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $190-191^\circ$  (AMATO). Sublimirt zum Theil unzersetzt. Kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in siedendem; sehr wenig löslich in kaltem Aether (Unterschied und Trennung des Allophanesters von Carbaminsäureester). Zerfällt bei der Destillation in Alkohol und Cyanursäure. Geht, beim Erhitzen mit Alkohol auf  $160^\circ$ , in Urethan über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entsteht Biuret und beim Erhitzen mit Anilin Diphenylbiuret; Aethylamin wirkt aber nicht ein (HOFMANN, *B.* 4, 265). — Verhalten gegen Aldehydammoniak: H. SCHIFF, *B.* 11, 834.

**Propylester**  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3.\text{C}_3\text{H}_7$ . Blättchen. Schmelzp.:  $150-160^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem und besonders in Alkohol (CAHOURS, *J.* 1874, 834).

**Isoamylester**  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3.\text{C}_5\text{H}_{11}$ . *B.* Beim Einleiten von Cyansäure in Isoamylalkohol (SCHLIEPER, *A.* 59, 23). Beim Kochen von 1 Thl. Harnstoff mit 2 Thln. Isoamylalkohol am Kühler (daneben entsteht Carbaminsäureisoamylester) (HOFMANN, *B.* 4, 267). — Schuppen. Schmelzp.:  $162^\circ$ . Mit Wasserdämpfen flüchtig. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem.

**Oktylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3.\text{C}_8\text{H}_{17}$ . Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $155-156^\circ$  (GATTERMANN, *A.* 244, 41).

**Cetylester**  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3.\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ . Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.:  $70^\circ$  (GATTERMANN, *A.* 244, 41).

**Glykolester**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3.\text{C}_2\text{H}_4.\text{OH}$ . *B.* Beim Einleiten von Cyansäure in kalt gehaltenen Glykol (BAEYER, *A.* 114, 159).  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 + 2\text{CNOH} = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$ . — Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.:  $160^\circ$ . Löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen, in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Cyanursäure und Glykol (?). Wird von Baryt oder alkoholischem Kali in  $\text{CO}_2$ , Harnstoff und Glykol zerlegt; es gelingt nicht, die Zersetzung bei der Bildung von Allophansäure aufzuhalten.

**Glycerinester**  $C_5H_{10}N_2O_5 = C_3H_5N_2O_3 \cdot C_3H_5(OH)_2$ . *B.* Beim Einleiten von Cyansäure in Glycerin (BAEYER, A. 114, 157).  $C_3H_5(OH)_3 + 2CNOH = C_5H_{10}N_2O_5$ . — Krystallwarzen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $160^\circ$ . Reichlich löslich in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol. Verhält sich gegen Baryt und alkoholische Kalilösung wie die Glykolverbindung.

**Acetallophansäureäthylester**  $C_6H_{10}N_2O_4 = NH(C_2H_5O) \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Allophansäureester und Acetylchlorid, im Rohr, bei  $100^\circ$  (SEIDEL, *J. pr.* [2] 32, 273). — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.:  $107^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether und Benzol.

**Allophansäureamid (Biuret)**  $C_2H_5N_3O_3 + H_2O = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$ . *B.* Beim Erhitzen von Harnstoff auf  $150$ – $170^\circ$  (WIEDEMANN, A. 68, 324).  $2CO(NH_2)_2 = C_2H_5N_3O_3 + NH_3$ . Beim Erhitzen von Allophansäureester mit Ammoniak auf  $100^\circ$  (HOFMANN, B. 4, 264; HUPPERT, DOGIEL, B. 4, 475). Beim Einleiten von Cyansäure in geschmolzenen Harnstoff (FINCKH, A. 124, 336).  $CO(NH_2)_2 + CNOH = C_2H_5N_3O_3$ . Beim Erwärmen von Amidodicyansäure mit verdünnter Schwefelsäure (BAUMANN, B. 8, 709).  $C_2H_5N_3O_3 + H_2O = C_2H_5N_3O_2$ . Bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Tribromacetylharnstoff (BAEYER, A. 130, 154).  $CO(N_3H_3) \cdot CO \cdot CBr_3 + NH_3 = C_2H_5N_3O_3 + CHBr_3$ . Bei der Elektrolyse von konc. wässrigem Ammoniak, unter Anwendung von Gaskohlelektroden (MILLOT, *Bl.* 46, 244). Aus  $NH_2 \cdot COCl$  und absol. Alkohol (GATTERMANN, A. 244, 40). — *D.* Man erhitzt Harnstoff auf  $150$ – $170^\circ$  und zieht, durch kaltes Wasser, das Biuret aus. Die mit in Lösung gegangene Cyanursäure fällt man mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat mit  $H_2S$  und dampft ein. Das Biuret wird wiederholt aus Wasser, zuletzt aus verdünntem Ammoniak, umkrystallisiert. — Die Ausbeute an Biuret steigt, wenn man bei  $150^\circ$  so lange Chlor auf Harnstoff einwirken lässt, bis die Masse teigig geworden ist (HUPPERT, DOGIEL, Z. 1867, 693). — Nach WEITH (B. 10, 1743) entsteht viel Biuret, wenn man Harnstoff mit  $PCl_3$  auf  $100^\circ$  erwärmt. — Lange Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei  $190^\circ$ . 1 Thl. Biuret löst sich in 80,25 Thln. Wasser bei  $0^\circ$ ; in 64,93 Thln. bei  $15^\circ$ ; in 2,22 Thln. bei  $106^\circ$  (HOFMANN). Krystallisiert (aus Alkohol) wasserfrei in langen Blättchen. Zerfällt beim Erhitzen in  $NH_3$  und Cyanursäure. Liefert mit Urethan bei  $160^\circ$  Cyanursäure. Liefert, beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf  $120$ – $130^\circ$ , Ammoniak (resp.  $NH_4J$ ) und etwas Methylamin (HERZIG, M. 2, 405). Durch Natriumhypobromit werden aus Biuret zwei Atome Stickstoff ausgetrieben (HERZIG). Wird beim Kochen mit Baryt in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Harnstoff zerlegt (FINCKH). Verbindet sich bei  $120^\circ$  mit Salzsäuregas; wird aber bei  $160$ – $170^\circ$  über Biuret  $HCl$  geleitet, so entstehen  $NH_3$ , Cyanursäure, Harnstoff,  $CO_2$  und Guanidin (FINCKH). I.  $2C_2H_5N_3O_3 = NH_3 + C_3N_3H_3O_3 + CO(NH_2)_2$ . II.  $C_2H_5N_3O_3 = CO_2 + CH_2N_3$ . Versetzt man eine Biuretlösung mit einigen Tropfen Kupfersulfat und dann mit überschüssigem Aetznatron, so tritt eine charakteristische, ziegelrothe Färbung ein, die bei viel Kupfersalz tief violett wird (Biuretreaktion). Beziehungen des Biurets zu Dicyandiamidin und Diguanid — s. d. —  $Ag_2 \cdot C_2H_5N_3O_3$ . *B.* Beim Fällen einer Lösung von (1 Mol.) Biuret und (2 Mol.)  $AgNO_3$  mit Natronlauge (BONNÉ, GOLDENBERG, B. 7, 287). — Weißer Niederschlag; zersetzt sich äußerst rasch am Lichte. Hinterlässt beim Erhitzen Cynsilber. Leicht löslich in Salpetersäure und  $NH_3$ . —  $2C_2H_5N_3O_3 \cdot HCl$ . *B.* Beim Überleiten von Salzsäuregas über Biuret bei  $120^\circ$  (FINCKH). — Gibt an Wasser alle Salzsäure ab.

**Cyanursäures Biuret**  $C_5H_8N_6O_5 = C_2H_5N_3O_3(CNHO)_3$ . Wurde von HERZIG (M. 2, 411) als Nebenprodukt bei der Darstellung von Biuret (aus Harnstoff) erhalten und schied sich zuerst aus, als das rohe Biuret aus viel Wasser umkrystallisiert wurde. — Nadeln. Entwickelt mit  $NaBrO$  zwei Atome Stickstoff, ebenso beim Erhitzen mit Barythydrat auf  $160^\circ$  zwei Moleküle  $NH_3$ .

**Hydroxylbiuret**  $N(OH)(CO \cdot NH_2)_2$  (?) s. S. 1296.

**Triäthylbiuret**  $C_8H_{17}N_3O_2 = N(C_2H_5)_3(CO \cdot NH \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Cyanuräther mit Baryt (LIMPRICHT, HARICH, A. 109, 104; NENCKI, B. 9, 1011).  $(CO \cdot N \cdot C_2H_5)_3 + H_2O = C_8H_{17}N_3O_2 + CO_2$ . — Dickes Oel. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei der Destillation in Aethylcarbonimid und Diäthylharnstoff.

**Carbonyldibiuret**  $C_6H_8N_6O_5 = (C_2H_5N_3O_3)_2 \cdot CO$ . *B.* Aus Biuret und viel  $CO \cdot Cl_2$  bei  $60^\circ$  (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 5, 47). — Krystallinisches Pulver, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, leicht und unzersetzt löslich in Alkalien und konzentrierten Säuren. Zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$ ,  $NH_3$ , Harnstoff, Cyanursäure und Ammelid. Beim Kochen mit Barytwasser entstehen  $CO_2$ ,  $NH_3$ , Cyanursäure und Harnstoff. Beim Erhitzen mit  $COCl_2$  auf  $140^\circ$  entstehen Cyanursäure und Salzsäure.  $C_6H_8N_6O_5 + COCl_2 = 2C_2H_5N_3O_3 + 2HCl$ . —  $C_6H_8N_6O_5 \cdot 3HgO$ . *B.* Beim Fällen einer



heissen und verdünnten Lösung von Carbonyldiäure mit  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . — Voluminöses Pulver. unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren.

**Trigensäure (Aethylidenbiuret)**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2 = \text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CO.NH} \\ \text{CO.NH} \end{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}_3$ . B. Beim Einleiten von Cyansäure in kalt gehaltenen Aldehyd (LIEBIG, WÖHLER, A. 59, 296; HERZIG, M. 2, 398).  $3\text{CNOH} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O} = \text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2$ . Man lässt das Produkt stehen, bis die Entwicklung von  $\text{CO}_2$  aufhört, dann wird es mit mäßig starker Salzsäure ausgekocht. — Kleine Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol. Reagiert schwach sauer. Entwickelt bei der trocknen Destillation  $\text{CO}_2$ , viel  $\text{NH}_3$  (resp. carbaminsaures Ammoniak) und eine sehr kleine Menge Collidin  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ . Beim Erhitzen mit Barytwasser auf  $150\text{--}160^\circ$  entweicht sämtlicher Stickstoff als  $\text{NH}_3$ . Wird von Natriumhypobromitlösung fast gar nicht angegriffen. Salpetersäure wirkt sehr heftig ein und erzeugt Cyanursäure; noch glatter erfolgt diese Reaktion durch Erhitzen von Trigensäure mit Bromwasser auf  $160^\circ$ . Beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf  $120\text{--}130^\circ$  entsteht viel Ammoniak (resp.  $\text{NH}_4\text{J}$ ),  $\text{CO}_2$  und eine sehr kleine Menge Methylamin. —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$ . Pulveriger Niederschlag, löslich in siedendem Wasser.

**Propenbiuret**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2.\text{C}_2\text{H}_4$  (?). B. Aus Akrolein und Cyansäure (MELMS, B. 3, 759). — Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. — Das Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag.

**Isoamylidenbiuret**  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2.\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Isovaleraldehyd und Cyansäure (BAEYER, A. 114, 164).

**Biuretdicyanamid**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_2 = \text{NH}[\text{CO.NH.C}(\text{NH})\text{NH}_2]_2$ . B. Beim Erhitzen von 1 Thl. Acetylarnstoff mit  $2\frac{1}{2}$  Thln. Guanidincarbonat auf  $110\text{--}150^\circ$ , bis die Masse fest wird (RASINSKI, J. pr. [2] 27, 157). Das Produkt wird mit Wasser ausgekocht. Bei 2stündigem Erhitzen auf  $160\text{--}170^\circ$  von 1 Thl. Guanidincarbonat mit 1 Thl. Harnstoff (SMOLKA, FRIEDREICH, M. 10, 98). — Amorph. Gleicht dem Ammelin. Leicht löslich in Mineralsäuren und Natronlauge, aber nicht in  $\text{NH}_3$ . Verbindet sich mit Säuren, doch werden die Salze schon durch Wasser zerlegt. Verbindet sich nicht mit Silberoxyd. Giebt nicht die Biuretreaktion (mit  $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$ ).

**Aethenylbiuret**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2 = \text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CO.N} \\ \text{CO.NH} \end{smallmatrix} \text{C}.\text{CH}_3 = \text{Acetoguanamid (S. d.)}$ .

**Dicapronamidinbiuret**  $\text{NH}(\text{CO.NH.C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2$  siehe S. 1160.

**Iminobiuret**  $\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NH.CO.NH}_2$  s. Dicyandiamidin.

**Allophanylglykolsäure**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5 = \text{NH}_2.\text{CO.NH.CO}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . B. Der Aethyl-ester entsteht beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in eine Lösung von Glykolsäure-äthylester in absol. Aether (TRAUBE, B. 22, 1577). Man verseift den Aethyl-ester durch  $\text{HCl}$ . — Krystallinisch. Schmilzt bei  $192^\circ$ , dabei in Cyansäure und Glykolsäure zerfallend. Wenig löslich in Aether und Benzol. —  $\text{Cu}_2\text{A}_2$ . Hellgrünes, wenig lösliches Pulver. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Aethyl-ester**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5.\text{C}_2\text{H}_5$ . Glänzende Blättchen oder lange Nadeln. Schmelzp.:  $144^\circ$  (TRAUBE). Wenig löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol.

**Allophanylmilchsäure**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5 = \text{NH}_2.\text{CO.NH.CO}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ . B. Analog der Allophanglykolsäure (TRAUBE, B. 22, 1575). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt bei  $190^\circ$ , dabei in Milchsäure und Cyansäure zerfallend. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol. Unlöslich in Aether und Benzol. —  $\text{Pb}_2\text{A}_2$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Pulveriger Niederschlag.

**Aethyl-ester**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_5.\text{C}_2\text{H}_5$ . Feine Nadeln. Schmelzp.:  $170^\circ$  (TRAUBE). Leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol. Liefert, mit  $\text{NH}_3$ , Biuret.

**Isoamylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5 = \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_5.\text{C}_4\text{H}_{11}$ . Schmelzp.:  $131^\circ$  (TRAUBE). Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Allophanylweinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8 = \text{NH}_2.\text{CO}^1\text{NH.CO}_2\text{CH.CO}_2\text{H}^1$ . B. Analog der

Allophanylglykolsäure (TRAUBE, B. 22, 1578). — Syrup. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Niederschlag.

**Diäthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8 = \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8.\text{C}_2\text{H}_5$ . Krystallinisch. Schmelzp.:  $188^\circ$  (TRAUBE). Wenig löslich in Aether und Benzol. Liefert, mit  $\text{NH}_3$ , Biuret.

**Thioallophansäure**  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2 + \text{NH}_2.\text{CO.NH.CO.SH}$ . **Aethyl-ester**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}_2 = \text{NH}_2.\text{CO.NH.CO.S.C}_2\text{H}_5$ . B. Bei längerem Erhitzen von Thiochlorameisenester  $\text{ClCO.SC}_2\text{H}_5$  (aus  $\text{COCl}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ) mit Harnstoff auf  $80\text{--}90^\circ$  (PETZSCH, SALOMON, J. pr. [2] 7, 477). — Krystallpulver oder perlmutterglänzende Nadeln. Schmilzt bei  $180^\circ$  unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, leicht in heissem Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$ , in Mer-

kaptan und Biuret. Wird von Baryt in Merkaptan und Allophansäure zerlegt. Mit Anilin entstehen Merkaptan und Diphenylbiuret.

**Isoamylester**  $C_5H_{14}N_2SO_2 = NH_2.CO.NH.CO.S.C_5H_{11}$ . *B.* Beim Erwärmen des Chlorids  $C_5H_{11}.S.COCl$  mit Harnstoff (H. SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 251). — Kleine atlasglänzende Nadeln. Schmelzp.: 176°. Schwer löslich in Aether, ziemlich leicht in heissem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Wird von  $NH_3$  in  $C_5H_{11}.SH$  und Biuret zerlegt. Alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in  $CO_2$ , Harnstoff und  $C_5H_{11}.SH$ .

**Acetylderivat**  $C_9H_{16}N_2SO_3 = NH(C_2H_5O).CO.NH.CO.S.C_2H_5$ . *B.* Aus Thioallophansäureisoamylester und Acetylchlorid, im Rohr, bei 100° (SCHÖNE, *J. pr.* [2] 32, 253). — Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 85°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

**Verbindung**  $C_2H_5N_3PS_2O_2 = NH_2.CO.NH.CO.S.PH.S.NH_4$  (?). *B.* Man erwärmt ein inniges Gemisch von 1 Thl. Harnstoff und 2 Thln.  $P_2S_5$   $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 80–90°, übergießt dann mit Wasser, filtrirt, sobald kein  $H_2S$  mehr entweicht, und verdunstet das Filtrat. Erst krystallisirt phosphorsaures Ammoniak, dann die neue Verbindung (KUTSCHUG, *M. 9*, 406). — Grobse, gelbe, monokline (KOH, *M. 9*, 407) Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht 1 Mol.  $NH_3$ . Beim Kochen mit Wasser und  $PbO$  entstehen  $PbS$ , Bleiphosphat und Biuret. Durch Jodlösung wird 1 Atom Schwefel gefällt. Beim Kochen mit  $HCl$  (spec. Gew. = 1,11) entstehen  $H_2S$ ,  $H_3PO_3$  (oder erst  $H_3PO_4$ ?) und Biuret. Die wässrige, mit Essigsäure angesäuerte, Lösung giebt mit Silberacetat einen voluminösen Niederschlag  $Ag_3C_2H_5N_3PS_2O_2$ ; mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein Niederschlag  $Ag_3C_2H_5N_3PS_2O_2$ .

**Hydantoinsäure, Ureinäthansäure**  $C_3H_6N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Hydantoin mit Baryt (BAEYER, *A.* 130, 160). Beim Kochen von Glykouril mit Barytwasser (RHEINECK, *A.* 134, 222).  $C_3H_6N_2O_3 + 2H_2O = C_3H_6N_2O_3 + CO(NH_2)_2$ . Ebenso aus Allantoin (BAEYER, *A.* 130, 163).  $2C_4H_6N_4O_3 + 7H_2O = C_3H_6N_2O_3 + 6NH_3 + 3CO_2 + C_2H_4O_4$ . Beim Erhitzen von Glycin mit Harnstoff auf 120–125° (HEINTZ, *A.* 133, 70; GRIES, *B.* 2, 106).  $NH_2.CH_2.CO_2H + CO(NH_2)_2 = NH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H + NH_3$ . Beim Kochen einer Lösung von Glycin und Harnstoff mit Barytwasser (BAUMANN, HOPPE, *B.* 7, 37). Aus Glycinsulfat und Kaliumcyanat (WISLIGENUS, *A.* 165, 103). — Monokline Prismen (RAMMELSBERG, *A.* 136, 280). Mol.-Verbrennungswärme = 308,9 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 103). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr leicht löslich bei Siedehitze; nur spurenweise löslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 160–170°, in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Glycin (MENSCHUTKIN, *A.* 153, 105).

**Salze:** RHEINECK; HERZOG, *A.* 136, 281. —  $NH_4.C_3H_6N_2O_3 + H_2O$  (H.). —  $Na.C_3H_6N_2O_3 + H_2O$ . Aeusserst leicht lösliche Nadeln (H.). —  $K.A.$  —  $Ba.A.$  +  $2H_2O$  (bei 100° getrocknet). Amorph. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, syrupartig gefällt. Wird beim Rühren mit Alkohol fest (BAEYER). —  $Pb.A.$  +  $H_2O$ . Warzen. Leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (von 90%) (H.). —  $Ag.A.$  Sehr kleine Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser.

**Glykolylharnstoff (Hydantoin, ab-Aethyloylureid)**  $C_3H_4N_2O_2 = CO \begin{smallmatrix} \diagup NH.CH_2 \\ \diagdown NH.CO \end{smallmatrix}$ .

*B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff (BAEYER, *B.* 8, 612). Beim Erwärmen von Allantoin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 100° (BAEYER, *B.* 130, 158).  $C_3H_6N_2O_3 + 2HJ = C_3H_4N_2O_2 + CO(NH_2)_2 + J_2$ . Ebenso aus Alloxansäure (BAEYER).  $C_4H_8N_2O_6 + 2HJ = C_3H_4N_2O_2 + CO_2 + H_2O + J_2$ . Beim Erwärmen von dioxyweinsäurem Natrium mit Harnstoff und  $HCl$  auf 50° (ANSCHÜTZ, *A.* 254, 260). — Nadeln. Schmelzp.: 215°. Mol.-Verbrennungswärme = 312,4 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 99). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Wird von  $NH_3$ ,  $HCl$  und verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, in Hydantoinsäure  $C_3H_6N_2O_3$  über. —  $Ag.C_3H_4N_2O_2 + H_2O$ . Niederschlag, aus Hydantoin mit  $AgNO_3$  und  $NH_3$  erhalten. Löst sich in  $NH_3$  und in  $HNO_3$ .

**Nitrohydantoin**  $C_3H_4N_3O_4 = CO \begin{smallmatrix} \diagup NH.CO \\ \diagdown N(NO_2).CH_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Verdunsten einer Lösung von 1 Thl. Hydantoin in 5 Thln. höchst konc.  $HNO_3$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 12). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 170°. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in  $CO_2$  und Nitroaminoacetamid  $NH(NO_2).CH_2.CO.NH_2$ .

**a-Methyl-a-Hydantoinsäure**  $C_4H_8N_2O_3 = NH_2.CO.N(CH_3).CH_2.CO_2H$ . *B.* Bei zweitägigem Erwärmen von Sarkosin mit cyansaurem Ammoniak auf 40° (BAUMANN, HOPPE, *B.* 7, 35). Aus Sarkosinlösung mit Kaliumcyanat und Schwefelsäure (E. SALKOWSKI, *B.* 7, 116). Beim Kochen von Sarkosin mit Harnstoff und Barytwasser (BAUMANN, HOPPE). — Tafeln



(aus Alkohol). Löst sich bei Siedehitze leicht, in der Kälte schwer, in Wasser oder Alkohol. Löslich in wasser- oder alkoholhaltigem Aether. Die verdünnte wässrige Lösung kann ohne Zersetzung gekocht werden, die concentrirte Lösung geht dabei zum Theil in Methylhydantoin über. Noch leichter erfolgt die Umwandlung der Säure in ihr Anhydrid (Methylhydantoin) beim Kochen mit  $\text{BaCO}_3$  oder  $\text{PbCO}_3$ . Reagirt stark sauer. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr, in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Sarkosin. — Das Barytsalz wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. — Das Kupfersalz ist blaugrün, amorph, in Wasser leicht löslich (B., H.).

**Methylhydantoin**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ . a.  $\alpha$ -**Derivat**  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} - \text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ . B. Aus Hydantoin mit  $\text{KOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$  und Holzgeist bei  $100^\circ$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 8, 289). Bei 15stündigem Erhitzen auf  $140^\circ$  von 1 Thl. Glycin mit 1 Thl. Methylharnstoff (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Kurze Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $182^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und in kochendem Wasser, sehr schwer in Aether.

**Nitromethylhydantoin**  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ . B. Beim Auflösen von  $\alpha$ -Methylhydantoin in höchst konc.  $\text{HNO}_3$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE). — Dünne, glänzende Tafeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt bei  $168^\circ$  unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Wasser. Beim Kochen mit Wasser entsteht ein Syrup  $\text{NH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{CH}_3)$  (?).

b.  $\beta$ -**Derivat**  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erhitzen von Kreatinin mit Aetzbaryt im Rohr auf  $100^\circ$  (NEUBAUER, A. 137, 288).  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$ . Beim Kochen von Kreatin mit Baryt, neben Sarkosin (NEUBAUER).  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3$ . Beim Schmelzen von Sarkosin mit Harnstoff (HUPPERT, B. 6, 1278). [Man erhitzt gleiche Moleküle Harnstoff und Sarkosin, im offenen Gefäße, 3 Stunden lang auf  $130^\circ$  (HORBACZEWSKI, M. 8, 586).] Entsteht, neben Sarkosinanhydrid, beim Durchleiten von Cyanchlorid durch geschmolzenes Sarkosin (TRAUBE, B. 15, 2111). Bei  $\frac{1}{4}$ stündigem Erwärmen von Kaffirsäure (s. Kaffein) mit Barytwasser (FISCHER, A. 215, 286).  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{NH}_2(\text{CH}_3)$ . Bei der Reduktion von Methylallantoin mit  $\text{HJ}$  (HILL, B. 9, 1091). — Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp.:  $156^\circ$  (E. SALKOWSKY, B. 7, 119). Sublimirbar. Löst  $\text{HgO}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$ , die Lösungen reagiren alkalisch. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ . Dünne Blätter (NEUBAUER). Schwer löslich in Wasser (TRAUBE).

**Aethylhydantoin**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erhitzen von Aethylglycin  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  mit Harnstoff auf  $120 - 125^\circ$  (HEINTZ, A. 133, 65). — Rhombische Tafeln. Schmilzt im Wasserbade. Aeusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Neutral. Sublimirbar.

**Glykolyallopansäure**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Der Monoäthylester  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5 = \text{CO}_2\text{H} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  dieser Säure entsteht, neben Allopansäureester, bei längerem Kochen von gleichen Theilen Kaliumcyanat und Chloraussigester mit dem neun- bis zehnfachen Volumen Alkohol (von 90%) (SÄTZEW, A. 135, 229).  $2\text{KCNO} + \text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{KCl} + \text{K} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Das abgeschiedene Chlorkalium wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht, und von allen alkoholischen Flüssigkeiten werden  $\frac{9}{10}$  abdestillirt, zum Rückstande giebt man genügend Aether und erhält dadurch zwei Schichten; in der oberen ist etwas Allopansäureester enthalten. Die untere Schicht gießt man in Wasser, filtrirt vom ungelösten Allopansäureester ab und versetzt das Filtrat, unter guter Kühlung, mit verdünnter Schwefelsäure. Den ausgeschiedenen Monoäthylester bindet man an Bleioxyd, krystallisirt das Bleisalz wiederholt aus Wasser um und zerlegt es mit  $\text{H}_2\text{S}$ . — Kleine, schiefe, rhombische Tafeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether. Entwickelt beim Erhitzen Cyansäure. Zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge, in Alkohol,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Glykolsäure. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_5)_2$ . Mikroskopische Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Pb} \cdot \text{A}_2$ . Nadeln, wenig löslich in kaltem Alkohol oder Wasser.

**Dioxymethylacetylharnstoffdiäthyläther**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Amid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  (2 Mol.) mit Brom (1 Mol.) und Kalilauge (2 Mol.) (HOFMANN, B. 18, 2736). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $80^\circ$ . Spaltet sich, beim Behandeln mit Alkalien oder Säuren, in Formaldehyd u. s. w.  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ .

**Diglykolamidsäurediureid**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4 = \text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ . B. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine ( $70 - 80^\circ$ ) warme, alkoholische Lösung von Bromacetylharnstoff (MULDER, B. 5, 1012; 6, 1016).  $2(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}) + \text{NH}_3 =$

$C_6H_{11}N_5O_4 + 2HBr$ . — Feine Nadeln. Schmelzp.: 195–200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich in warmem. Leicht löslich in verdünnter Salzsäure und daraus durch  $NH_3$  fällbar. —  $C_6H_{11}N_5O_4 \cdot HCl$ . Krystalle. —  $(C_6H_{11}N_5O_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Nadeln oder Prismen.

Beim Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhielt MULDER, neben Diglykolamidsäureureid, eine kleine Menge eines krystallisirten, in verdünnter Salzsäure unlöslichen Körpers, vielleicht Triglykolamidsäureureid  $N(CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)_3$ .

**Methylhydantoïncarbonsäure**  $C_6H_6N_2O_4$ . *B.* Entsteht bei kurzem Erwärmen von Kaffursäure mit Barytwasser auf 100° (E. FISCHER, *A.* 215, 286). — Existirt nur in kalter, wässriger Lösung. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in  $CO_2$  und Methylhydantoïn. Schwache Säure; das Baryumsalz wird schon durch  $CO_2$  zerlegt; in Gegenwart von Baryt kann es kurze Zeit, ohne sich zu zersetzen, erwärmt werden.

**Lakturaminsäure, Urein-2-Propansäure**  $C_4H_8N_2O_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Verdunsten der Lösungen von Alaninsulfat und Kaliumcyanat (URECH, *A.* 165, 99). Bei kurzem Kochen von Laktylharnstoff mit Barytwasser (HEINTZ, *A.* 169, 128). — Kleine rhombische Prismen. Schmelzp.: 155°. Wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Geht beim Erhitzen auf 140° in Laktylharnstoff über. Zerfällt, beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150°, in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Alanin. —  $Ba(C_4H_7N_2O_3)_2 + H_2O$  (bei 100°). Amorph, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). —  $Pb \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ . Krusten (URECH). —  $Ag \cdot \bar{A}$ . Nadeln, nicht sehr schwer löslich in Wasser (U.).

**Laktylharnstoff ( $\alpha$ -Methylhydantoïn, 1,2-Propyloyl-a-b-Ureid)**  $C_4H_6N_2O_2 + H_2O$   
 $= CO \begin{matrix} \diagup NH \cdot CH \cdot CH_3 \\ \diagdown NH \cdot \bar{C}O \end{matrix} + H_2O$ . *B.* Man versetzt Aldehydammoniak mit KCN, KCNO und verdünnter  $H_2SO_4$ , bis zu stark saurer Reaktion, lässt einige Tage stehen und verdunstet dann im Wasserbade (HEINTZ, *A.* 169, 125; URECH, *B.* 6, 1113).  $C_2H_4O + CNH + CNOH = C_4H_6N_2O_2$ . Siehe auch Ureidopropionamid (s. u.) und Ureidopropionitril (s. u.). — Rhombische Prismen. Schmilzt (wasserfrei) bei 140° (H.); 145° (U.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel weniger in Aether. Reagirt neutral. Geht, bei halbstündigem Kochen mit Barytwasser, in Lakturaminsäure über. Zerfällt, beim Erhitzen mit krystallisirtem Barythydrat auf 130–145°, in  $NH_3$ ,  $CO_2$  und Alanin. —  $Ag \cdot C_4H_6N_2O_2$ . Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in  $NH_3$  (H.).

**Nitrolaktylharnstoff**  $C_4H_5N_3O_4 = CO \begin{matrix} \diagup NH \cdot C(NO_2) \cdot CH_3 \\ \diagdown NH \cdot \bar{C}O \end{matrix}$ . *B.* Beim Abdampfen von 1 Thl. Laktylharnstoff mit 5 Thln. höchst konc.  $HNO_3$  (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 7, 13). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 148° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol. Fast unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Bei längerem Kochen mit Wasser entweichen  $CO_2$  und  $N_2O$ .

**$\alpha$ -Ureidopropionamid, Urein-2-Propanamid**  $C_4H_5N_3O_2 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Entsteht, neben Laktylharnstoff und  $\alpha$ -Ureidopropionitril, aus Aldehydammoniak, KCN, KCNO und verd.  $H_2SO_4$  (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 7, 14). Man behandelt das Produkt mit absol. Alkohol, wodurch zunächst Ureidopropionamid auskrystallisirt. — Sehr kleine Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 196°. Löslich in Wasser, wenig in absol. Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Verdunsten mit HCl, in  $NH_4Cl$  und Laktylharnstoff. Entwickelt mit höchst konc.  $HNO_3$  2 Vol.  $N_2O$  auf 1 Vol.  $CO_2$ .

**$\alpha$ -Ureidopropionitril**  $C_4H_7N_3O = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Siehe Ureidopropionamid (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 7, 15). — Kleine Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 106°. Sehr leicht löslich in Wasser und in absol. Alkohol, sehr wenig in Aether. Zerfällt, beim Abdampfen mit verd. HCl, in  $NH_4Cl$  und Laktylharnstoff.

**Verbindung**  $C_6H_{10}N_4S_2O_4 = [CO \begin{matrix} \diagup NH \cdot C(CH_3)S- \\ \diagdown NH \cdot \bar{C}O \end{matrix}]_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 2,4 g Cystin mit 5,5 g KCNO und 20 cem Wasser (BRENZINGER, *II.* 16, 576). Man säuert mit verd.  $H_2SO_4$  an und entfernt, durch Alkohol, die Kalisalze. Die abfiltrirte Lösung wird eingedampft und der Rückstand wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisirt. — Krystalle. Reagirt neutral.

**Acetonuraminsäure, a-Urein-a-Methopropansäure(2)**  $C_6H_{10}N_2O_3 = NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei längerem Kochen von Acetonylharnstoff mit Barytwasser  $(CH_3)_2 \cdot \bar{C} \cdot CO_2H$  (URECH, *A.* 164, 267).  $C_6H_8N_2O_2 + H_2O = C_6H_{10}N_2O_3$ . Es entsteht in dieser Reaktion ein syrupförmiges Salz  $(C_6H_8N_2O_3)_2 \cdot Ba$ , das im Vakuum zur bröcklichen Masse eintrocknet und aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt wird. Beim Versetzen des Salzes



mit Schwefelsäure wird sofort Acetonylharnstoff erhalten. Die freie Acetonuraminsäure scheint also höchst unbeständig zu sein. (Vielleicht war das Salz nur ein Additionsprodukt des Acetonylharnstoffes). — Eine beständige Acetonuraminsäure entsteht beim Verdunsten der Lösungen von Aminoisobuttersäuresulfat und Kaliumcyanat (URECH, A. 164, 274). — Krystalle. Schmilzt unter Wasserabgabe bei 160°. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Zerfällt, bei längerem Erhitzen auf 130–140°, in H<sub>2</sub>O und Acetonylharnstoff (Schmelzp.: 175°). — Ag.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nadeln.

**Acetonylharnstoff, 1,2-Methopropylol-ab-Ureid** C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix} \rangle \text{CO}$ .

B. Durch Addition von Blausäure und Cyansäure an Aceton (URECH, A. 164, 264). (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO + CHN + CNOH = C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. — D. Käufliches (cyansäurehaltiges) Cyanalkalium wird mit Aceton überschichtet und allmählich rauchende Salzsäure zugegeben. Nach beendeter Reaktion verdunstet man die abgeessene Flüssigkeit und behandelt die ausgeschiedenen Krystalle mit Aether. Man destillirt den Aether ab, presst den Rückstand aus und sublimirt ihn, nachdem man ihn vorher mit viel Sand gemengt hat. — Große Prismen. Schmelzp.: 175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Sublimirt in langen, sehr dünnen Nadeln. Geht, beim Kochen mit Barytwasser, langsam in Acetonuraminsäure C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über. Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, im Rohr auf 150–160°, in NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und α-Aminoisobuttersäure (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(NH<sub>2</sub>).CO<sub>2</sub>H. — Ag.C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. D. Durch Auflösen von Ag<sub>2</sub>O in Acetonylharnstoff. — Krystallpulver, schwer löslich in heissem Wasser. — C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.AgNO<sub>3</sub>. Große Prismen, in Wasser leicht löslich.

**Nitroacetonylharnstoff** C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> =  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{NO}_2) \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix} \rangle \text{CO}$ . B. Man verdunstet

1 Thl. Acetonylharnstoff mit 5 Thln. höchst concentrirter Salpetersäure im Wasserbade (FRANCHIMONT, KLOBBE, R. 7, 240). — Sehr feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 140 bis 141°. Wenig löslich in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol, CHCl<sub>3</sub> und Aether. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in CO<sub>2</sub> und α-Oxyisobutyramid, resp. NH<sub>3</sub> und α-Oxyisobuttersäure.

**Thiacetonuraminsäure (Acetonylsulfocarbaminat)** C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NSO<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

C  $\begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CS} \\ \text{CO} \end{matrix} \rangle \text{NH}$  (?). B. Beim Behandeln von Aceton mit einem Gemenge von KCN, Rhodankalium und Salzsäure (URECH, B. 6, 1117). C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O + CNH + CNSH + H<sub>2</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NSO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub>. — Lange Nadeln. Schmelzp.: 152°. Sehr löslich in Aether, schwerer in kaltem Wasser. Sublimirt leicht. Zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure, im Rohr auf 120°, in Acetonsäure u. s. w.: C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NSO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CO<sub>2</sub>H + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S + NH<sub>3</sub>. — Ag.C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NSO<sub>2</sub>. Wird aus sehr verdünnter Lösung der Säure und AgNO<sub>3</sub> erhalten. — Schwer löslich.

**Acetonylarbaminat** C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>. B. Kocht man Thiacetonuraminsäure mit Bleilösung oder mit Ag<sub>2</sub>O, so wird aller Schwefel als PbS (resp. Ag<sub>2</sub>S) abgeschieden. In Lösung befindet sich die Säure C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> (URECH, B. 11, 467). C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>S. — Die freie Säure krystallisirt (aus Wasser) in länglichen Prismen. Schmelzp.: 75,5–76° (URECH, B. 13, 485). Destillirbar. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder mit Barytwasser, in CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> und Acetonsäure. — Ag.C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>3</sub>. Krystalle. — 2C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>.AgNO<sub>3</sub>. Krystallinisch (URECH, B. 13, 486).

**Isobutylhydantoinsäure** C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.CH  $\begin{matrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ . B. Bei 3stündigem Kochen von Isobutylhydantoin (s. u.) mit (2 Thln.) Barythydrat (PINNER, SPIKER, B. 22, 696). Man fällt den Baryt durch CO<sub>2</sub>, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und krystallisirt die sich ausscheidenden Krystalle aus Alkohol (von 50%) um. — Lange Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 200°, dabei in Wasser und Isobutylhydantoin zerfallend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Ba(C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Kleine Prismen. Leicht löslich in Wasser.

**Isobutylhydantoin** C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =  $\begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix} \rangle \text{NH}$ . B. Man erhitzt gleiche Mole-

küle Isovaleraldehydhydrocyanid und Harnstoff 3–4 Stunden lang auf 110–120°, schüttelt das Produkt mit viel Aether und verdunstet die ätherische Lösung. Den Rückstand kocht man mit verd. HCl (PINNER, LIFSCHÜTZ, B. 20, 2356). — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 209–210°. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Alkalien.

**Aethylderivat** C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.CH  $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° von (1 Mol.) Isobutylhydantoin mit (1 Mol.) KOH und (1 Mol.) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Br

(PINNER, SPILKER, *B.* 22, 695). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $135^\circ$ ; Siedep.:  $295^\circ$ . Leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Liefert, bei 3stündigem Erhitzen mit 5 Thln. Barythydrat, Isobutylhydantoinsäure; bei 12stündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  mit Barythydrat entsteht Isobutylaminoessigsäure.

Harnstoff und Aldehyd. Harnstoff verbindet sich, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit Aldehyden unter Wasseraustritt. Wendet man Harnstofflösungen an, so entsteht meist ein Diureid, d. h. es treten 2 Mol. Harnstoff mit 1 Mol. Aldehyd in Wechselwirkung. Mit festem Harnstoff erhält man gewöhnlich ein Triureid, d. h. ein Derivat, das sich von 3 Mol. Harnstoff ableitet. Durch Erwärmen mit überschüssigem Aldehyd gehen Di- und Triureide in Tetrureide und Hexureide über (H. SCHIFF, *A.* 151, 186). Mit Chloral verbindet sich Harnstoff (und seine Alkylderivate) ohne Wasseraustritt. Die Aldehydureide sind fest, wenig löslich und indifferent. Sie verbinden sich weder mit Basen, noch mit Säuren und liefern auch keine Platindoppelsalze. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren zerfallen die Ureide in ihre Komponenten: Harnstoff- und Aldehyd.

**Methylenharnstoff**  $C_2H_4N_2O = CO \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} CH_2$ . *B.* Aus 8 g Harnstoff und 7 g  $CH_2Cl.OH$  (HEMMELMAYR, *M.* 12, 94). — Sehr schwer lösliches Pulver. Wird durch Mineralsäuren, aber nicht durch organische Säuren, gespalten.

**Aethylidenharnstoff**  $C_3H_6N_2O = CO \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} CH.CH_3$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von Harnstoff in einem Gemisch gleicher Volume Aldehyd und absolutem Alkohol (SCHIFF). — Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $154^\circ$ . Fängt bei  $160^\circ$  an, sich zu zersetzen. Kaum löslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol. Wird von konc. Säuren, schon in der Kälte, gespalten. Zerfällt bei  $160-180^\circ$  in  $NH_3$ , Melanurensäure  $C_3H_4N_4O_2$  und Oxytrialdin.  $3C_3H_6N_2O = NH_3 + C_3H_4N_4O_2 + C_6H_7N_3O$ .

**Dichloräthylidenharnstoff**  $C_2H_4Cl_2N_2O = CO \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} CH.CHCl_2$ . *B.* Aus Dichloraldehyd und wässriger Harnstofflösung (SCHIFF). Entsteht, neben Acetylenharnstoff, beim Erhitzen von Harnstoff mit Trichlormilchsäure (PINNER, *B.* 17, 1998; 20, 2345). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

**Aethyliden-aa-Dimethylharnstoff**  $C_8H_{18}N_4O_2 = CH_3.CH[NH.CO.N(CH_3)_2]_2$ . *B.* Bei zweitägigem Stehen von fein gepulvertem aa-Dimethylharnstoff mit Aldehyd (ZANDE, *R.* 8, 236). — Krystalle (aus Essigäther). Schmilzt, unter Bräunung, bei  $160^\circ$ . Unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol und Essigäther.

**Aethyliden-aa-Diäthylharnstoff**  $C_{12}H_{26}N_4O_2 = CH_3.CH[NH.CO.N(C_2H_5)_2]_2$ . *B.* Wie bei Aethylidendimethylharnstoff (ZANDE, *R.* 8, 237). — Lange, flache Nadeln (aus Aetheralkohol). Schmelzp.:  $144^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, viel weniger in Aether.

**Aethyliden aa-Dipropylharnstoff**  $C_{16}H_{34}N_4O_2 = CH_3.CH[NH.CO.N(C_3H_7)_2]_2$ . Schmelzpunkt:  $113^\circ$  (ZANDE). Sehr leicht löslich in Aether.

**Aethyliden-aa-Diisopropylharnstoff**  $CH_3.CH[NH.CO.N(C_3H_7)_2]_2$ . Feine Nadeln. Schmelzp.:  $147^\circ$  (ZANDE).

**Chloralharnstoff** (JACOBSEN, *A.* 157, 246). *a. Verbindung*  $C_2HCl_3O.CH_4N_2O$ . *B.* Beim Vermischen von Chloral mit überschüssiger, konzentrierter Harnstofflösung. — Schuppen oder rhombische Krystalle. Schmilzt bei  $150^\circ$  unter Zersetzung; es entweicht Chloral, und zurück bleibt Cyanursäure. Sehr leicht löslich in heissem Wasser oder Alkohol.

*b. Verbindung*  $2C_2HCl_3O.CH_4N_2O$ . *B.* Entsteht, neben der ersten Verbindung, bei Anwendung höchst konzentrierter Harnstofflösung und scheidet sich zuerst ab; entsteht reichlicher bei überschüssigem Chloral. — Schuppen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $190^\circ$ . Fast unlöslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Aether.

Beide Chloralverbindungen werden von verdünnten Säuren nicht angegriffen, zersetzen sich aber leicht beim Erwärmen mit Alkalien.

**Trichloräthylidendiureid**  $C_4H_4Cl_3N_4O_2 = CCl_3.CH(NH.CO.NH_2)_2$ . *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf  $90-110^\circ$  von 20 g Harnstoff mit 20 g Chloralhydrocyanid (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1069; PINNER, LIFSCHÜTZ, *B.* 20, 1064). Man übergießt das Produkt mit dem 4–5fachen Gewicht Wasser und einem Tropfen NaOH, erwärmt und filtriert dann ab. — Kleine Nadeln. Sehr beständig. Löst sich in einem Gemisch von Eisessig und und Vitriolöl; unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

**Chloral-aa-Dimethylharnstoff**. *a. Verbindung*  $C_2HCl_3O + NH_2.CO.N(CH_3)_2$ . Krystalle. Schmelzp.:  $156^\circ$  (ZANDE, *R.* 8, 239). Wenig löslich in Wasser und Aether, gut in Alkohol.

*b. Verbindung*  $C_3H_8N_2O + C_2HCl_3O.H_2O$ . Schmelzp.:  $74^\circ$  (ZANDE).



**Chloral-aa-Diäthylharnstoff**  $C_2HCl_3O + NH_2.CO.N(C_2H_5)_2$ . Große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.:  $142^\circ$  (ZANDE).

**Chloral-aa-Dipropylharnstoff**  $C_2HCl_3O + NH_2.CO.N(C_3H_7)_2$ . Krystalle (aus Aether). Schmelzp.:  $128^\circ$  (ZANDE).

Hydrat  $C_2HCl_3O.H_2O + NH_2.CO.N(C_3H_7)_2$ . Schmelzp.:  $51^\circ$  (Z.).

**Chloral-aa-Diisopropylharnstoff**  $C_2HCl_3O + NH_2.CO.N(C_3H_7)_2$ . Krystalle (aus Aether). Schmelzp.:  $121^\circ$  (ZANDE).

**Acetylharnstoff**  $C_4H_6N_2O_3 = NH_2.CO.NH.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ . B. Bei kürzerem Erwärmen von Aminoacetalhydrochlorid mit einem geringen Ueberschuss von KCN (MARCKWALD, B. 25, 2357). — Schmelzp.:  $105^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und heißem Aether, schwerer in  $CHCl_3$ , schwer in Aether und Ligroin. Beim Erwärmen mit etwas  $H_2SO_4$  entsteht  $\mu$ -Imidazon  $C_3H_4N_2O$ .

**Butyrylchloral und Harnstoff**. Beim Erhitzen von 30 g Butyrylchloralhydrocyanid mit ebenso viel Harnstoff auf  $100$ – $105^\circ$  entstehen Chlorcrotonylharnstoff  $C_4H_5ClO.NH.CO.NH_2$  (S. 1305) und wenig Butyrylchloralbiuret, neben etwas Biuret und Cyanursäure, (PINNER, LIESCHÜTZ, B. 20, 2348).

**Butyrylchloralbiuret**  $C_6H_8Cl_3N_4O_2 = CH_2.CHCl.CCl_2.CH \begin{smallmatrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} NH$ . D. Siehe oben. Sobald die Schmelze ganz undurchsichtig geworden, steigert man die Temperatur langsam auf  $120^\circ$  und erhält sie bei dieser Temperatur, bis die Masse völlig erstarrt ist. Dieselbe wird mit der 50fachen Menge Wasser aufgeköcht, wobei Butyrylchloralbiuret zurückbleibt. Dieses wird mit verd.  $NH_3$  gewaschen und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. — Kleine Prismen. Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Aether und Ligroin, äußerst wenig löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in kalter, verd. Natronlauge.

**Oenanthodiureid**  $C_9H_{10}N_4O_2 = (CO.N_2H_5)_3.C_7H_{14}$ . B. Beim Vermischen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Oenanthol (SCHIFF). — Kleine Nadeln. Kaum löslich in Alkohol und Aether. Schmilzt unter Zersetzung bei  $166^\circ$ . Entwickelt bei stärkerem Erhitzen  $NH_3$  und hinterlässt ein Gemenge von Cyanursäure, Hydrönanthamid und Oenanthoxaldin.

**Diönanthotriureid**  $C_{17}H_{26}N_6O_3 = (CO.N_2H_5)_3(C_7H_{14})_3$ . B. Beim Zusammenreiben von Harnstoff mit Oenanthol (SCHIFF). — Krystallpulver. Schmelzp.:  $162^\circ$ . Kaum löslich. Zerfällt beim Erhitzen in  $NH_3$ , Cyanursäure und Hydrönanthamid:  $3C_{17}H_{26}N_6O_3 = 5NH_3 + 3(CNHO)_3 + 2N_3(C_7H_{14})_3$ .

Erwärmt man das Di- oder Triureid mit Oenanthol auf dem Wasserbade, so entstehen Oenanthotetureid und Oenanthohexureid. Das Tetureid  $C_{25}H_{32}N_8O_4 (= 4C_7H_{14}N_2O + 3C_7H_{14}O - 3H_2O)$  ist ein amorphes, gelbes Pulver; Schmelzp.:  $155^\circ$ . — Das Hexureid  $C_{41}H_{54}N_{12}O_6 (= 6C_7H_{14}N_2O + 5C_7H_{14}O - 5H_2O)$  ist eine hornige Masse, die bei  $150^\circ$  geschmolzen erscheint. — Tet- und Hexureid sind in Wasser unlöslich, etwas löslich in Alkohol und Aether.

**Oenanthyliden-aa-Diäthylharnstoff**  $C_{17}H_{26}N_4O_2 = C_7H_{14}[NH.CO.N(C_2H_5)_2]_2$ . B. Aus Oenanthol und aa-Diäthylharnstoff, in Gegenwart von Aether (ZANDE, R. 8, 242). — Feine Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $95^\circ$ . Sehr leicht löslich.

**Oenanthyliden-aa-Dipropylharnstoff**  $C_{21}H_{34}N_4O_2 = C_7H_{14}[NH.CO.N(C_3H_7)_2]_2$ . Schmelzp.:  $113^\circ$  (ZANDE).

**Akroleinharnstoff**  $C_4H_6N_2O = CO.N_2H_2.C_3H_4$ . D. Durch Versetzen einer alkoholischen Harnstofflösung mit Akrolein (LEEDS, B. 15, 1160). — Amorphes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Mäßig löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ .

**Akryldiureid**  $C_5H_{10}N_4O_2 = (CO.N_2H_5)_3.C_3H_4$ . B. Aus Akrolein und konzentrierter wässriger Harnstofflösung (SCHIFF; vgl. B. 15, 1393). — Kleine Nadeln.

Akrolein und Harnstoff: LÜBY, M. 10, 300.

**Acetylenharnstoff (Glykouril)**  $C_4H_6N_4O_2 = (CO.N_2H_2)_2.C_2H_2$ . B. Bei der Einwirkung von Natriumamalga auf Allantoin (RHEINECK, A. 134, 219).  $C_4H_6N_4O_3 - O = C_4H_6N_4O_7$ . Beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. Glyoxal und 2 Thln. Harnstoff in 3 Thln. Wasser mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure (SCHIFF, A. 189, 157; BÖTTINGER, B. 11, 1787; WIDMAN, B. 19, 2479). Bei kurzem Erwärmen von 1 Vol. konzentrierter Glyoxallösung mit 2 Vol. einer konzentrierten Lösung von Harnstoff in Blausäure (von  $50\%$ ) auf  $90$ – $100^\circ$  (BÖTTINGER, B. 10, 1923). Beim Erhitzen von 10 Thln. Trichlormilchsäure mit 6 Thln. Harnstoff und 20–30 Thln. Wasser (PINNER, B. 17, 1999).  $CCl_3$ .

$CH(OH).CO_2H = CO_2 + HCl + CCl_2:CH(OH)[=CHCl_2.CHO]$  und  $CHCl_2.CHO + 2CO(NH_2)_2 = CHCl_2.CH(NH.CO.NH_2)_2 + H_2O = CHO.CH(NH.CO.NH_2)_2 + 2HCl = C_2H_2(NH.CO.NH_2)_2 + H_2O + 2HCl$ . Erhitzt man Trichlormilchsäure mit Harnstoff, ohne Zusatz von Wasser, so entsteht, neben Acetylenharnstoff, ein unlösliches Pulver  $C_2H_2Cl_2N_2O$  (Dichlorvinylharnstoff?) (P.). — D. Man löst ein Thl. Allantoïn in 30 Thln. kochendem Wasser und setzt allmählich einprocentiges Natriumamalgam hinzu. Die Lösung wird durch Schwefelsäure immer schwach sauer erhalten. — Kleine Oktaëder oder (bei langsamer Krystallisation) spiessige Nadeln. 1 Thl. löst sich bei  $17^\circ$  in 1075 Thln. Wasser (WIDMAN, B. 19, 2480). In heissem Ammoniak etwas löslicher als in heissem Wasser. Wird von concentrirter Jodwasserstoffsäure nicht verändert. Unzersetzt löslich in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Harnstoff und Hydantoïn und beim Kochen mit Barythydrat in Harnstoff (resp.  $CO_2$  und  $NH_3$ ) und Hydantoïnsäure. Giebt, mit Quecksilberoxydnitrat, einen weissen, flockigen Niederschlag; liefert kein Platindoppelsalz. Wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid kaum angegriffen. —  $Ag_2C_4H_4N_4O_2$ . Wird durch Fälen einer heissen Glykolorüllösung mit  $AgNO_3$  und  $NH_3$  in dicken, strohgelben Flocken erhalten (R.).

**Dinitroglykoloril**  $C_4H_4N_6O_6$ . a. *Derivat*  $CO \begin{matrix} \text{NH.CH.N(NO}_2\text{)} \\ \text{NH.CH.N(NO}_2\text{)} \end{matrix} \rangle CO$  (?). B. Beim Auflösen von 1 Thl. Glykoloril in 5 Thln. höchst konc.  $HNO_3$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 18). Man fällt die Lösung durch Wasser. — Pulver. Verpufft gegen  $217^\circ$ , ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Wasser entweichen  $CO_2$  und  $N_2O$ , und es entsteht Glykoloruin  $CO \begin{matrix} \text{NH.CH.CO}_2H \\ \text{NH.CH.CO}_2H \end{matrix} \rangle$  (?), das in grossen Prismen krystallisirt, bei  $147^\circ$  schmilzt und mit höchst konc.  $HNO_3$  kein Gas entwickelt (FR., KL., R. 7, 247).

b. **Isodinitroglykoloril**. B. Aus Glykoloril und höchst konc.  $HNO_3$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 8, 290). — Mikroskopische Krystalle. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in konc.  $HNO_3$ . Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Alkalien entwickeln sofort  $N_2O$  und erzeugen eine Säure  $C_4H_{12}N_6O_4$  (?).

**Dimethylglykoloril**  $C_6H_{10}N_4O_2 = CO \begin{matrix} \text{NH} - \text{CH.N(CH}_3\text{)} \\ \text{N(CH}_3\text{).CH.NH} \end{matrix} \rangle CO$ . B. Aus Glyoxal, Methylharnstoff und etwas  $HCl$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 19). — Feine Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei  $210^\circ$ , unter Schwärzung, zu schmelzen und ist bei  $260^\circ$  geschmolzen. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroïn.

**Dinitrodimethylglykoloril**  $C_6H_8N_6O_6 = CO \begin{matrix} \text{N(NO}_2\text{).CH.N(CH}_3\text{)} \\ \text{N(CH}_3\text{).CH.N(NO}_2\text{)} \end{matrix} \rangle CO$  (?). B. Aus 1 Thl. Dimethylglykoloril und 5 Thln.  $HNO_3$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 20, 248). — Pulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt.

**Tetramethylglykoloril**  $C_8H_{14}N_4O_2 = CO \begin{matrix} \text{N(CH}_3\text{).CH.N(CH}_3\text{)} \\ \text{N(CH}_3\text{).CH.N(CH}_3\text{)} \end{matrix} \rangle CO$ . B. Aus Glyoxal und ab-Dimethylharnstoff (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 248). — Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.:  $217^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $CHCl_3$ , weniger in Aether und Benzol. Löst sich in sehr konc. Salpetersäure unter Bildung eines Körpers  $C_8H_{14}N_4(NO_2)_2$ , der (aus Alkohol) in feinen Nadeln krystallisirt und bei  $225 - 226^\circ$  schmilzt; er löst sich unzersetzt in 40 Thln. kochenden Wassers; er löst sich schwer in Alkohol und Aether.

**Harnstoff und Ketone. Acetylbiuret**  $C_5H_7N_3O_3 = CO \begin{matrix} \text{CH}_3\text{.NH.CO} \\ \text{CH}_3\text{.NH.CO} \end{matrix} \rangle NH$ . B. Man lässt die vermischten höchst konc. Lösungen von (1 Mol.) s-Diaminoaceton und (2 Mol.)  $KCNO$  einige Tage lang stehen (RÜGHEIMER, MISCHER, B. 25, 1567). — Krystallinisch (aus Wasser). Schmilzt, unter Bräunung, gegen  $224^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether und Benzol.

**Dimethylglykoloril**  $C_6H_{10}N_4O_2 = CO \begin{matrix} \text{NH.C(CH}_3\text{).NH} \\ \text{NH.C(CH}_3\text{).NH} \end{matrix} \rangle CO$ . B. Bei eintägigem Stehen eines Gemisches aus 20 g Diacetyl, 35 g Harnstoff und 50 g Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBIE, R. 7, 251). — Feine Nadeln oder sehr kleine Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei  $290^\circ$ . Löslich in 500 Thln. kochenden Wassers. Sehr wenig löslich in kochendem Alkohol; unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol.



**Dinitroderivat**  $C_6H_6N_6O_6 = CO \begin{matrix} \text{NH.C(CH}_3\text{).N(NO}_2\text{)} \\ \text{NH.C(CH}_3\text{).N(NO}_2\text{)} \end{matrix} CO$ . *B.* Man löst 1 Thl.

Dimethylglykoluril  $C_4H_6[CO(NH_2)_2]$  in 5 Thln. höchst konc. Salpetersäure und gießt die Lösung, nach 24 Stunden, in 10 Thle. Wasser (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 253). — Krystalle. Schwärzt sich bei 230°. Wenig löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Beim Kochen mit Wasser entweichen 2 Mol.  $N_2O$ , 1 Mol.  $CO_2$ , und es entsteht Harnstoff.

**Acetylacetondiharnstoff**  $C_7H_{12}N_4O_2 = NH_2.CO.N:C(CH_3).CH_2.C(CH_3):N.CO.NH_2$ . *B.* Aus Acetylaceton und (2 Mol.) Harnstoff bei 100° (EVANS, *J. pr.* [2] 46, 352; A. und C. COMBES, *Bl.* [3] 7, 790). — Schmilzt bei 200°, unter Zersetzung. —  $C_7H_{12}N_4O_2.HCl$ . Krystalle, erhalten durch Versetzen einer Lösung von Acetylaceton und (2 Mol.) Harnstoff in Alkohol mit  $HCl$  (spec. Gew. = 1,19) (E.).

Schwefelderivate des Harnstoffes.

**Thioharnstoff (Sulfoharnstoff)**  $CH_4N_2S = CS(NH_2)_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Schmelzen von Rhodanammonium (REYNOLDS, *A.* 150, 224).  $NH_4.CNS = CS(NH_2)_2$ . Beim Behandeln von Isopersulfocyanssäure mit Jodphosphor und Wasser oder mit Zinn und Salzsäure (GLUTZ, *A.* 154, 39).  $C_2H_2N_2S_3 + H_2 = CH_4N_2S + CS_2$ . Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine ätherische Lösung von Cyanamid (BAUMANN, *B.* 6, 1375) oder vollständiger bei eintägigem Stehen einer konzentrierten wässrigen Cyanamidlösung mit überschüssigem, gelbem Schwefelammonium (BAUMANN, *B.* 8, 26).  $CN.NH_2 + H_2S = CS(NH_2)_2$ . — *D.* Man schmilzt (rohes) Rhodanammonium in emailirten Eisenschalen, bis ein kleinblasiger, gelber Schaum auftritt, und eine lebhafte Entwicklung von  $NH_3$ ,  $H_2S$  und  $CS_2$  erfolgt. Dann kühlt man rasch ab (durch allmähliches Eingießen von kaltem Wasser) und behandelt die erstarrte Masse mit kaltem, starkem Alkohol, welcher unverändertes Rhodanammonium aufnimmt. Den rückständigen Thioharnstoff krystallisiert man aus heissem Wasser um (CLAUS, *A.* 179, 113). — Dicke, rhombische (HINTZE, *J.* 1884, 462) Krystalle. Ist dem Thioharnstoff viel Rhodanammonium beigeemengt, so krystallisiert er in langen, breiten, perlmutterglänzenden Nadeln. Schmelzp.: 172° (CLAUS, *A.* 179, 141); 167° (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 364). Geschmolzen und wieder erstarrter Thioharnstoff zeigt den konstanten Schmelzp.: 149° (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 141). Spec. Gew. = 1,406 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562); 1,450 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1071). Molekulare Verbrennungswärme = 341,9 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 81). 1 Thl. löst sich in etwa 11 Thln. kalten Wassers (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 13). Fast unlöslich in kaltem, starkem Alkohol und in Aether. Geht, beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 140°, wieder in Rhodanammonium über. Dieselbe Reaktion erfolgt sofort beim Uebergießen von Thioharnstoff mit einer alkoholischen Lösung von Salpetrigäther (CLAUS, *A.* 179, 129) (Charakteristische Reaktion auf Thioharnstoff.) Thioharnstoff giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, sofort aber nach dem Behandeln mit Salpetrigäther. (Gewöhnlicher Harnstoff wird, in alkoholischer Lösung, von salpetriger Säure nicht angegriffen.) Bei mehrstündigem Erhitzen, für sich auf 160–170°, wird Thioharnstoff in Rhodanammonium zurück verwandelt. Bei längerem Erhitzen auf 170–180° tritt Spaltung in Rhodanganidin und thiokohlensaures Ammoniak ein.  $5CS(NH_2)_2 = 2CH_6N_6.CHSN + (NH_4)_2CS_3$ . Beim Erhitzen mit wässrigem Kali, im Rohr, auf 100° entstehen  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$  und Rhodankalium. Thioharnstoff wird leicht entschwefelt. Quecksilberoxyd, in eine kalte, wässrige Lösung von Thioharnstoff eingetragen, erzeugt Cyanamid. Ebenso wirken Bleioxyd u. s. w. (vgl. MULDER, SMIT, *B.* 7, 1634). Findet das Entschwefeln in höherer Temperatur (im Wasserbade) statt, so wird statt des Cyanamids das polymere Dicyandiamid erhalten (HOFMANN, *B.* 2, 605). Oxydationsmittel ( $HNO_3$ , Jod,  $H_2O_2$ ) erzeugen zunächst Carbaminoiminodisulfid ( $C_2H_6N_2S_2$ ); ebenso wirkt angesäuerte Chamäleonlösung. Mit Chamäleonlösung (ohne Säurezusatz) entstehen Harnstoff und  $K_2SO_4$  (MALV, *M.* 11, 278). Beim Kochen mit  $H_2O_2$  (+  $HCl$ ) entstehen  $NH_3$ , Schwefel,  $H_2SO_4$  und  $CO_2$  (HECTOR, *J. pr.* [2] 44, 499). Thioharnstoff verbindet sich direkt mit (1 Atom) Chlor, Brom, Jod. Ueberschüssiges Brom erzeugt, in der wässrigen Lösung,  $H_2SO_4$  und Harnstoff (vernünftigher entstanden aus zunächst gebildetem Cyanamid) (MAGGOWAN, *Soc.* 51, 379).  $CH_4N_2S + 8Br + 4H_2O = CN.NH_2 + H_2SO_4 + 8HBr$ .

Der Wasserstoff der Amidgruppen im Thioharnstoff kann in derselben Weise durch Alkohol- oder Säureradikale vertreten werden, wie im gewöhnlichen Harnstoff. Alkyl-derivate des Thioharnstoffes, die ein ungesättigtes Alkyl enthalten, wandeln sich, beim Erhitzen mit rauchender  $HCl$  auf 100°, in isomere Basen um, die unzersetzt sieden und unangenehm riechen.  $CH_2:CH.CH_2.NH.CS.NH.CH_3 = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2.N \end{matrix} \rangle C.NH.CH_3$ . Beim Kochen von Thioharnstoff mit Acetessigester entstehen Alkohol und Thiomethyluracil  $C_6H_6N_2OS$ . Bleibt eine alkoholische Lösung von Thioharnstoff mit Acetessigsäureäthyl-

ester und einigen Tropfen HCl stehen, so entsteht ein unbeständiger, krystallinischer Ester, aus welchem, durch Verseifen mit alkoholischem Kali das Salz  $K_2.C_4H_2N_2SO$  (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 25, 72) hervorgeht (BEHREND, *B.* 19, 219). Aus Thioharnstoff und  $CCl_3.SO_2Cl$  entsteht Thioharnstoffchlorid  $(CH_4N_2S)_2.Cl_2$ . Beim Kochen einer wässrigen Thioharnstofflösung mit Brombrenzweinsäure werden Sulfvinursäure, Cyanamid und HBr gebildet. Ebenso entstehen aus Thioharnstoff und Dibrombernsteinsäure ganz glatt Fumarsäure und Cyanamid (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 25, 79).  $C_4H_4Br_4O_4 + CS(NH_2)_2 = C_4H_4O_4 + CN.NH_2 + 2HBr + S$ . Mit Aldehyden vereinigt sich der Thioharnstoff unter Wasseraustritt. Substitutionsprodukte von Aldehyden und Ketonen, von der Form  $-CHCl.COR$  verbinden sich mit Thioharnstoff, unter Abgabe von  $H_2O$  und HCl, zu Aminothiazolen.  $CH_3Cl.CHO + CS(NH_2)_2 = C_3H_4N_2S + H_2O + HCl$ . Verhalten von Thioharnstoff gegen Natriumamalgam: BERNTHSEN, *A.* 192, 55.

Thioharnstoff verbindet sich mit (1 Mol.) Säuren, einigen Metalloxyden, mit Salzen u. s. w. Er bildet ausnehmend leicht Additionsprodukte. Die Verbindungen des Thioharnstoffes mit Metallchloriden verhalten sich nicht wie blosse Additionsprodukte (s. die Verbindung mit  $Cu_2Cl_2$ ). Aus der Verbindung  $2CH_4N_2S.AgCl$  erhält man mit Äthyljodid das gummöse Additionsprodukt  $CH_4N_2S.AgJ + CH_4N_2S.C_2H_5Cl$ , welchem, durch Alkohol, die Verbindung  $CH_4N_2S.C_2H_5Cl$  entzogen wird. Mit Äthyljodid entsteht aus  $CH_4N_2S.AgJ$  die gummöse Masse  $CH_4N_2S.C_2H_5J + AgJ$ , die sich unzersetzt in Alkohol löst, von Wasser aber in  $AgJ$  und  $CH_4N_2S.C_2H_5J = NH_2.C(NH).SC_2H_5.HJ$  zerfällt (RATHEKE, *B.* 17, 308).

Verbindungen mit Säuren.  $CH_4N_2S.HCl$ . Kann nicht direkt aus Thioharnstoff und Salzsäure dargestellt werden (REYNOLDS; CLAUS). Man erhält die Verbindung nur, wenn man das Zinnchlorürdoppelsalz (erhalten durch Versetzen einer Lösung von Thioharnstoff mit Salzsäure und  $SnCl_2$ ) mit  $H_2S$  zerlegt. — Undeutliche Blättchen (GLUTZ). —  $CH_4N_2S.HJ$ . Tafelförmige Platten (GLUTZ). —  $CH_4N_2S.HNO_3$ . *D.* Man versetzt eine kalt-gesättigte wässrige Lösung von Thioharnstoff mit überschüssiger Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25). — Krystalle (REYNOLDS).

Chlorid  $(CH_4N_2S)_2.Cl_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine konzentrierte alkoholische Lösung von Thioharnstoff (CLAUS, *A.* 179, 139). Entsteht auch bei der Einwirkung von Chlorjod oder von  $CCl_3.SO_2Cl$  auf eine alkoholische Lösung von Thioharnstoff (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 33, 188). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unter Zersetzung und Abscheidung von Schwefel. Unlöslich in Äther. Beim Einleiten von  $H_2S$  in die Lösung in absol. Alkohol entstehen Thioharnstoff und HCl (MACGOWAN, *Soc.* 51, 380).  $AgCN$  erzeugt  $HCN$ ,  $NH_4Cl$  und Rhodanide; mit  $KCN$  erhält man Thioharnstoff,  $HCN$  und  $NH_3$  (G.). Liefert mit verdünnter  $HNO_3$  das Nitrat  $(CH_4N_2S.NO_3)_2$ . Mit  $KJ$  entsteht das Jodid  $(CH_4N_2S)_2.J_2$ .

Bromid  $(CH_4N_2S)_2.Br_2$ . *B.* Beim Eintröpfeln von (1 Mol.) Brom in eine konzentrierte alkoholische (CLAUS), oder besser wässrige (MACGOWAN, *Soc.* 51, 378) Lösung von (1 Mol.) Thioharnstoff. — Krystalle, von der gleichen Löslichkeit wie die Chlorverbindung. Wird von Natriumamalgam wieder in Thioharnstoff umgewandelt. Wasser bewirkt sofortige Spaltung in Schwefel, Thioharnstoff und Cyanamid (oder Dicyandiamid?).  $(CH_4N_2S)_2.Br_2 = CH_4N_2S + CN.NH_2 + S + 2HBr$ .

Jodid  $(CH_4N_2S)_2.J_2$ . *B.* Beim Zusammenreiben des Chlorides  $(CH_4N_2S)_2.Cl_2$  mit  $KJ$  und etwas Alkohol (MACGOWAN, *J. pr.* [2] 33, 192). Man wäscht das Produkt mit Benzol. — Lange Prismen. Löst sich in Wasser, Alkohol und Äther, unter Abgabe von Jod. Auch beim Erwärmen mit verdünnter  $HCl$  wird Jod frei. Alkalien spalten Schwefel ab.

Verbindungen mit Metalloxyden (REYNOLDS). —  $2CH_4N_2S.3HgO + 3H_2O$ . *D.* Durch Fällen einer etwas verdünnten Lösung von Thioharnstoff mit fast neutralem Quecksilbernitrat. — Krystallinisch. Verliert Thioharnstoff beim Waschen mit Wasser.

Verbindungen mit Salzen: REYNOLDS; MALY, *B.* 9, 172; CLAUS, *B.* 9, 226; RATHEKE, *B.* 17, 307. —  $4CH_4N_2S.NH_4Cl$ . Schmelzp.:  $154^\circ$  (REYNOLDS, *Soc.* 59, 385). —  $4CH_4N_2S.NH_4Br$ . Seideglänzende Nadeln. Schmilzt bei  $173-174^\circ$  und fängt bei  $178-180^\circ$  an, sich zu zersetzen (REYNOLDS, *Soc.* 53, 858; 59, 384). Leicht löslich in heissem absol. Alkohol, sehr wenig in kaltem. —  $4CH_4N_2S.NH_4J$ . Schmelzp.:  $186^\circ$  (REYNOLDS, *Soc.* 59, 385). —  $CH_4N_2S + NH_4SCN$ . Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.:  $144^\circ$ ; 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei  $25^\circ$  23,1 Thle. (CARRARA, *G.* 22 [1] 341). —  $4CH_4N_2S + N(C_2H_5)_3Br$ . Schmelzp.:  $138^\circ$  (R., *Soc.* 59, 392). —  $3CH_4N_2S + N(C_2H_5)_3H_2Br$ . Schmelzp.:  $133-134^\circ$  (R.). —  $2CH_4N_2S + N(C_2H_5)_3.HBr$ . Kleine Prismen (R.). —  $3CH_4N_2S + N(C_2H_5)_3.HBr$  (R.). —  $2CH_4N_2S + N(C_2H_5)_4Br$ . Prismen. Schmelzp.:  $159-160^\circ$  (R.). —  $2CH_4N_2S + N(C_2H_5)_4J$ . Schmelzp.:  $135^\circ$  (R.). —  $2CH_4N_2S + ZnCl_2$ . Prismen (M.). —  $2CH_4N_2S + CdSO_4$ . Kurze, dicke Prismen (M.). —  $2CH_4N_2S + HgCl_2$ . Krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Alkohol. —  $4CH_4N_2S + HgCl_2$ . Leicht lösliche Krystalle (CLAUS). —  $CH_4N_2S + HgJ_2$ .



(M.). —  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{Hg}(\text{CNS})_2$ . Nadeln. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $\text{HgS}$ , Blausäure und Dicyandiamid (NENCKI, *B.* 6, 598). —  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{PbCl}_2$ . Nadeln (CLAUS, *A.* 179, 132). —  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{Pb}(\text{CNS})_2$  (CLAUS). —  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{TiSO}_4$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Beständig (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 146). —  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{SnCl}_2$  (M.). —  $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S})_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{PtCl}_2$ . *D.* Aus Thioharnstoff und neutraler Platinchloridlösung. — Voluminöser, rother, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether (R.). —  $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Wurde zufällig erhalten. — Weingelbe Prismen; leicht löslich in Wasser und Alkohol (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 143). —  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{CuSO}_4$ . Farblose Nadeln oder Prismen (PRÄTORIUS). —  $6\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Entsteht beim Digeriren von Thioharnstoff mit  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ; beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Kupferblech und  $\text{HCl}$ , wobei das Kupfer sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung löst. Entsteht, neben Thioharnstoffchlorid, beim Versetzen einer kochenden Lösung von Thioharnstoff mit einer verdünnten Kupferchloridlösung (RATHEKE, *B.* 17, 299). — Grofse, tetragonale, farblose Krystalle. Wird aus der wässerigen Lösung durch  $\text{HCl}$ ,  $\text{KCl}$  u. s. w. gefällt. Reagirt deutlich alkalisch. Wird von  $\text{H}_2\text{S}$  sehr schwer zersetzt, spaltet aber, beim Erwärmen mit  $\text{NH}_3$ , leicht  $\text{Cu}_2\text{S}$  ab. — Dieses und die nachfolgenden Salze sind offenbar keine blofsen Additionsprodukte. Das Kupferchlorürsalz absorbiert z. B. kein Kohlenoxyd. Aus Thioharnstofflösung,  $\text{Cu}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  entsteht ein lösliches Carbonat, das  $\text{Cu}_2\text{O}$  hält, obgleich kein kohlensaures Kupferoxydul bekannt ist. Auch aus metallischem Kupfer und Thioharnstofflösung entsteht, an kohlenensäurehaltiger Luft, das Carbonat. —  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Fällt beim Versetzen einer kalten, verdünnten Lösung von Thioharnstoff mit wenig  $\text{CuCl}_2$  nieder. Kann auch durch Zusammenbringen mit Thioharnstoff mit  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und etwas  $\text{HCl}$  bereitet werden (RATHEKE, *B.* 17, 301). Mikroskopische Nadeln; völlig unlöslich in Wasser. —  $4\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Entsteht durch Zusammenbringen der beiden Salze  $6\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (R.). Glänzende, platte Nadeln. Zerfällt durch Wasser wieder in die beiden Salze. —  $5\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{Cu}_2(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Scheidet sich allmählich aus beim Eintropfen von  $\text{CuSO}_4$  in eine kalte Thioharnstofflösung. Entsteht auch beim Versetzen des Salzes  $6\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit verdünnter Schwefelsäure (RATHEKE, *B.* 17, 301; vgl. PRÄTORIUS). Seideglänzende, platte Nadeln. —  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{AgCl}$ . Nadeln, löslich in Salzsäure (V.). Schmelzp.:  $170$  bis  $171^\circ$  (R., *Soc.* 61, 252). — Verhalten gegen Aethyljodid siehe S. 1317). —  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{S} \cdot \text{AgBr}$ . Nadeln. Schmelzp.:  $120 - 121^\circ$  (R., *Soc.* 53, 861; 61, 251). —  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{AgJ}$ . Krystallinischer Niederschlag (R., *Soc.* 61, 253). —  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{AgCN}$ . Schmilzt bei  $126^\circ$  zu einem schwarzen Oele (R., *Soc.* 61, 253). —  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{AgNO}_3$ . Seideglänzende Nadeln (aus Wasser) (KURNAKOW, *B.* 24, 3960). —  $3\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{AgNO}_3$  (KURNAKOW; REYNOLDS, *Soc.* 61, 250). Schmelzp.:  $141^\circ$  (R.). —  $6\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (CLAUS). —  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{AuCl}$ . Monokline Krystalle (RATHEKE, *B.* 17, 306).

Additionsprodukte des Thioharnstoffes. **Verbindung**  $8\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{SiBr}_4$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen von 100 g Thioharnstoff in ein Gemisch aus 28 ccm  $\text{SiBr}_4$  und 250 ccm Benzol (REYNOLDS, *Soc.* 51, 203). Man lässt über Nacht stehen, erhitzt dann drei Stunden lang auf dem Wasserbade, filtrirt und kocht den abfiltrirten Niederschlag mit Benzol aus. — Amorph. Zersetzt sich oberhalb  $100^\circ$ . Unlöslich in Benzol,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ . Stöfst an feuchter Luft  $\text{HBr}$  aus. Zersetzt sich beim Kochen mit absolutem Alkohol, unter Bildung von Kieselerde, Aethylrhodanid,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  und der Verbindungen  $4\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{NH}_4\text{Br}$  und  $(\text{CH}_5\text{N}_2\text{S})_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ .

**Verbindung**  $8\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} + \text{SiBr}_4 + (\text{CN})_2$ . *B.* Bei 6stündigem Kochen von Thioharnstoff mit  $\text{SiBr}_4$  und Benzol (REYNOLDS, *Soc.* 51, 205). — Amorph.

**Thioharnstoff und Methyljodid**  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CH}_3\text{J} = \text{JC}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{SCH}_3$  (?). *B.* Thioharnstoff und Methyljodid verbinden sich, bei längerem Stehen in der Kälte, leicht und vollständig (BERNTSEN, KLINGER, *B.* 11, 493). — Prismen. Schmelzp.:  $117^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt mit Silberoxyd  $\text{AgJ}$  und einen stark basischen Körper  $[\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CH}_3(\text{OH})]$  (?). Quecksilberoxyd wirkt schon in der Kälte ein und scheidet eine flockige Substanz ab, die beim Erhitzen  $\text{HgJ}_2$  und Methylsulfid ausgiebt. Gleichzeitig entsteht Cyanamid, resp. Dicyandiamid. —  $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{CH}_3\text{Cl})_2 \cdot \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle.

**Thioharnstoff und Aethylbromid**  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . *B.* Aus Thioharnstoff, Aethylbromid und Alkohol bei  $100^\circ$  (CLAUS, *A.* 179, 145). — Hexagonale Täfelchen. Entwickelt schon bei  $100^\circ$  schwefelhaltige Produkte.

**Verbindung**  $(\text{CH}_5\text{N}_2\text{S})_3 \cdot \text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ . *B.* Entsteht, neben  $4\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{NH}_4\text{Br}$ , bei der Einwirkung von absolutem Alkohol auf  $8\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{SiBr}_4$  (REYNOLDS, *Soc.* 53, 862). — Kleine Prismen.

**Thioharnstoff und Aethyljodid.** a. **Verbindung**  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (CLAUS, *B.* 8, 41; BERNTSEN, KLINGER). Entsteht auch aus  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{AgCl}$  und Aethyljodid (RATHEKE, *B.* 17,

308). — Undeutliche Krystalle. Äußerst unbeständig. Gibt mit  $Ag_2O$  einen stark basischen Körper. Quecksilberoxyd erzeugt eine Verbindung von Jodquecksilber mit Aethylsulfid und daneben Cyanamid. Zersetzt sich, bei längerem Kochen mit Kalilauge, unter Bildung von Merkaptan. Auch beim Kochen mit Ammoniak entweicht Merkaptan, daneben entstehen  $NH_4J$  und Guanidinsalz (RATHKE).  $NH_2.C(NH).S.C_2H_5.HJ + NH_3 = C_2H_5.SH + CH_3N_3.HJ$ . —  $(CH_4N_3S.C_2H_5.Cl)_2.PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Rhombische Tafeln.

b. Verbindung  $2CH_4N_3S + C_2H_5J$ . Nadeln. Viel beständiger als die Verbindung  $CH_4N_3S.C_2H_5J$ . Lässt sich unzersetzt aus Alkohol umkrystallisiren. Zersetzt sich nur langsam beim Kochen mit Wasser, aber sofort durch kochende Kalilauge (CLAUS, B. 8, 41).

Trichlormethylsulfinsaure Thioharnstoff  $CH_4N_3S + CCl_3.SO_2H$ . B. Beim Versetzen einer Lösung gleicher Moleküle Thioharnstoff und trichlormethylsulfinsaurem Ammoniak in absol. Alkohol mit einem geringen Ueberschuss an konc.  $HCl$  (MACGOWAN, Soc. 51, 667). — Flache Prismen (aus kaltem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei  $139^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Brom erzeugt das Bromid  $CCl_3.SO_2Br$ .

Thioharnstofftrichlormethylsulfinyl  $(CH_4N_3S + CCl_3SO_2)_2$ . B. Durch Vermischen der konc. wässrigen Lösung von Thioharnstoffchlorid und trichlormethylsulfinsaurem Ammoniak (MACGOWAN, Soc. 51, 666).  $CCl_3.SO_2.NH_4 + CH_4N_3S.Cl = CH_4N_3S.CCl_3SO_2 + NH_4Cl$ . — Nadeln. Schmelzp.:  $124-125^\circ$ . In Alkohol viel leichter löslich als in Wasser. Kalilauge scheidet Schwefel aus. Brom erzeugt  $CCl_3.SO_2Br$ .

Verbindung  $CH_4N_3S.CCl_3SO_2$  (?). B. Entsteht, neben Thioharnstoffchlorid, beim Eintropfen von  $CCl_3.SO_2Cl$  in eine abgekühlte, alkoholische Lösung von Thioharnstoff (MACGOWAN, Soc. 51, 669). Man fällt durch ein gleiches Vol. Aether das Thioharnstoffchlorid und verdunstet das Filtrat, in der Kälte, über  $H_2SO_4$ . Man wäscht den Rückstand mit  $CS_2$  und krystallisirt ihn dann aus Alkohol um. — Sehr feine, seidenglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Kalilauge scheidet keinen Schwefel aus. Brom erzeugt  $CCl_3.SO_2Br$ .

Thioharnstoff und Acetylchlorid  $CH_4N_3S.C_2H_5OCl$ . B. Wird aus den Komponenten bei  $40^\circ$  gebildet (CLAUS, B. 8, 42). — Krystalle. Löst sich unzersetzt in kaltem Alkohol; beim Kochen damit tritt Zerlegung ein, ohne dass Acetylthioharnstoff gebildet wird.

Chloressigsäure verbindet sich direkt mit Thioharnstoff zu salzsaurem Thiohydantoïn (S. 1327).

Trichloressigsäure und Thioharnstoff: CLAUS, B. 9, 228.

Oxalsäurediäthylester und Thioharnstoff.  $C_8H_{18}N_4S_2O_4 = 2(CH_4N_3S) + C_2O_4(C_2H_5)_2$ . B. Beide Körper verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort (NENCKI, B. 7, 780). — Monokline Krystalle. Schmilzt, unter Zerfallen in seine Bestandtheile, bei  $150^\circ$ . Wird durch kochendes Wasser rasch in die Komponenten zerlegt. Ammoniak fällt Oxamid aus.

Alkylderivate des Thioharnstoffes. Man erhält dieselben durch Zusammenbringen von Senfölen mit  $NH_3$  oder Basen. Die Monoalkylderivate  $NH_2.CS.NHR$  werden durch eine Lösung von  $Pb(OH)_2$  in Natron entschweifelt, die ab-Dialkylderivate und die Trialkylderivate nicht (DIXON, Soc. 63, 325). Durch ammoniakalische Silberlösung erfolgt aber stets und leicht Entschweifung.

Methylthioharnstoff  $C_2H_5N_3S = NH_2.CS.NH(CH_3)$ . Prismen. Schmelzp.:  $118^\circ$  (ANDREASCH, M. 2, 277). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. — Das Hydrojodid  $C_2H_5N_3S.HJ$  bildet große Blätter; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt unter  $100^\circ$  und giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von  $AgJ$  und der Silberverbindung des Methylthioharnstoffes. Mit Silberoxyd entstehen  $AgJ$  und Methylcyanamid (BERNTSEN, KLINGER, B. 11, 493).  $HNO_3$  erzeugt Dimethyldithiotetrahydrotriazol  $C_4H_7N_3S_2$ .

Dimethyldithiotetrahydrotriazol  $C_4H_7N_3S_2 = NH \begin{matrix} < CS.N.CH_3 \\ CS.N.CH_3 \end{matrix}$ . B. Aus Methylthioharnstoff und  $HNO_2$  (HECTOR, J. pr. [2] 44, 506). — Oel.

Dimethylthioharnstoff  $C_3H_7N_3S$ . a. **ab-(s)-Derivat**  $CS(NH.CH_3)_2$ . B. Aus Methylsenföl und Methylamin (ANDREASCH, M. 2, 277). — Große, äußerst zerfließliche Tafeln (TRAUMANN, A. 249, 49). Schmelzp.:  $51,5^\circ$  (HECHT, B. 23, 286). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol,  $CHCl_3$  und Aceton, ziemlich schwer in Aether,  $CS_2$  und Benzol, sehr schwer in Ligroïn.

b. **aa-(a)-Derivat**  $NH_2.CS.N(CH_3)_2$ . Zerfließliche Prismen. Schmelzp.:  $81-82^\circ$  (SPICA, CARRARA, G. 19, 422). Beim Erhitzen mit Chloraceton entsteht salzsaures Dimethylamin. Beim Erhitzen mit  $\omega$ -Bromacetophenon entstehen  $NH(CH_3)_2.HBr$  und  $\omega$ -Rhodanacetophenon.



**Aethylthioharnstoff**  $C_3H_5N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $113^\circ$  (HOFMANN, B. 1, 27; 18, 2788). Außerst löslich in Wasser und Alkohol. Wird in wässriger oder alkoholischer Lösung durch PbO und HgO leicht entschweifelt: es bilden sich Triäthylmelamin  $[CN.NH(C_2H_5)]_3$  und Schwefelmelalle (HOFMANN, B. 2, 602). Salpetrige Säure erzeugt Äethylsenföl u. A. (DIXON, Soc. 61, 525).

**Diäthylthioharnstoff**  $C_5H_{12}N_2S$ . a. **ab-(s)-Derivat**  $CS(NH.C_2H_5)_2$ . B. Aus Äethylsenföl und Äethylamin; beim Erhitzen des Äethylthiocarbaminsäuresalzes  $NH.C_2H_5.CS_2.N(C_2H_5)_2$  mit Alkohol im Rohr auf  $110-120^\circ$  (HOFMANN, B. 1, 26). — Krystalle. Schmelzp.:  $77^\circ$ . Zerfällt bei der Destillation mit  $P_2O_5$  in Äethylamin und Äethylsenföl. Jod wirkt auf eine heisse alkoholische Lösung dieses Thioharnstoffes ein und scheidet Schwefel ab, erzeugt aber kein Äethylsenföl (RUDNEW, Z. 10, 191). Geht, beim Behandeln mit HgO, in ab-Diäthylharnstoff über. Erfolgt die Einwirkung von HgO in Gegenwart von Äethylamin, so entsteht Triäthylguanidin (HOFMANN, B. 2, 601). Äethylenbromid erzeugt bei  $100^\circ$  einen Körper  $C_7H_{16}Br_2N_4S_2$  und bei höherer Temperatur Äethylen-diäthylpseudothioharnstoff. Trimethylenbromid erzeugt einen Körper  $C_{13}H_{18}N_4S_2$ .

**Jodmethylat**  $C_5H_{15}JN_2S = CS(NH.C_2H_5)_2.CH_3J$ . Krystallmasse (NOAH, B. 23, 2195). Die freie Base ist ölig. Beim Erhitzen mit Ammoniak entsteht Diäthylguanidin. —  $(C_6H_{14}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Blättchen (N.). — Pikrat  $C_6H_{14}N_2S.C_6H_5(NO_2)_3.OH$ . Schmelzp.:  $116^\circ$ .

**Jodäthylat (Triäthylthioharnstoffhydrojodid)**  $C_7H_{17}JN_2S = CS(NH.C_2H_5)_2.C_2H_5J$ . —  $(C_6H_{16}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ . Krystallinisch (NOAH, B. 23, 2197). — Pikrat  $C_7H_{16}N_2S.C_6H_5(NO_2)_3.OH$ . Rhombische Blättchen. Schmelzp.:  $72^\circ$  (NOAH).

**Jodpropylat (Diäthylpropylthioharnstoffhydrojodid)**  $C_8H_{19}JN_2S = CS(NH.C_2H_5)_2.C_3H_7J$ . — Pikrat  $C_8H_{18}N_2S.C_6H_5(NO_2)_3.OH$ . Rhombische Täfelchen. Schmelzp.:  $65-66^\circ$  (NOAH, B. 23, 2197).

**Jodisoamylat (Diäthylisoamylthioharnstoffhydrojodid)**  $C_{10}H_{23}JN_2S = CS(NH.C_2H_5)_2.C_5H_{11}J$ . — Die freie Base  $C_{10}H_{22}N_2S$  ist ein gelbes Oel (NOAH, B. 23, 2197).

**Jodallylat (Diäthylallylthioharnstoffhydrojodid)**  $C_8H_{17}JN_2S = CS(NH.C_2H_5)_2.C_3H_5J$ . — Die freie Base ist ölig (NOAH, B. 23, 2197).

b. **aa-(a)-Derivat**  $NH_2.CS.N(C_2H_5)_2$ . Zerfielslich. Schmelzp.:  $169-170^\circ$  (SPICA, CARRARA, G. 19, 423).

**Triäthylthioharnstoff**  $C_7H_{16}N_2S = NH(C_2H_5).CS.N(C_2H_5)_2$ . Große Krystalle (GRODZKI, B. 14, 2754). Schmelzp.:  $26^\circ$ . Siedet unter geringer Zersetzung bei  $205^\circ$ . Siedet unzersetzt im Vakuum. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird von kochender Natronlauge nicht verändert, entwickelt aber, beim Schmelzen mit Kali, Äethylamin und Diäthylamin. Gibt mit  $P_2O_5$  Äethylsenföl.

**Teträthylthioharnstoff**  $C_9H_{20}N_2S = CS[N(C_2H_5)]_2$ . B. Das jodwasserstoffsäure Salz entsteht beim Erwärmen von Triäthylharnstoff mit Äethyljodid auf  $100^\circ$  (GRODZKI). — Flüssig. Siedep.:  $216^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9345 bei  $15^\circ$ . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren. Starke Base; bläut Lackmuspapier und treibt  $NH_3$  aus. Sehr beständig. Wird von Natronlauge nicht verändert; beim Schmelzen mit Kali entweicht Diäthylamin. Rauchende Salzsäure ist, in der Kälte, ohne Wirkung. Entwickelt mit  $P_2O_5$  kein Senföl. — Das jodwasserstoffsäure Salz krystallisiert.

**Oxyäthylthioharnstoff**  $C_3H_8N_2SO = OH.CH_2.CH_2.S.C(NH).NH_2$ . B. Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit  $CH_2Cl.CH_2.OH$  (SCHATZMANN, A. 261, 2). —  $C_3H_8N_2SO.HCl$ . Kleine Prismen.

**ab-Methyläthylthioharnstoff**  $C_4H_{10}N_2S = NH(CH_3).CS.NH(C_2H_5)$ . Krystallinisch. Schmelzp.:  $54^\circ$  (HOFMANN, B. 1, 27).

**Propylthioharnstoff**  $C_4H_9N_2S = NH_2.CS.NH.C_3H_7$ . Glasglänzende, monokline (HAUSHOFFER, B. 23, 283) Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $110^\circ$  (HECHT, B. 23, 283). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

**ab-Methylpropylthioharnstoff**  $C_5H_{12}N_2S = NH(CH_3).CS.NH.C_3H_7$ . Glasglänzende Blättchen (aus ganz verd. Alkohol). Schmelzp.:  $79^\circ$  (HECHT, B. 23, 284). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, äußerst leicht in Aceton und  $CHCl_3$ , leicht in Äther,  $CS_2$  und Benzol, unlöslich in Ligoïn.

**ab-Äethylpropylthioharnstoff**  $C_6H_{14}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH.C_3H_7$ . Kleine Blättchen. Schmelzp.:  $52^\circ$  (HECHT, B. 23, 284). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

**ab-Dipropylthioharnstoff**  $C_7H_{16}N_2S = NH(C_3H_7).CS.NH.C_3H_7$ . Perlmutterglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $71^\circ$  (HECHT);  $68^\circ$  (CHANCEL, B. 26 [2] 87). Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Isopropylthioharnstoff**  $C_4H_{10}N_2S = NH_2.CS.NH(C_3H_7)$ . Blättchen. Schmelzp.:  $157^{\circ}$  (JAHN, M. 3, 168).

a b-Diisopropylthioharnstoff  $C_7H_{16}N_2S = CS(NH.C_3H_7)_2$ . Feine verfilzte Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.:  $161^{\circ}$  (JAHN).

**Butylthioharnstoff**  $C_5H_{12}N_2S = NH(C_4H_9).CS.NH_2$ . a. **Mit normalem Butyl**. Krystalle. Schmelzp.:  $79^{\circ}$  (HOFMANN, B. 7, 512).

b. **Mit Isobutyl**. Krystalle. Schmelzp.:  $93,5^{\circ}$  (HOFMANN, B. 7, 511).

c. **Mit sekundärem Butyl**  $CH_3.CH(C_2H_5)$ . Krystalle. Schmelzp.:  $133^{\circ}$  (HOFMANN, B. 7, 513).

d. **Mit tertiärem Butyl**  $C(CH_3)_3$ . Große, glänzende, prismatische Krystalle. Schmelzp.:  $165^{\circ}$  (RUDNEW, Z. 11, 179).

ab-Methylbutylthioharnstoff  $C_6H_{14}N_2S = NH(CH_3).CS.NH(C_4H_9)$ . a. **Isobutyl-derivat**. Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.:  $77,5^{\circ}$  (HECHT, B. 25, 813). Sehr leicht löslich in Alkohol, äußerst leicht in  $CHCl_3$  und Aceton, sehr schwer in Ligroin.

b. **Sekundärbutylderivat**  $NH(CH_3).CS.NH.CH(CH_3).C_2H_5$ . Rhombische Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $79-80^{\circ}$  (DIXON, Soc. 63, 321).

ab-s-Aethylbutylthioharnstoff  $C_7H_{16}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_4H_9)$ . a. **Isobutyl-derivat**. Blättchen. Schmelzp.:  $77,5^{\circ}$  (HECHT, B. 25, 814).

b. **Sekundärbutylderivat**. Schmelzp.:  $57-58^{\circ}$  (DIXON).

ab-Dibutylthioharnstoff  $C_9H_{20}N_2S = CS(NH.C_4H_9)_2$ . a. **Diisobutylthioharnstoff**  $CS[NH.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$ . Dünne Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $87-88^{\circ}$  (DIXON, Soc. 63, 319).

b. **Disekundärbutylthioharnstoff**  $CS[NH.CH(CH_3).C_2H_5]_2$ . Kleine Prismen (aus Benzol). Schmelzp.:  $100-101^{\circ}$  (DIXON).

c. **Ditertiärbutylthioharnstoff**  $CS[NH.C(CH_3)_3]_2$ . B. Aus Trimethylcarbinamin und Butylenfö (mit tertiärem Butyl); beim Erhitzen des Salzes  $NH(C_4H_9).CS.N(C_4H_9)_3$  (aus Trimethylcarbinamin und  $CS_2$ ) mit Alkohol (RUDNEW, Z. 11, 180). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $162^{\circ}$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

**Isoamylthioharnstoff**  $C_8H_{18}N_2S = NH(C_5H_{11}).CS.NH_2$ . Monokline Krystalle (ARZRUINI, J. 1874, 798). Schmelzp.:  $93^{\circ}$  (HOFMANN, B. 3, 264).

ab-(s)-Methylisoamylthioharnstoff  $C_7H_{16}N_2S = NH(CH_3).CS.NH.C_5H_{11}$ . Rhomben (aus Alkohol). Schmilzt bei  $77^{\circ}$  (DIXON, Soc. 63, 323).

ab-(s)-Aethylisoamylthioharnstoff  $C_8H_{18}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH.C_5H_{11}$ . Krystallinisch. Schmelzp.:  $45-46^{\circ}$  (DIXON).

**Diisoamylthioharnstoff**  $C_{11}H_{24}N_2S$ . a. **aa-Derivat**  $NH_2.CS.N(C_5H_{11})_2$ . Schuppen. Schmelzp.:  $208-209^{\circ}$  (SPICA, CARRARA, G. 19, 423). Beim Erhitzen mit  $\omega$ -Bromacetophenon entstehen  $\omega$ -Rhodanacetophenon und  $NH(C_5H_{11})_2.HBr$ .

b. **ab-(s)-Derivat**  $CS(NH.C_5H_{11})_2$ . Glänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $72-73^{\circ}$  (DIXON, Soc. 63, 323).

**Hexylthioharnstoff**  $C_7H_{16}N_2S = NH_2.CS.NH(C_6H_{13})$ . Fettglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $83^{\circ}$  (FRENTZEL, B. 16, 746).

**Dihexylthioharnstoff**  $C_{13}H_{28}N_2S = CS(NH.C_6H_{13})_2$ . D. Durch Erhitzen des dithiocarbaminsauren Salzes  $NH(C_6H_{13}).CS_2.NH_3(C_6H_{13})$  (FRENTZEL). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $40^{\circ}$ .

**Oktylthioharnstoff**  $C_9H_{20}N_2S = NH(C_8H_{17}).CS.NH_2$ . Mit sekundärem Oktyl (aus Ricinusöl-Oktylalkohol). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $114^{\circ}$  (JAHN, M. 3, 173; vgl. B. 8, 804). In Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

**Septdekylthioharnstoff**  $C_{18}H_{38}N_2S = NH_2.CS.NH(C_{17}H_{35})$ . Schmelzp.:  $110-111^{\circ}$  (TURPIN, B. 21, 2490). Schwer löslich in Alkohol.

**Diseptdekylthioharnstoff**  $C_{35}H_{72}N_2S = CS(NH.C_{17}H_{35})_2$ . B. Bei 20stündigem Erhitzen, im Rohr auf  $100^{\circ}$ , von septekyldithiocarbaminsaurem Septdekylamin mit Alkohol (TURPIN). — Schmelzp.:  $94^{\circ}$ . Schwer löslich in Alkohol.

**Allylthioharnstoff (Thiosinamin)**  $C_4H_8N_2S = NH(CH_2.CH:CH_2).CS.NH_2$ . B. Bei längerem Stehen von Allylsenfö mit wässrigem Ammoniak (DUMAS, PELOUZE, A. 10, 326). — Monokline Krystalle (SCHABUS, J. 1854, 599; BERTHELOT, LUCA, J. 1855, 656); rhombische Krystalle (KEFERSTEIN, J. 1856, 586; MÜLLER, A. 52, 9). Schmelzp.:  $78,4^{\circ}$  (TORNÖE, B. 21, 1288). Unlöslich in Benzol. Ziemlich löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Verbindet sich direkt mit Säuren, Salzen, Haloiden, Cyan, Aethyljodid u. s. w. Zerfällt, beim Behandeln mit  $HgO$  oder  $PbO$ , in  $H_2S$  und Allylcyanamid (Sinamin). Bei der Oxydation mit  $H_2O_2$ , in neutraler Lösung, entstehen  $H_2SO_4$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2.C_3H_5$  und Ameisensäure,



in saurer Lösung entsteht Allylformamidindisulfid  $[C_3H_5.NH.C(:NH).S-]_2$ .  $HNO_2$  erzeugt Diallyldithiotetrahydrotriazol  $C_6H_{11}N_3S_2$ . Beim Erwärmen von Silbernitratlösung wird Allylharnstoff gebildet. Geht, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure, in Propylenpseudothioharnstoff  $\begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2.NH \end{matrix} > C:NH$  über. —  $C_4H_8N_2S.2HCl$  (?). Trocknes Thiosinamin absorbiert fast 2 Mol. Salzsäuregas (WILL, A. 52, 11). —  $C_4H_8N_2S.2HgCl_2$ . Käsiger Niederschlag, löslich in Essigsäure (WILL). —  $(C_4H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ . Krystallinischer Niederschlag (WILL). —  $C_4H_8N_2S.AgNO_3$ . Weißer Niederschlag, scheidet, beim Kochen mit Wasser,  $Ag_2S$  ab (LOEWIG, WEIDMANN, *Berx. Jahreshb.* 21, 360).

Bromid  $C_4H_8N_2S.Br_2 = NH_2.CS.NH.CH_2.CHBr.CH_2Br$  (?). B. Beim Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (MALY, Z. 1867, 42). — Gelbliche, sechseckige Säulen. Schmelzp.: 146—147°. Löslich in Wasser und Alkohol. Tauscht mit  $AgCl$  nur ein Atom Brom gegen Chlor aus; durch  $Ag_2O$  werden aber beide Bromatome entzogen. —  $(C_4H_8N_2S.Br_2)_2.PtCl_4$ . Niederschlag, aus feinen, orangeglänzenden Schuppen bestehend.

Oxybromid  $C_4H_8N_2S.Br(OH)$ . B. Aus dem Dibromid und feuchtem Silberoxyd (MALY, Z. 1867, 44). — Reagiert stark alkalisch. Giebt mit  $HCl$  das Chlorobromid.

Chlorobromid  $C_4H_8N_2S.BrCl$ . B. Aus dem Dibromid und feuchtem Chlorsilber (MALY). — Nadeln. Schmelzp.: 129—130°. In Wasser äußerst leicht löslich. —  $(C_4H_8N_2S.BrCl)_2.PtCl_4$ . Orangeglänzende Blättchen, kaum löslich in heißem Alkohol. —  $C_4H_8N_2S.BrCl.AuBr_3$ . Dunkelpurpurother, krystallinischer Niederschlag. Wird beim Vermischen des Dibromids mit  $AuCl_3$  erhalten.

Jodid  $C_4H_8N_2S.J_2$ . Fast farblose Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 90°. Löslich in Wasser und Alkohol (MALY, Z. 1869, 258).

Chlorojodid  $C_4H_8N_2S.ClJ$ . B. Aus dem Jodid und  $AgCl$  (MALY). — Kleine Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cyanid  $C_4H_8N_2S(CN)_2$ . B. Durch Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von Thiosinamin (MALY, Z. 1869, 259). — Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, in  $NH_3$  und Oxalylthiosinamin.

Jodocyanürsilber  $C_4H_8N_2S.JCN + AgCN$ . B. Aus dem Jodid und Cyan-silber (MALY). — Weißgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol oder Ammoniak.

Verbindung mit Siliciumbromid  $8C_4H_8N_2S + SiBr_4$ . Zähflüssig (REYNOLDS, *Soc.* 53, 854).

Thiosinaminäthyljodid  $C_4H_8N_2S.C_2H_5J$ . B. Beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung von Thiosinamin mit Äthyljodid (WELTZIEN, A. 94, 103; MALY, Z. 1869, 259). — Große Krystalle. Schmelzp.: 72° (M.). In jedem Verhältniss in Wasser löslich, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das entsprechende Chlorid  $C_4H_8N_2S.C_2H_5Cl$  ist ein Syrup, das Platindoppelsalz gelb, unendlich krystallinisch, leicht löslich (W.).

Thiosinaminisoamyljodid  $C_4H_8N_2S.C_6H_{11}J$ . Große, zerfließliche Krystalle (M.).

Chlorallylthioharnstoff  $C_4H_7ClN_2S = NH(C_3H_4Cl).CS.NH_2$ . B. Aus Chlorallylsenföhl  $C_3H_4Cl.NCS$  und  $NH_3$  (HENRY, B. 5, 188). — Krystalle. Schmelzp.: 90—91°.

Bromallylthioharnstoff  $C_4H_7BrN_2S = NH(C_3H_4Br).CS.NH_2$ . Schmelzp.: 110—111° (HENRY, B. 5, 188).

Verbindung  $C_4H_8N_2S = NH:C(NH_2).S.C_3H_5$ . B. Das Hydrobromid dieser Verbindung entsteht beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff mit Allylbromid (WERNER, *Soc.* 57, 299). — Sehr unbeständig. Zerfällt sofort in Cyanamid und Allylmercaptan. —  $C_4H_8N_2S.HCl$ . Schmelzp.: 91—92°. —  $C_4H_8N_2S.HBr$ . Schiefe Prismen. Schmelzp.: 84—85°. Zerfließlich. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (von 20%) auf 160° entsteht Allyldisulfid. —  $(C_4H_8N_2S)_2.H_2SO_4$ . Nadelartige Prismen. —  $(C_4H_8N_2S)_2.H_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ . Gleicht dem Chromalaun. — Pikrat  $C_4H_8N_2S.C_6H_5N_3O_7$ . Große, orangefarbene Prismen. Schmelzp.: 141—142°.

ab-(s)-Methylallylthioharnstoff  $C_5H_{10}N_2S = NH(CH_3).CS.NH.C_3H_5$ . Krystallmasse. Schmelzp.: 52° (HECHT, B. 23, 286); 46° (AVENARIUS, B. 24, 261). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Rauchende Salzsäure erzeugt bei 100° Methylpseudothiosinamin.

Methylpseudothiosinamin (Methylpropylenpseudothioharnstoff)  $C_5H_{10}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ CH_2.N \end{matrix} > C:NH.CH_3$ . B. Bei 2stündigem Erhitzen auf 100° von (5 g) s-Methylallylthioharnstoff mit (15 cem) rauchender Salzsäure (AVENARIUS). — Lange Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 57°. Siedep.: 228°. — Das Pikrat schmilzt bei 147°.

**ab-Aethylallylthioharnstoff**  $C_6H_{12}N_2S = NH(C_2H_5).CS.NH(C_2H_5)$ . Große Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $47^\circ$  (HECHT, *B.* 23, 287);  $41^\circ$  (AVENARIUS, *B.* 24, 261; vgl. HINTERBERGER, *A.* 83, 346). Zerfällt beim Erwärmen mit  $Pb(OH)_2$  in  $H_2S$  und Aethylallylcyanamid. —  $(C_6H_{12}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ . Große, hellgelbe Krystalle, schwer löslich in Wasser und Alkohol.

**Aethylpseudothiosinamin**  $C_6H_{12}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{C}H_2.N \end{matrix} > C.NH.C_2H_5$ . *B.* Aus ab-Aethylallylthioharnstoff und rauchender Salzsäure bei  $100^\circ$  (AVENARIUS). — Feine Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $63^\circ$ ; Siedep.:  $230^\circ$ .  $C_2H_5J$  erzeugt bei  $100^\circ$  Diäthylpseudothiosinamin.

**aa-Diäthyl-b-Allylthioharnstoff**  $C_8H_{16}N_2S = N(C_2H_5)_2.CS.NH.C_3H_5$ . *B.* Aus Diäthylamin und Allylsenöl (GEBHARDT, *B.* 17, 3038). — Lange, nadelförmige Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $55^\circ$ . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Benzol.

**Diäthylpseudothiosinamin**  $C_8H_{16}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{C}H_2.N \end{matrix} > C.N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Diäthylallylthioharnstoff und rauchender Salzsäure bei  $100^\circ$  (AVENARIUS, *B.* 24, 264). Entsteht auch aus Aethylpseudothiosinamin und  $C_2H_5J$  (A.). — Flüssig. Siedep.:  $226^\circ$  (i. D.). —  $(C_8H_{16}N_2S.HCl).PtCl_4$ . Schmelzp.:  $160^\circ$ . — Das Pikrat schmilzt bei  $99^\circ$ .

**ab-(s)-Allylpropylthioharnstoff**  $C_7H_{14}N_2S = NH(C_3H_7).CS.NH.C_3H_5$ . Dünne Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $61^\circ$  (AVENARIUS, *B.* 24, 261);  $60^\circ$  (HECHT, *B.* 23, 285). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

**Propylpseudothiosinamin**  $C_7H_{14}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{C}H_2.N \end{matrix} > C.NH(C_3H_7)$ . *B.* Aus ab-Allylpropylthioharnstoff und rauchender Salzsäure bei  $100^\circ$  (AVENARIUS). — Gelbes Oel. Siedep.:  $237^\circ$ . — Das Pikrat schmilzt bei  $123^\circ$ .

**ab-(s)-Allylisobutylthioharnstoff**  $C_8H_{16}N_2S = NH(C_3H_7).CS.NH(C_4H_9)$ . Körner. Schmelzp.:  $28,5^\circ$  (HECHT, *B.* 25, 815).

**ab-(s)-Allylamylthioharnstoff**  $C_9H_{18}N_2S = C_5H_{11}.NH.CS.NH.C_3H_5$ . *B.* Beim Eintropfen von Amylamin in eine ätherische Lösung von Allylsenöl (AVENARIUS, *B.* 24, 262). — Oel.

**Amylpseudothiosinamin**  $C_9H_{18}N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{C}H_2.N \end{matrix} > C.NH.C_5H_{11}$ . *B.* Aus ab-Allylamylthioharnstoff und rauch. Salzsäure bei  $100^\circ$  (AVENARIUS). — Krystallmasse. Schmelzp.:  $32^\circ$ ; Siedep.:  $267^\circ$ .

**ab-(s)-Diallylthioharnstoff**  $C_7H_{12}N_2S = NH(C_3H_5).CS.NH.C_3H_5$ . Große, glänzende Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $49,5^\circ$  (HECHT, *B.* 23, 287).

**Crotonylthioharnstoff**  $C_5H_{10}N_2S = NH(C_4H_7).CS.NH_2$ . Krystalle. Schmelzp.:  $85^\circ$  (HOFMANN, *B.* 7, 516).

**Angelylthioharnstoff**  $C_6H_{12}N_2S = NH(C_5H_9).CS.NH_2$ . Nadeln. Schmelzp.:  $103^\circ$  (HOFMANN, *B.* 8, 106; 12, 991).

**Tetramethylenylthioharnstoff**  $C_6H_{12}N_2S = NH_2.CS.NH.CH_2.CH < \begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{matrix} > CH_2$ . *B.* Bei 12stündigem Sieden einer alkoholischen Lösung von (1 g) Tetramethylenylaminhydrochlorid  $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{matrix} > CH_2.CH_2.NH_2.HCl$  mit (1,5 g)  $(NH_4)SCN$  (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2699). — Feine Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmelzp.:  $67-68^\circ$ .

**Aethylenthioharnstoff**  $C_3H_6N_2S = CS < \begin{matrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{matrix} > C_2H_4$ . *B.* Beim Kochen der Verbindung von Aethylen-diamin und Schwefelkohlenstoff mit Wasser (HOFMANN, *B.* 5, 242).  $C_2H_4(NH_2)_2 + CS_2 = CS(NH_2)_2.C_2H_4 + H_2S$ . Beim Schmelzen von Rhodanwasserstoffäthylendiamin (HOFMANN).  $C_2H_4(NH_2)_2(CNSH) = CS.N_2H_4(C_2H_4) + NH_4SCN$ . — Prismatische Krystalle. Schmelzp.:  $194^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Schmeckt äußerst bitter. Verbindet sich nicht mit Säuren. —  $2C_3H_6N_2S.3HgCl_2$ . —  $2C_3H_6N_2S.PtCl_4$ . Hellgelber, amorpher Niederschlag. —  $(C_3H_6N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ . Lange, schwerlösliche Nadeln.

**Aethylenpseudothioharnstoff**  $C_3H_6N_2S = \begin{matrix} CH_2-S \\ \diagdown \quad \diagup \\ \dot{C}H_2.NH \end{matrix} > C.NH(?)$ . *B.* Das Hydrobromid entsteht bei wiederholtem Abdampfen einer Lösung von (28,5 g) Bromäthylaminhydrobromid mit (16 g) KCNS in Wasser (GABRIEL, *B.* 22, 1141). — Flache Nadeln oder Schuppen (aus Benzol). Schmelzp.:  $84-85^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol,  $CHCl_3$  und warmem Benzol. Liefert mit Bromwasser Taurocarbaminsäure  $C_3H_8N_2SO_4$ .



Starke Base. —  $C_6H_6N_2S.HBr$ . Lange Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 172,5 bis 173,5°. Leicht löslich in Wasser.

**Jodmethylnat** (**Methyläthylenpseudothioharnstoffhydrojodid**)  $C_4H_9N_2S = CH_2S.C:NH$   
 $C_3H_8N_2S.CH_3J = \begin{matrix} CH_2.N(CH_3) \\ | \\ CH_2.N(CH_3) \end{matrix} .HJ$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 100° von (4 g)

Aethylenpseudothioharnstoff mit (10 ccm) Holzgeist und (6 g)  $CH_3J$  (GABRIEL, B. 22, 1146). — Krystalle. Schmelzp.: 159—160°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Benzol. Kalilauge scheidet die freie Base **Methyläthylenpseudothioharnstoff**  $C_4H_8N_2S$  als ein Oel ab. Das Hydrobromid liefert, mit Bromwasser, Methyltaurin.

**$\nu$ -Methyläthylenpseudothioharnstoff**  $C_4H_8N_2S = \begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2.NH \end{matrix} > C:N.CH_3$  (?). B. Man übergießt (3 g) Bromäthylaminhydrobromid mit Benzol und (10 ccm) Kalilauge (von 33°/o) und fügt zur abgehobenen Benzollösung (0,9 g) Methylsenföl (GABRIEL, B. 22, 1148). — Lange, glänzende Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 90°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. s. w. Verbindet sich mit Methylsenföl. Reagiert stark alkalisch. Wird von Bromwasser zu Methyltaurocarbaminsäure  $NH(CH_3).CO.NH.CH_2.CH_2.SO_3H$  oxydirt.

**Verbindung mit Methylsenföl**  $C_6H_{11}N_3S_2 = C_4H_8N_2S + CH_3.N.CS$ . B. Entsteht, neben  $\nu$ -Methyläthylenpseudothioharnstoff, aus Bromäthylaminhydrobromid und Methylsenföl (GABRIEL, B. 22, 1150). Findet sich in der benzolischen Mutterlauge von der Darstellung des  $\nu$ -Methyläthylenpseudothioharnstoffs. — Nadeln oder dreieckige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ , weniger in Ligroin.

**Diäthyläthylenpseudothioharnstoff**  $C_7H_{14}N_2S = \begin{matrix} CH_2-S \\ | \\ CH_2.N(C_2H_5) \end{matrix} > C:N.C_2H_5$ . B. Bei 5—6stündigem Erhitzen zum gelinden Sieden von (10 g) Diäthylthioharnstoff mit (80 g) Aethylenbromid ( $NaOH$ , B. 23, 2198). Man destilliert im Dampfstrom unverändertes  $C_4H_8Br_2$  ab und übersättigt den filtrirten Rückstand mit Natron. — Oel. Siedep.: 224° bei 748 mm. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Beim Einleiten von Chlor in die verd. salzsaure Lösung und nachherigem Erhitzen des Reaktionsproduktes mit konc. Salzsäure auf 150° entstehen Aethylamin, Aethyltaurin und  $CO_2$ .

**Aethylendithioharnstoff (Iminocarbaminthiosäureäthylenester)**  $C_4H_{10}N_4S_2 = (NH_2.CS.NH)_2.C_2H_4 = [NH_2.C(NH)_2]_2C_2H_4$ . B. Das Hydrobromid  $C_4H_{10}N_4S_2.2HBr$  entsteht beim Kochen von Thioharnstoff mit Alkohol und Aethylenbromid (ANDREASCH, M. 4, 142). Man zerlegt das Hydrobromid durch  $Ag_2O$ . — Schuppen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether (SCHATZMANN, A. 261, 4). Zerfällt, beim Behandeln mit  $HCl$  und  $KClO_3$ , in Harnstoff und Aethandisulfonsäure. —  $C_4H_{10}N_4S_2.2HCl$ . Kugelförmig vereinigte Drusen aus feinen Nadelchen bestehend. —  $C_4H_{10}N_4S_2.2HBr$ . Lange, breite Prismen. Löslich in kaltem Wasser, weniger in Weingeist.

**Körper**  $C_{12}H_{26}Br_2N_4S_2 = C_2H_4[S.C(N.C_2H_5).NH.C_2H_5]_2.2HBr$ . B. Man erhitzt (5 g) ab-Diäthylthioharnstoff mit (40 g) Aethylenbromid, auf dem Wasserbade, am Kühler ( $NaOH$ , B. 23, 2199). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol + Aether). Schmelzp.: 184°. Die freie Base ist ölig. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht  $C_2H_4(SH)_2$ .

**Diallyläthylendithioharnstoff**  $C_{10}H_{18}N_4S_2 = [NH(C_3H_5).CS.NH]_2.C_2H_4$ . B. Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Aethylendiamin mit etwas überschüssigem Allylsenföl (LELLMANN, WÜRTHER, A. 228, 234). — Bräunliches, dickes Oel von widerlichem Geruche. Mischt sich mit Alkohol und  $CHCl_3$ .

**Propylenpseudothioharnstoff**  $C_4H_8N_2S = \begin{matrix} CH_3.CH-S \\ | \\ CH_2.NH \end{matrix} > C:NH$ . B. Bei einstündigem Erhitzen auf 100° von (1 g) Allylthioharnstoff mit (3 ccm) rauchender Salzsäure (spec. Gew. = 1,17) (GABRIEL, B. 22, 2985). Aus  $\beta$ -Brompropylaminhydrobromid und  $K.CNS$  (HIRSCH, B. 23, 965). — Oel. Zersetzt sich vollständig bei der Destillation. Löslich in Wasser. Wird von Brom zu  $\beta$ -Methyltaurocarbaminsäure oxydirt. Starke Base. —  $(C_4H_8N_2S.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelbrothe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210—212° (HIRSCH). — Pikrat  $C_4H_8N_2S.C_6H_3N_3O_7$ . Gekrümmte Nadeln. Schmelzp.: 199—200° (HIRSCH).

**Methylpropylenpseudothioharnstoff**  $C_5H_{10}N_2S$ . a.  **$\nu$ -Derivat**  $\begin{matrix} CH_3.CH-S \\ | \\ CH_2.N(CH_3) \end{matrix} > C$ : NH. B. Das Hydrojodid entsteht aus Propylenpseudothioharnstoff mit  $CH_3J$  und Holzgeist (GABRIEL, B. 22, 2988). — Dasselbe bildet derbe Prismen vom Schmelzp.: 171—172°. Die aus dem Hydrojodid durch Kalilauge abgeschiedene freie Base ist ölig. Sie liefert mit Bromwasser  $\beta$ -N-Dimethyltaurin und Dimethyltaurocarbaminsäure.

**b. n-Derivat**  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH - S \\ | \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix} > C:N \cdot CH_3$  oder  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot S \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} > C:NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\beta$ -Brompropylamin (gelöst in Benzol) und Methylsenföhl (Hirsch, *B.* 23, 971). Man zersetzt das gefällte schwere Öl durch Kali. — Lange Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.: 49–50°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol u. s. w. —  $(C_6H_5N_2S \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Große, dunkelrothe Nadeln. Schmelzp.: 143°. — Pikrat  $C_6H_{10}N_2S \cdot C_6H_5N_3O_7$ . Nadeln. Schmelzp.: 145°. **Verbindung mit Methylsenföhl**  $C_6H_{10}N_2S + CH_3 \cdot NCS$ . Säulenförmige Krystalle (aus Holzgeist). Schmelzp.: 64° (Hirsch).

**n-Allylpropylenpseudothioharnstoff**  $C_7H_{12}N_2S = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH - S \\ | \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix} > C:N \cdot C_3H_5$  oder  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot S \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix} > C:NH \cdot C_3H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Brompropylamin und Allylsenföhl oder bei einstündigem Erhitzen von (1 g) ab-Diallylthioharnstoff mit (3 ccm) roher Salzsäure auf 100° (Hirsch, *B.* 23, 972). — Quadratische Prismen (aus Ligroin). Schmelzp.: 56°. — Pikrat  $C_7H_{12}N_2S \cdot C_6H_5N_3O_7$ . Säulen. Schmelzp.: 130°.

**Verbindung mit Allylsenföhl**  $C_7H_{12}N_2S + C_3H_5 \cdot NCS$ . Glänzende Prismen (aus Holzgeist). Schmelzp.: 52° (Hirsch).

**v-Allylpropylenpseudothioharnstoff**  $C_7H_{12}N_2S = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH - S \\ | \\ CH_2 \cdot N(C_2H_5) \end{matrix} > C:NH \cdot B$ . Das Hydrojodid entsteht beim Vermischen von (2 g) Propylenpseudothioharnstoff mit (3 g) Allyljodid (Hirsch, *B.* 23, 973). — Pikrat  $C_7H_{12}N_2S \cdot C_6H_5N_3O_7$ . Kleine dreiseitige Prismen. Schmelzp.: 126°.

**Trimethylenlenthioharnstoff**  $C_4H_8N_2S = CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot NH \\ | \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix} > CS$ . *B.* Beim Erhitzen von Trimethylenlaminrhodanid  $C_3H_6(NH_2)_2(CNSH)_2$  auf 140° (LELLMANN, WÜRTHER, *A.* 228, 233). Man löst das Produkt in Wasser, fällt die Lösung mit  $HgCl_2$ , zerlegt den, in Wasser vertheilt, Niederschlag durch  $H_2S$  und verdampft die Lösung. Der Rückstand wird in  $CHCl_3$  gelöst und die Lösung durch Ligroin gefällt. — Kleine Nadeln. Schmelzp.: 198°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol,  $CHCl_3$  und Benzol, etwas schwerer in warmer Natronlauge.

**Trimethylenpseudothioharnstoff**  $C_4H_8N_2S = CH_2 < \begin{matrix} CH_2 - S \\ | \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix} > C:NH \cdot B$ . Das Hydrobromid entsteht beim Eindampfen einer wässerigen Lösung von  $\gamma$ -Brompropylaminhydrobromid und Rhodankalium (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 93). — Flüssig. Reagirt stark alkalisch. Sehr leicht löslich in Wasser. Unbeständig. —  $C_6H_5N_3 \cdot S \cdot HBr$ . Krystalle. Schmelzp.: 135–136°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_4H_8N_2S \cdot C_6H_5N_3O_7 \cdot OH$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: 128°.

**Diäthyltrimethylenpseudothioharnstoff**  $C_8H_{16}N_2S = CH_2 < \begin{matrix} CH_2 - S \\ | \\ CH_2 \cdot N(C_2H_5) \end{matrix} > C:N \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei gelindem Sieden einer Lösung von ab-Diäthylthioharnstoff in Trimethylenbromid (NOAH, *B.* 23, 2199). —  $(C_6H_5N_2S \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Krystallinisch. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 119°.

**Körper**  $C_{23}H_{18}N_4S_2 = NH(C_2H_5) \cdot C < \begin{matrix} N \cdot C_6H_5 \\ | \\ S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \end{matrix} > C:NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von ab-Diäthylthioharnstoff mit Trimethylenbromid auf dem Wasserbade (NOAH, *B.* 23, 2200).

**Allylfornamidindisulfid**  $C_8H_{14}N_4S_2 + H_2O (?) = [NH(C_3H_5) \cdot C:(NH) \cdot S]_2 + H_2O (?)$ . *B.* Man kocht eine wässerige Lösung von Allylthioharnstoff mit ( $\frac{1}{2}$  Mol.)  $H_2O_2$  und verd.  $H_2SO_4$  (HECTOR, *J. pr.* [2] 44, 502). — Amorph. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. —  $C_8H_{14}N_4S_2 \cdot 4HgCl_2$ . Krystallinischer Niederschlag. Schmelzp.: 171–172°. Unlöslich in Eisessig. —  $(C_6H_5N_3 \cdot 2HCl)_2 \cdot (PtCl_4)_2$ . —  $C_8H_{14}N_4S_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + 2H_2O (?)$ . —  $C_8H_{14}N_4S_2 \cdot H_2SO_4 + H_2O$ . Zähne Masse. Außerst leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_8H_{14}N_4S_2 \cdot C_6H_5N_3O_7 \cdot OH$ . Feine, gelbe Krystallkörner. Schmelzp.: 178–180°.

**Diallyldithiotetrahydrotriazol**  $C_8H_{11}N_3S_2 = NH < \begin{matrix} CS \cdot N \cdot C_3H_5 \\ | \\ CS \cdot N \cdot C_3H_5 \end{matrix} > B$ . Man versetzt eine schwefelsäurehaltige wässerige Lösung von (5 g) Allylthioharnstoff allmählich mit (4 g)  $KNO_3$ , gelöst in Wasser (HECTOR, *J. pr.* [2] 44, 505). Man extrahirt die Lösung mit Aether. — Öl. —  $(C_6H_{11}N_3S_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Krystallinischer, gelber Niederschlag.

**Acetylthioharnstoff**  $C_3H_7N_2SO = NH(C_2H_5O) \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Essigsäureanhydrid (NENCKI, *B.* 6, 599). Beim Vermischen von Cyanamid mit Thiacetsäure und absolutem Alkohol (PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 147). — Prismen.



Schmelzp.:  $165^{\circ}$  (NENCKI, LEPPERT, *B.* 6, 905). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, weniger in kaltem und in Aether. Die wässrige Lösung giebt, beim Erwärmen mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ , einen Niederschlag von  $\text{HgS}$  und hält Acetylharnstoff. —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{SO}_2\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$ . Krystallinisch, in Wasser schwer löslich. —  $2\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{SO}\cdot\text{CuS}_4$  (PRÄTORIUS).

Trocknes Ammoniak, in eine Lösung von Acetylrhodanid  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{SCN})$  in absoluten Aether geleitet, scheidet, nach MIQUEL (*Bl.* 25, 104) ein Oel ab, das sich nicht in Aether und  $\text{CS}_2$  löst, von Wasser aber rasch zersetzt wird. Es hat die Zusammensetzung des Acetylthioharnstoffes.

**Thioharnstoffderivate mit Säureresten. Isothioallophansäureester**  
 $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}_2 = \text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Aethyloxalsäurechlorid und Thioharnstoff, welche sehr lebhaft auf einander einwirken (PEITZSCH, *B.* 7, 896).  $\text{Cl}\cdot\text{C}_2\text{O}_2\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 = \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}_2 + \text{CO} + \text{HCl}$ . — Rhombische Prismen (aus Alkohol). —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{SO}_2\cdot\text{HCl}$ . *B.* Aus  $\text{CHCO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  und  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$  (PAWLEWSKI, *B.* 21, 402). — Schmelzp.:  $117^{\circ}$ .

**Thiobiuret**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{SO} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Durch Kochen von Aminodicyansäure mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (WUNDERLICH, *B.* 19, 452; HECHT, *B.* 25, 749).  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN} + \text{H}_2\text{S} = \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{SO}$ . — Stäbchen oder breite Nadeln. Schmilzt, nach dem Entwässern (bei  $100^{\circ}$ ), bei  $186^{\circ}$  (*H.*). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in  $\text{CHCl}_3$ , schwer in Aether, unlöslich in  $\text{CS}_2$ , Ligroin und Benzol. Schmeckt sehr bitter. Wird von ammoniakalischer Silberlösung in  $\text{H}_2\text{S}$  und Aminodicyansäure zerlegt. Giebt mit  $\text{CuSO}_4$  einen weißen Niederschlag.

**$\alpha$ -Methylthiobiuret**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{SO} = \text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Man versetzt Natriumcyanamid, vertheilt in absoluten Alkohol, mit Methylcarbonyimid und löst nach 24 Stunden das entstandene Natriummethylcarbamincyanamid in Wasser, fügt (1 Mol.)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hinzu, versetzt mit  $\text{NH}_3$  und leitet, unter Erwärmen,  $\text{H}_2\text{S}$  ein (HECHT, *B.* 25, 750). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Schäumen, bei  $194^{\circ}$ . Leicht löslich in heißem Wasser. Schmeckt intensiv bitter.

**$\alpha$ -Aethylthiobiuret**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{SO} = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Wie bei  $\alpha$ -Methylthiobiuret (HECHT, *B.* 25, 751). — Lange Prismen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $184^{\circ}$ . Ziemlich löslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Unlöslich in  $\text{CS}_2$  und Ligroin. Schmeckt intensiv bitter.

**Dithioallophansäureester**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{O} = \text{NH}_2\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$ . Beim Behandeln von Rhodankalium mit Alkohol und Salzsäure (BLANKENHORN, *J. pr.* [2] 16, 358).  $2\text{CNSK} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{HCl} = \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{O} + 2\text{KCl}$ . Bei überschüssiger Salzsäure entsteht Xanthogenamid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ , neben wenig Thiourethan  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{SC}_2\text{H}_5$ . — *D.* Man versetzt allmählich eine heiße, concentrirte, alkoholische Rhodankaliumlösung mit concentrirter  $\text{HCl}$ , so daß noch etwas  $\text{KSCN}$  unzersetzt bleibt. Das Filtrat vom  $\text{KCl}$  verdunstet man auf etwa  $\frac{1}{6}$  und wäscht die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle mit Wasser, presst sie ab und krystallisirt sie aus Aetheralkohol um. — Perlmutterglänzende, prismatische Kryställchen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $170$ – $175^{\circ}$ . Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in kochendem Aether, leichter in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Erhitzen mit Alkohol auf  $160^{\circ}$ , in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{NH}_4\cdot\text{SCN}$ , Schwefel u. s. w. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $150^{\circ}$  entstehen Alkohol und Thioharnstoff. In der Kälte wirkt alkoholisches Ammoniak langsam ein und erzeugt Harnstoff, Thioharnstoff und Merktan.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{O} + 2\text{NH}_3 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{SH})$ . Barythydrat bewirkt, in der Kälte, Spaltung in Merktan,  $\text{CO}_2$  und Thioharnstoff. Beim Kochen mit Anilin entstehen Merktan, Thioharnstoff und Diphenylharnstoff.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH} + \text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{CO}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

**$\alpha$ -Methyldithiobiuret**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3\text{S}_2 = \text{NH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Man versetzt Methylthiocarbaminnatriumcyanamid (dargestellt aus 6 g Cyanamid, 3,3 g Natrium, gelöst in absol. Alkohol, und 10,6 g Methylsenföl), gelöst in Wasser, mit (8 g)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , fügt  $\text{NH}_3$  hinzu und leitet  $\text{H}_2\text{S}$  ein, zuletzt bei Siedehitze (HECHT, *B.* 25, 753). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen  $153^{\circ}$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, schwerer in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, unlöslich in Aether,  $\text{CS}_2$  und Ligroin. Schmeckt in tensiv bitter.

**$\alpha$ -Aethyldithiobiuret**  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{S}_2 = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Wie bei  $\alpha$ -Methyldithiobiuret (HECHT, *B.* 25, 753). — Glasglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $175^{\circ}$ .

**$\alpha$ -Propyldithiobiuret**  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S}_2 = \text{NH}(\text{C}_3\text{H}_7)\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$ . Krystallpulver (aus Wasser). Schmelzp.:  $121^{\circ}$  (HECHT, *B.* 25, 754). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

$\alpha$ -Allyldithiobiuret  $C_6H_9N_3S_2 = NH(C_2H_5).CS.NH.CS.NH_2$ . Nadelchen. Schmilzt, unter geringer Zersetzung, bei  $138^\circ$  (HECHT, B. 25, 755). Unbeständig.

**Thiohydantoinsäure**  $C_3H_6N_2SO_2 = NH_2.CS.NH.CH_2.CO_2H = NH:C(NH_2).S.CH_2.CO_2H$  (?). B. Man erhitzt äquivalente Mengen chloressigsaures Natrium (in wässriger Lösung) und Thioharnstoff (MALY, A. 189, 380).  $ClCH_2.CO_2Na + CS(NH_2)_2 = NaCl + NH_2.CS.NH.CH_2.CO_2H$ . — Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Molek.-Verbrennungswärme = 498,5 Cal. (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 389). Reagirt neutral. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Die Verbindungen mit Basen sind sehr unbeständig. Schon bei längerer Berührung mit kalter Natronlauge oder beim Erwärmen mit Soda oder Salzsäure geht die Thiohydantoinsäure in Thiohydantoïn über. Umgekehrt entsteht, zuweilen beim Umkrystallisiren von Thiohydantoïn, etwas Thiohydantoinsäure.

**Glykolythioharnstoff (Thiohydantoïn)**  $C_3H_4N_2SO = CS \begin{smallmatrix} \diagup NH.CH_2 \\ \diagdown NH.CO \end{smallmatrix} = NH:C \begin{smallmatrix} \diagup S-CH_2 \\ \diagdown NH.CO \end{smallmatrix}$  (LIEBERMANN, LANGE, A. 207, 132). B. Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen von Thioharnstoff mit Chloressigsäure (VOLHARD, A. 166, 383; MALY, A. 168, 133).  $CH_2Cl.CO_2H + CS(NH_2)_2 = CS.N_2H_2(C_2H_5O).HCl$ . Beim Erhitzen von Chloracetamid mit Thioharnstoff (MULDER, B. 8, 1264; MALY, B. 10, 1853).  $NH_2.C_2H_5ClO + CS(NH_2)_2 = CS.N_2H_2.C_2H_5O + NH_4Cl$ . Beim Erwärmen von Dichloressigsäure mit Thioharnstoff (DIXON, Proc. chem. soc. 123, 115). Beim Verdunsten von Thioglykolsäure mit wässriger Cyanamidlösung (ANDREASCH, B. 13, 1422).  $CN.NH_2 + SH.CH_2.CO_2H = C_3H_4N_2SO + H_2O$ . Aus Rhodanessigsäureäthylester und konc.  $NH_3$  (CLAESSON, B. 10, 1349). Beim Sättigen einer alkoholischen Lösung von Rhodanacetamid mit  $NH_3$  (MIOLATI, G. 23 [1] 94). — D. Man versetzt die Lösung von 50 g Thioharnstoff in 500 ccm Wasser mit der Lösung von 62 g Chloressigsäure in 50 ccm Wasser und erwärmt auf  $80-90^\circ$ . Ist die Reaktion auf Thioharnstoff verschwunden, so giebt man, allmählich und unter Abkühlen, die theoretische Menge Soda (in wenig Wasser gelöst) hinzu, wobei die Lösung nie alkalisch werden darf (ANDREASCH, M. 8, 424; vgl. CLAESSON, B. 10, 1352). — Lange Nadeln (aus heissem Wasser). Molek.-Verbrennungswärme = 503 Cal. (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 387). Zersetzt sich gegen  $200^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Chlor, in mit Wasser angerührtes Thiohydantoïn eingeleitet, bewirkt totale Zersetzung und Bildung von Essigsäure, Harnstoff,  $H_2SO_4$  und  $HCl$  (CLAUS, B. 10, 825). Leitet man Chlor durch eine stark gekühlte Lösung von Thiohydantoïn in sehr verdünnter Salzsäure, so werden krystallinische Flocken  $C_3H_4N_2SO_2 + H_2O = CS \begin{smallmatrix} \diagup NH.CH(OH) \\ \diagdown NH.CO \end{smallmatrix} + H_2O$  gefällt. Dieselben sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, lösen sich aber in Alkalien unter Zersetzung (KRAMPS, B. 13, 785). — Brom erzeugt mit Thiohydantoïn Dibromthiohydantoïn. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $130^\circ$  werden Glycinamid und Rhodanammonium gebildet (CLAUS).  $CS.N_2H_2(C_2H_5O) + 2NH_3 = NH_2.CH_2.CO.NH_2 + NH_4SCN$ . Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Thioglykolsäure und Dicyandiamid (ANDREASCH, B. 12, 1385).  $CS.N_2H_2(C_2H_5O) + H_2O = CH_2(SH).CO_2H + CN.NH_2$ . Wird beim Kochen mit Wasser und  $PbO$  oder  $HgO$  nicht entschwefelt. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in  $NH_4Cl$  und Senfölessigsäure  $CS.NCH_2.CO_2H$ . Beim Erhitzen mit Aethylbromid und Alkohol auf  $140^\circ$  entsteht Senfölessigsäureester.  $C_3H_4N_2SO + 2C_2H_5(OH) + C_2H_5Br = CS.NCH_2.CO_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2O + NH_4Br$ . Liefert, beim Behandeln mit  $KClO_4$  und  $HCl$ , Sulfochloressigsäure und Carbamidosulfonessigsäure (S. 1305). Verbindet sich leicht mit Säuren und Salzen.

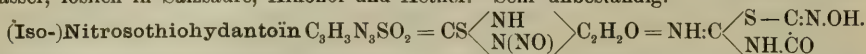
Salze: ANDREASCH, M. 8, 422. —  $C_3H_4N_2OS.Ag_3$ . Pulveriger Niederschlag, erhalten aus Thiohydantoïn und ammoniakalischer Silberlösung (ANDREASCH). —  $C_3H_4N_2OS.HCl$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Schmilzt nicht unzersezt (V.; M.). —  $(C_3H_4N_2OS.HCl)_2.PtCl_6$ . Spiessige Blättchen (VOLHARD). —  $C_3H_4N_2OS.HNO_3$ . Glänzende, flache Nadeln. —  $(C_3H_4N_2SO).H_2SO_4$ . Dünne, lebhaft glänzende Tafeln (aus Alkohol). — Oxalat  $C_3H_4N_2SO.C_2H_2O_4 + H_2O$ . Kurze Säulen oder Prismen. — Pikrat  $C_3H_4N_2SO.C_6H_3(NO_2)_3O$ . Hochgelbe Nadeln.

**Isothiohydantoïn**  $NH \begin{smallmatrix} \diagup C(NH).CH_2 \\ \diagdown CO-S \end{smallmatrix}$ . B. Beim Stehen der Lösung von Rhodanacetamid in Schwefelsäure (von 30%) (MIOLATI, G. 23 [1] 93). — Lange Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $71^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Dibromthiohydantoïn**  $C_3H_2Br_2N_2SO = CS \begin{smallmatrix} \diagup NH.CBr_2 \\ \diagdown NH.CO \end{smallmatrix}$ . B. Beim Eintragen von Brom in eine salzsaure Lösung von Thiohydantoïn (MULDER, B. 8, 1263; KRAMPS, B. 13,



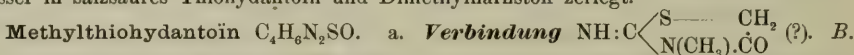
789). — Krystallinisch. Zersetzt sich bei 130–140°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure, Alkohol und Aether. Sehr unbeständig.



*B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in, mit Wasser übergossenes, Thiohydantoïn (MALY, *B.* 12, 967). — Gelblichweißes, schweres Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Löst sich leicht in konc. HCl und wird daraus, durch Wasser, unverändert gefällt. Zerfällt, beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 115°, nach der Gleichung:  $C_3H_3N_3SO_2 + 5H_2O = CO_2 + H_2S + 2NH_3 + NH_4.OH + C_2H_2O_4$  (Oxalsäure) (ANDREASCH, *M.* 6, 822). Giebt mit Phenol und  $H_2SO_4$  nicht die Nitrosoreaktion. Wird durch Zinn und Salzsäure wesentlich in Glycin und Thioharnstoff zerlegt (ANDREASCH, *M.* 6, 825). Auch mit HJ entsteht Glycin. Zerfällt, beim Kochen mit überschüssigem Baryt, in Nitrosothioglykolsäure und Cyanamid, resp. Dicyandiamid. Bildet mit Alkalien und alkalischen Erden rothe und gelbe (basenreichere) Additionsprodukte, aus denen bisher keine Nitrosothiohydantoïnsäure isolirt werden konnte. Die Lösung von Nitrosothiohydantoïn in wenig Ammoniak färbt sich auf Zusatz von Eisenvitriol dunkelschwarzbraun. —  $C_3H_3N_3SO_2$ .  $Ba(OH)_2 + H_2O$ . *D.* Durch Füllen einer ammoniakalischen Lösung von Nitrosothiohydantoïn mit  $BaCl_2$ . — Gelbe Blätter, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Giebt an Säuren und auch beim Kochen mit Wasser einen Theil des Baryts ab und geht in eine baryumärmere rothe Verbindung über. —  $C_3H_3N_3SO_2.Ag + Ag_2O$ . Dunkelbraun-rother, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Thiohydantoïn und Harnstoff  $C_4H_8N_4SO_2.HCl = C_3H_4N_2SO.CH_4N_2O.HCl$ . *B.* Durch Auflösen von Chloracetylharnstoff  $NH_2.CO.NH.C_2H_2ClO$  und Thioharnstoff in Alkohol bei 60–70° (KRAMPS, *B.* 13, 790). — Flockig. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Auflösen in Wasser, in Thiohydantoïn und Harnstoff.

Thiohydantoïn und ab-Dimethylharnstoff  $C_6H_{12}N_4SO_2.HCl = C_4H_4N_2SO.CO(NH.CH_3)_2.HCl$ . *B.* Durch Auflösen von Thioharnstoff und Chloracetyldimethylharnstoff  $NH(CH_3).CO.N(CH_3)(C_2H_2ClO)$  in Alkohol bei 70–80° (KRAMPS). — Krystalle. Wird von Wasser in salzsaures Thiohydantoïn und Dimethylharnstoff zerlegt.



Beim Erwärmen von Methylthioharnstoff mit Chloressigsäure und Wasser (ANDREASCH, *M.* 6, 840). Die freie Salzsäure wird durch  $NH_3$  abgestumpft. — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Alkohol und in Aether. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Thioglykolsäure.

Isonitrosoderivat  $C_4H_6N_2SO_2 = C_4H_5N_2SO(NO)$ . *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige Lösung von Methylthiohydantoïn (ANDREASCH, *M.* 6, 842). — Pulver. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Löslich in kochendem Alkohol, sehr schwer in Aether, leicht in Alkalien.

*b. Verbindung*  $CS \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)}.CO \\ \text{NH—CH}_2 \end{smallmatrix} \rangle$ . *B.* Aus Methylsenföl, Glycin, Kali u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3285). — Nadeln (aus  $CHCl_3$  und Ligroïn). Schmelzp.: 161°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Aether, schwerer in  $CHCl_3$ , unlöslich in Ligroïn.

Dimethylthiohydantoïn  $C_6H_8N_2O$ . *a. α-Derivat*  $N(CH_3)_2:C \begin{smallmatrix} \text{S.CH}_2 \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{smallmatrix} \rangle CO$ . *B.* Beim Erwärmen der wässrigen Lösung von ab-Dimethylthioharnstoff mit Chloressigsäure (ANDREASCH, *M.* 8, 408). — Lange, sehr dünne Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 71°. Verflüchtigt sich schon bei 100° merklich. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $CS_2$ .

Isonitrosoderivat  $C_6H_7N_3O_2 = C_5H_7N_2(NO)O$ . Dünne, gelbliche Schuppen. Schmelzp.: 220° (ANDREASCH, *M.* 8, 409).

*b. β-Derivat*  $CS \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)}.CH_2 \\ \text{N(CH}_3\text{)}.CO \end{smallmatrix} \rangle$ . *B.* Aus Thiohydantoïnsilber  $Ag_2.C_3H_2N_2SO$ ,  $CH_3J$  und Holzgeist bei 50–70° (ANDREASCH, *M.* 8, 416). — Sechsseitige Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 114°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Beim Behandeln mit  $KClO_3 + HCl$  wird Harnstoff abgespalten. Beim Kochen mit Baryt wird Cyanamid gebildet.

Allylthiohydantoïn  $C_6H_8N_2SO$ . *a. α-Derivat*  $NH:C \begin{smallmatrix} \text{S—CH}_2 \\ \text{N(CH}_3\text{)}.CO \end{smallmatrix} \rangle$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erwärmen der concentrirten Lösungen gleicher Moleküle

Allylthioharnstoff und Chloressigsäure (ANDREASCH, *M.* 2, 777). Entsteht auch in kleiner Menge bei mehrtägigem Stehen einer mit Thioglykolsäure versetzten Lösung von Allylcyanamid (ANDREASCH). Das salzsaure Salz wird mit  $Ag_2O$  behandelt, oder man neutralisirt es genau mit  $NaOH$ , verdampft im Wasserbade, extrahirt den Rückstand mit schwachem Alkohol und krystallisirt das Ungelöste aus heissem Wasser um. — Kleine, gelbliche Krystallwarzen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Wasser. —  $C_6H_8N_2SO \cdot HCl$ . Nadeln oder gelblichgrüne, drusenförmig vereinigte, glasglänzende Prismen. Schwer löslich in Alkohol. Reagirt sauer. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser in  $NH_4Cl$  und ein Oel (Allylsenfölessigsäure?).

b.  $\beta$ -Derivat  $CS \begin{smallmatrix} \swarrow N(C_3H_5).CO \\ NH \\ \searrow CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Aus Allylsenfö, Glycin, Kalilauge u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3286). — Schmelzp.:  $108^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in kaltem Wasser,  $CHCl_3$ , Ligoïn und Benzol.

Methylthiohydantoïn  $C_4H_8N_2SO = NH:C \begin{smallmatrix} \swarrow S.CH.CH_3 \\ NH \\ \searrow CO \end{smallmatrix}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von Thioharnstoff mit  $\alpha$ -Chlorpropionsäure (DIXON, *Proc. chem. soc.* 123, 115). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei  $205-206^\circ$  unter Zersetzung.

Dimethylthiohydantoïn  $C_6H_8N_2SO = CS \begin{smallmatrix} \swarrow N(CH_3).CO \\ NH \\ \searrow CH_2.CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Aus Methylsenfö, Alanin, Kalilauge u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3285). — Glänzende, rhombische Säulen (aus heissem Wasser). Schmelzp.:  $166,5^\circ$ . Schwer löslich in Ligoïn, sehr leicht in Wasser, Alkohol u. s. w.

$\beta$ -N-Dimethyl- $\alpha$ -Methoxyl- $\mu$ -Thiomethylimidazol  $C_7H_{12}N_2SO = CH_3.S.C \begin{smallmatrix} \swarrow N(CH_3).C.OCH_3 \\ N \\ \searrow CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Aus Dimethylthiohydantoïn mit (2 Mol.)  $CH_3J$  und (2 Mol.) alkoholischem Kali (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3293). — Oel. Bei der Destillation entweicht  $CH_3.SH$ . —  $(C_7H_{12}N_2SO.HCl)_2.PtCl_4$ . Gelber krystallinischer Niederschlag. —  $C_7H_{12}N_2SO.H_2SO_4$ .

Methylallylthiohydantoïn  $C_7H_{10}N_2SO = CS \begin{smallmatrix} \swarrow N(C_3H_5).CO \\ NH \\ \searrow CH.CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Aus Allylsenfö, Alanin, Kalilauge u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3287). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.:  $81,5^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser und in Ligoïn, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und besonders in  $CHCl_3$ .

Iminocarbamin- $\beta$ -Thiomilchsäure  $C_4H_8N_2SO_2 + 2H_2O = NH:C(NH_2).S.CH_2.CH_2.CO_2H + 2H_2O$ . B. Beim Schmelzen von Thioharnstoff mit  $\beta$ -Jodpropionsäure und etwas Wasser (ANDREASCH, *M.* 6, 832). Man versetzt das Produkt mit Natron bis zur alkalischen Reaktion, lässt einige Stunden kalt stehen, presst dann die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus Wasser um. — Lange Nadeln oder Säulen (aus Wasser). Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und schmilzt dann bei  $175-176^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Wird von  $KClO_3 + HCl$  in Harnstoff und  $\beta$ -Sulfopropionsäure umgewandelt. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Cyanamid (resp. Dicyandiamid) und  $\beta$ -Thiomilchsäure.

Iminocarbaminthiobuttersäureanhydrid  $C_6H_8N_2SO = NH:C \begin{smallmatrix} \swarrow S.CH.C_2H_5 \\ NH.CO \end{smallmatrix}$ . B. Beim Erwärmen der wässerigen Lösungen von Thioharnstoff und  $\alpha$ -Brombuttersäure (ANDREASCH, *M.* 8, 409). Man neutralisirt die Lösung durch  $NH_3$ . — Kurze, dicke Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $200^\circ$ . Leicht löslich in heissem Wasser.

Iminocarbaminthioisobuttersäureanhydrid  $C_5H_8N_2SO = NH:C \begin{smallmatrix} \swarrow S.C(CH_3)_2 \\ NH.CO \end{smallmatrix}$ . B. Aus  $\alpha$ -Bromisobuttersäure und Thioharnstoff (ANDREASCH, *M.* 8, 410). — Körner, Spieße oder Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $242^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in Cyanamid und Thioisobuttersäure. Liefert, beim Behandeln mit  $KClO_3$  und  $HCl$ , Harnstoff und  $\alpha$ -Sulfoisobuttersäure.

Trimethylthiohydantoïn  $C_6H_{10}N_2SO = CS \begin{smallmatrix} \swarrow N(CH_3).CO \\ NH \\ \searrow C(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$ . B. Aus Methylsenfö,  $\alpha$ -Aminoisobuttersäure, Kali u. s. w. (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3286). — Schmelzp.:  $53^\circ$ .

N- $\beta$ -Trimethyl- $\mu$ -Thiomethylimidazon  $C_7H_{12}N_2SO = CH_3.S.C \begin{smallmatrix} \swarrow N(CH_3).CO \\ N \\ \searrow C(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$ . B. Aus  $\beta$ -Trimethylthiohydantoïn mit (1 Mol.)  $CH_3J$  und (1 Mol.)  $KOH$  (MARCKWALD, BEILSTEIN, Handbuch. I. 3. Aufl. 2.



NEUMARK, STELZNER, *B.* 24, 3298). — Oel. —  $(C_7H_{12}N_2SO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Gelbe Flocken. Schmelzp.:  $150^\circ$ . —  $C_7H_{12}N_2SO \cdot H_2SO_4$ . Schmelzp.:  $138^\circ$ .

**Thiodicyandiamidin**  $NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot C(NH_2) \cdot NH$ . Siehe Cyanamid.

**Thioharnstoff und Aldehyde. Methylenthioharnstoff**  $C_2H_4N_2S = CS \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} CH_2$ . *B.* Aus 1 Thl. Thioharnstoff und 1 Thl.  $CH_2Cl \cdot OH$  (HEMMELMAYR, *M.* 12, 90). — Amorphes, fast unlösliches Pulver. Schmilzt gegen  $200^\circ$  unter Zersetzung. Wird von Mineralsäuren, aber nicht von organischen Säuren, gespalten.

**Aethylidenthioharnstoff**  $C_5H_6N_2S = CS(NH_2) \cdot CH \cdot CH_3$ . *B.* Aus Aldehyd und Thioharnstoff bei  $100^\circ$  (REYNOLDS, *Z.* 1871, 325). — Körner. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Aldehyd, Thioharnstoff und etwas Rhodanmonium.

**Diäthylidenthioharnstoffammoniak**  $C_5H_{11}N_3S = CS \cdot N_3(C_2H_5)_2 \cdot NH_3$ . *B.* Beim Aufkochen ziemlich konzentrierter wässriger Lösungen von Thioharnstoff und Aldehydammoniak (NENCKI, *B.* 7, 162; DIXON, *Soc.* 61, 510).  $CH_3N_3S + 2C_2H_5O \cdot NH_3 = C_5H_{11}N_3S + NH_3 + 2H_2O$ . — Kleine Nadeln. Schmilzt bei  $183\text{--}184^\circ$  unter Zersetzung. Schmeckt intensiv bitter. Wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol und Aether. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen Acetylthioharnstoff, Aldehyd u. s. w. Zerfällt, beim Kochen mit verdünnten Säuren, in Aldehyd,  $NH_3$  und Thioharnstoff. —  $C_5H_{11}N_3S \cdot AgNO_3$ . Niederschlag, aus Nadeln bestehend (DIXON). Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in  $Ag_2S$ , Thioharnstoff, Aldehyd u. s. w. — Pikrat  $C_5H_{11}N_3S \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Citronengelbe Prismen und Nadeln (*D.*).

**Verbindung**  $C_6H_{13}N_3S$ . *B.* Durch Vermischen der warmen, alkoholischen Lösungen von Methylsenföhl und Aldehydammoniak (DIXON, *Soc.* 61, 517). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $142\text{--}143^\circ$ . Beim Kochen mit Wasser entsteht Methylthioharnstoff. — Pikrat  $C_6H_{13}N_3S \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Goldgelbe Tafeln oder Prismen.

**Verbindung**  $C_7H_{15}N_3S = CS \begin{smallmatrix} N(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \quad CH(CH_3) \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Vermischen der konc. warmen, alkoholischen Lösungen von Aethylsenföhl und 2 Mol. Aldehydammoniak (R. SCHIFF, *B.* 9, 573; DIXON, *Soc.* 53, 414). — Schmelzp.:  $135\text{--}136^\circ$  (*D.*).

**Verbindung**  $C_8H_{16}N_3S = CS \begin{smallmatrix} N(C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \quad CH(CH_3) \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus Allylsenföhl und Aldehydammoniak (R. SCHIFF, *B.* 9, 571; DIXON, *Soc.* 53, 415). — Nadeln. Schmelzp.:  $108\text{--}109^\circ$  (*D.*).

**Diacetylthioharnstoff**  $C_3H_8N_2SO_4 = CS[NH \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)]_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Aminoacetal mit einem geringen Ueberschuss von  $CS_2$  (MARCKWALD, *B.* 25, 2356). — Krystalle (aus Ligroin). Schmelzp.:  $54^\circ$ .

**Hexachlordiäthylidenthioharnstoffammoniak**  $C_6H_6Cl_6N_3S = CCl_3 \cdot CH(NH_2) \cdot N$ . *B.* Beim Schmelzen von Chloralhydrat mit Thioharnstoff (NENCKI, SCHAEFFER, *J. pr.* [2] 18, 430).  $2CCl_3 \cdot CH(OH)_2 + 2CNS \cdot NH_4 = C_6H_6Cl_6N_3S + CNSH + 4H_2O$ . — Zersetzt sich bei  $180^\circ$ , ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, wässrigen Alkalien und Mineralsäuren; wenig löslich in kaltem Alkohol und Aether. Löst sich in Vitriolöl, beim Erwärmen, wobei aber Chloral entweicht. Wird von Jod oder Eisenchlorid nicht verändert. Beim Kochen mit Barytwasser wird Thioharnstoff abgespalten.

**Diisovalerotherioharnstoffammoniak**  $C_{11}H_{23}N_3S$ . *B.* Beim Aufkochen der alkoholischen Lösungen von Aldehydammoniak und (2 Mol.) Isovaleraldehyd (DIXON, *Soc.* 61, 513). — Grobse, wasserhelle Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $120\text{--}121^\circ$ . Mäßig löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether. —  $C_{11}H_{23}N_3S \cdot AgNO_3$ . Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser erfolgt Zersetzung in Isovaleraldehyd,  $Ag_2S$  u. s. w. — Pikrat  $C_{11}H_{23}N_3S \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Gelbe, unbeständige Nadeln.

**Oenanthodithioureid**  $C_8H_{20}N_4S_2 = (NH_2 \cdot CS \cdot NH)_2 \cdot C_7H_{14}$ . *B.* Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Thioharnstoff und Oenanthol mit einem Tropfen Salzsäure (SCHIFF, *B.* 11, 833). — Zerfällt mit Salzsäure in Salmiak und Oenanthylsenföhl  $(N \cdot CS)_2 \cdot C_7H_{14}$ .

**Carbaminoiminodisulfid**  $C_8H_6N_4S_2 = NH : C(NH_2) \cdot S \cdot S \cdot C(NH_2) : NH$ . *B.* Bei der Oxydation von Thioharnstoff durch Jod,  $HNO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$  (STORCH, *M.* 11, 458; vgl. MACGOWAN, *J. pr.* [2] 33, 190). — Nitrat  $C_8H_6N_4S_2 \cdot 2HNO_3$ . *D.* Eine durch Eis gekühlte und mit 110 cem Salpetersäure (spec. Gew. = 1,22) versetzte Lösung von 5,5 g Thioharnstoff in 100 cem  $H_2O$  wird mit 254 cem Chamäleonlösung (= 0,662-Normal) versetzt, eine

Stunde bei 0° stehen gelassen und dann das gefällte Nitrat abfiltrirt (Str.). — Kleine Prismen. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und in verd.  $HNO_3$ . Zersetzt sich oberhalb 0°, unter Abscheidung von HCN und CNSH. Alkalien, selbst Natriumacetat scheiden rasch Schwefel ab. — Dioxalat  $C_4H_6N_2S_2 \cdot 2C_2H_2O_4 + 2 \cdot$  und  $\frac{1}{2}H_2O$ . D. Aus Thioharnstoff, Oxalsäure und  $H_2O_2$ . — Schwer lösliche Nadeln.

**Selenharnstoff**  $CH_4N_2Se = CSe(NH_2)_2$ . B. Beim Einleiten von  $H_2Se$  in eine Lösung von 1 Thl. Cyanamid in 50 Thln. Aether, namentlich in Gegenwart einer kleinen Menge  $NH_3$  (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 294). Man lässt 24 Stunden stehen, leitet wieder  $H_2Se$  ein u. s. w. Dann werden die ausgefällten Krystalle abgesogen, abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. — Prismen oder Nadeln. Schmilzt, bei langsamem Erhitzen, gegen 200° unter starker Zersetzung. Wasser löst bei 19° 10,7%; bei 18° löst absoluter Alkohol 2,88% und Aether 0,56%. Oxydirt sich, in salzsaurer Lösung, an der Luft zu salzsaurem Oxytriselenharnstoff. —  $HgCl_2 \cdot 2CH_4N_2Se$ . Kleine Nadeln. —  $HgCl_2 \cdot 4CH_4N_2Se$ . Nadeln. —  $AgCl \cdot 2CH_4N_2Se$ . Nadeln.

**Salzsaurer Oxydiselenharnstoff**  $CH_4N_2SeCl_2 + CH_4N_2Se$ . B. Bei mehrtägigem Stehen der Verbindung  $CH_4N_2SeCl_2 + 2CH_4N_2Se$  (s. u.) mit Salzsäure an der Luft (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 309). Man erwärmt die Flüssigkeit auf 50°, filtrirt und kühlt das Filtrat auf 0° ab. — Gelbe Prismen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löst sich bei 50° in Salzsäure (von 10%). Wird von Alkalien oder  $CaCO_3$  sofort zerlegt in Selen, Cyanamid, Selenharnstoff und HCl. Verbindet sich mit Selenharnstoff zu der Verbindung  $CH_4N_2SeCl_2 + 2CH_4N_2Se$ . —  $2C_2H_3N_4Se_2Cl_2 \cdot PtCl_4 + 2H_2O$ . Goldgelbe, wenig lösliche Blättchen.

**Salzsaurer Oxytriselenharnstoff**  $CH_4N_2SeCl_2 + 2CH_4N_2Se + H_2O$ . B. Man löst 5 g Selenharnstoff in 75 cem Wasser und einem Tropfen Salzsäure, gießt 10 cem Salzsäure hinzu und filtrirt sofort in ein flaches Gefäß. Hierbei scheidet sich salzsaure Oxytriselenharnstoff aus, den man nach 24 Stunden abfiltrirt (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 304).  $3CH_4N_2Se + O + 2HCl = C_3H_{12}N_6Se_3Cl_2 + H_2O$ . Entsteht auch beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Selenharnstoff (VERNEUIL). — Braune, violett glänzende Blättchen. Zersetzt sich bei 100°; zerfällt bei 150° völlig in  $NH_4Cl$ ,  $NH_4CN$ , CO, Wasser und Selen. Wenig löslich in Wasser; durch viel Wasser wird Selen abgeschieden. Liefert, in Gegenwart von salzsäurehaltigem Wasser, an der Luft die Verbindung  $CH_4N_2SeCl_2$ .  $CH_4N_2Se$ . Wird durch Alkalien oder Silberoxyd zerlegt nach der Gleichung  $C_3H_{12}N_6Se_3Cl_2 = 2CSe(NH_2)_2 + CN \cdot NH_2 + Se + 2HCl$ .

**Verbindung**  $CH_4N_2SeBr_2 + 2CH_4N_2Se + H_2O$ . B. Wie die analoge Chlorverbindung (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 316). — Verhält sich ganz wie die analoge Chlorverbindung.

**Verbindung**  $CH_4N_2SeBr_2 + CH_4N_2Se$ . B. Beim Versetzen einer wässrigen Lösung von Selenharnstoff mit Brom (VERNEUIL).

**Verbindung**  $CH_4N_2SeJ_2 + CH_4N_2Se$ . B. Aus 1 Thl. Selenharnstoff, 10 Thln. Jodwasserstoffsäure (von 50%) und 120 Thln. Wasser (VERNEUIL). — Orangegelbe Krystalle. Alkalien scheiden sofort die Hälfte des Selen aus.

**Verbindung**  $CH_4N_2Se \cdot SO_4 + CH_4N_2Se + H_2O$ . Versetzt man eine Lösung von 1 Thl. Selenharnstoff in 15 Thln. Wasser mit  $\frac{1}{2}$  Thl.  $H_2SO_4$ , so fallen zinnberrothe Krystalle  $CH_4N_2Se \cdot SO_4 + 2CH_4N_2Se + H_2O$  aus (V., *A. ch.* [6] 9, 319). Bleiben die Krystalle in der Mutterlauge an der Luft stehen, so wandeln sie sich in die Verbindung  $CH_4N_2Se \cdot SO_4 + CH_4N_2Se + H_2O$  um. Rührt man 2 g der Verbindung  $CH_4N_2SeCl_2 + 2CH_4N_2Se + H_2O$  mit Alkohol an und wäscht sie dann auf einem Filter mit der 50° warmen Mischung von 200 g Alkohol und 8 g  $H_2SO_4$ , so krystallisiren aus der filtrirten Flüssigkeit perlmutterglänzende Blättchen  $CH_4N_2Se \cdot SO_4 + CH_4N_2Se + H_2O$  aus (VERNEUIL, *A. ch.* [6] 9, 321).

**aa-Diisoamylselenharnstoff**  $C_{11}H_{24}N_2Se = NH_2 \cdot CSe \cdot N(C_5H_{11})_2 + 2H_2O$  (über  $H_2SO_4$ ). Schuppen. Schmilzt bei 171–172° unter Zersetzung (SEICA, CARRARA, *H.* 19, 424).

**Aethylselenharnstoff**  $C_2H_5N_2Se = \begin{matrix} CH_2 \cdot Se \\ \searrow \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix} > C : NH$ . B. Das Hydrobromid entsteht beim Abdampfen von 8 g Bromäthylaminhydrobromid mit 5 g Selencyankalium (BARINGER, *B.* 23, 1003). — Unbeständig. Wird von Bromwasser zu Aethylharnstoff oxydirt. —  $(C_2H_5N_2Se \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Hellgelbe, mikroskopische Würfel. Leicht löslich in Wasser. —  $C_2H_5N_2Se \cdot HBr$ . Nadeln. Schmelzp.: 170°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol.

**Verbindungen**  $C_4H_8N_2Se$ . a.  $\beta$ -Propylselenharnstoff  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot Se \\ \searrow \\ CH_2 \cdot NH \end{matrix} > C : NH$ . B. Aus  $\beta$ -Brompropylaminhydrobromid und  $KSeCN$  (BARINGER, *B.* 23, 1005). —  $(C_4H_8N_2Se \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Hellgelbe Blättchen.



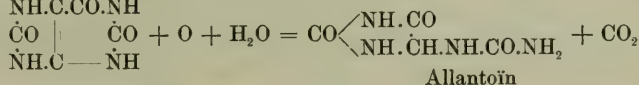
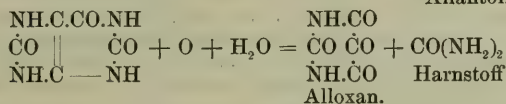
b.  $\gamma$ -Propylselenharnstoff  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{Se} \\ \text{CH}_2\text{NH} \end{smallmatrix} \text{C:NH}$ . B. Aus  $\gamma$ -Brompropylamin-hydrobromid und  $\text{KSeCN}$  (BARINGER, B. 23, 1005). —  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{Se.HBr}$ . Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $133-135^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwerer in absolutem Alkohol.

Selenhydantoïn  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{SeO} = \text{CSe} \begin{smallmatrix} \text{NH.CH}_2 \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix}$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Aufkochen einer alkoholischen Lösung von Chloressigsäureester mit Selenharnstoff (G. Hofmann, A. 250, 312). — Krystalle. Schmilzt bei  $190^\circ$  unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt alkalisch. Wandelt sich, durch Aufkochen mit Wasser, in das isomere Dioxyselenazol  $\text{C}_3\text{H}_3\text{NSeO}_2$  (s. Basen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{N}$ ) um.

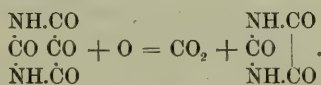
Harnsäure  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH.CO.C.NH} \\ \text{NH} \text{---} \text{C.NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ . V. Im Harn des Menschen (täglich etwa  $\frac{1}{2}$  g), und in Harnsteinen (frei und an Ammoniak gebunden) (SCHEELE). Im Harn der Löwen, Tiger . . . der Hunde (bei Fleischnahrung), der Schildkröten (SCHIFF, A. 111, 368); im Harn der Vögel (Tauben), daher auch im Guano. Der Schlangenharn besteht wesentlich aus saurem harnsauren Ammoniak, ebenso der Vogelharn. Harnsaures Natrium findet sich in den Gelenkconcretionen der Gichtbrüchigen. Im Blute des Menschen (bei Gicht . . .) (GARROD, J. 1849, 529). Im Fleische des Alligators (LIEBIG, A. 70, 343). In den Ochsenlungen (CLOËTTA, A. 99, 289). In der Leber und im Blute (bis zu  $0,01\%$ ) der Hühner und Gänse (SCHRÖDER, J. Th. 1887, 148). — B. Bei raschem Erhitzen von Glycin mit (10 Thln.) Harnstoff auf  $200-230^\circ$  (HORBACZEWSKI, B. 15, 2678; M. 6, 356).  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + 3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + 3\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen von Trichlormilchsäure (HORBACZEWSKI, M. 8, 584) oder von Trichlormilchsäureamid mit Harnstoff (HORBACZEWSKI, M. 8, 202).  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2\text{NH}_2 + 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Entsteht auch in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Chloressigsäure mit Harnstoff (H.). Beim Erwärmen von 1 Thl. entwässelter Isodialursäure mit 1 Thl. Harnstoff und 6 Thln. Vitriolöl (BEHREND, ROOSEN, A. 251, 248).  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Schmelzen von (2 g) Harnstoff mit (0,5 g) Cyanessigsäure (FORMÁNEK, B. 24, 3419). Aminosäuren (Glycin, Leucin, Asparaginsäure), in den Organismus von Hühnern eingeführt, gehen in den Harn als Harnsäure über (KNIERIM, B. 10, 1930); ebenso verhält sich Harnstoff (JAFFÉ, MEYER, B. 10, 1930). Beim Behandeln von Milzpulpa (?), Schleimhaut, Knochenmark u. s. w. (oder Nucleïn) mit Blut bei  $45^\circ$  entstehen Harnsäure und Xanthinbasen (HORBACZEWSKI, M. 10, 624; 12, 221; vgl. dagegen: WULFF, H. 17, 640). — D. Man kocht 5 Thle. Borax mit 560 Thln. Wasser und 56 Thln. Taubenexkrementen (in zwei Beuteln befindlich) und setzt der kochenden Lösung 4 Thle. Salmiak hinzu. Der nach zwölfstündigem Stehen abgeschiedene Niederschlag wird wieder in Borax gelöst und die Lösung in ein Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure und 2 Thln. Wasser gegossen. Ausbeute  $\frac{1}{3}\%$  (ARPPE, A. 87, 237). — Man kocht Schlangensexkrement so lange mit Natronlauge, als noch Ammoniak entweicht, und gießt die filtrirte Lösung in verdünnte Salzsäure. Oder man leitet in die filtrirte, alkalische Lösung  $\text{CO}_2$  ein und kocht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure. Oder die alkalische Lösung wird mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure gekocht. — Guano wird zunächst mit verdünnter Salzsäure macerirt, um Phosphate u. s. w. zu lösen, dann kocht man den Rückstand mit Natronlauge und verfährt wie oben. Oder man kann den mit verdünnter Salzsäure erschöpften Guano in concentrirter Schwefelsäure lösen und die Lösung mit Wasser fällen. — Ist die Harnsäure stark gefärbt, so versetzt man ihre Lösung in kochender Natronlauge mit keinen Mengen Kaliummanganat und fällt endlich die filtrirte Lösung mit Salzsäure (GOESSMANN, A. 99, 374). — Oder man löst die Harnsäure in nicht zu viel Kalilauge, setzt ( $5\%$  vom Gewicht der Harnsäure) Kaliumdichromat hinzu, kocht kurze Zeit, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, schüttelt mit Thierkohle und filtrirt. Das Filtrat fällt man mit  $\text{HCl}$  und kocht die gefällte Harnsäure wiederholt mit starker Salzsäure (GIBBS, Z. 1869, 729). — Glänzendes Krystallpulver, aus feinen Schuppen bestehend. Scheidet sich, beim langsamen Krystallisiren (aus Harn), in kleinen Tafeln aus. Spec. Gew. =  $1,855-1,893$  (SCHRÖDER, B. 13, 1072). Molek.-Verbrennungswärme =  $461,4$  Cal. (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 350); =  $460,5$  Cal. (STOHMANN, LANGEIN, J. pr. [2] 44, 380). Neutralisationswärme: MATIGNON. 1 Thl. löst sich in 14000 bis 15000 Thln. Wasser von  $20^\circ$  und in 1800–1900 Thln. siedenden Wassers (BENSCH, A. 54, 191). 1 Thl. löst sich in 10060 Thln. Wasser von  $18,5^\circ$  (BEHREND, ROOSEN); Löslichkeitskurve: BLAREZ, DENIGES, J. 1887, 696. Unlöslich in Alkohol. Löst sich ziemlich reichlich in Glycerin, in heisser Natriumacetatlösung oder in Natriumphosphat. Sehr auffallend ist die Löslichkeit der Harnsäure in Lithiumcarbonat. 1 Thl.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , gelöst in

90 Thln. siedenden Wassers, nimmt 4 Thle. Harnsäure auf (LIPOWITZ, A. 38, 348). (Anwendung des Lithiumcarbonats in der Medicin zum Lösen von Harnsäureausscheidungen). Die Löslichkeit der Harnsäure in kohlensauen Alkalien oder Erden ist, bei hinlänglicher Verdünnung, dem Gehalte an jenen Carbonaten direkt proportional (JAHNS, *Arch. d. Pharm.* 221, 511). Harnsäure löst sich unzersetzt in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser gefällt.

Bei der trocknen Destillation liefert die Harnsäure, ohne zu schmelzen,  $NH_3$ , HCN, Harnstoff und Cyansäure (WÖHLER, P. 15, 529 u. 626). Beim Schmelzen mit Aetzkali entstehen KCN, KCNO,  $K_2CO_3$  und Kaliumoxalat. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $140^\circ$  entstehen  $CO_2$  und saures harnsaures Ammoniak; bei  $180^\circ$  wird Mykomelinsäure gebildet. Zerfällt, bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser, in Dialursäure und Harnstoff (resp.  $CO_2$  und  $NH_3$ ) (MAGNIER, *Bl.* 23, 483).  $C_5H_4N_4O_8 + 2H_2O = C_4H_4N_2O_4 + CO(NH_2)_2$  (?). Beim Erhitzen mit konzentrirter Jodwasserstoffsäure auf  $160-170^\circ$  werden  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Glycin gebildet (STRECKER, Z. 1868, 215).  $C_5H_4N_4O_8 + 5H_2O = C_5H_5NO_3 + 3CO_2 + 3NH_3$ . Beim Erwärmen mit Vitriolöl entstehen  $NH_3$ , Glycin, Pseudoxanthin und Hyduril-säure. Oxydationsmittel spalten die Harnsäure in zwei Richtungen. Entweder bleibt das Diureid intact, oder es löst sich ein Mol. Harnstoff ab, und man erhält Mesoxalyl-, resp. Oxalylharnstoff.

I.  $NH.C.CO.NH$ II.  $NH.C.CO.NH$ 

Es ist sehr bemerkenswerth, daß bei allen Oxydationen entweder die erste oder die zweite Reaktion stattfindet, d. h. es bildet sich entweder Alloxan oder Allantoïn. Niemals treten diese beiden Körper gleichzeitig auf. Werden bei einer Oxydation andere Körper gebildet, so sind dieselben entstanden durch Zersetzung von zunächst gebildetem Allantoïn oder Alloxan. So wird Harnsäure von Salpetersäure in der Kälte zu Alloxan oxydirt, in der Wärme entsteht aber Parabansäure:



Die Bildung von Allantoïn erfolgt beim Kochen von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd, mit Wasser und Braunstein, mit Kalilauge und rothem Blutlaugensalz, beim Behandeln mit Ozon und mit Chamäleonlösung. Alloxan erhält man bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure oder Braunstein mit Schwefelsäure auf Harnsäure. Abweichende Oxydationen erfolgen nur durch salpetrige Säure, wobei Urinilsäure und Stryphninsäure entstehen, und durch Kalilauge bei Luftzutritt, wobei Uroxansäure und Oxonsäure gebildet werden. Mit wässriger salpetrige Säure (Wasser und rothe Salpetersäure) entwickelt Harnsäure genau ein Atom Stickstoff (HEINRICH, *Sachsse, Phytochem. Untersuch.*, Leipzig 1880, S. 104). Bleibt eine Lösung von Harnsäure in Kalilauge bei  $35-40^\circ$  stehen, so bildet sich Uroxansäure, dann  $CO_2$ , Harnstoff, Glyoxalharnstoff und schließlich nur  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Oxalsäure. Je verdünnter die Kalilauge ist, um so langsamer verläuft dieser Process. Harnsäure und  $PCl_5$  s. Dichloroxymethylpurin S. 1335. In Wasser vertheilte Harnsäure fault, in Gegenwart von etwas Harn, dabei ganz in  $CO_2$  und  $NH_3$  zerfallend. Vorübergehend entsteht dabei Harnstoff (F. u. L. SESTINI, G. 20, 133). Die Harnsäure ist eine schwache zweibasische Säure. Ihre Salze sind meist schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden von  $CO_2$  zerlegt unter Bildung von sauren Salzen.

*Reaktionen auf Harnsäure.* Man übergießt Harnsäure mit etwas Salpetersäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockne. Es hinterbleibt ein röthlicher Rückstand, der auf Zusatz von verdünntem Ammoniak (oder Ammoniumcarbonat) purpurroth wird. Ein weiterer Zusatz von Aetzkali (oder  $K_2CO_3$ ) bewirkt eine violette Färbung (Murexidprobe) (WÖHLER, LIEBIG). — Man löst Harnsäure in einem Tropfen Sodalösung und bringt diese Lösung auf Filtrirpapier, das man vorher mit einem Tropfen Silbernitratlösung benetzt hat. Es entsteht sofort ein dunkelbrauner Fleck von metallischem Silber (mit  $\frac{1}{600}$  mg entsteht noch ein gelber Fleck) (SCHIFF, A. 109, 67). — Beim Kochen von Harnsäure mit FEHLING'scher Lösung wird  $Cu_2O$  gefällt, während gleichzeitig Allantoïn entsteht. 1 Mol. Harnsäure reducirt hierbei 2 Mol.  $CuO$  (WORM MÜLLER, J. Th. 1881, 73).



In Gegenwart von viel Kali löst Harnsäure 1—1½ Mol. CuO zur blauen Flüssigkeit, die aber bald einen weißen Niederschlag von harnsaurem Kupferoxydul ausscheidet.

*Quantitative Bestimmung im Harn.* 200 cem Harn werden mit 10 cem einer concentrirten Sodalösung versetzt, nach einer Stunde 20 cem concentrirte Salmiaklösung hinzugefügt und nach 48stündigem Stehen an einem kühlen Orte der Niederschlag auf einen gewogenen Filter gesammelt und 2—3 mal gewaschen. Das Filter übergießt man wiederholt mit verdünnter Salzsäure (1 Thl. Säure vom spec. Gew. = 1,123 und 10 Thle. Wasser), bis dem Niederschlag alles Ammoniak entzogen ist. Die Filtrate bleiben sechs Stunden stehen, dann wird die daraus ausgeschiedene Harnsäure auf dasselbe Filter gebracht, der Niederschlag zweimal mit Wasser, dann völlig mit Alkohol ausgewaschen und bei 110° getrocknet. Dem Niederschlag ist 0,030 g hinzu zu addiren (SALKOWSKI, *Fr.* 16, 373; vgl. FOKKER, *Fr.* 14, 206).

Man fällt den Harn mit einer Mischung von Magnesiamixtur und ammoniakalischer Silberlösung, wäscht den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser und zerlegt ihn durch eine verdünnte Lösung von Schwefelkalium, in der Wärme. Man filtrirt, säuert Filtrat und Waschwasser schwach mit HCl an und verdampft bis auf einige Kubikcentimeter. Die ausgeschiedene Harnsäure wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann mit CS<sub>2</sub> und hierauf mit Aether gewaschen (LUDWIG, *Fr.* 21, 148). Bemerkungen zu diesem Verfahren: SALKOWSKI, *Fr.* 24, 637; LUDWIG, *Fr.* 24, 638. CAMERER (*Fr.* 28, 751) entfernt aus dem Harn (300 cem), durch Magnesiamischung, die Phosphate und versetzt das Filtrat mit 0,5 g CaCO<sub>3</sub> und 5 cem einer Silbernitratlösung (von 3%). Im erhaltenen Niederschlage wird der Stickstoffgehalt bestimmt.

Verfahren von: HAYCRAFT, *Fr.* 25, 167; *H.* 15, 454; vgl. *Fr.* 28, 261, 262; HERRMANN, *H.* 12, 496; BOGOMOLOV, *J. Th.* 1887, 207; CZAPEK, *H.* 12, 502, Bemerkungen dagegen: SALKOWSKI, *H.* 14, 31. Bestimmung durch Titriren mit Kupferoxydullösung: ARTHAUD, *Butte*, *Fr.* 29, 378, mit Jod und Kalilauge: KREIDL, *M.* 14, 110. Bestimmung als harnsaures Ammoniak: HOPKINS, *Fr.* 32, 266.

Trennung von Harnsäure und Xantin: WULFE, *H.* 17, 640.

*Konstitution der Harnsäure.* In der Harnsäure sind die Harnstoffreste CO(NH)<sub>2</sub> nicht symmetrisch vertheilt, denn es giebt zwei isomere Monomethylharnsäuren. In der Harnsäure sind vier Imidgruppen NH enthalten, denn die Tetramethylharnsäure liefert, bei der Spaltung durch HCl, nur Methylamin und kein NH<sub>3</sub> (E. FISCHER, *B.* 17, 1785).

Harnsaure Salze: BENSCH, *A.* 54, 189; ALLAN, BENSCH, *A.* 65, 181. Bildungswärme der harnsauren Alkalien: MATIGNON, *Soc.* 58, 104.

Ein neutrales Ammoniaksalz lässt sich nicht darstellen (A., B.). — NH<sub>4</sub>. C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. V. In einigen menschlichen Harnsteinen; Hauptmasse des Schlangen- und Vogelharns. — Mikroskopische Nadeln. 1 Thl. löst sich in 1608 Thln. Wasser von 15° (B.). Verliert, bei längerem Kochen mit Wasser, alles Ammoniak. Molek.-Verbrennungswärme = 530 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 370). — 3NH<sub>3</sub>.2C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Scheidet sich aus der heifsgesättigten Lösung der Harnsäure in ammoniakalischem Wasser, beim Stehen, als amorphes Pulver ab (MALY, *J.* 1863, 621); — 4NH<sub>3</sub>.3C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Wird aus einer ammoniakalischen, 50° warmen Lösung von Harnsäure, durch Alkohol, in mikroskopischen Nadeln gefällt (MALY).

Glycin und harnsaures Ammoniak C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Lange Nadeln (HORSFORD, *A.* 60, 38). — Harnsaures Diäthylendiamin C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Löst sich bei 17° in ca. 50 Thln. Wasser (MAJERT, SCHMIDT, *B.* 23, 3723). — Li.C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Körner. 1 Thl. Salz löst sich in 367,8 Thln. Wasser von 20°, in 115,8 Thln. bei 39° und in 39 Thln. kochenden Wassers (SCHILLING, *A.* 122, 241). — Ein neutrales Salz existirt nicht (SCHILLING). — Na.C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> + ½ H<sub>2</sub>O (bei 100°). B. Beim Kochen von Harnsäure mit Soda, Borax, Natriumphosphat oder Natriumacetat; aus dem neutralen Salze mit CO<sub>2</sub>. — Krystallpulver. 1 Thl. löst sich in 1100—1200 Thln. Wasser von 15°; in 123 bis 125 Thln. siedenden Wassers. Als Harnsediment erscheint das Salz in amorphen Körnern. Aus der kaltgesättigten, wässrigen Lösung des Salzes fällt, auf Zusatz von Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, NaCl . . ., ein Salz Na.C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> + 1½ H<sub>2</sub>O in Kugeln aus, welches bei 130° noch 1 H<sub>2</sub>O zurückhält (BAUMGARTEN, *A.* 117, 106). — Na<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. Warzen (B.). Löst sich in 62 Thln. Wasser, dabei aber zum Theil in saures Salz übergehend (A., B.). — K.C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Amorphe Masse oder Körner. Löslich in 700—800 Thln. Wasser von 20°; in 70—80 Thln. siedenden Wassers (B.). Findet sich häufig als Harnsediment (in amorphen Körnern) bei fieberhaften Krankheiten. In geringerer Menge treten das saure Ammoniak- und das saure Natriumsalz als Harnsediment auf. — K<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Kleine Nadeln (B.). Löst sich in 36 Thln. Wasser von 16° unter Bildung von saurem Salz (A., B.). Reagirt stark alkalisch. — Mg(C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O. B. Beim Versetzen einer heißen Lösung des sauren Kaliumsalzes mit MgSO<sub>4</sub> (B.). — Kleine Nadeln. 1 Thl. löst sich in 3500 bis

4000 Thln. kalten und in 150—170 Thln. siedenden Wassers. — Ein neutrales Magnesiumsalz existirt nicht (A., B.). —  $Ca(C_6H_5N_4O_3)_2 + 2H_2O$  (bei 100°). Warzenförmig vereinigte Nadeln (B.). Löslich in 603 Thln. kaltem und in 276 Thln. heißem Wasser (A., B.). —  $Ca.C_6H_5N_4O_3$ . Amorphe Körner. 1 Thl. löst sich in 1500 Thln. kaltem und in 1440 Thln. kochendem Wasser. Reagirt alkalisch (A., B.). —  $Sr(C_6H_5N_4O_3)_2 + 2H_2O$  (bei 100°). Amorphes Pulver (B.). —  $Sr.C_6H_5N_4O_3 + 2H_2O$ . Mikroskopische Nadeln. Zieht leicht  $CO_2$  an. 1 Thl. löst sich in 4300 Thln. kaltem und in 1789 Thln. kochendem Wasser (A., B.). —  $Ba(C_6H_5N_4O_3)_2 + 2H_2O$  (bei 100°). Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser. —  $Ba.C_6H_5N_4O_3 + H_2O$  (bei 100°). Körniger Niederschlag. Reagirt stark alkalisch. Löslich in 7900 Thln. kaltem und in 2700 Thln. kochendem Wasser (A., B.). —  $Pb(C_6H_5N_4O_3)_2$  (bei 100°). Niederschlag, unlöslich in Wasser (B.). —  $Pb.C_6H_5N_4O_3$  (bei 100°). Beim Eintröpfeln einer verdünnten Lösung von neutralem Kaliumurat in eine verdünnte, siedende Lösung von Bleinitrat entsteht zuerst ein gelber Niederschlag und dann ein weißer, amorpher Niederschlag des in Wasser unlöslichen Bleisalzes (A., B.). —  $Cu_2O.C_6H_5N_4O_3$  (BALKE, *J. pr.* [2] 47, 546). —  $2Cu.C_6H_5N_2O_3 + Cu(OH)_2 + 4H_2O$ . Grüner Niederschlag (B.).

Verbindungen mit Schwefelsäure.  $C_6H_5N_4O_3.4H_2SO_4$ . B. Beim Sättigen von Vitriolöl bei 100° mit Harnsäure (FRITZSCHE, A. 28, 332). Nach LÖWE (Z. 1866, 249) sind die auf diese Weise erhaltenen großen Krystalle  $C_6H_5N_4O_3.2H_2SO_4$ . Sie schmelzen bei 60—70°, ziehen an der Luft rasch Feuchtigkeit an und zerfallen zuletzt in ihre Bestandtheile. — Durch Lösen der Verbindung  $C_6H_5N_4O_3.2H_2SO_4$  in Vitriolöl bei 100° und langsames Erkalten erhielt DESSAIGNES (*J.* 1854, 469) Krystalle  $C_6H_5N_4O_3.3H_2SO_4$ .

**Methylharnsäure**  $C_6H_6N_4O_3 = C_6H_5(CH_3)N_4O_3$ . a.  $\alpha$ -Säure  $C_6H_5N_4O_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (bei 100°). B. Aus saurem harnsauren Blei, Methyljodid und Aether bei 150—160° (HILL, B. 9, 370). Dieselbe (?) Methylharnsäure entsteht beim Schmelzen von 1 Thl. Sarkosin mit 5—10 Thln. Harnstoff (HORRACZEWSKI, M. 6, 359). Beim Erhitzen von Harnstoff mit Methylhydantoin oder mit Biuret (auf 215—220°); beim Schmelzen von Methylhydantoin mit Allohansäureester (HORRACZEWSKI, M. 8, 586). — Kleine, dünne Prismen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 360° unter Zersetzung. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in 250 Thln. siedenden Wassers. Leicht löslich in Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure. Giebt die Murexidreaktion. Zerfällt beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure, auf 170°, in  $CO$ ,  $NH_3$ , Methylamin und Glycin. Wird von  $KMnO_4$  zu Methylallantoin oxydirt. Mit Salpetersäure entsteht zunächst Methylalloxan und dann Methylparabansäure. Giebt mit  $PCl_5$  Dichloroxymethylpurin  $C_6H_4Cl_2N_4O$  (s. u.).

Die Salze (HILL, B. 9, 1090) sind meist in Wasser leicht löslich. —  $Na.C_6H_5N_4O_3 + H_2O$ . —  $Na_2.C_6H_4N_4O_3 + 3H_2O$ . —  $K.C_6H_5N_4O_3 + H_2O$ . —  $K_2.C_6H_4N_4O_3 + 3H_2O$ . —  $Ca(C_6H_5N_4O_3)_2 + 3H_2O$ . —  $Ba(C_6H_5N_4O_3)_2 + 4H_2O$ . —  $Ba.C_6H_4N_4O_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$ .

b.  $\beta$ -Methylharnsäure (Trioxymethylpurin)  $CO \begin{matrix} \text{NH} - \text{C.CO.NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N(CH}_3\text{)}_2 \cdot \ddot{\text{C}} - \text{NH} \end{matrix} \rangle CO$ .

B. Beim Erhitzen von Diäthoxychlormethylpurin mit rauchender Salzsäure auf 130° (E. FISCHER, B. 17, 332).  $C_6H_3ClN_4(OC_2H_5)_2 + 3H_2O = C_6H_5N_4O_3 + 2C_2H_5.OH + HCl$ . Findet sich unter den Produkten der Einwirkung von Methyljodid auf harnsaures Blei. Entsteht beim Erhitzen von Dichloroxymethylpurin mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) auf 135—140° (E. FISCHER, B. 17, 1777).  $C_6H_4Cl_2N_4O + 2H_2O = C_6H_5N_4O_3 + 2HCl$ . Feine Kryställchen. Löslich in über 2000 Thln. kochenden Wassers. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar. Reducirt, schon in der Kälte, ammoniakalische Silberlösung. Liefert mit  $PCl_5$  Dichloroxymethylpurin. Wird von Salpetersäure oder Chlorwasser in Alloxan und Methylharnstoff zerlegt. Zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure (von 38%) auf 170°, in Glycin u. s. w.  $C_6H_5N_4O_3 + 5H_2O = C_2H_5NO_2 + 2NH_3 + NH_2(CH_3) + 3CO_2$ . Das Ammoniaksalz verliert, beim Kochen mit Wasser, nicht das Ammoniak (Unterschied und Trennung der Monomethylharnsäure von der Dimethylharnsäure).

Dichloroxymethylpurin  $C_6H_4Cl_2N_4O = CO \begin{matrix} \text{NH} - \text{C.CCl:N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N(CH}_3\text{)}_2 \cdot \ddot{\text{C}} - \text{N} \end{matrix} \rangle CCl$ . B. Bei acht-

bis neunstündigem Erhitzen von 10 Thln. roher Methylharnsäure (erhalten durch 30stündiges Erhitzen von neutralem harnsauren Blei mit 2 Mol.  $CH_3J$  auf 100°) mit 13 Thln.  $PCl_5$  und 50 Thln.  $POCl_3$  auf 130° (E. FISCHER, B. 17, 330).  $C_6H_5N_4O_3.CH_3 + 2PCl_5 = C_6H_4Cl_2N_4O.CH_3 + 2POCl_3 + 2HCl$ . Man destillirt das Phosphoroxychlorid ab, setzt zum Rückstande Wasser und dampft ab. Den Rückstand behandelt man mit Wasser und erhitzt das Ungelöste mit gewöhnlicher Salpetersäure. Die saure Lösung wird stark eingedampft, dann mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 274°. Unzersetzt flüchtig. Sehr beständig; wird von rauchender Salpetersäure oder einem Gemische von  $KClO_3$  und  $HCl$  nicht verändert.



Leicht löslich in Alkalien; zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien. Wird von HJ zu Oxymethylpurin reducirt. Liefert mit  $\text{PCl}_5$  bei  $160^\circ$  Trichlormethylpurin und mit Salzsäure bei  $140^\circ$   $\beta$ -Methylharnsäure.

**Diäthoxychlormethylpurin**  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{ClN}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Erwärmen von Trichlormethylpurin (s. u.) mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbade (E. FISCHER, B. 17, 332).  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{NaHO} = \text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Man fällt die alkoholische Lösung mit Wasser. — Feine, verfilzte Nadeln (aus Alkohol). Leicht und unzersetzt löslich in kalter, rauchender Salzsäure; beim Erhitzen damit auf  $130^\circ$  entsteht Trioxymethylpurin.

**Trichlormethylpurin**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_4 = \text{CCl} \begin{array}{c} \text{N} \text{---} \text{C.CCl:N} \\ \text{N(CH}_3\text{)}. \ddot{\text{C}} \text{---} \text{N} \end{array} \text{CCl}$ . B. Bei achtstündigem Erhitzen von 1 Thl. Dichloroxymethylpurin mit  $1\frac{1}{4}$  Thl.  $\text{PCl}_5$  und 5 Thln.  $\text{POCl}_3$ , im Rohr, auf  $160^\circ$  (E. FISCHER, B. 17, 331). Der Röhreninhalt wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser und dann, in der Kälte, mit sehr verdünntem Alkali behandelt und hierauf aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine Krystalle. Schmelzp.:  $174^\circ$ . Unlöslich in Alkalien. Liefert, beim Kochen mit alkoholischem Natron, zunächst Diäthoxychlormethylpurin  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ClN}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  und dann eine Triäthoxyverbindung.

**Oxymethylpurin**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O} = \text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{N(CH}_3\text{)}. \ddot{\text{C}} \text{---} \text{N} \end{array} \text{CH}$ . B. Beim Erwärmen von 1 Thl. Dichloroxymethylpurin mit 20 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure, unter zeitweisem Zusatz von  $\text{PH}_3\text{J}$ , zuerst auf dem Wasserbade und dann auf freiem Feuer (E. FISCHER, B. 17, 332). Hierbei scheidet sich das Hydrojodid des Oxymethylpurins ab, das man in verdünnter, schwach salpetersaurer Lösung mit überschüssigem  $\text{AgNO}_3$  versetzt und dann aus der filtrirten Lösung durch  $\text{NH}_3$  fällt. Man erhält einen Niederschlag von Oxymethylpurinsilber, den man durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  zerlegt. — Prismen. Schmelzp.:  $233^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt alkalisch. Löslich in Alkohol.

Das Silbersalz bildet einen fast unlöslichen, krystallinischen Niederschlag. — Das Platindoppelsalz löst sich ziemlich leicht in heißer, verdünnter Salzsäure und krystallisirt daraus in rothgelben Prismen. —  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O.HJ}$ . Blättchen (aus Alkohol).

**Dimethylharnsäuren**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_3$ . a.  $\alpha$ -Säure  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Erhitzen von basisch-harnsaurem Blei (erhalten durch Füllen von Bleinitrat mit einer Lösung von 1 Mol. Harnsäure in  $2\frac{2}{5}$  Mol. Kali) mit Methyljodid und Aether auf  $165^\circ$  (MABERY, HILL, Am. 2, 305). — Kleine, schiefe Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei  $340^\circ$  und zersetzt sich beim Schmelzen. Löslich in  $195\frac{1}{2}$  Thln. kochendem und in  $1885\frac{3}{8}$  Thln. Wasser von  $20^\circ$ . Leicht löslich in Vitriolöl, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf  $170^\circ$ , in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Glycin und Methylamin.  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = 3\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + 2\text{NH}_2(\text{CH}_3) + \text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ . Wird aus der Lösung in Kali nicht gefällt durch  $\text{CO}_2$ . Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure, dieselben Produkte wie Methylharnsäure; gleichzeitig wird Methylharnstoff gebildet. (Die Methylgruppen sind daher in zwei verschiedene Harnstoffreste vertheilt.) Reducirt, beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung und liefert mit Chlor Methylalloxan (E. FISCHER, B. 17, 337). Bei der Einwirkung von  $\text{KClO}_3$  und  $\text{HCl}$  wird zugleich eine kleine Menge eines Körpers  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$  gebildet, der in großen Prismen krystallisirt, bei etwa  $160^\circ$  schmilzt und sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löst. Er verhält sich wie eine Säure und spaltet sich beim Erwärmen mit Alkalien in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Methylamin und eine Säure. — Reagirt schwach sauer, zersetzt Carbonate in der Hitze. Zweibasische Säure. Das Ammoniakalz verliert, beim Kochen mit Wasser, das  $\text{NH}_3$ , so dass sich die freie Säure ausscheidet (Unterschied von Monomethylharnsäure). —  $\text{Na}_2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Na}_2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{K}_2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{K}_2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Feine, seidenglänzende Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Das trockene Salz absorbirt an der Luft  $\text{CO}_2$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{BaC}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Platte Prismen, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem.

b.  $\beta$ -Dimethylharnsäure (Trioxymethylpurin)  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{N(CH}_3\text{)}. \text{C.CO.NH} \\ \text{N(CH}_3\text{)}. \ddot{\text{C}} \text{---} \text{NH} \end{array} \text{CO}$ .

B. Bei  $1\frac{1}{2}$  stündigem Erhitzen von 1 Thl. Diäthoxydimethylpurin mit  $2\frac{1}{2}$  Thln. Vitriolöl auf  $140^\circ$  (E. FISCHER, B. 17, 337). Man fällt die Lösung mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus siedendem Wasser um. Beim Erhitzen von Dichloroxydimethylpurin mit rauchender Salzsäure auf  $130^\circ$  (FISCHER, B. 17, 1780).  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 + 2\text{HCl}$ . — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei sehr hoher Temperatur. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem. Aeußerst schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in  $\text{NH}_3$  und Natronlauge. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung in

der Wärme (Unterschied von  $\alpha$ -Dimethylharnsäure). Das Ammoniaksalz verliert, beim Kochen mit Wasser, kein Ammoniak. Liefert bei der Oxydation durch Salpetersäure oder Chlorwasser Oxydimethylharnsäure  $C_7H_{10}N_4O_5$  und durch Chromsäuregemisch Cholestrophan. Mit  $PCl_5$  entsteht Dichloroxydimethylpurin. Zerfällt, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $170^\circ$ , unter Bildung von Sarkosin u. s. w.  $C_7H_8N_4O_3 + 5H_2O = C_3H_7NO_2 + 2NH_3 + NH_2(CH_3) + 3CO_2$ .

**Oxydimethylpurin**  $C_7H_8N_4O = CO \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \ddot{\text{C}} \text{---N} \end{smallmatrix} \text{CH}$ . B. Beim Erwärmen von 1 Thl. Dichloroxydimethylpurin mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, unter zeitweisem Zusatz von  $PH_3J$  (E. FISCHER, B. 17, 334). Man konzentriert die Lösung auf dem Wasserbade, fällt mit konzentrierter Kalilauge und schüttelt mit Aether aus. — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $112^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Aether, fast unlöslich in Kalilauge. Reagirt stark alkalisch. — Das charakteristische Golddoppelsalz krystallisirt aus Wasser in feinen, gelben Nadeln.

**Dichloroxydimethylpurin**  $C_7H_6Cl_2N_4O = CO \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{C} \cdot \text{CCl} \cdot \text{N} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \ddot{\text{C}} \text{---N} \end{smallmatrix} \text{CCl}$ . B. Aus dem Bleisalz des Dichloroxymethylpurins (dargestellt durch Füllen einer verdünnten Lösung dieses Körpers in 2 Mol. Natronlauge mit Bleinitrat und Trocknen des Niederschlages bei  $120^\circ$ ) und Methyljodid bei  $100^\circ$  (E. FISCHER, B. 17, 333). Das Produkt wird mit Alkohol ausgekocht. — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $183^\circ$ . Unlöslich in kalter Kalilauge. Mit alkoholischer Kalilauge entsteht, in der Kälte, Aethoxychloroxydimethylpurin und beim Kochen Diäthoxydimethylpurin. Wird von HJ zu Oxydimethylpurin reducirt. Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $130^\circ$ ,  $\beta$ -Dimethylharnsäure.

**Dioxydimethylpurin**  $C_7H_8N_4O_2 = (CH_3)_2 \cdot C_5H_8N_4O_2$ . B. Beim Erwärmen von 1 Thl. Aethoxychloroxydimethylpurin mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade, unter zeitweisem Zusatz von  $PH_3J$  (E. FISCHER, B. 17, 336). Man konzentriert die Lösung stark auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser. — Krystalle. Schmilzt und destillirt unzersetzt. Isomer mit Theobromin, ist aber in Wasser leichter löslich und giebt mit Chlorwasser keine Amalinsäure.

**Aethoxychloroxydimethylpurin**  $C_9H_{11}ClN_4O_2 = (CH_3)_2 \cdot C_5ClN_4O \cdot OC_2H_5$ . B. Beim Digeriren von Dichloroxydimethylpurin mit überschüssigem alkoholischer Natronlösung (von  $50\%$ ) bei höchstens  $40^\circ$  (E. FISCHER, B. 17, 335). Sobald alles Dichloroxydimethylpurin verschwunden ist, kühlt man, wäscht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Sehr feine, verfilzte Nadeln, die sich bald in schwere Krystallkörner umwandeln. Schmelzp.:  $160^\circ$ . Wird von HJ in Dioxydimethylpurin umgewandelt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $130^\circ$  entsteht Trioxydimethylpurin. Beim Kochen mit überschüssigem alkoholischen Natron wird Diäthoxydimethylpurin gebildet.

**Diäthoxydimethylpurin**  $C_{11}H_{16}N_4O_3 = CO \begin{smallmatrix} \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \ddot{\text{C}} \text{---N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ . B. Man kocht Dichloroxydimethylpurin mit überschüssigem alkoholischen Natron bis, beim Erkalten, kein Aethoxychloroxydimethylpurin ausfällt, und verdampft dann den Alkohol (E. FISCHER, B. 17, 336). — Feine Blättchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $126\text{--}127^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in konzentrierter Salzsäure, unlöslich in Alkali. Liefert beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure, im Rohr, auf  $130^\circ$  oder viel rascher durch Erhitzen mit Vitriolöl auf  $140^\circ$ , Trioxydimethylpurin.

**Oxy- $\beta$ -Dimethylharnsäure**  $C_7H_{10}N_4O_5$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 0,5 Thln.  $KClO_3$  in ein  $30^\circ$  warmes Gemenge von 2 Thln.  $\beta$ -Dimethylharnsäure, 4 Thln.  $H_2O$  und 3 Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (E. FISCHER, B. 17, 1781). Man verdünnt die erhaltene Lösung mit wenig Wasser, lässt in der Kälte stehen und krystallisirt die ausgeschiedenen Krystalle aus Wasser von  $50^\circ$  um. — Große Krystalle. Schmelzp.:  $173$  bis  $174^\circ$ . Zersetzt sich völlig beim Kochen mit Wasser. Wird von HJ, schon in der Kälte, reducirt. Zerfällt, beim Erwärmen mit Baryt, in Mesoxalsäure und Harnstoff.

**Trimethylharnsäure**  $C_9H_{10}N_4O_3 = C_5H(CH_3)_3N_4O_3$ . B. Beim Erhitzen des Bleisalzes der  $\beta$ -Dimethylharnsäure (gebildet durch Füllen von  $\beta$ -Dimethylharnsäure mit 2 Mol. Natron und 1 Mol. Bleinitrat) mit der gleichen Menge Methyljodid und der doppelten Menge trockenen Aethers auf  $125\text{--}130^\circ$  (E. FISCHER, B. 17, 1782). Man kocht das Produkt mit Wasser (60 Theile auf 1 Thl. Bleisalz) aus, fällt die Lösung mit  $H_2S$ , übersättigt die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung mit  $NH_3$  und verdampft. Der Rückstand wird mit kaltem Wasser gewaschen, dann in  $NH_3$  gelöst und die Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches verdampft. — Feine Nadelchen (aus Wasser). Schmilzt



unter schwacher Bräunung bei 345°. Sublimirt größtentheils unzersetzt. Verhältnissmäßig leicht löslich in heissem Wasser; wenig in heissem Alkohol oder  $\text{CHCl}_3$ , leicht in konzentrierter Salzsäure und in verdünnter Natronlauge. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösung scheidet sich die freie Säure aus. Giebt die Murexidreaktion. Wird durch Erhitzen mit konc.  $\text{HCl}$  auf 130° völlig zerstört. Die ammoniakalische Lösung giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen Niederschlag von feinen Nadeln des Ammoniak-silbersalzes.

**Tetramethylharnsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8 = \text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{N}_4\text{O}_8$ . *B.* Aus (1 Thl.) trimethylharnsaurem Silber (bei 100° getrocknet; dargestellt durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Trimethylharnsäure mit 1 Mol.  $\text{AgNO}_3$  und Wegkochen des Ammoniaks) und  $1\frac{1}{2}$  Mol. Methyljodid bei 100° (*E. FISCHER, B. 17, 1784*). Man kocht das Produkt mit Wasser aus, verdunstet die wässrige Lösung und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Feine Nadeln. Schmelzp.: 218°. Destillirt unzersetzt. Sehr leicht löslich in heissem Wasser, etwas schwerer in kaltem, leicht in siedendem  $\text{CHCl}_3$ , etwas schwerer in Alkohol, sehr schwer in Aether. Giebt die Murexidreaktion. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkalien, unverändert gefällt. Wird beim Erwärmen mit Alkalien leicht zersetzt, unter Abscheidung von Methylamin. Liefert, beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 170°, Methylamin, aber kein Ammoniak.

**Diäthylharnsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8 = \text{C}_5\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}_4\text{O}_8$ . *B.* Siehe Triäthylharnsäure (*DRYGIN, J. 1864, 630*). — Kurze Nadeln (aus heissem Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether. Sublimirt schwerer als Triäthylharnsäure. Leicht löslich in verdünnter Natronlauge und daraus, durch  $\text{HCl}$ , in amorphen Flocken fällbar.

**Iodiäthylharnsäure.** *B.* Beim Erwärmen von Triäthylharnsäure mit Salzsäure (*DRYGIN, J. 1864, 630*). — Rhombische Tafeln. Wird durch  $\text{HCl}$  nicht verändert. Fällt aus der Lösung in Kali, auf Zusatz von Säure, krystallinisch aus.

**Triäthylharnsäure**  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_8 = \text{C}_5\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}_4\text{O}_8$ . *B.* Entsteht, neben Diäthylharnsäure, beim Erhitzen von neutralem harnsaurem Blei mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  auf 100–120° (*DRYGIN, J. 1864, 629*). In kaltem Aetheralkohol löst sich nur die Triäthylharnsäure. — Kleine Nadeln. Sublimirt sehr leicht. Löslich in Aether, Alkohol und in heissem Wasser. Leicht löslich in kalter, verdünnter Kalilauge.

**Isoharnsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_8 = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} \text{CH.N:C:NH (?)}$ . *B.* Beim Kochen von 1 Thl. Cyanamid mit 2 Thln. Alloxantin, in wässriger Lösung (*MULDER, B. 6, 1236*).  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_8 + \text{CN.NH}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_8 + \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$  (Alloxan). — Pulver, fast unlöslich in Wasser. Molek.-Verbrennungswärme = 459,4 Cal. (*MATIGNON, A. ch. [6] 28, 377*). Beim Verdunsten einer Lösung von Isoharnsäure in Kalilauge entsteht Pseudoharnsäure. Leichter oxydirbar als Harnsäure (wird schon beim Kochen mit Jod und Wasser oxydirt) (*MULDER, B. 7, 1633*). Isoharnsäure, in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gelöst, reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Silberlösung.

**Pseudoharnsäure**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_8 = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} \text{CH.NH.CO.NH}_2$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Uramil mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumcyanat (*BAEYER, A. 127, 3*).  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 + \text{CNOK} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4\text{K}$ . Beim Erhitzen von Uramil mit Harnstoff auf 180° entsteht pseudoharnsaures Ammoniak (*GRIMAU, Bl. 31, 535*).  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 + \text{CH}_4\text{N}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4\text{NH}_4$ . Beim Verdunsten von Isoharnsäure mit verd. Kalilauge (*MATIGNON, A. ch. [6] 28, 378*). — Die freie Säure wird aus einer heissen Lösung der Salze durch  $\text{HCl}$  als weisses, aus kleinen Prismen bestehendes Pulver gefällt. Molek.-Verbrennungswärme = 454 Cal.; Neutralisationswärme: *MATIGNON, A. ch. [6] 28, 373*. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Wird von Brom oder Salpetersäure oxydirt und liefert dabei Alloxan und Harnstoff. Beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser entsteht kein Allantoin, sondern es werden  $\text{CO}_2$ , Oxalsäure, Oxalursäure und Harnstoff gebildet. Beim Erhitzen mit Vitriolöl auf 100° entstehen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Xanthin. — Einbasische Säure.

*Salze:* *BAEYER.* Die Salze sind meist wenig löslich in Wasser. —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen und Nadeln. —  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, sehr leicht in Natronlauge. —  $\text{K.A} + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch  $\text{CO}_2$  oder Essigsäure fällbar. —  $\text{Ba.A}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. In Wasser weniger löslich als die Alkalisalze. — Das Silbersalz ist ein weisses Niederschlag, der sich bald schwärzt.

**Thiopseudoharnsäure (Thiouraminobarbitursäure)**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{SO}_3 = \text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{S.CH} \begin{smallmatrix} \text{CO.NH} \\ \text{CO.NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ . *B.* Beim Versetzen von Monobrombarbitursäure mit Thioharnstoff.

$C_4H_3BrN_2O_3 + CH_4N_2S = C_6H_6N_4SO_3 + HBr$ ; aus Dialursäurechlorid und Thioharnstoff (MULDER, *B.* 12, 2309). Beim Erhitzen äquivalenter Mengen Alloxan und Thioharnstoff mit alkoholischer schwefeliger Säure im Rohr auf  $100^\circ$  (NENCKI, *B.* 4, 722).  $C_4H_2N_2O_4 + CH_4N_2S - O = C_6H_6N_4SO_3$ . Das Produkt wird durch konzentriertes Ammoniak vom Uramid befreit, dann in Natronlauge gelöst, mit  $NH_4Cl$  gefällt und endlich aus sehr konzentrierter Bromwasserstoffsäure krystallisiert. Fällt augenblicklich aus beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Dibrombarbitursäure mit Thioharnstoff (TRZCINSKI, *B.* 16, 1057).  $C_4H_2Br_2N_2O_3 + CS(NH_2)_2 = C_6H_6N_4SO_3 + Br_2$ . — Feine Nadeln. Entwickelt bei  $250^\circ$  Schwefelwasserstoff. Unlöslich in Wasser und Ammoniak, sehr schwer löslich in kochender, starker Salzsäure, leicht löslich in Vitriolöl. Löslich in  $HBr$ , sehr leicht in festen Alkalien. Lässt sich nicht entschwefeln. Geht, beim Erwärmen mit Kalilauge, in Thiodialursäure über. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf  $160^\circ$  entsteht Urosulphinsäure.

**Thiodialursäure**  $C_4H_2N_2SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (?). *B.* Beim Kochen von (roher) Thiopseudoharnsäure (NENCKI, *B.* 4, 723) oder von Rhodanbarbitursäure (TRZCINSKI, *B.* 16, 1060) mit verdünnter Kalilauge. I.  $C_5H_6N_4SO_3 + 2H_2O = C_4H_2N_2SO_3 + 2NH_3 + CO_2$ . — II.  $C_5H_6N_4SO_3 + 2H_2O = C_4H_2N_2SO_3 + CO_2 + NH_3$ . Durch Einleiten von  $CO_2$  in die Lösung wird thiodialursäures Kalium gefällt. — Seideglänzende, mikroskopische Tafeln. Entwickelt, beim Erwärmen mit  $HCl$ , Schwefelwasserstoff. Beim Verdampfen mit Salpetersäure entsteht Nitrosobarbitursäure. — Das Silbersalz ist ein dunkelvioletter, amorpher Niederschlag. Wird es mit Wasser gekocht, so bilden sich  $Ag_2S$  und Hydriilsäure. —  $K_2C_4H_2N_2SO_3 + H_2O$ . Gelber, körniger, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkalien. Verliert das Krystallwasser nicht bei  $140^\circ$ .

**Urosulphinsäure**  $C_5H_6N_4SO_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Thiopseudoharnsäure mit 2 Thln. Vitriolöl auf  $150-160^\circ$  (NENCKI, *B.* 4, 724).  $C_5H_6N_4O_3S = C_5H_4N_4SO_2 + H_2O$ . Das Reaktionsprodukt wird mit  $NH_3$  behandelt, die ammoniakalische Lösung mit  $HCl$  gefällt und der Niederschlag, nach dem Waschen und Trocknen, mit verdünnter Kalilauge gekocht. Beim Erkalten krystallisiert das Kaliumsalz (NENCKI, *B.* 5, 45). — Krystallisiert aus heißer Salzsäure, bei raschem Erkalten, in Kugeln. Leicht löslich in Alkalien, schwieriger in heißer Salzsäure. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf  $200^\circ$  unverändert. Kommt bis jetzt nicht entschwefelt werden. Wird durch Natriumamalgam in eine neue, schwefelhaltige Säure übergeführt. — Schwache, einbasische Säure. Aus den Alkalisalzen wird durch  $CO_2$  die freie Säure gefällt. — Das Kaliumsalz krystallisiert in Nadeln, es löst sich ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Mit  $NH_3$  und  $AgNO_3$  entsteht ein gelatinöser Niederschlag.

**Derivate der Harnsäure.** Die Harnsäure kann als ein Diureid aufgefasst werden, und ihre Derivate stellen sich dann als Ureide oder Diureide dar, d. h. sie resultieren durch Vertretung von Wasserstoff in 1 oder 2 Mol. Harnstoff. Diejenigen Harnsäurederivate, deren Konstitution aufgeklärt ist, sind beim Harnstoff u. s. w. abgehandelt worden. Es folgen hier nur noch Harnsäurederivate von unbekannter Konstitution.

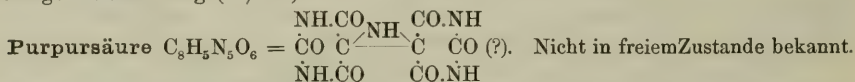
**Uroxansäure**  $C_5H_8N_4O_6$ . *B.* Bei sechsmonatlichem Stehen einer Lösung von Harnsäure in Kalilauge an der Luft, unter Abschluss von  $CO_2$  (STAEDELER, *A.* 78, 286; STRECKER, *A.* 155, 177).  $C_5H_4N_4O_3 + 2H_2O + O = C_5H_8N_4O_6$ . — *D.* Man lässt 5 g Harnsäure, gelöst in 200 cem Kalilösung (von 10%) fünf Tage lang bei  $35-40^\circ$  stehen (bis in einer Probe der Lösung durch  $HCl$  nur noch wenig Harnsäure gefällt wird), dann neutralisiert man mit Essigsäure und verdunstet die filtrirte Flüssigkeit bei  $30-40^\circ$  bis zur beginnenden Krystallisation. Die ausgeschiedene Uroxansäure befreit man, durch Waschen mit kaltem Wasser, vom beigemengten Natriumacetat (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 24, 503). Man kann auch aus der mit wenig Essigsäure versetzten, kalischen Lösung, durch Alkohol, uroxansaures Kalium fällen (MULDER, *B.* 8, 1291; vgl. *B.* 6, 1010). — Kurze Prismen oder Tetraëder. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Starke Salpetersäure wirkt nur in der Wärme ein. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, glatt in  $CO_2$ , Harnstoff und Allantursäure. —  $K_2C_5H_8N_4O_6 + 3H_2O$ . Feine Blättchen oder vierseitige Tafeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr reichlich in heißem, unlöslich in Alkohol. —  $CaC_5H_8N_4O_6 + 4H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag (STRECKER). —  $BaC_5H_8N_4O_6 + 5H_2O$ . Krystallpulver, löslich in kochendem Wasser (STR.). —  $PbC_5H_8N_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . Schuppiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (STR.). —  $Ag_2C_5H_8N_4O_6$ . Flockiger Niederschlag, wird beim Trocknen krystallinisch.

**Oxonsäure**  $C_4H_5N_3O_4 = CO \begin{matrix} \diagup NH.C(OH).CO \\ \diagdown NH.C(OH).NH \end{matrix}$  (?). *B.* Bei der Oxydation einer Lösung von Harnsäure in Kalilauge an der Luft (MEDICUS, *A.* 175, 230 und *B.* 10, 546).  $C_5H_4N_4O_3 + O + 2H_2O = C_4H_5N_3O_4 + CO_2 + NH_3$ . — *D.* Die kalische Harnsäurelösung bleibt



so lange (durch ein Kaliirohr vor der atmosphärischen Kohlensäure geschützt) an der Luft stehen — etwa sechs Monate lang —, bis aus derselben durch HCl keine Harnsäure mehr gefällt wird. Dann verdunstet man zur Krystallisation und reinigt das zuerst sich ausscheidende Kalisalz durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser. — Die freie Säure existirt nicht. Schon beim Versetzen des Kaliumsalzes mit überschüssiger Essigsäure tritt Zersetzung in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Glyoxylharnstoff ein.  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_3$ . —  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Nadeln. —  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?). —  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln; ziemlich löslich in kochendem Wasser. —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_4)_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . Mikroskopische Nadeln.

**Mykomelinsäure**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . B. Bei gelindem Erwärmen von Alloxan mit wässrigem Ammoniak scheidet sich mykomelinsaures Ammoniak ab (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 314). Bei längerem Kochen von Azulminsäure mit Wasser und etwas Ammoniak (EMMERLING, JACOBSEN, B. 4, 951).  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 + \text{NH}_3$ . Beim Erhitzen von Harnsäure mit Wasser auf  $180^\circ$  (WÖHLER, A. 103, 118; HLASIWETZ, A. 103, 211). — Gallertartiger Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht und mit gelber Farbe in heissem Wasser. Leicht löslich in Soda, HCl und Vitriolöl. Die wässrige Lösung fluorescirt grünlich-blau. Hält bei  $120^\circ$  noch  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (E., J.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2$ . Gelber, schleimiger Niederschlag (L., W.).



Das saure Ammoniak Salz (Murexid) entsteht beim Versetzen eines Gemenges von Alloxan und Alloxantin mit Ammoniak, oder besser mit kohlensaurem Ammoniak (LIEBIG, WÖHLER) und beim Erhitzen von Alloxantin im Ammoniakgas auf  $100^\circ$  (GMELIN, Gm. 5, 326).  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_7 + 2\text{NH}_3 = \text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6.\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Beim Kochen von Uramil mit Quecksilberoxyd (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 319; FRITZSCHE, A. 32, 316; BEILSTEIN, A. 107, 176).  $2\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_3\text{O}_3 + \text{O} = \text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6.\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . — D. von Murexid. Eine heisse Lösung von 4 Thln. Alloxantin und 7 Thln. Alloxan ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ) in 240 Thln. Wasser wird mit 80 Thln. einer kaltgesättigten Lösung von Ammoniumcarbonat versetzt (GREGORY, A. 33, 334). — Man kocht 4 Thle. Uramil mit 3 Thln. Quecksilberoxyd, genügend Wasser und etwas Ammoniak (B.). — Versetzt man ein purpursaures Salz mit einer Mineralsäure, so tritt sofort Zerlegung der in Freiheit gesetzten Purpursäure in Uramil und Alloxan ein.  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$ . — Die Purpursäure bildet vorzugsweise saure Salze.

$\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  (Murexid). Kurze, vierseitige Prismen, im durchfallenden Lichte granatroth, im auffallenden glänzend metallgrün, den Flügeldecken der Goldkäfer ähnlich. Molek. Verbrennungswärme = 736.7 Cal. (MARIGNON, A. ch. [6] 28, 346). Schwer löslich mit Purpurfarbe in kaltem Wasser. (Wurde früher in der Kattundruckerei benutzt). Unlöslich in Alkohol. —  $\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6$  (bei  $100^\circ$ ). D. Durch Kochen von Murexid mit  $\text{NaNO}_3$  (B.). — Roth; schwer löslich in Wasser. —  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6$ . Braunrothe, mikroskopische Krystalle. Löst sich in kalter Kalilauge mit blauer Farbe, wahrscheinlich unter Bildung von  $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_6$  (F.). —  $\text{Ca}_2\text{C}_8\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_6$  (?). Dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag (B.). —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelgrüner Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser (F.). — Eine Murexidlösung giebt mit Bleizucker einen rothen, mit Sublimat einen blassrothen Niederschlag. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Wird durch Fällen von Murexid mit einer durch  $\text{HNO}_3$  angesäuerten Silberlösung als hellpurpurothes Pulver erhalten (F.).

**Tetramethylmurexid (Murexoïn).** Siehe S. Alloxantin.

**Stryphninsäure**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_2$ . B. Beim Versetzen von Harnsäure mit Alkalinitrit und Schwefelsäure und Erhitzen entstehen Alloxan, Alloxantin und dann Parabansäure. Fügt man aber zu dem Gemisch von Harnsäure und  $\text{KNO}_2$  Essigsäure und verdampft, so krystallisirt stryphninsäures Kalium aus (GIBBS, B. 2, 341).  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 + \text{HNO}_2 = \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . In der Mutterlauge bleiben Allantoin und Oxalsäure. — Die freie Säure bildet kleine, blassgelbe, körnige Krystalle. Löslich in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Natriumamalgam, sowie Zink und Salzsäure, führen die Säure in carmoisinrothe Krystalle über (Aminostryphninsäure?). — Die Säure und ihre meist löslichen Salze schmecken adstringirend bitter. Die Salze bilden feine, blassgelbe Nadeln. Sie lösen sich in heissem Wasser, aber fast gar nicht in kaltem. —  $\text{Na.A} + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ). —  $\text{K.A} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (über Schwefelsäure). —  $\text{Mg}_2\text{A}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ca}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Sr}_2\text{A}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Pb}_2\text{A}_2$ . Unlösliches, körnig-krystallinisches Pulver. —  $\text{Pb}_2\text{A}_2.\text{PbO} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

**Urinilsäure**  $C_8H_7N_7O_8$ . *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnsäure (SOKOLOW, Z. 1869, 78). — *D.* 100 g Harnsäure werden mit 300 ccm Wasser übergossen und durch die auf 30° erhaltene Flüssigkeit salpetrige Säure geleitet, bis fast alle Harnsäure gelöst ist. Man filtrirt, verdampft das Filtrat im Wasserbade auf die Hälfte, filtrirt abermals und verdunstet zur Trockene. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, wobei Urinilsäure zurück bleibt. — Krystallpulver oder kurze, dicke Prismen (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Vitriolöl. Die Alkalisalze krystallisiren gut, lösen sich sehr leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Die Salze der Erden bilden krystallinische, in Wasser und Essigsäure unlösliche Niederschläge. —  $K_2.C_8H_5N_7O_8$ . Große Prismen. —  $Ca_3(C_8H_4N_7O_6)_2$ . —  $Sr_3(C_8H_4N_7O_6)_2$ . —  $Ba_3(C_8H_4N_7O_6)_2$ . —  $Cd.C_8H_5N_7O_6 + 3H_2O$ . —  $Cu.C_8H_5N_7O_6 + 4H_2O$ . Kurze feine, gelbrothe Nadeln. Charakteristisch. —  $Ag_2.C_8H_5N_7O_6$ . Pulveriger Niederschlag. —  $Ag_3.C_8H_4N_7O_6$ . Gelatinöser Niederschlag.

**Sarkosinharnsäure**  $C_8H_9N_5O_4 + 2H_2O = C_6H_3N_3O_4.CO.CH_2.NH.CH_3 + 2H_2O$ . *B.* Beim Zusammenschmelzen von Sarkosin mit Harnsäure (BAUMANN, B. 7, 1152).  $C_6H_7NO_2 + C_6H_4N_4O_3 = C_8H_9N_5O_4 + H_2O$ . — *D.* Man erhitzt 2 Thle. Harnsäure mit 3 Thln. Sarkosin auf 210° und krystallisiert das Produkt aus heissem Wasser um. In der Mutterlauge bleibt Sarkosinanhydrid (MYLIUS, B. 17, 518). — Prismatische Krystalle, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Zersetzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Etwas schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkalien. Unzersetzt löslich in konc. Mineralsäuren. Reducirt, in der Wärme, langsam FEHLING'sche Lösung. Zerfällt, beim Erwärmen mit festem Kali auf 110° oder mit Wasser auf 150°, in Sarkosin und Harnsäure. Liefert mit Brom (und Wasser) Bromammonium und Bromsarkosinmesoharnsäure  $C_8H_7BrN_4O_5$ . Giebt mit Salpetersäure die Murexidreaktion. Verbindet sich mit Basen und Essigsäure, aber nicht mit Salzsäure.

$Ag_2.C_8H_9N_5O_4$ . Amorpher Niederschlag, erhalten durch Füllen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit  $AgNO_3$ . Leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. — Das Acetat bildet mikroskopische Krystalle, die unlöslich in kaltem Eisessig sind. Leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten der Lösung hinterbleibt freie Sarkosinharnsäure.

**Sarkosinmesoharnsäure**  $C_8H_8N_4O_5 = C_6H_2N_3O_4.CO.CH_2.NH.CH_3$ . *B.* Beim Behandeln von Bromsarkosinmesoharnsäure mit Ammoniak oder besser durch Einleiten von  $H_2S$  in die heisse wässrige Lösung jener Säure (MYLIUS, B. 17, 524).  $3C_8H_7BrN_4O_5 + 8NH_3 = 3C_8H_8N_4O_5.NH_4 + 3NH_4Br + N_2$ . — Rhombische Tafeln oder Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol. Wird von FEHLING'scher Lösung,  $KMnO_4$  u. s. w. sehr leicht oxydirt. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser,  $HCl$  oder  $NH_3$  auf 150° unverändert. Liefert mit Chlor oder Brom sofort Chlor- oder Bromsarkosinmesoharnsäure. Beim Schmelzen mit Kali wird Sarkosin abgespalten. Kräftige Säure. —  $NH_4.C_8H_7N_4O_5$ . Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $Ag_2.C_8H_8N_4O_5$ . Amorpher Niederschlag, erhalten durch Füllen der Säuren mit  $NH_3$  und  $AgNO_3$ . — Acetat  $C_8H_8N_4O_5.C_2H_4O_2$ . Schwer löslich in Eisessig. Verliert, beim Abdampfen mit Wasser, alle Essigsäure.

**Bromsarkosinmesoharnsäure**  $C_8H_7BrN_4O_5 = C_6H_2N_3O_4.CO.CH_2.N(CH_3)Br$ . *B.* Beim Digeriren einer wässrigen Lösung von Sarkosinharnsäure mit Brom (MYLIUS, B. 17, 521).  $C_8H_9N_5O_4 + Br_2 + H_2O = C_8H_7BrN_4O_5 + NH_4Br$ . Aus Sarkosinmesoharnsäure und Bromwasser (MYLIUS). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. Geht durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder mit Ammoniak in Sarkosinmesoharnsäure über. Löst sich sehr leicht in Barytwasser; durch überschüssiges Barytwasser entstehen sofort  $BaBr_2$  und die Barymsalze der Oxalsäure und einer stickstoffhaltigen Säure. Die Lösung in Salpetersäure giebt mit  $AgNO_3$  keinen Niederschlag von  $AgBr$ .

**2. Glykolsäureamid, Aethanolamid**  $C_4H_5NO_3 = OH.CH_2.CO.NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von tartronsaurem Ammoniak (DESSAIGNES, A. 89, 342). Beim Erwärmen von Glykolid mit  $NH_3$ ; aus Glykolsäureester und wässrigem Ammoniak (HEINTZ, J. 1861, 446). — Krystalle; leicht löslich in Wasser; wenig in Alkohol. Schmelzp.: 120°. Verbindet sich nicht mit Basen; löst kein  $Cu(HO)_2$  (Unterschied vom isomeren Glycin). Zerfällt, beim Erwärmen mit Alkalien (mit  $HCl$  oder  $HNO_3$  schon in der Kälte), in  $NH_3$  und Glykolsäure. Verhalten: HEINTZ, A. 123, 315.

**Glykoläthylamid**  $C_6H_9NO_3 = OH.CH_2.CO.NH.C_2H_5$ . *B.* Aus Chloressigsäureäthylester und alkoholischem Aethylamin in der Kälte (HEINTZ, A. 129, 29). — Syrup. Siedep.: 250°. Mischt sich mit Wasser und Alkohol. Löslich in Aether. Zerfällt mit Alkalien, schon in der Kälte, in Aethylamin und Glykolsäure. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. Bildet mit Salzsäure eine syrupartige Verbindung, die bei 100° nicht zersetzt wird.



**Glykoläthyläthersäureamid**  $C_4H_9NO_2 = C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2$ . *B.* Aus dem Aethyl-ester  $C_2H_5O.CH_2.CO_2.C_2H_5$  und Ammoniak in der Kälte (HEINTZ, *A.* 129, 42). — Trimetrische Prismen (HAUSHOFER, *J.* 1882, 362). Schmilzt unter  $100^\circ$ . Siedep.:  $225^\circ$  (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 108). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und auch in Aether. Zerfällt mit Salzsäure, schon in der Kälte, in  $NH_4Cl$  und Glykolätheräthylsäure. Ebenso wirkt Baryt. Liefert mit Brom und Kali die Verbindung  $C_2H_5O.NH.CO.NH.CO.CH_2.OC_2H_5$ .

**Thioglykolamid, Aethanthiolamid**  $C_2H_5NSO = SH.CH_2.CO.NH_2$ . *B.* Entsteht, neben Thioglykolsäureamid, beim Einleiten von  $H_2S$  in eine konzentrierte, alkoholische, mit etwas konzentriertem  $NH_3$  versetzte Lösung von Chloracetamid. Bleibt hierbei im Alkohol gelöst (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). — Kleine büschelförmig vereinigte Prismen.

**Thioglykoläthyläthersäureamid**  $C_4H_9NSO = C_2H_5S.CH_2.CO.NH_2$ . *B.* Aus dem Aethylester  $C_2H_5S.CH_2.CO_2.C_2H_5$  und Ammoniak (CLAËSSON, *Bl.* 23, 445). — Lange, dünne Prismen. Schmelzp.:  $44^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Diglykolaminsäure**  $C_4H_7NO_4 = NH_2.CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Diglykolsäureamid (s. u.) mit Wasser auf  $100^\circ$  (HEINTZ, *A.* 128, 140). — *D.* Man trägt Diglykolsäureamid in eine warme, konzentrierte Lösung der äquivalenten Menge Baryt ein, fällt mit  $CO_2$  und verdunstet das Filtrat bei sehr gelinder Wärme. Man entzieht dem Rückstande, durch kochenden Alkohol, diglykolaminsaures Ammoniak und Diglykolamid. Den Rest löst man in Wasser und fällt mit Alkohol diglykolaminsaures Baryum. — Die freie Säure bildet rhombische Prismen. Schmelzp.:  $135^\circ$ . Nicht ganz leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba.A_2 + H_2O$ . Krystalle, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Diglykolsäureimid**  $C_4H_5NO_3 = O(CH_2.CO)_2.NH$ . *B.* Bei der Destillation von saurem diglykolsauren Ammoniak (HEINTZ, *A.* 128, 134; WÜRTZ, *A. ch.* [3] 69, 349). — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $142^\circ$ ; löslich in 57 Thln. Wasser bei  $14^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Aether. Geht durch warmes Barytwasser in Diglykolaminsäure, durch konzentriertes Kali aber sofort in Diglykolsäure über. Verbindet sich nicht mit  $HCl$ . —  $Ag.C_4H_5NO_3$ . *B.* Aus Diglykolimid,  $AgNO_3$  und  $NH_3$ . — Krystallblätter.

**Diglykolsäureamid**  $C_4H_7N_2O_3 = O(CH_2.CO.NH_2)_2$ . *B.* Aus dem (nicht destillierten) Ester der Diglykolsäure und alkoholischem  $NH_3$ , in der Kälte (HEINTZ, *A.* 144, 103). — Rhombische Prismen; löst sich sehr leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen in  $NH_3$  und Diglykolsäureimid. Geht beim Erhitzen mit Wasser, im Rohr, auf  $100^\circ$  in Diglykolaminsäure über. Alkalien spalten leicht in  $NH_3$  und Diglykolsäure. Bildet mit  $HCl$  eine unbeständige Verbindung, welche durch Wasser in  $NH_4Cl$  und Diglykolsäure zerfällt.

**Thiodiglykolaminsäure**  $C_4H_7NSO_3 = S \begin{matrix} \diagup CH_2.CO.NH_2 \\ \diagdown CH_2.CO.OH \end{matrix}$ . *B.* Beim Erhitzen von saurem thioglykolsauren Ammoniak auf  $145^\circ$  (SCHULZE, *Z.* 1866, 183). Aus Thioglykolaminsäureimid (s. u.) durch Versetzen mit einer warmen, konzentrierten Lösung der äquivalenten Menge Baryt (SCHULZE). — Prismen. Schmelzp.:  $125^\circ$ . Geht bei stärkerem Erhitzen in das Imid über. Ziemlich schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in heißem.

$Ca(C_4H_6NSO_3)_2 + H_2O$ . Kleine Nadeln. —  $Ba(C_4H_6NSO_3)_2 + H_2O$ . Nadelchen, in Wasser sehr leicht löslich; wird daraus durch Alkohol gefällt. —  $Ag.C_4H_6NSO_3$ . Krystallisiert aus heißem Wasser in Nadeln. — Das Baryumsalz wird durch Bleizucker und essigsaures Kupfer nicht gefällt.

**Thiodiglykolsäureimid**  $C_4H_5NSO_2 = S(CH_2.CO)_2.NH$ . *B.* Beim Erhitzen von thioglykolsauren Ammoniak auf  $180-200^\circ$  (SCHULZE, *Z.* 1866, 182). — Dünne Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.:  $128^\circ$ . Sublimiert unzersetzt. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Wird von Barytwasser, in der Kälte, in Thiodiglykolaminsäure, beim Kochen in Thiodiglykolsäure übergeführt. —  $Ag.C_4H_4NSO_2$ . Flockiger Niederschlag, löslich in  $NH_3$ .

**Thiodiglykolsäureamid**  $C_4H_8N_2SO_2 = C_4H_4SO_2.(NH_2)_2$ . *B.* Aus Chloressigsäureamid und  $(NH_4)_2S$ , in alkoholischer Lösung (SCHULZE, *Z.* 1865, 73). — Kleine Krystalle, wenig löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Entwickelt mit Natron oder Baryt erst beim Kochen Ammoniak.

### 3. Amide der Säuren $C_3H_5O_3$ .

**Laktamid**  $C_3H_7NO_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH_2$ . *B.* Aus Milchsäureäthylester und Ammoniakgas (BRÜNING, *A.* 104, 197). Beim Sättigen von Laktid (WÜRTZ, FRIEDEL, *A. ch.* [3] 63, 108) oder Milchsäureanhydrid (WISLIZENUS, *A.* 133, 259) mit Ammoniakgas. — Strahlig-krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Weingeist. Schmelzp.:  $74^\circ$ . Nimmt keine Metalloxyde auf.

**Laktäthylamid**  $C_5H_{11}NO_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Laktid und wasserfreiem Ethylamin (WÜRTZ, FRIEDEL). — Krystalle. Schmelzp.:  $48^\circ$ ; siedet unzersetzt bei  $260^\circ$ .

**Milchäthyläthersäureamid**  $C_5H_{11}NO_2 = CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Ester  $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und alkoholischem Ammoniak (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 59, 174). — Blätter; Schmelzp.:  $62-63$ ; Siedep.:  $219^\circ$ . Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Kali in  $NH_3$  und Milchäthyläthersäure gespalten.

**Laktamin**  $C_3H_7NO_2 = CH_3 \cdot CH \cdot \overset{-NH_2}{CO} \cdot O$ . *B.* Bei längerem Erhitzen von milchsaurem Ammoniak im Ammoniakstrome auf  $95-105^\circ$  (ENGEL, *Bl.* 42, 265). — Amorph. Zersetzt sich bei  $200^\circ$ , ohne zu destilliren. Wird von Wasser sofort in milchsaures Ammoniak umgewandelt.

**Trichlormilchsäureamid**  $C_3H_2Cl_3NO_2 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Eine Lösung von Chloralhydrocyanid in Eisessig wird nach und nach mit konzentrierter  $H_2SO_4$  vermischt und, nach einigen Tagen, mit Wasser gefällt. Das Amid wird mit Aether ausgezogen (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1061). — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $95-96^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether, schwerer in Benzol.

**Essigtrichlormilchsäureamid**  $C_5H_2Cl_3NO_2 = CCl_3 \cdot CH(C_2H_3O_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Die Lösung von Chloralacetylcyanid in möglichst wenig Eisessig wird allmählich mit der dreifachen Menge konzentrierter  $H_2SO_4$  und nach einigen Tagen mit Wasser versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt (PINNER, FUCHS, *B.* 10, 1060). — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $94-95^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether, schwerer in Benzol. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**$\beta$ -Aethoxylpropionamid**  $C_5H_{11}NO_2 = C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Schuppen (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 478).

#### 4. Amide der Säuren $C_4H_8O_3$ .

**$\alpha$ -Methoxybuttersäureamid**  $C_5H_{11}NO_2 = C_2H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Methylester  $C_2H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  und alkoholischem Ammoniak (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 558). — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $77-78^\circ$ . Leicht flüchtig.

**$\alpha$ -Aethoxybuttersäureamid**  $C_6H_{13}NO_2 = C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem Ester  $C_2H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  und alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$  (DUVILLIER, *A. ch.* [5] 17, 542). — Blättchen. Schmelzp.:  $68-69^\circ$ . Verflüchtigt sich schon bei  $100^\circ$ . Löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**$\beta$ -Aethoxybuttersäureamid**  $C_6H_{13}NO_2 = CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Behandeln des entsprechenden Nitrils  $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$  mit rauchender Salzsäure, in der Kälte (PINNER, *B.* 12, 2057). Aus dem entsprechenden Aethylester und  $NH_3$  (PURDIE, MARSHALL, *Soc.* 59, 479). — Krystalle. Schmelzp.:  $71^\circ$  (P.),  $75^\circ$  (P., M.).

**$\gamma$ -Dithiodibuttersäureamid**  $C_8H_{16}N_2S_2O_2 = [-S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2]_2$ . *B.* Man trägt (5 g)  $\gamma$ -Rhodanbutyronitril allmählich, unter Kühlung, in (20 ccm) Vitriolöl ein (GABRIEL, *B.* 23, 2490). Nach 12stündigem Stehen gießt man in Wasser, übersättigt die Lösung schwach mit  $NH_3$  und dampft sie bis zur Krystallisation ein. — Flache Nadeln (aus heissem Wasser). Schmelzp.:  $166-167^\circ$ .

**$\gamma$ -Thiodibuttersäureamid**  $C_8H_{16}N_2SO_2 = S(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Beim Eintropfen von 1 Thl. des entsprechenden Nitrils in 4 Thle. Vitriolöl bei  $0^\circ$  (BLANK, *B.* 25, 3040). — Nadelchen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.:  $152^\circ$ .

**Tetrachloroxyisobuttersäureamid**  $C_4H_5Cl_4NO_2 = (CHCl_2)_2 \cdot C(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Aufkochen der gesättigten eisessigsäuren Lösung des entsprechenden Nitrils in dem doppelten Volumen Vitriolöl (LEVY, CURCHOD, *A.* 254, 110). — Vierseitige, hohle Pyramiden (aus Aether). Schmelzp.:  $156^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol. Wird von HCl bei  $110^\circ$  in Tetrachloroxyisobuttersäure übergeführt. Soda bewirkt, schon in der Kälte, Zerlegung in HCl und das Amid  $C_4H_5Cl_3NO_2$  (s. S. 1345).

#### 5. Amide der Säuren $C_5H_{10}O_3$ .

**3,4,4-Trichlor- $\alpha$ -Oxyvaleramid, 3,4,4-Trichlor-2-Pentanolamid**  $C_9H_5Cl_3NO_2 = CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Butyrehloralhydrocyanid und (5 Thln.) konzentrierter Schwefelsäure (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1493). — Krystalle; Schmelzp.:  $119^\circ$ . Leicht löslich in Weingeist, Aether, schwer in Wasser und Benzol. Beim Behandeln von Butyrehloralacetylcyanid mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht ebenfalls ein Amid  $C_9H_5Cl_3O_2 \cdot NH_2$ , das bei  $96^\circ$  schmilzt, im Uebrigen aber mit dem bei  $119^\circ$  schmelzenden Amide übereinstimmt.



**$\gamma$ -Oxyvaleramid, 4-Pentanolamid**  $C_5H_{11}NO_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\gamma$ -Oxyvaleriansäureanhydrid oder von dem Aethylester dieser Säure mit alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$  (NEUGEBAUER, *A.* 227, 104). — Blättchen (aus alkoholhaltigem Aether). Schmelzp.:  $50^\circ$  (N.);  $56^\circ$  (FITTIG, RASCH, *A.* 256, 151). Äußerst leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether,  $CS_2$  oder Benzol. Zerfällt beim Sieden allmählich vollständig in  $NH_3$  und das Anhydrid der  $\gamma$ -Oxyvaleriansäure; diese Spaltung erfolgt auch schon beim Eintröpfeln von Salzsäure in die Lösung des Amids in absolutem Alkohol.

**$\alpha$ -Oxyisovaleramid, 2-Methyl-3-Butanolamid (4)**  $C_5H_{11}NO_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *D.* Man lässt die Lösung des entsprechenden Nitrils in dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure über Kalk verdunsten, zieht den Rückstand mit Aether aus und schüttelt die ätherische Lösung mit Soda (LIPP, *A.* 205, 27). — Große, blätterige Kristalle. Schmelzp.:  $104^\circ$ . Destilliert unersetzt (?). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether.

## 6. Amide der Säuren $C_6H_{12}O_8$ .

**$\alpha$ -Oxycapronsäureamid, 2-Hexanolamid**  $C_6H_{13}NO_2 = C_4H_9 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *D.* Durch Stehenlassen des Esters  $C_6H_{13} \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak (JELISAFOW, *Ж.* 12, 372). — Glänzende Blättchen. Schmelzp.:  $140-142^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Aether.

**$\gamma$ -Oxycapronsäureamid, 4-Hexanolamid**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Dicke, äußerst zerfließliche Prismen (aus warmem  $CHCl_3$ ). Schmelzp.:  $74^\circ$  (FITTIG, DUBOIS, *A.* 256, 153). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und  $CS_2$ .

## 7. Amid der Säuren $C_7H_{14}O_8$ .

**$\alpha$ -Oxyönanthsäureamid**  $C_7H_{15}NO_2 = C_5H_{11} \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.:  $147^\circ$  (HELMS, *B.* 8, 1170). In heißem Wasser leicht löslich.

## 8. Amid der Säuren $C_8H_{16}O_8$ .

**$\alpha$ -Oxycaprylsäureamid**  $C_8H_{17}NO_2 = C_6H_{13} \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . *D.* Man lässt 1 Thl. des entsprechenden Nitrils  $C_8H_{13} \cdot CH(OH) \cdot CN$  mit  $1\frac{1}{2}$  Thln. Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) bei  $40^\circ$  stehen (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 108). — Blättchen. Schmelzp.:  $150^\circ$ . In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol.

## F. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ .

Die Amide der Ketonensäuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  entstehen durch Behandeln der entsprechenden Nitrile (Säurecyanide) mit Salzsäure, in der Kälte.  $CH_3 \cdot CO \cdot CN + H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . Durch Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure zerfallen diese Amide sehr leicht in  $NH_3$  und die entsprechende Ketonensäure. Bei der Einwirkung von wässrigem  $NH_3$  auf die Ester der Ketonensäuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  entstehen Amide der Ketonensäuren und daneben Amino-derivate der Säuren  $C_nH_{2n-3}O_3$ .

**I. Brenztraubensäureamid, Propanonamid**  $C_3H_5NO_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Versetzen von, durch Eiswasser abgekühltem, Acetylcyanid mit der, einem Molekül Wasser genau entsprechenden Menge Salzsäure (spec. Gew. = 1,2). Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus Benzol umkrystallisiert (CLAISEN, SHADWELL, *B.* 11, 1566). — Dicke Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $124-125^\circ$ . Sublimiert schon von  $100^\circ$  ab. Leicht löslich in Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol und noch weniger in kaltem Benzol. Leicht löslich in  $CHCl_3$  und heißem Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit wenig überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade, in  $NH_4Cl$  und Brenztraubensäure.

Harnstoffderivate der Brenztraubensäure (GRIMAU, *A. ch.* [5] 11, 373).

**Pyvuril**  $C_5H_8N_4O_3 = CO \begin{matrix} \diagup NH \cdot C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ \diagdown NH \cdot CO \end{matrix}$  (?). (Homolog mit Allantoin).

*B.* Durch 1–2stündiges Erhitzen von 1 Thl. Brenztraubensäure mit 2 Thln. Harnstoff auf  $100^\circ$ .  $C_3H_4O_3 + 2CO(NH_2)_2 = C_5H_8N_4O_3 + 2H_2O$ . Gleichzeitig erfolgt eine sekundäre Reaktion, bei der  $CO_2$  und brenztraubensaures Ammoniak gebildet werden.  $2C_3H_4O_3 + CH_4N_2O + H_2O = CO_2 + 2C_3H_3O_3 \cdot NH_4$ . Durch kochenden Alkohol entzieht man dem

Produkt das brenztraubensäure Ammoniak und unveränderten Harnstoff. Den Rückstand löst man in 10 Thln. siedenden Wassers. — Rhombische Tafeln. Mol.-Verbrennungswärme = 567,7 Cal. (MATIONON, *A. ch.* [6] 28, 109). Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 10 Thln. kochenden Wassers. Unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, bei mehrtägigem Erhitzen auf 155–160°, in zwei amorphe Körper, von denen der eine (Tetrapyruvintetureid) unlöslich ist. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in Harnstoff (resp.  $CO_2$  und  $NH_3$ ), Oxalsäure und andere Säuren. Wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Harnstoff und Dipyrvintriureid  $C_9H_{12}N_6O_5$ , beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure aber in Harnstoff und Pyruvinureid  $C_4H_4N_2O_2$  gespalten. Mit konzentrierter Salpetersäure entsteht Nitropyrvinureid  $C_4H_3(NO_2)N_2O_2$ .

**Tribromanhydropyruvil**  $C_6H_3Br_3N_4O_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von gleichen Theilen Tribrombrenztraubensäure und Harnstoff auf 100°.  $C_6H_3Br_3O_3 + 2CO(NH_2)_2 = C_6H_3Br_3N_4O_2 + 3H_2O$ . — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Leicht löslich bei Siedehitze in Wasser und Alkohol. Giebt mit ammoniakalischer Silberlösung, schon in der Kälte, einen Niederschlag von AgBr und metallischem Silber.

**Pyruvinureid**  $C_4H_4N_2O_2 = CO \begin{smallmatrix} \text{N} : C.CH_3 \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Kochen von Pyruvil mit konzentrierter Salzsäure.  $C_6H_8N_4O_3 = C_4H_4N_2O_2 + CO(NH_2)_2$ . Man verdunstet zur Trockne und übergießt den Rückstand mit Alkohol. Nach 24stündigem Stehen wird der Alkohol abfiltrirt und das Unlösliche aus Wasser umkrystallisirt. — Krystallinisches Pulver. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Dibrompyruvinureid**  $C_4H_2Br_2N_2O_2 = CO \begin{smallmatrix} \text{N} : C.CHBr_2 \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix}$ . *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von 50 g Harnstoff mit 50 g Dibrombrenztraubensäure und 300 g Vitriolöl (E. FISCHER, *A.* 239, 187). Man gießt das Gemisch in Wasser. — Krystallpulver (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 280°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Säuren, leicht in verd. Alkalien. Conc.  $NH_3$  erzeugt allmählich Dibrompyruamid. Beim Erwärmen mit Bromwasser oder mit Salpetersäure entsteht Tribrompyruvin  $C_4H_3Br_3N_2O_3$ .

**Tribrompyruvin**  $C_4H_3Br_3N_2O_3 = CBr_2.CO.CO.NH.CO.NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Thl. Dibrompyruvinureid mit 20 Thln. gesättigtem Bromwasser auf dem Wasserbade oder mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (E. FISCHER, *A.* 239, 189). — Feine, glänzende Blättchen. Schmilzt, unter Gasentwicklung, bei 247°. Ziemlich löslich in kochendem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Wird durch  $NH_3$ , schon in der Kälte, in  $CHBr_3$  und Oxalsäure gespalten.

**Dibrompyruamid**  $C_4H_5Br_2N_3O_3 = CBr_2:C(NH_2).CO.NH.CO.NH_2$ . *B.* Bei sechs- bis achtstündigem Stehen von 1 Thl. Dibrompyruvinureid mit 5 Thln. wässrigem  $NH_3$  (bei 0° gesättigt) (E. FISCHER, *A.* 239, 191). Man verdunstet die Lösung über  $H_2SO_4$ , in flachen Schalen, wäscht den Rückstand mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus siedendem Alkohol um. — Nadeln. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 170–180°. Leicht löslich in warmem Wasser und in heißem Alkohol. Zersetzt sich völlig bei längerem Kochen mit Wasser. Beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht Aminouracil  $C_4H_5N_3O_2$ .

**Nitropyrvinureid**  $C_4H_3N_3O_4 = CO \begin{smallmatrix} \text{N} : C.CH_2(NO_2) \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix}$ . *D.* Man kocht Pyruvil mit vier bis fünf Thln. gewöhnlicher Salpetersäure und verdampft bis zu Syrupkonsistenz. Der erkaltete Rückstand wird mit 2–3 Thln. Wasser gewaschen und das Ungelöste in 25 Thln. siedenden Wassers aufgenommen. — Hellgelbe, glänzende Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, oberhalb 200°. Wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 25 Thln. siedendem Wasser. Löst sich mit gelber Farbe in Alkalien; die Lösung in Kali zersetzt sich rasch beim Kochen. Zerlegt bei Siedehitze die Carbonate; giebt mit Blei- und Silbersalzen gelatinöse Niederschläge, z. B.  $Ag_2.C_4H_3N_3O_4$ . Zerfällt, beim Kochen mit Bromwasser, in Brompikrin und Parabansäure.  $C_4H_3N_3O_4 + 6Br + H_2O = CBr_3(NO_2) + C_3H_2N_2O_3 + 3HBr$ .

**Dipyruvintriureid**  $C_9H_{12}N_6O_5$ . *B.* Pyruvil zerfällt, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure, in Harnstoff und Dipyrvintriureid.  $2C_6H_8N_4O_3 = CO(NH_2)_2 + C_9H_{12}N_6O_5$ . Beim Erhitzen gleicher Theile Harnstoff und Brenztraubensäure auf 100°.  $3CH_4N_2O + 2C_3H_4O_3 = C_9H_{12}N_6O_5 + 4H_2O$ . — Krystallisirt (aus heißem Wasser) in langen Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in mehr als 250 Thln. siedenden Wassers. Löst sich sehr leicht in kalten Alkalien, ohne sich mit ihnen zu verbinden. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien und Baryt, rasch in Harnstoff, Brenztraubensäure und Pyruvil.  $C_9H_{12}N_6O_5 + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + C_3H_4O_3 + C_6H_8N_4O_3$ . Beim Erwärmen mit Salpetersäure wird Nitropyrvinureid gebildet.



**Tripyruvintetraureid**  $C_{13}H_{16}N_8O_7$ . *B.* Entsteht, neben Dipyruvintriureid, beim Erhitzen gleicher Theile Brenztraubensäure und Harnstoff auf 100° und bleibt beim Ausziehen des Triureids mit kochendem Wasser zurück. — Amorphes Pulver. Völlig unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löst sich in Alkalien und ist daraus durch Säuren, selbst durch  $CO_2$ , fällbar.

**Tetrapyruvintetraureid**  $C_{16}H_{16}N_8O_8$ . *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von Pyruvil auf 170°. — Amorph, völlig unlöslich in Wasser. Wird beim Uebergießen mit Alkalien gelatinös, löst sich allmählich und wird aus der alkalischen Lösung, durch Säuren, als voluminöse Gallerte gefällt.

Kolloide aus Brenztraubensäure und Harnstoff: GRIMAU, *Bl.* 42, 157.

**Nitrouracil**  $C_4H_3N_3O_4 = CO \begin{smallmatrix} \text{NH.CH} \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} C.NO_2$ . *B.* Beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der Nitrouracilcarbonsäure auf 170° (BEHREND, *A.* 229, 35; 240, 5).  $K.C_6H_2N_3O_6 = K.C_4H_3N_3O_4 + CO_2$ . — *D.* Man übergießt 4 g Methyluracil mit 10 ccm rauchender Salpetersäure und 5 ccm Vitriolöl, erwärmt vorsichtig, nachdem die heftige Einwirkung vorüber ist, und fällt mit nicht zu viel Wasser (KÖHLER, *A.* 236, 50). — Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wird von Zinn und Salzsäure zu Aminouracil reducirt, daneben entsteht Oxyuracil. Wird durch Salpeterschwefelsäure nicht verändert. Trockenes Brom ist bei 100° ohne Wirkung, mit Bromwasser entsteht aber Bromnitrooxyuracil. Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit  $KMnO_4$  entstehen  $CO_2$ , Oxalsäure,  $KNO_3$  und Harnstoff (*B.*, *A.* 240, 11). Verbindet sich mit Harnstoff und mit Guanidin.

Salze: BEHREND, *A.* 240, 8. Die Salze sind schwer löslich. —  $K.C_4H_3N_3O_4 + H_2O$ . Kleine Nadeln. —  $Ca.A_2 + 6H_2O$ . Tafeln. —  $Ba.A_2 + 5H_2O$ . Lange, feine Nadeln. —  $Zn.A_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Glänzende Nadeln und Blättchen. —  $Cu.A_2 + 7CuO$ . Hell blaugrüner, körniger Niederschlag, erhalten durch Kochen des Kaliumsalzes mit  $CuSO_4$ .

**Verbindung mit Guanidin**  $C_5H_7N_5O_4 + H_2O$ . *B.* Beim Vermischen der heißen Lösung von Nitrouracil mit Guanidincarbonat (BEHREND, *A.* 240, 18). — Lange, seidenglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch verdünnte HCl zerlegt.

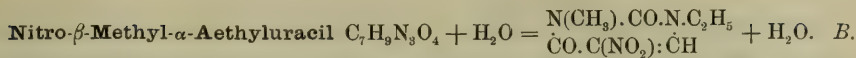
**Verbindung mit Harnstoff**  $C_5H_7N_5O_6$ . *B.* Durch Eintragen von 1,5 g Harnstoff in eine heiße, wässrige Lösung von 2 g Nitrouracil (BEHREND, *A.* 240, 15). Entsteht auch beim Kochen von Bromnitrooxyuracil mit Wasser (*B.*). — Schlecht ausgebildete Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser. Wird durch  $K_2CO_3$  in seine Komponenten zerlegt, aber nicht durch verd. HCl. Wird von  $Sn + HCl$  in Harnstoff und Aminouracil gespalten.

**Nitromethyluracil**  $C_5H_5N_3O_4 + H_2O = \begin{smallmatrix} N(CH_3).CO.NH \\ CO.C(NO_2):CH \end{smallmatrix} + H_2O$ . *B.* Bei 2stündigem Erhitzen von Nitrouracilkalium mit etwas überschüssigem  $CH_3J$  auf 140° (LEHMANN, *A.* 253, 77). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 255°. Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei. 100 ccm Wasser von 20° lösen 0,714 g, 100 ccm Alkohol lösen bei 17° 0,115 g. Schwer löslich in Aether,  $CH_3J$ ,  $CHCl_3$  und Benzol. Liefert mit Zinn und Salzsäure Aminomethyluracil und Methylisobarbitursäure. Mit KCON entsteht Methylhydroxyxanthin. Barythydrat bewirkt Abspaltung von Methylamin. —  $K.C_5H_4N_3O_4$ . Kleine Nadelchen (aus Wasser) (*L.*). —  $Ag.C_5H_4N_3O_4$ . Niederschlag; lange Nadeln (aus Wasser).

**Nitrodimethyluracil**  $C_6H_7N_3O_4 + H_2O = \begin{smallmatrix} N(CH_3).CO.N.CH_3 \\ CO.C(NO_2):CH \end{smallmatrix} + H_2O$ . *B.* Beim Erhitzen von Nitromethyluracilkalium mit  $CH_3J$  auf 120–125° (LEHMANN, *A.* 253, 82). — Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 154,5°. Barythydrat bewirkt Abspaltung von 2 Mol. Methylamin. Verbindet sich nicht mit Basen.

**Nitroäthyluracil**  $C_6H_7N_3O_4 + H_2O = \begin{smallmatrix} N(C_2H_5).CO.NH \\ CO.C(NO_2):CH \end{smallmatrix} + H_2O$ . *B.* Durch Erhitzen von Nitrouracilkalium mit  $C_2H_5Br$  auf 150–160° (LEHMANN, *A.* 253, 84) — Lange, seidenglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 194,5°. Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei. Liefert mit Zinn und Salzsäure Äthylisobarbitursäure. —  $Ag.C_6H_6N_3O_4$ . Niederschlag; lange, dünne Nadelchen (aus Wasser).

**Nitro- $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -Äthyluracil**  $C_7H_9N_3O_4 + H_2O = \begin{smallmatrix} N(C_2H_5).CO.N(CH_3) \\ CO.C(NO_2):CH \end{smallmatrix} + H_2O$ . *B.* Aus Nitroäthyluracilsilber und  $CH_3J$  bei 130–135° (LEHMANN, *A.* 253, 86). — Centimeterlange, perlmutterglänzende Rhomboëder (aus Wasser). Schmelzp.: 73°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.



Aus Nitromethyluracilsilber und  $C_2H_5Br$  bei  $150-160^\circ$  (LEHMANN, A. 253, 86). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $109^\circ$ .

**Hydroxyxanthin**  $C_6H_6N_4O_3 + \frac{2}{3}H_2O(?)$  (im Exsiccator getrocknet)  $= CO \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix} \rangle C.$   
 $NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Füllen von salzsaurem Aminouracil mit Kaliumcyanat (BEHREND, A. 229, 40). Man säuert die Flüssigkeit mit HCl schwach an, wäscht den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure und krystallisiert ihn aus Wasser um. — D.: BEHREND, A. 240, 6. — Mikroskopische gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in Kali und  $NH_3$  und daraus durch Säuren (selbst  $CO_2$ ) fällbar. Giebt, mit Chlorwasser verdampft und dann mit  $NH_3$  versetzt, die Murexidreaktion. Löst sich unzersetzt in Vitriolöl bei  $100^\circ$  (B., A. 231, 249). Bromwasser erzeugt Isodialursäure  $C_4H_4N_2O_4$ .

**Aminouracil**  $C_4H_5N_3O_2 = CO \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix} \rangle C \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln von Nitrouracil (oder seines Kaliumsalzes) mit Zinn und Salzsäure (BEHREND, A. 229, 38) oder mit Zn und HCl (B., A. 240, 6). Hierbei bleibt Oxyuracil ungelöst; die filtrirte Lösung wird durch  $H_2S$  entzint und dann mit  $NH_3$  neutralisirt. Aminouracilcarbonsäure zerfällt bei  $150-160^\circ$  in  $CO_2$  und Aminouracil (KÖHLER, A. 236, 43). Beim Erwärmen von Dibrompyruramid  $C_4H_5Br_2N_3O_2$  (S. 1345) mit Barytwasser (E. FISCHER, A. 239, 193). — Kugelige Aggregate von Nadelchen. Zersetzt sich bei Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in verdünnten Säuren und in Alkalien. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Verbindet sich mit Cyansäure zu Hydroxyxanthin. Verdampft man Aminouracil mit Chlorwasser zur Trockne und betupft den Rückstand mit  $NH_3$ , so erhält man die Murexidreaktion. Bromwasser erzeugt Isodialursäure  $C_4H_4N_2O_4$ .

**Diazouracil**  $C_4H_4N_4O_3 = CO \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix} \rangle C \cdot N : N \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen des Aethyläthers  $C_6H_5N_4O_3$  (s. u.) mit Wasser (BEHREND, ERNERT, A. 258, 358). — Rubinrothe Tafeln (aus Wasser). —  $K \cdot C_4H_4N_4O_3$ . Röthliche Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

**Aethyläther**  $C_6H_5N_4O_3 = C_4H_3N_4O_3 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Eintragen von 1 Thl. Diazouracilcarbonsäure in 15–20 Thln. siedenden, absol. Alkohols (BEHREND, ERNERT, A. 258, 355). — Mikroskopische Blättchen. Wird schon durch Kochen mit Wasser verseift.

**Hydrazinuracil**  $C_4H_6N_4O_2 = CO \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix} \rangle C \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus Diazouracil mit  $SnCl_2$  und HCl bei  $0^\circ$  (BEHREND, ERNERT, A. 258, 359). —  $C_4H_6N_4O_2 \cdot HCl$ . Glänzende Blättchen. Leicht löslich in  $H_2O$ , unlöslich in HCl.

**Oxyuracil (Isobarbitursäure)**  $C_4H_4N_2O_3 = CO \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix} \rangle C \cdot OH$ . B. Beim Behandeln von Nitrouracil mit Sn und HCl (s. Aminouracil) (BEHREND, A. 229, 39). — D. Man bringt 20 g Kaliumnitrouracil in ein Gemisch aus 250 ccm Salzsäure (von 25 %) und 125 ccm Wasser und fügt, unter Kühlen, 30 g Zinn hinzu. Nach zwei Tagen filtrirt man die gefüllte Isobarbitursäure ab (BEHREND, ROOSEN, A. 251, 239). — Krusten. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Reducirt Silberlösung in der Kälte. Giebt die Murexidreaktion. Leicht löslich in Alkalien und daraus durch  $CO_2$  fällbar. Liefert mit Brom Isodialursäure  $C_4H_4N_2O_4$ . Verbindet sich nicht mit Hydroxylamin. —  $Ba(C_4H_3N_2O_3)_2 + 2H_2O$ . Mikroskopische Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser (BEHREND, ROOSEN, A. 251, 241).

**Acetylderivat**  $C_6H_6N_2O_4 = C_4H_3N_2O_3 \cdot C_2H_3O$ . B. Aus Isobarbitursäure und Essigsäureanhydrid (BEHREND, ROOSEN, A. 251, 241). — Glänzende Prismen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Bromnitrooxyuracil**  $C_4H_4BrN_3O_5 = CO \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix} \rangle CBr \cdot NO_2$ . B. Beim Eintragen von 10 g Brom in, mit Wasser angerührtes Nitrouracil (6 g), unter Eiskühlung (BEHREND, A. 240, 11). Man lässt 24 Stunden lang in Eis stehen und wäscht dann den gebildeten Niederschlag mit Wasser und hierauf mit Alkohol. — Mikroskopische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Di- und Tribromnitromethan und Harstoff. Wird von Sn (oder Zn) und HCl zu Aminouracil reducirt.

**Methylisobarbitursäure (Methyloxyuracil)**  $C_5H_6N_2O_3 = CO \begin{matrix} \text{NH} - \text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{matrix} \rangle C \cdot OH$ . B. Durch Reduktion von Nitromethyluracil mit Zinn und Salzsäure (LEHMANN, A. 253, 80). — Nadelchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. Giebt die Murexidreaktion.



**Aethylisobarbitursäure**  $C_6H_8N_2O_3 = CO \begin{smallmatrix} \text{NH} \text{---} \text{CH} \\ \text{N}(C_2H_5) \text{---} \text{CO} \end{smallmatrix} C.OH$ . *B.* Durch Reduktion von Nitroäthyluracil mit Zinn und Salzsäure (LEHMANN, *A.* 253, 85). — Kleine Krystalle (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 250°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Giebt die Murexidreaktion.

## 2. Amide der Säuren $C_4H_6O_3$ .

1. **Propionylameisensäureamid, 2-Butanonamid**  $C_4H_7NO_2 = C_2H_5.CO.CO.NH_2$ . *B.* Durch Behandeln von Propionyleyanid mit rauchender Salzsäure in der Kälte (CLAISEN, MORITZ, *B.* 13, 2121). — Flache Prismen und Blättchen (aus Aether). Schmelzp.: 116 bis 117°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether.

### 2. Ammoniakderivate der Acetylessigsäure.

**Pentabromacetylacetamid, 2,2,4,4,4-Pentabrom-3-Butanonamid**  $C_4H_2Br_5NO_2 = CBr_3.CO.CBr_2.CO.NH_2$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Glutazin  $C_6H_6N_2O_2$  oder Trioxypyridin  $C_5H_5NO_3$  in verd. HCl mit überschüssigem Bromwasser (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2698).  $C_5H_5N_2O_3 + 10Br + 2H_2O = C_4H_2Br_5NO_2 + CO_2 + 4HBr + NH_4Br$ . — Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 148° (?). Unlöslich in Ligroin und Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und in heißem Benzol, mäßig löslich in heißem  $CHCl_3$ . Sehr unbeständig. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Dibromacetamid,  $CO_2$  und  $CHBr_3$ . Beim Kochen mit alkoholischem  $NH_3$  entstehen Dibrommalonamid und  $CHBr_3$ .

**Propylendi-β-Amino-α-Crotonsäure**  $C_{11}H_{18}N_2O_4 = C_3H_6[NH.C(CH_3):CH.CO_2H]_2$ . **Diäthylester**  $C_{15}H_{26}N_2O_4 = C_{11}H_{16}N_2O_4(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Propylendiamin und Acetessigester (STRACHE, *B.* 21, 2362). — Erstarrt nicht bei –15°. Destilliert unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol.

**Iminomethyluracil**  $C_6H_7N_3O = NH:C \begin{smallmatrix} \text{NH.C(CH}_3\text{)} \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{smallmatrix} CH$ . *B.* Bei 4stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade von (8 g) Guanidincarbonat mit (12 g) Acetessigester und (25 ccm) Alkohol (JÄGER, *A.* 262, 365; KÖHLER, *B.* 19, 220). — Lange Prismen (aus heißem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 270°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Leicht löslich in Natronlauge. Trocknes Brom erzeugt Bromiminomethyluracil, Bromwasser Dibromiminooxymethyluracil. —  $C_6H_7N_3O.HCl$ . Lange Spieß. Schmelzp.: 295° (J.). —  $C_6H_7N_3O.HNO_3$ . Seideglänzende Nadeln. Verpufft bei 120° (J.). —  $C_6H_7N_3O.H_2SO_4$ . Täfelchen. Schmelzp.: 180° (J.).

**Bromiminomethyluracil**  $C_6H_6BrN_3O = NH:C \begin{smallmatrix} \text{NH.C(CH}_3\text{)} \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{smallmatrix} CBr$ . *B.* Aus Iminomethyluracil und überschüssigem, trockenem Brom (JÄGER, *A.* 262, 367). Beim Erwärmen von Dibromiminooxymethyluracil mit Alkohol (J.). — Gelbliches Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser.  $NH_3$  erzeugt bei 200° Aminoiminomethyluracil.

**Aminoiminomethyluracil**  $C_6H_8N_4O = NH:C \begin{smallmatrix} \text{NH.C(CH}_3\text{)} \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{smallmatrix} C.NH_2$ . *B.* Aus Bromiminomethyluracil und konc.  $NH_3$  bei 200° (JÄGER, *A.* 262, 368). — Nadelchen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 275°.

**Dibromiminooxymethyluracil**  $C_6H_7Br_2N_3O_2 = NH:C \begin{smallmatrix} \text{NH.C(CH}_3\text{),OH} \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{smallmatrix} CBr_2$ . *B.* Aus, in Wasser vertheiltem, Iminomethyluracil und Brom (JÄGER, *A.* 262, 367). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160°. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Bromiminomethyluracil.

**Methyliminomethyluracil**  $C_6H_9N_3O = N(CH_3):C \begin{smallmatrix} \text{NH.C(CH}_3\text{)} \\ \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{smallmatrix} CH$  (?). *B.* Aus Iminomethyluracil mit  $CH_3J$ , Alkohol und KOH (JÄGER, *A.* 262, 369). — Lange, glänzende Prismen (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 312°. —  $C_6H_9N_3O.HCl + H_2O$ . Leicht löslich in Wasser. —  $(C_6H_9N_3O)_2.HJ$ . Federartige Kryställchen. Schmelzp.: 212°. —  $(C_6H_9N_3O)_2.H_2SO_4$ . Spieß. Schmelzp.: 270°.

**Verbindung**  $C_9H_{16}ClNO_3 = CH_2Cl.CH(OH).CH_2N:C(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Ein Gemisch aus 1 Mol. Acetessigsäureester und Epichlorhydrin wird mit überschüssigem alkoholischen  $NH_3$  einige Stunden stehen gelassen (R. SCHIFF, *G.* 21 [2] 2). Man fällt durch Wasser. — Nadeln. Schmelzp.: 95°. Ziemlich löslich in absol. Alkohol, weniger in Aether, sehr schwer in Wasser. Löslich in Säuren. Wird durch Erwärmen mit Säuren in Acetessigester und Epichloramin  $C_3H_5ClNO$  zerlegt.

**Trichlorpropylenoxycarbonamid**  $C_4H_4Cl_3NO_2 = CHCl_2.C(\overline{O}).CHCl$ . *B.* Beim Uebergießen von Tetrachloroxyisobuttersäureamid mit Sodalösung (LEVY, CURCHOD, *A.* 254, 110). Aus s-Tetrachlordiacetyl und  $NH_3$  (LEVY, WITTE, *A.* 254, 95, 374). — Seideglän-

zende Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $127^\circ$ . Leicht flüchtig. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, fast unlöslich in Lignoïn.

Harnstoff und Acetessigsäure. Verbindung  $C_{13}H_{22}N_2O_7 \cdot Na_2 = CO[NH.C(CH_3)_2ONa].CH_3.CO_2.C_2H_5$ . B. Acetessigsäureäthylester verbindet sich mit Harnstoff zu Uramidocrotonsäureester. Aus Natriumacetessigester (resp. Acetessigester + Natriumäthylat) und Harnstoff entsteht aber die Verbindung  $C_{13}H_{22}N_2O_7 \cdot Na_2$  (ERNERT, A. 258, 360). — Nadelchen. Schmelzp.:  $165^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird von Wasser leicht zersetzt. Beim Einleiten von  $CO_2$  in die alkoholische Lösung erfolgt Spaltung in Acetessigester, Harnstoff und  $C_2H_5O.CO_2.Na$ .

$\beta$ -Uramidocrotonsäure, Urein-(3)-2-Butensäure  $C_6H_8N_2O_3 = NH_2.CO.NH.C(CH_3)_2.CH.CO_2H$ . B. Siehe den Aethylester (s. u.) (BEHREND, A. 228, 6). — Versetzt man den Aethylester mit (1 Mol.)  $NaOH$ , gelöst in Natron, so erhält man sofort das Salz  $Na.C_6H_7N_2O_3$ . Dasselbe bildet mikroskopische Nadeln, ist unlöslich in Alkohol, löst sich aber leicht in Wasser, mit stark alkalischer Reaktion. Bei  $170^\circ$  geht es in das Salz  $Na.C_6H_5N_2O_2$  über. Versetzt man die Lösung des Salzes  $Na.C_6H_7N_2O_3$  mit Säuren — selbst mit  $CO_2$  — so fällt Methyluracil  $C_5H_6N_2O_2$  aus. Dieses Methyluracil löst sich in Alkalien, unter Rückbildung von Salzen der  $\beta$ -Uramidocrotonsäure. In den Lösungen von Salzen der Erden und Schwermetalle erzeugt das Natriumsalz Niederschläge, welche aber, beim Waschen mit Wasser, reine Oxyhydrate der Metalle hinterlassen. Aus dem Kaliumsalz und  $C_2H_5J$  lässt sich kein Uramidocrotonsäureester bereiten.

Aethylester  $C_7H_{12}N_2O_3 = C_5H_7N_2O_3.C_2H_5$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von 10 g Harnstoff mit 20 g Acetessigsäureäthylester, 40 ccm Alkohol und vier bis fünf Tropfen starker Salzsäure (BEHREND, A. 229, 5).  $C_5H_5O_3.C_2H_5 + CH_4N_2O = C_7H_{12}N_2O_3 + H_2O$ . Man verdunstet das Produkt, im Vakuum, über  $H_2SO_4$  und wäscht den völlig trockenen Rückstand mit Wasser. — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, nach vorherigem Erweichen, bei  $165-166^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht in Aether. Wird durch alkoholisches Natron, schon in der Kälte, verseift. Zerfällt, beim Erwärmen mit Salzsäure, zunächst in Harnstoff und Acetessigester (B., A. 233, 6) und dann in  $CO_2$ , Alkohol, Aceton und Harnstoff. Verbindet sich mit Alkohol bei  $160^\circ$  zu Carboxyl- $\beta$ -Aminocrotonsäureester  $CH_3.C(NH.CO_2.C_2H_5):CH.CO_2.C_2H_5$  (S. 1207). Liefert mit alkoholischem  $NH_3$  das Amid  $C_9H_{15}N_3O_3$ .

Amid  $C_7H_{15}N_3O_3 = NH_2.CO.NH.C(CH_3)_2:CH.C(OH, NH_2).OC_2H_5$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 5 g Carboxyl- $\beta$ -Aminocrotonsäureester (S. 1207) mit höchst konc., alkoholischem  $NH_3$  auf  $160-170^\circ$  (MEISTER, A. 244, 242).  $CH_3.C(NH.CO_2.C_2H_5):CH.CO_2.C_2H_5 + 2NH_3 = C_7H_{15}N_3O_3 + C_2H_5.OH$ . Aus  $\beta$ -Uramidocrotonsäureester und alkoholischem  $NH_3$  bei  $100^\circ$  (MEISTER). — Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $131^\circ$ . Unlöslich in kaltem Wasser und Aether; schwer löslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich, beim Kochen mit Wasser, in  $CO_2$ ,  $NH_3$ , Alkohol, Aceton und Harnstoff. Beim Kochen mit wässriger Kalilauge entstehen  $NH_3$  und ein Öl  $C_{11}H_{21}N_3O_4$ . Bei längerem Kochen mit Alkohol entsteht Carboxyl- $\beta$ -Aminocrotonsäureester  $C_9H_{15}NO_4$ .

Methyluracil  $C_5H_6N_2O_2 = CO \begin{matrix} \diagup NH.C(CH_3)_2 \\ \diagdown NH.CO \end{matrix} CH$ . B. Beim Verseifen von  $\beta$ -Uramidocrotonsäureäthylester mit Alkalien und Zerlegen des gebildeten Salzes durch eine Säure (BEHREND, A. 229, 8). Bei mehrtägigem Kochen von Thiomethyluracil  $C_6H_6N_2SO$  mit einer Lösung von  $Pb(OH)_2$  in Natronlauge (LIST, A. 236, 23). Entsteht auch beim Erhitzen von Thiomethyluracil mit konc.  $HCl$  oder mit konc. wässrigem  $NH_3$  auf  $160^\circ$  oder mit Essigsäureanhydrid auf  $190^\circ$  (LIST). — D. Man verdunstet ein Gemisch von 80 g Acetessigsäureäthylester, 40 g Harnstoff, 50–60 ccm absol. Alkohol und 40 Tropfen konc.  $HCl$ , im Vakuum, über  $H_2SO_4$  (LEHMANN, A. 251, 238). — Nadelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen  $270-280^\circ$ , ohne zu schmelzen. 100 Thle. Wasser von  $22^\circ$  lösen 0,74 Thle. (LIST). Schwer löslich in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Löst sich leicht in Alkalien, dabei Salze der Uramidocrotonsäure bildend. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Wird von konzentrierter Salzsäure bei  $150^\circ$  kaum angegriffen. Wird durch Kochen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht verändert. Natriumamalgam, sowie  $Zn + HCl$  sind ohne Wirkung. Mit trockenem Brom entsteht ein Monobromderivat.  $PCl_5$  erzeugt ein Chlorid  $C_5H_3Cl_3N_2.KMnO_4$  spaltet in Acetylharnstoff und Oxalsäure.  $C_6H_6N_2O_2 + O_3 + H_2O = CH_3N_2O.C_2H_5O + C_2H_2O_4$ . Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht ein; mit konzentrierter Säure entstehen Nitroureacilcarbonsäure  $C_5H_6N_3O_6$  und der Körper  $C_5H_6N_3O_5$ . Salpeterschwefelsäure erzeugt Nitromethyluracil. Beim Erhitzen mit konc.  $HJ$  auf  $180^\circ$  entsteht ein Körper  $C_{10}H_{12}N_2N_2O_5$ . Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit Methyljodid auf  $140^\circ$  entstehen Di- und Trimethyluracil.



**Methyluracildijodid**  $C_6H_6N_2O_2J_2$ . *B.* Bei zweiwöchentlichem Stehen von Kalium-methyluracil mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure (HOFFMANN, A. 253, 74). — Tiefviolette, sargförmige Krystalle. Sehr unbeständig; giebt schon an Alkohol das Jod ab.

**Chlorid**  $C_5H_3Cl_3N_2 = CCl \begin{smallmatrix} \diagup N \cdot C-CH_3 \\ \diagdown N:CCl-CCl \end{smallmatrix} (?)$ . *B.* Bei zehnstündigem Erhitzen von 5 g Methyluracil mit 20 g  $PCl_5$  und 40 g  $POCl_3$  auf  $125^\circ$  (BEHREND, A. 229, 25).  $C_5H_6N_2O_2 + 3PCl_5 = C_5H_3Cl_3N_2 + 2POCl_3 + PCl_3 + 3HCl$ . Man erhitzt das Rohprodukt auf  $150^\circ$ , destillirt den Rückstand mit Wasser und schüttelt das Destillat mit Aether aus. — Unangenehm riechendes, gelbliches Oel. Siedet unter ziemlich bedeutender Zersetzung bei  $245-247^\circ$ ; spec. Gew. = 1,6273 bei  $21,8^\circ/22,6^\circ$ . Unlöslich in Wasser und Kalilauge; leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Chlormethyluracil**  $C_5H_5ClN_2O_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Dichloroxymethyluracil mit einer salzsauren Lösung von  $SnCl_2$  (BEHREND, A. 236, 61). — Stark lichtbrechende Nadelchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Löst sich in heißem Ammoniak.

**Brommethyluracil**  $C_5H_5BrN_2O_2 = CO \begin{smallmatrix} \diagup NH \cdot C-CH_3 \\ \diagdown NH.CO-CBr \end{smallmatrix} (?)$ . *B.* Methyluracil wird, beim Uebergießen mit Brom, heftig angegriffen (BEHREND, A. 229, 17; 231, 249). Beim Kochen von Dibromoxymethyluracil mit Alkohol (BEHREND, A. 236, 58).  $C_5H_6Br_2N_2O_2 + C_2H_5O = C_5H_5BrN_2O_2 + HBr + H_2O + C_2H_4O$  (Aldehyd). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb  $230^\circ$ , ohne zu schmelzen. Schwer löslich in siedendem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether. Löslich in Alkalien. Wird durch Kochen mit Silberlösung nicht zersetzt. Mit Bromwasser entsteht Dibromoxymethyluracil. Liefert mit  $NH_3$  bei  $150^\circ$  Aminomethyluracil. Wird von rauch.  $HNO_3$  theilweise zu Bromuracilcarbonsäure  $C_6H_3BrN_2O_4$  oxydirt.

**Verbindung**  $C_{10}H_{12}J_2N_4O_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Methyluracil mit konc.  $HJ$  auf  $180^\circ$  (BEHREND, A. 229, 21; 253, 67). — Glänzende lanzettförmige Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $180^\circ$ , ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Alkalien. Spaltet, beim Kochen mit  $AgNO_3$ , kein  $AgJ$  ab.

**Nitromethyluracil**  $C_6H_5N_3O_4 = CO \begin{smallmatrix} \diagup NH.C(CH_3) \\ \diagdown NH.CO \end{smallmatrix} \rangle C.NO_2$ . *B.* Man trägt allmählich 4 g Methyluracil, bei höchstens  $30-40^\circ$ , in ein Gemisch aus 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und 15 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. = 1,84) ein und gießt die Lösung in Wasser (BEHREND, A. 240, 3). — Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Wenig löslich in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe.

**Thiomethyluracil** siehe S. 1354.

**Dimethyluracil**  $C_6H_8N_2O_2 = CO \begin{smallmatrix} \diagup NH.C(CH_3) \\ \diagdown N(CH_3).CO \end{smallmatrix} \rangle CH$ . *B.* Entsteht, neben Trimethyluracil, beim Erhitzen von Methyluracilkalium mit Methyljodid auf  $140^\circ$  (BEHREND, A. 229, 23; 253, 67; HOFFMANN, A. 253, 73). Man trennt beide Körper durch  $CHCl_3$ , in welchem Dimethyluracil schwerer löslich ist. — Große, glasglänzende Blättchen (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $219^\circ$ . Unlöslich in Aether, ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol, ziemlich leicht in Wasser.

**Methylnitromethyluracil**  $C_6H_7N_3O_4 = CO \begin{smallmatrix} \diagup NH.C(CH_3) \\ \diagdown N(CH_3).CO \end{smallmatrix} \rangle C.NO_2$ . *B.* Aus Nitromethyluracilkalium (dargestellt aus Nitromethyluracil,  $K_2CO_3$  und  $CH_3J$  bei  $120^\circ$  (LEHMANN, A. 253, 84). — Lange, spielsige Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $149^\circ$ . Verbindet sich mit Basen.

**Trimethyluracil**  $C_7H_{10}N_2O_2 = CO \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_3).C(CH_3) \\ \diagdown N(CH_3).CO \end{smallmatrix} \rangle CH$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. bei  $180^\circ$  getrocknetem Methyluracilkalium mit 3 Thln. Methyljodid auf  $135-140^\circ$  (BEHREND, A. 231, 256; HAGEN, A. 244, 2; HOFFMANN, A. 253, 73). Man destillirt das überschüssige Methyljodid ab, löst den Rückstand in Wasser und schüttelt die Lösung mit  $CHCl_3$ . Die Chloroformlösung wird durch wenig Sodalösung entfärbt, über  $CaCl_2$  entwässert und verdunstet. Den Rückstand behandelt man mit viel Aether, wodurch Trimethyluracil sich löst und Dihydromethyluracil ungelöst bleibt (HAGEN). — Rhombische Blättchen. Schmelzp.:  $109^\circ$  (H.). Sublimirbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol,  $CHCl_3$ ; schwer löslich in Aether. Beim Erhitzen mit  $Ba(OH)_2$  auf  $200^\circ$  entstehen Methylamin,  $CO_2$  und Essigsäure (H.).  $C_7H_{10}N_2O_2 + 2Ba(OH)_2 + H_2O = 2CH_3NH_2 + BaCO_3 + Ba(C_2H_3O_2)_2$ . Indifferent. Trockenes Brom erzeugt die Verbindung  $C_6H_5Br.NO_4$  (siehe S. 1351); mit wässrigem Brom entsteht Dibromoxytrimethyluracil  $C_7H_{10}Br_2N_2O_3$  (S. 1352).

**Chlortrimethyluracil**  $C_7H_9ClN_2O_2 = CO \begin{matrix} \diagup N(CH_3).C(CH_3) \\ \diagdown N(CH_3).CO.CCl \end{matrix}$  *B.* Beim Erwärmen von

Dichloroxytrimethyluracil (s. u.) mit salzsaurem  $SnCl_2$  (HAGEN, A. 244, 15). — Lange prismatische Stäbchen (aus heißem Wasser). Wird durch Kochen mit Alkalien nicht zersetzt.

**Bromtrimethyluracil**  $C_7H_9BrN_2O_2$ . *B.* Beim Kochen von Dibromoxytrimethyluracil mit absol. Alkohol (HAGEN, A. 244, 13). Schmelzp.:  $126^\circ$ .  $C_7H_9BrN_2O_2 + C_2H_6O = C_7H_9BrN_2O_2 + C_2H_4O + HBr + H_2O$ . — Feine Nadelchen. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkalien.

**Verbindung**  $C_8H_9BrN_2O_4$ . *B.* Aus Trimethyluracil und einem Ueberschuss von in  $CS_2$  gelöstem oder trockenem Brom (HAGEN, A. 244, 10). — Kleine Prismen (aus heißem Wasser). Äußerst schwer löslich in siedendem Wasser.

**Methyläthyluracil**  $C_7H_{10}N_2O_2 = CO \begin{matrix} \diagup NH.C(CH_3) \\ \diagdown N(C_2H_5).CO \end{matrix} CH (?)$ . *B.* Entsteht, neben

Methyläthyluracil, bei 5–6 stündigem Erhitzen auf  $150$ – $155^\circ$  von (10 g) trockenem Kaliummethyluracil mit (25 g)  $C_2H_5Br$  (HOFFMANN, A. 253, 68; HAGEN, A. 244, 8). Man destillirt das Aethylbromid ab, löst den Rückstand in Wasser und extrahirt mit  $CHCl_3$ . Das nach dem Abdestilliren des  $CHCl_3$  zurückbleibende Oel löst man in siedendem Alkohol; beim Erkalten krystallisirt Methyläthyluracil aus. — Schiefe Prismen (aus  $C_2H_5Br$ ). Schmelzp.:  $195^\circ$ . Unlöslich in Aether und Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in  $CHCl_3$  und  $C_2H_5Br$ . Die Lösung in Kali zersetzt sich beim Erwärmen. —  $Ag.C_7H_9N_2O_2$ . Kleine Nadeln.

**Methyläthyluracil**  $C_9H_{14}N_2O_2 = CO \begin{matrix} \diagup N(C_2H_5).C(CH_3) \\ \diagdown N(C_2H_5).CO \end{matrix} CH$ . *B.* Siehe Methyläthyluracil (HOFFMANN, A. 253, 71). — Glänzende rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.:  $52$ – $53^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ , schwerer in Ligroin. Bleibt, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, als Oel zurück.

**Aminomethyluracil**  $C_5H_7N_3O_2 + H_2O$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Brommethyluracil mit konzentrirtem, wässrigem Ammoniak auf  $150^\circ$  (BEHREND, A. 231, 250). Man verdunstet die Lösung zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus Wasser um. Etwa beigemengtes Brommethyluracil entfernt man durch Lösen des Aminomethyluracils in  $HCl$  und Fällen der Lösung mit  $NH_3$ . — Krystallisirt (aus Wasser) mit  $1 H_2O$  in atlasglänzenden Blättchen, die bei  $100^\circ$  wasserfrei werden und sich bei  $250^\circ$  zersetzen, ohne zu schmelzen. Verdampft man etwas Aminomethyluracil mit Chlorwasser zur Trockne und fügt  $NH_3$  zum Rückstande, so färbt sich die Masse ziegelroth. Liefert mit salpetriger Säure das Diazoderivat  $C_5H_5N_5O_4$ . —  $C_5H_7N_3O_2.HCl + H_2O$ . Monokline Krystalle (GRÜNHUT, A. 231, 250). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Löslich in Alkohol. —  $(C_5H_7N_3O_2.HCl)_2.PtCl_4 + 2 H_2O$ . Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol.

**Aminotrimethyluracil**  $C_7H_{11}N_3O_2 = CO \begin{matrix} \diagup N(CH_3).C(CH_3) \\ \diagdown N(CH_3).CO \end{matrix} C.NH_2 (?)$ . *B.* Beim Erhitzen von Bromtrimethyluracil mit wässrigem  $NH_3$  auf  $140$ – $150^\circ$  (HAGEN, A. 244, 15). Man verdunstet das Produkt zur Trockne und zieht den Rückstand mit  $CHCl_3$  aus. — Feine Nadelchen (aus heißem Alkohol). Schmelzp.:  $166$ – $167^\circ$ . Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol und Aether. Löst sich in verdünnten Säuren.

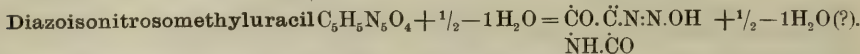
**Acetaminomethyluracil**  $C_7H_9N_3O_3 + \frac{1}{2} H_2O$ . *B.* Aus Aminomethyluracil und Essigsäureanhydrid bei  $160$ – $180^\circ$  oder aus Methylhydroxyxanthin und Essigsäureanhydrid bei  $160$ – $170^\circ$  (BEHREND, A. 231, 253). — Dicke, trimetrische (GRÜNHUT, A. 231, 253) Prismen (aus Wasser). Wird erst bei  $190^\circ$  wasserfrei. Zersetzt sich bei  $200$ – $220^\circ$ , ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkalien. Zersetzt sich sehr langsam beim Kochen mit Kali unter Abspaltung von Essigsäure.

**Methylhydroxyxanthin**  $C_6H_8N_4O_3 + 2 H_2O = NH_2.CO.NH.C \begin{matrix} \diagup C(CH_3).NH \\ \diagdown CO-NH \end{matrix} CO + 2 H_2O$ . *B.* Aus salzsaurem Aminomethyluracil und Kaliumcyanat (BEHREND, A. 231, 251; LEHMANN, A. 253, 80). — Kanariengelbe, nadelförmige Prismen (aus Wasser). Verliert bei  $100^\circ$   $1\frac{1}{2} H_2O$ , den Rest bei  $150$ – $160^\circ$ . 100 cm Wasser lösen bei  $16^\circ$  0,16 g. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Verhält sich gegen Chlorwasser und  $NH_3$  wie Aminomethyluracil.

**Trimethylhydroxyxanthin**  $C_8H_{12}N_4O_3 = NH_2.CO.NH.C \begin{matrix} \diagup C(CH_3).N(CH_3) \\ \diagdown CO-N(CH_3) \end{matrix} CO$ . *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Aminotrimethyluracil mit überschüssigem  $KCNO$  (HAGEN, A. 244, 17). — Mikroskopische Prismen. Bräunt sich bei  $300^\circ$ , ohne zu schmelzen. Schwer



löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether und Alkalien. Wird aus der Lösung in konc. HCl durch Alkalien gefällt.

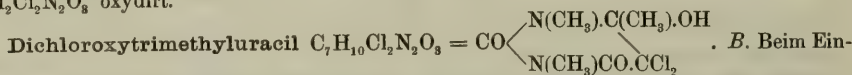


*B.* Beim Versetzen einer sauren Lösung von (1 Mol.) Aminomethyluracil mit (2 Mol.) Natriumnitrit (BEHREND, A. 245, 214). Man erhitzt fünf Stunden lang auf 150° 20 g Brommethyluracil mit 135 cem Ammoniak (von 25%), dampft ein, zieht den Rückstand mit verd. Salzsäure aus, fügt ca. 500 cem Wasser hinzu und versetzt, unter Kühlung, mit Natriumnitritlösung, bis Krystallausscheidung erfolgt. — Mikroskopische Prismen (aus heißem Wasser). Glänzende Blättchen (aus Acetessigester). Verliert unter 100° das Krystallwasser und bei 130° noch ein Mol. H<sub>2</sub>O. Wenig löslich in Alkohol, leicht in kalter Natronlauge und Ammoniak, schwieriger in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; daraus durch Säuren unverändert fällbar. In Vitriolöl unverändert löslich. Liefert mit rauchender Salpetersäure ein Nitroderivat. Bei der Reduktion mit SnCl<sub>2</sub> entstehen Hydroxylamin und Isoxanthin C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

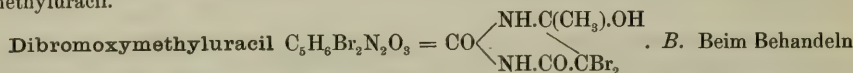
**Nitrodiazoisonitrosomethyluracil** C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. *B.* Beim Auflösen von 1,5 g Diazoisonitrosomethyluracil in 4 cem rauchender Salpetersäure (BEHREND, A. 245, 222). — Lange, stark lichtbrechende Nadeln. Verpufft bei 100°. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung schwer löslicher Nadelchen C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (?).

**Körper** C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub> = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O (?). *B.* Beim Erhitzen von Nitrodiazoisonitrosomethyluracil mit Wasser (BEHREND, A. 245, 223). — Kugelförmige Gebilde. Schwer löslich in Wasser. Löslich, mit gelber Farbe, in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung. Verliert bei 125° 1H<sub>2</sub>O.

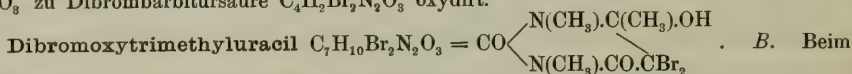
**Dichloroxymethyluracil** C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Thiomethyluracil C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SO, das mit Wasser übergossen ist (LIST, A. 236, 22). Beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus 1 Thl. Methyluracil und 4–5 Thln. Wasser (BEHREND, A. 236, 59). — Große, trikline (GRÜNHUT, A. 236, 60) Tafeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Alkohol; zersetzt sich nicht beim Kochen mit Alkohol. — Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Giebt an AgNO<sub>3</sub> sofort alles Chlor ab. Wird von Sn und HCl zu Chlormethyluracil reducirt. Wird von konzentrierter HNO<sub>3</sub> zu Dichlorbarbitursäure C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oxydirt.



leiten von Cl in eine wässrige Trimethyluracillösung (HAGEN, A. 244, 14). — Kleine, rhombische Krystalle (aus heißem Wasser). Schmilzt und zersetzt sich bei 143–144°. Schwer löslich in heißem Wasser. Kaum löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Alkohol nicht zersetzt. Beim Kochen mit salzsaurem SnCl<sub>2</sub> entsteht Chlortrimethyluracil.

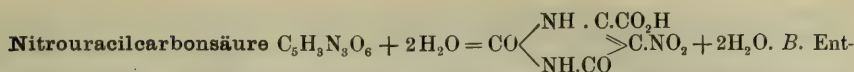


von Methyluracil oder Brommethyluracil C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Brom, in Gegenwart von Wasser (BEHREND, A. 229, 18). Beim Uebergießen von Thiomethyluracil C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>SO mit Wasser und Brom (LIST, A. 236, 19). — Glänzende, kubische Kryställchen oder große, unsymmetrische Tafeln (aus siedendem Wasser). Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in siedendem Wasser unter Zersetzung. Wenig löslich in Alkohol und Aether, leicht in Alkalien unter völligem Verlust des Broms. Wandelt sich, beim Kochen mit Alkohol, in Brommethyluracil um. Wird von konc. HNO<sub>3</sub> zu Dibrombarbitursäure C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oxydirt.



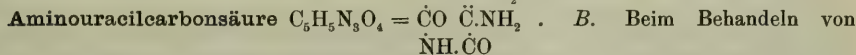
Einleiten von Brom in eine wässrige Lösung von Trimethyluracil (HAGEN, A. 242, 12). — Glasglänzende, rhombische Täfelchen (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 163°. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Alkohol entsteht Bromtrimethyluracil C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Bromuracilcarbonsäure** C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. *B.* Beim Auflösen von Brommethyluracil in erwärmter, rauchender Salpetersäure (BEHREND, A. 240, 22). Man verdunstet im Wasserbade, wäscht den Rückstand mit Wasser und löst ihn dann in heißem Wasser. Bei langsamem Erkalten scheiden sich Krystalle von Brommethyluracil und der Säure C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus, die man mechanisch trennt. — Sägeartig gezackte Blättchen (aus Wasser). Ziemlich löslich in Alkohol.



steht, neben Oxalsäure und einem Körper  $C_5H_2N_4O_5$ , beim allmählichen Eintragen von 4 g Methyluracil in 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) (BEHREND, A. 229, 32).  $C_5H_6N_2O_2 + O_3 + HNO_3 = C_5H_3N_3O_6 + 2H_2O$ . — *D.* Man fügt 8 g Methyluracil zu einem Gemisch von 15 ccm Vitriolöl und 30 ccm, mit salpetriger Säure gesättigter, Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) (LEHMANN, A. 251, 238). Man giebt, nach beendeter Reaktion, 150 ccm Wasser und dann 10 g festes Kali hinzu und filtrirt, nach 24 Stunden, das gefällte Kalisalz ab (vgl. BEHREND, A. 240, 4; KÖHLER, A. 236, 34). — Lange, trimetrische (GRÜNHUT, A. 236, 35) Prismen. Zersetzt sich oberhalb  $230^\circ$ , ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verliert das Krystallwasser im Vakuum über  $H_2SO_4$ . Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $CO_2$  und Nitrouracil. Wird von Sn und HCl zu Aminouracilcarbonsäure reducirt. — Starke zweibasische Säure. Das saure Salz  $K.C_5H_4N_3O_7$  verliert bei  $130^\circ$   $CO_2$  und  $H_2O$  und hinterlässt das Kaliumsalz des Nitrouracils. Die neutralen Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser mit dunkelgelber Farbe. — Salze: BEHREND. —  $K.C_5H_4N_3O_7$ . Halbkugelige Aggregate von zugespitzten Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser. —  $Ba.C_5H_3N_3O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ . Kanariengelber Niederschlag, erhalten durch Füllen von  $K.C_5H_4N_3O_7$  mit  $BaCl_2$  und  $NH_3$ . —  $Pb.C_5H_4N_3O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ . Feine Nadelchen, erhalten durch Füllen einer Lösung von  $Pb(NO_3)_2$  durch eine kochende Lösung von  $K.C_5H_4N_3O_7$ . Aeusserst schwer löslich in Wasser (K.). —  $Ag_2.C_5H_3N_3O_6$ . Gelber, amorpher Niederschlag (K.).

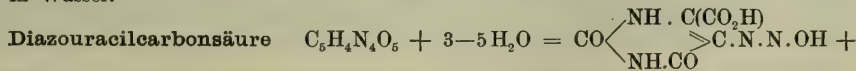
**Aethylester**  $C_7H_7N_3O_6 = C_5H_3N_3O_6.C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Nitrouracilcarbonsäure oder ihres Salzes  $K.C_5H_3N_3O_6$  (KÖHLER, A. 236, 38). — Monokline Prismen. Schmilzt gegen  $250^\circ$ , unter theilweiser Zersetzung. In Wasser und Alkohol viel schwerer löslich als die freie Säure. Beim Behandeln des Esters mit Sn und HCl entsteht Aminouracilcarbonsäureester, neben etwas Oxyuracilcarbonsäureester.



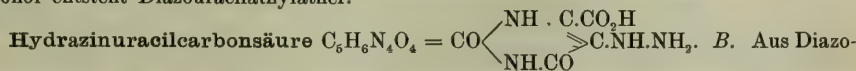
Nitrouracilcarbonsäure mit Sn + HCl (KÖHLER, A. 236, 41). — *D.* Man versetzt eine heisse, wässrige Lösung von nitrouracilcarbonsaurem Kalium mit etwas mehr als der berechneten Menge einer alkalischen Lösung von  $SnCl_2$  und säuert die filtrirte Lösung mit HCl an (BEHREND, A. 240, 20). — Kleine Nadeln. Zerfällt bei  $150-160^\circ$  in  $CO_2$  und Aminouracil. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Wird die Säure mit Chlorwasser abgedampft und der Rückstand mit  $NH_3$  betupft, so entsteht die Murexidreaktion. Liefert mit Bromwasser den Körper  $C_4H_7BrN_4O_4$ . Verbindet sich nicht mit Cyansäure. —  $K.C_5H_4N_3O_4 + H_2O$ . Seideglänzende Nadelchen (BEHREND). —  $Ba(C_5H_4N_3O_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Amorpher Niederschlag. —  $Pb(C_5H_4N_3O_4)_2$ . Kleine Nadeln. Schwer löslich in Wasser. —  $Ag.C_5H_4N_3O_4$ . Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser.

**Aethylester**  $C_7H_7N_3O_4 = C_5H_4N_3O_4.C_2H_5$ . Feine Nadelchen. Schmilzt bei  $260^\circ$  unter theilweiser Zersetzung (KÖHLER). Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol.

**Körper**  $C_4H_7BrN_4O_4 = C_4H_5BrN_4O_3 + H_2O$  (?). *B.* Aus (1 Mol.) Aminouracilcarbonsäure und Bromwasser (2 Mol. Br) (BEHREND, ROOSEN, A. 251, 248). Man verdunstet die Lösung im Vakuum. — Bernsteinengelbe Prismen. Zersetzt sich gegen  $160^\circ$ . Leicht löslich in Wasser.



$3-5H_2O$ . *B.* Aus Aminouracilcarbonsäure mit  $NaNO_3$  und HCl bei  $0^\circ$  (BEHREND, ERNERT, A. 258, 349). — Glänzende Nadelchen. Schwer löslich in Wasser. Sehr unbeständig. Zerfällt, schon beim Aufbewahren, in  $CO_2$  und Diazouracil. Beim Kochen mit absol. Alkohol entsteht Diazouraciläthyläther.



uracilcarbonsäure mit  $SnCl_2$  und HCl bei  $0^\circ$  (BEHREND, ERNERT, A. 258, 353). — Krusten (aus Salzsäure von 8%). Unlöslich in Wasser.

**Oxyuracilcarbonsäureäthylester**  $C_7H_8N_2O_6 = C_5H_3N_2O_5.C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von Nitrouracilcarbonsäureäthylester mit Sn und HCl zum Sieden (KÖHLER, A. 236, 48). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei  $260^\circ$ .



**Verbindung**  $C_6H_2N_4O_5$ . *B.* Siehe Nitrouracilcarbonsäure (BEHREND, *B.* 229, 32). — *D.* Man übergießt je 2 g Methyluracil mit 5 ccm eines Gemisches aus Salpetersäure (spec. Gew. = 1,5) und rother, rauchender Salpetersäure, erwärmt bis zum Eintritt der Reaktion und kocht später noch einige Zeit. Dann lässt man stehen, saugt die gebildeten Krystalle ab, wäscht sie mit Wasser und krystallisiert sie aus siedendem Wasser um (KÖHLER, *A.* 236, 50). — Lange Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $210^\circ$ . Schwer löslich in Wasser. Löslich in kalter Kalilauge mit rothgelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar. Löst sich unzersetzt in kalter, konc. HCl und in Vitriolöl. Wird von Sn und HCl in den Körper  $C_6H_4N_4O_5$  umgewandelt. — Salze: KÖHLER. —  $NH_4.C_6HN_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . Lange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Verpufft beim Erhitzen. —  $K.C_6HN_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . *D.* Man übergießt den Körper  $C_6H_2N_4O_5$ , unter Abkühlen, allmählich mit konc. Kalilauge, lässt einige Zeit stehen, saugt dann die Krystalle ab und krystallisiert sie aus Wasser um. — Rothe, prismatische Nadeln. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. —  $Ba(C_6HN_4O_5)_2 + 4H_2O$ . Lange, prismatische Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

**Verbindung**  $C_6H_4N_4O_3 + H_2O$ . *B.* Beim Behandeln der Verbindung  $C_6H_2N_4O_5$  (2 g) mit Sn und HCl (20 ccm von 25%) (KÖHLER, *A.* 236, 54). Man lässt einige Zeit stehen und fällt dann mit Wasser. — Feine, gelbe Nadelchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leichter in concentrirter Salzsäure. Giebt mit Chlorwasser und  $NH_3$  die Murexidreaktion.

**Thiomethyluracil**  $C_6H_6N_2OS = CS \begin{matrix} \text{NH} \cdot C.CH_3 \\ \text{NH.CO} \end{matrix} > CH$ . *B.* Bei allmählichem Erhitzen

gleicher Gewichtstheile von Thioharnstoff und Acetessigester auf  $150^\circ$  (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] 25, 72).  $CS(NH_2)_2 + C_2H_5O.CH_2.CO_2.C_2H_5 = C_6H_6N_2OS + C_2H_5(OH) + H_2O$ . Vermischt man je 13 g Acetessigester mit 8 g (rohem, rhodan ammoniumhaltigem) Thioharnstoff, 10 ccm absoluten Alkohols und einigen Tropfen konc. Salzsäure, so scheiden sich allmählich asbestartige Nadeln ab (LIST, *A.* 236, 3).  $CH_3.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + CS(NH_2)_2 = NH_4.CS.NH.C(CH_3)(OH).CH_2.CO_2.C_2H_5$  (?). Diese Nadeln sind äußerst unbeständig; von Wasser (und theilweise auch von absol. Alkohol) werden sie sofort in Acetessigester und Thioharnstoff zerlegt. In Aether sind die Krystalle kaum löslich. Beim Kochen mit alkoholischem Kali zerfallen sie in Alkohol und das Kaliumsalz des Thiomethyluracils. Man saugt das ausgeschiedene Kaliumsalz ab, wäscht es mit Aetheralkohol, löst es in Wasser und fällt durch Salzsäure.  $NH_4.CS.NH.C(OH)(CH_3).CH_2.CO_2.C_2H_5 + KOH = C_6H_6KN_2SO + C_2H_5.OH + 2H_2O$ . — Unregelmäßig gezackte, rhombische Blättchen (durch Fällen der Lösung in Alkalien durch Säuren). Schmilzt nicht bei  $300^\circ$ . 1000 Thle. Wasser lösen bei  $21^\circ$  0,54 Thle. (L.). Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien. Liefert mit Bromwasserstoffgas ein sehr unbeständiges Additionsprodukt. Chlor in, mit Wasser angerührtes, Thiomethyluracil geleitet, erzeugt Dichloroxymethyluracil; ebenso wirkt Bromwasser. Jod wirkt nicht.  $HgO$  und  $Ag_2O$  wirken nicht entschwefelnd; bei mehrtägigem Kochen mit einer Lösung von PbO in Kalilauge wird aber Methyluracil gebildet. Beim Erhitzen mit konc. HCl auf  $100^\circ$  oder mit Essigsäureanhydrid auf  $180-190^\circ$  entstehen  $H_2S$  und Methyluracil. Der Methyläther des Thiomethyluracils wird von konc. HCl bei  $180^\circ$  in  $CH_3.SH$  und Methyluracil zerlegt. Concentrirtes, wässriges  $NH_3$  spaltet das Thiomethyluracil in  $H_2S$  und Methyluracil.

Salze: LIST, *A.* 236, 8. —  $Na.C_6H_6N_2SO + 2H_2O$ . *D.* Durch Erhitzen von Thiomethyluracil mit Natriumäthylat. — Wasserhelle, glänzende Prismen. —  $K.A + \frac{1}{2}H_2O$ . Feine, mikroskopische Nadeln. Ungemein löslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Zieht an der Luft  $CO_2$  an. —  $Hg.A_2$ . Wird aus der kochenden, wässrigen Lösung des Thiomethyluracils, durch  $HgCl_2$ , in atlasglänzenden, mikroskopischen Nadeln gefällt. —  $Cu.C_6H_4N_2SO$ . Amorpher, hellgelber Niederschlag. —  $Ag_2.C_6H_4N_2OS$ . Amorpher Niederschlag.

**Methyläther**  $C_6H_8N_2SO + xH_2O = CH \begin{matrix} C(CH_3).N \\ CO.NH \end{matrix} > C.S.CH_3 + xH_2O$ . *B.* Durch Kochen von Thiomethyluracil mit (1 Mol.) Natriumäthylat,  $CH_3J$  und Alkohol (LIST, *A.* 236, 12). — Lange, verfilzte Nadeln (aus siedendem Wasser). Wird bei  $100^\circ$  wasserfrei, erweicht bei  $210^\circ$  und schmilzt bei  $219-220^\circ$ . Sublimirt in langen Nadeln und Blättchen, unter Verbreitung eines Geruches nach faulem Rettig. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in Aether. Leicht löslich in Alkalien und in concentrirten Säuren. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Verhalten gegen HCl s. Thiomethyluracil.

$Ag.C_6H_4N_2SO$ . Feine, mikroskopische Nadeln, erhalten durch Kochen einer ammoniakalischen Lösung des Methyläthers mit  $AgNO_3$ . Fast unlöslich in  $NH_3$ , leicht löslich in verd.  $HNO_3$ .

**Aethyläther**  $C_7H_{10}N_2SO = C_6H_5N_2SO.C_2H_5$ . Kleine Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 144—145° (Listr). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen Nadeln.

**Thiomethyluracilessigsäure**  $C_7H_8N_2SO_3 = CH \begin{array}{c} \diagup C(CH_3) \\ \diagdown CO.NH \end{array} \begin{array}{c} N \\ \diagup \\ \diagdown \end{array} C.S.CH_2.CO_2H$  (?).

*B.* Der Aethylester entsteht beim Kochen des Natriumsalzes des Thiomethyluracils mit Chloressigsäureäthylester (Listr, A. 236, 16). Man verseift den Ester durch Kochen mit alkoholischem Natron und fällt das Natriumsalz durch HCl. — Diamantglänzende Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich gegen 180° und schmilzt unter Zersetzung bei 203—204°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

**Aethylester**  $C_9H_{12}N_2SO_3 = C_7H_7N_2SO_3.C_2H_5$ . Stark lichtbrechende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 142—143° (Listr). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser und krystallisiert daraus in wasserhaltigen, langen Spießeln. Die wässrige Lösung wird durch  $AgNO_3$  amorph gefällt.

### 3. Amide der Säuren $C_5H_8O_3$ .

1. **Butyrylameisensäureamid**, **2-Pentanonamid**  $C_5H_9NO_2 = C_2H_5.CH_2.CO.CO.NH_2$ . *B.* Aus Butyrylcyamid und Salzsäure (Moritz, Soc. 39, 17). — Schmelzp.: 105—106°.

2. **Isobutyrylameisensäureamid**, **2-Methyl-3-Butanonamid** (4)  $C_5H_9NO_2 = (CH_3)_2CH.CO.CO.NH_2$ . *B.* Aus Isobutyrylcyamid und Salzsäure (Moritz, Soc. 39, 14). — Schmelzp.: 125—126°.

3. **Lävilinsäureamid**, **4-Pentanonamid**  $C_5H_9NO_2 = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ . *B.* Beim Versetzen des  $\alpha$ -Anhydrides  $C_5H_6O_2$  der Lävulinsäure mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak; aus Lävulinsäureäthylester und konzentriertem, alkoholischem Ammoniak bei 100° (L. Wolff, A. 229, 260). — Sechseckige Täfelchen (aus alkoholischem Chloroform). Schmilzt bei 107—108° unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in  $CHCl_3$ , sehr schwer in  $CS_2$ . Wird aus der wässrigen Lösung durch  $K_2CO_3$  gefällt.

4. **Methylacetessigsäureamid**, **2-Methyl-3-Butanonamid**  $C_5H_9NO_2 = CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NH_2$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 1 Vol. Methylacetessigsäureäthylester mit 3—4 Vol. konc. wässrigen  $NH_3$  (Peters, A. 257, 348). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 73°.

**Iminodimethyluracil**  $C_6H_9N_3O = NH:C \begin{array}{c} \diagup NH.C(CH_3) \\ \diagdown NH-CO \end{array} C.CH_3$ . *B.* Bei 4stündigem Kochen von (1 Mol.) Guanidincarbonat mit (1 Mol.) Methylacetessigester und Alkohol (Jäger, A. 262, 370). — Kugelige Aggregate. Schmelzp.: 320°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $C_6H_9N_3O.HNO_3$ . Glänzende Blättchen. Schmelzp.: 200°. —  $C_6H_9N_3O.H_2SO_4$ . Kleine Nadelchen. Schmelzp.: 265°.

4. **Aethylacetessigsäureamid**, **2-Pentanon-3-Methylamid**  $C_6H_{11}NO_2 = CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NH_2$  (Geuther, Z. 1871, 247). Glänzende Nadeln (aus absol. Alkohol) (Geuther, J. 1863, 325). Schmelzp.: 96° (Peters, A. 257, 343). Sublimierbar. Löslich in Wasser. Sehr schwer flüchtig mit Wasserdämpfen. Zerfällt, bei der trocknen Destillation, unter Bildung von Diäthylketon,  $CO_2$  und  $NH_3$  (Isbert, A. 234, 172). Diese Produkte entstehen auch beim Erhitzen des Amids mit Wasser auf 200° und beim Behandeln desselben mit HCl oder mit  $P_2O_5$ ,  $ZnCl_2$ ,  $PCl_5$  und beim Glühen mit Natronkalk. Zerfällt, beim Erhitzen mit (2 Thln.) festem Kali auf 100°, wesentlich in  $NH_3$ , Essigsäure und Buttersäure (J.).

### 5. Amide $C_7H_{13}NO$ .

1.  **$\beta$ -Propylden- $\alpha$ -Oxybutyramid**, **3-Methyl-3-Hexenol(2)-Amid**  $C_7H_{13}CH:C(CH_3).CH(OH).CO.NH_2$ . *B.* Bei dreitägigem Stehen des entsprechenden Nitrils  $C_6H_9CH(OH).CN$  (1 Thl.) mit (5 Thln.) rauchender Salzsäure (Johanny, M. 11, 406). — Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 100—101°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

2. **Dimethylpropionylacetamid**, **2-Dimethyl-3-Pentanonamid**  $C_7H_{13}CO.C(CH_3)_2.CO.NH_2$ . Nadeln. Schmelzp.: 66° (Bouveault, Bl. [3] 4, 639). Aeulserst löslich in Wasser u. s. w.

6. **Isoamylacetessigsäureamid**, **6-Methyl-2-Heptanon-3-Methylamid**  $C_9H_{17}NO_2 = CH_3.CO.CH(C_6H_{11}).CO.NH_2$ . Schmelzp.: 129° (Peters, A. 257, 350).



**7. Ricinolsäureamid**  $C_{18}H_{35}NO_2 = C_{17}H_{33}O.CO.NH_2$ . *B.* Aus Ricinusöl und alkoholischem Ammoniak (BOVIS, *A. ch.* [3] 44, 96). — Krystallisiert (aus Alkohol) in Warzen. Schmelzp.: 66°.

**Ricinelaidinsäureamid**  $C_{18}H_{33}O_2.NH_2$ . *B.* Aus Ricinelaidin und alkoholischem Ammoniak (ROWNEY, *J.* 1855, 533). — Schmelzp.: 91–93°.

## G. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ .

### I. Amide der Säuren $C_5H_6O_3$ .

1. **Tetrinsäureamid**  $C_5H_7NO_2 = C_5H_6O_2.NH_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Tetrinsäure mit alkoholischem  $NH_3$  auf 150° (MOSCHELES, CORNELIUS, *B.* 21, 2608). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 212°.

2. **Amid**  $C_5H_5Cl_4NO_2 = CHCl_2.CO.CCl_2.CCl_2.CO.NH_2$  (?). *B.* Beim Einleiten von  $NH_3$ -Gas in eine Lösung von (1 Thl.) Tetrachlordiketo-Cyclo-Penten  $\begin{matrix} CCl_2.CO \\ CCl_2.CO \end{matrix} > CCl_2$  in (10 Thln.) Benzol (ZINCKE, *B.* 24, 920). — Prismen (aus Aether + Ligroin). Schmelzp.: 190°. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Ligroin und Benzol.

**Perechloracetylakrylsäureamid, Pentachlor-2-Pentenon-(4)-Amid**  $C_5H_2Cl_5NO_2 + xH_2O = CCl_2.CO.CCl_2.CCl_2.CO.NH_2 + xH_2O$ . *B.* Aus dem Chlorid der Säure und konc.  $NH_3$ , in der Kälte (ZINCKE, *B.* 25, 2230). — Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 85°. Das wasserfreie Amid krystallisiert, aus Benzol, in benzolhaltigen Prismen und schmilzt bei 143°. Leicht löslich in Alkohol.

### 2. Amide der Säuren $C_6H_6O_3$ .

1. **Dichloracetyltrichlorkrotonsäureamid, 2,4,4,6,6-Pentachlor-2-Hexenon(5)-Amid**  $C_6H_4Cl_5NO_2 = CHCl_2.CO.CCl_2.CH.CCl_2.CO.NH_2$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem  $NH_3$  in eine kalte Lösung von Pentachlordiketo-Cyclo-Penten in Benzol (ZINCKE, *B.* 23, 3780). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 166°. Beim Kochen mit HCl entsteht das Diketon  $C_6H_3Cl_5O_2$ .

2. **Dichloracetyltetrachlorkrotonsäureamid, 2,2,3,4,6,6-Hexachlor-3-Hexenon(5)-Amid**  $C_6H_3Cl_6NO = CHCl_2.CO.CCl_2.CCl_2.CO.NH_2$ . *B.* Beim Einleiten von  $NH_3$ -Gas in die Lösung von 1 Thl. Hexachlor-m-Diketo-Cyclo-Hexen  $CO < \begin{matrix} CCl_2.CO \\ CCl_2.CCl_2 \end{matrix} > CCl_2$  in 10 Thln. Benzol (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2691). — Seideglänzende Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 181°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

### 3. Amid der Säuren $C_7H_{10}O_3$ .

**Dichloracetyltrichlormethylkrotonsäureamid, 3-Methyl-2,2,4,6,6-Pentachlor-3-Hexenon(5)-Amid**  $C_7H_6Cl_5NO_2 = CHCl_2.CO.CCl_2.C(CH_3).CCl_2.CO.NH_2$ . *B.* Man behandelt eine gekühlte Lösung von (1 Thl.) 1-3,5-Diketomethylpentachlor-Cyclo-Hexen  $C_7H_3Cl_5O_2$  in (10 Thln.) Benzol mit  $NH_3$ -Gas (ZINCKE, *B.* 26, 320). — Nadeln (aus Essigsäure von 50%). Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwer in heissem Ligroin und Wasser.

## H. Amide der Säuren $C_nH_{2n}O_4$ .

**I. Diäthylglyoxylsäureamid**  $C_6H_{13}NO_3 = (C_2H_5O)_2.CH.CO.NH_2$ . *B.* Aus Glyoxyl-diäthyläthersäureäthylester, konzentriertem Ammoniak und absolutem Alkohol, in der Kälte (SCHREIBER, *Z.* 1870, 168). — Tafeln. Schmelzp.: 76,5° (SCH.); 81–82° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1477). Sublimiert bei etwas über 100° unzersetzt in Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Diisobutylglyoxylsäureamid**  $C_{10}H_{21}NO_3 = (C_4H_9O)_2.CH.CO.NH_2$ . *B.* Aus Glyoxyl-diisobutyläthersäureisobutylester und alkoholischem Ammoniak bei 100° (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1479). — Krystallinisch. Schmelzp.: 42–45°.

**Glyoxylharnstoff**  $C_3H_4N_2O_3$ . Es existieren zwei Verbindungen von dieser Zusammensetzung, vielleicht den Formeln  $CO < \begin{matrix} NH.CO \\ NH.CO \end{matrix} > OH$  und  $CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH.CO.CO.H \end{matrix} >$  entsprechend.

a. **Allantursäure (Lantanursäure, Diff Juan)**. B. Beim Kochen von Allantoin mit Salpetersäure oder  $PbO_2$ , oder beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 110–140° (PELOUZE, A. 44, 107; SCHLIEPER, A. 67, 216; MULDER, A. 159, 359).  $C_4H_6N_4O_3$  (Allantoin) +  $H_2O = CO(NH_2)_2$  (Harnstoff) +  $C_3H_4N_2O_3$ . Entsteht, neben Glyköluril und viel Harnstoff, bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Allantoin (RHEINECK, A. 134, 220). Beim Kochen von Allantoinsäure  $C_4H_8N_4O_4$  (PONOMAREW, *Ж.* 11, 15) oder von Alloxansäure mit Wasser, neben anderen Produkten (SCHLIEPER, A. 56, 5). Bei der Einwirkung von HJ auf Alloxansäure wird nur wenig Allantursäure gebildet (BAEYER, A. 119, 127). Bei der Oxydation von Hydatoïn (Glykolharnstoff) (BAEYER, A. 117, 179; 130, 160).  $C_3H_4N_2O_2 + O = C_3H_4N_2O_3$ . Beim Kochen von Uroxansäure mit Wasser (MEDICUS, B. 9, 1162; PONOMAREW, B. 11, 2155).  $C_6H_8N_4O_6 = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + CO(NH_2)_2$ . — Gummiartig, zerfielsch. Unlöslich in Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, glatt in  $CO_2$  und  $NH_3$  (Spaltungsprodukte von Harnstoff), Essigsäure und Oxalsäure (Spaltungsprodukte der Glyoxylsäure (MEDICUS, B. 10, 544). I.  $C_3H_4N_2O_3 + 2H_2O = CO(NH_2)_2 + C_2H_4O_4$ ; — II.  $CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3$  und  $3C_2H_4O_4 = C_2H_4O_2 + 2C_2H_4O_2 + 2H_2O$ . Die Salze sind meist amorph. —  $K.C_3H_3N_2O_3.C_3H_3N_2O_3 + 2H_2O$ . Rinden, löslich in 9–10 Thln. kaltem Wasser (SCHLIEPER). —  $Ba(C_3H_3N_2O_3)_2$ . Amorph, sehr leicht löslich in Wasser; wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Flocken gefällt (MEDICUS, B. 9, 1163). Hält, lufttrocken,  $3H_2O$  (PONOMAREW). —  $Pb.C_3H_3N_2O_3$  (?). — D. Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker und  $NH_3$  (SCHLIEPER). — Pulver, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol. Aus neutraler Lösung wird das Salz  $Pb(C_3H_3N_2O_3)_2 + 3H_2O$  gefällt. Es ist unlöslich in Wasser (PONOMAREW).

b. **Glyoxylharnstoff**. B. Oxonsäure zerfällt leicht in Glyoxylharnstoff,  $CO_2$  und  $NH_3$ .  $C_4H_6N_4O_4 + H_2O = C_3H_4N_2O_3 + CO_2 + NH_3$ . Versetzt man eine Lösung von neutralem oxonsauren Kalium mit Essigsäure, so krystallisiert das Kaliumsalz des Glyoxylharnstoffes aus (MEDICUS, A. 175, 234). — Dicke Nadeln, reichlich in heissem Wasser löslich, weniger in kaltem. —  $K.C_3H_3N_2O_3$ . Krystallpulver, in Wasser ziemlich schwer löslich. —  $Ag.C_3H_3N_2O_3$ . Pulver.

**Dimethylglyoxylharnstoff**  $C_6H_8N_2O_3 = CO \begin{matrix} \swarrow N(CH_3).CH.OH \\ \searrow N(CH_3).CO \end{matrix}$ . B. Beim Behandeln einer wässerigen Cholestrophanlösung mit Zn und  $H_2SO_4$  (ANDREASCH, M. 3, 436). Man sättigt die Lösung mit  $ZnO$ , dampft ab und zieht den Glyoxylharnstoff durch Alkohol aus. — Kleine Nadeln. Ungemein löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether. Schmilzt unter 100°. Sublimiert unzersetzt. Die wässrige Lösung reagiert neutral und wird durch Metallsalze nicht gefällt. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in  $CO_2$ , Methylamin und Glyoxylsäure, resp. Glykolsäure und Oxalsäure. Wird von Oxydationsmitteln in Cholestrophanlösung zurückverwandelt.

**Glyoxyldiureid (Allantoin)**  $C_4H_8N_4O_3 = CO \begin{matrix} \swarrow NH.CH.NH.CO.NH_2 \\ \searrow NH.CO \end{matrix} = CO \begin{matrix} \swarrow NH.C:N.CO.NH_2 \\ \searrow NH.CO \end{matrix}$ . V. In der Allantoisflüssigkeit der Kühe (LASSAIGNE); im Harn saugender Kälber (WÖHLER, A. 70, 229); im Hundeharn bei gestörter Respiration (FRIEDRICH, STAEDELER, J. 1854, 714) und nach dem Einnehmen von Harnsäure (SALKOWSKI, B. 9, 721), zuweilen auch im Harn gesunder Hunde (SALKOWSKI, B. 11, 500; MEISSNER, JOLLY, Z. 1865, 131). In jungen (in Wasser gezogenen) Platanentrieben (von *Platanus orientalis*) (E. SCHULZE, BARBIERI, J. pr. [2] 25, 147); in jungen Sprossen von *Acerarten*, in der Rinde von *Aesculus hippocastanum* (SCHULZE, BOSSHARD, H. 9, 425, 427). — B. Bei der Oxydation von Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 245), mit Wasser und Braunstein (WHEELER, Z. 1866, 746), mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali (SCHLIEPER, A. 67, 219), mit Ozon (GORUP, A. 110, 94), mit Chamäleonlösung (NEUBAUER, A. 99, 217; CLAUD, B. 7, 227).  $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = CO_2 + C_4H_6N_4O_3$ . Bei der Einwirkung von salpetersäure auf Dialursäure (GIBBS, A. Spl. 7, 337).  $2C_4H_4N_4O_4 + 2N_2O_3 = C_4H_6N_4O_3 + 4CO_2 + H_2O + 2NO + 2N$ . Bei zehnstündigem Erhitzen von 1 Thl. Glyoxylsäure mit 2 Thln. Harnstoff auf 100° (GRIMAUZ, A. ch. [5] 11, 389).  $2CH_4N_2O + C_2H_4O_4 = C_4H_6N_4O_3 + 3H_2O$ . Beim Erhitzen von Mesoxalsäure mit Harnstoff auf 110° (MICHAEL, Am. 5, 198).  $C_3H_4O_6 + 2CH_4N_2O = C_4H_6N_4O_3 + CO_2 + 3H_2O$ . — D. Man trägt in, mit Wasser angerührte, Harnsäure (161 Thle.) allmählich und unter Vermeidung von Erhitzung 100 Thle.  $KMnO_4$ , filtrirt die Lösung, sobald sie farblos wird, ab und säuert das Filtrat mit Essigsäure an (CLAUS). — Monokline Säulen (DAUBER, J. 1849, 511; KEFERSTEIN, J. 1856, 701; GRÜNLING, J. 1883, 498). Molekulare Verbrennungswärme = 414,8 Cal. (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 106). 1 Thl. löst sich in 131,5 Thln. Wasser von 21,8° (GRIMAUZ), in 160 Thln. Wasser von 20° (LIEBIG, WÖHLER); in 186 Thln. von 22° (SCHULZE, BARBIERI). Leicht löslich in kochendem Wasser und in Natronlauge, fast gar nicht in Alkohol.



Reagirt neutral. Entwickelt bei der trockenen Destillation Cyanammonium. Zerfällt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, in  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$ . Wird von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35) zu Allansäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_5$  oxydirt; mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali entsteht Allantoxinsäure  $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_5$ . Wird durch Natriumamalgam zu Acetylenharnstoff  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$  reducirt. Mit Jodwasserstoff entstehen Hydantoïn  $\text{CO.N}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$  und Harnstoff. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $110-140^\circ$ , beim Kochen mit Bleisuperoxyd und Wasser oder bei der Einwirkung von Salpetersäure, tritt Spaltung in Harnstoff und Allantursäure  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$  ein. Eine gleiche Spaltung erfolgt auch bei der Einwirkung von Alkalien; diese zerlegen aber die Allantursäure gleich weiter in Glyoxylsäure und Harnstoff. Durch die Wirkung des überschüssigen Alkalis wird der gebildete Harnstoff in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ , die Glyoxylsäure aber in Oxalsäure und Glykolsäure zerlegt. Daher erhält man beim Kochen von Allantoïn mit Barytwasser:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Oxalsäure und Hydantoïn (BAEYER, A. 130, 163). Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge werden  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Essigsäure und Oxalsäure gebildet (CLAUS, B. 7, 230).  $3\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3 + 13\text{H}_2\text{O} = 12\text{NH}_3 + 6\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Allantoïn löst sich unverändert in Kalilauge, bleibt die Lösung einige Zeit stehen, so enthält sie allantoinsaures Kalium  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{K}$ . Versetzt man eine wässrige Allantoïnlösung mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Furfurol, der vorher einige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzugefügt wurden, so entsteht eine violette Färbung (SCHIFF, B. 10, 774). — Allantoïn verbindet sich direkt mit Metalloxyden (LIMPRICHT, A. 88, 94). Wird von Quecksilberoxydnitrat noch in sehr verdünnten Lösungen gefällt, nicht aber von  $\text{HgCl}_2$ . (Bei Gegenwart von Allantoïn ist deshalb das LIEBIG'sche Verfahren der Harnstofftitrirung im Harn nicht anwendbar.) — Bleibt eine wässrige Allantoïnlösung bei  $30^\circ$  mit Hefe stehen, so ist schon nach vier Tagen alles Allantoïn verschwunden, und die Lösung hält  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , Oxalsäure, Harnstoff und Glykolsäure (?) (WÖHLER, A. 88, 100).

Verbindungen des Allantoïns mit Basen. —  $\text{K.C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ . D. Man löst Allantoïn in Kalilauge, giebt Alkohol hinzu und verdunstet die Lösung über Kalk (MULDER, A. 159, 362). — Seideglänzende Masse. Sehr löslich in Wasser. Reagirt alkalisch. Giebt mit Essigsäure nach einiger Zeit einen Niederschlag von Allantoïn. —  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{ZnO}$ . Sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (LIMPRICHT). —  $2\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\text{CdO}$  (L.). — Die wässrige Lösung des Allantoïns löst bei Siedehitze Quecksilberoxyd; aus der Lösung scheidet sich zunächst die Verbindung  $6\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\cdot 5\text{HgO}$  als ein amorphes, in Alkohol und kaltem Wasser unlösliches Pulver ab. Gelöst bleibt die terpenartige Verbindung  $10\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\cdot 3\text{HgO}$  (?). Beim Uebergießen mit Wasser geht diese Verbindung in den pulverigen Körper  $3\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\cdot 2\text{HgO}$  über. — Allantoïn wird nicht gefällt durch Sublimat, giebt aber mit  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  einen amorphen Niederschlag  $4\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\cdot 5\text{HgO}$  (LIMPRICHT). —  $4\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\cdot 3\text{PbO}$ . —  $6\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\cdot \text{CuO}$ . Grüne Krystalle. —  $\text{Ag.C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ . Amorphes Pulver, aus mikroskopischen Kugeln bestehend. Wird durch Fällen einer Allantoïnlösung mit  $\text{AgNO}_3$  und  $\text{NH}_3$  erhalten (LIEBIG, WÖHLER).

Salpetersaures Allantoïn  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3\cdot \text{HNO}_3$ . D. Man übergießt Allantoïn mit gewöhnlicher Salpetersäure und lässt das Gemisch über Kalk stehen (MULDER, A. 159, 352). — Amorph. Wird von Wasser oder Alkohol zerlegt, unter Abscheidung von Allantoïn.

Methylallantoïn  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_3 = \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_3\text{CH}_3$ . B. Bei der Oxydation von Methylharnsäure mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte (HILL, B. 9, 1090). Man verfährt wie bei der Darstellung von Allantoïn, filtrirt die farblos gewordene Flüssigkeit sofort ab, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und verdunstet. — Monokline Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $225^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser und in Alkohol; unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, in Harnstoff und Methylhydantoïn. —  $\text{Ag.C}_5\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_3$ . Kurze Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

Allantoïnsäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4 = \text{NH}_2\text{CO.NH.CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{NH.CO.NH}_2$ . B. Bei zwei- bis dreitägigem Stehen einer Lösung von Allantoïn in Kalilauge (SCHLEIFER, A. 67, 231; MULDER, A. 159, 362; PONOMAREW, Z. 11, 13). — Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte (P.). Sie bildet ein Krystallpulver, das sich schwer in kaltem Wasser löst. Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt sie in Harnstoff und Allantursäure.  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4 = \text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$ .

Salze: PONOMAREW. — Die Alkalisalze (auch das Ammoniaksalz) entstehen bei mehrtägigem Stehen der Lösung von Allantoïn in Alkalien. —  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4$ . Krystallpulver. —  $\text{Na.C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Kleine Nadeln. Wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt. —  $\text{K.C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. Reagirt neutral (MULDER). —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch; leicht löslich in Wasser. —  $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $\text{Ag.C}_4\text{H}_7\text{N}_4\text{O}_4$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Allansäure**  $C_4H_5N_5O_5 + H_2O$ . *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Allantoin, neben Harnstoff und Allantursäure (MULDER, *A.* 159, 353). — *D.* Man übergießt feingeriebenes Allantoin allmählich und unter Abkühlen mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,35), welche viel  $NO_2$  enthält. Die Lösung bleibt in einer feuchten Atmosphäre stehen, bis sich Krystalle abscheiden, die man aus wenig lauwarmem Wasser umkrystallisiert. — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 210–220°, ohne zu schmelzen. Reagirt sauer. —  $NH_4C_4H_4N_5O_5$ . Prismen. —  $Pb(C_4H_4N_5O_5)_2 + 2H_2O$ . Warzen. —  $C_4H_4N_5O_5 \cdot Pb(OH)$ . Wird durch Fällen der Säure mit Bleisäug erhalten. Ueberschüssiger Bleisäug erzeugt einen Niederschlag  $2Pb(C_4H_4N_5O_5)_2 \cdot 5Pb(OH)_2$ . — Ag.  $C_4H_4N_5O_5 + H_2O$ . Amorpher Niederschlag; löst sich in warmem Wasser und krystallisiert daraus beim Erkalten.

**Allantoxansäure**  $C_4H_3N_3O_4 = CO \begin{smallmatrix} \diagup NH.CO \\ \diagdown NH.C:N.CO_2H \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Behandeln von Allantoin mit rothem Blutlaugensalz und Aetzkali (EMDEN, *A.* 167, 39), oder mit Kali und Kaliumpermanganat (MULDER, *B.* 8, 1292).  $C_4H_6N_4O_3 + O = C_4H_3N_3O_4 + NH_3$ . Beim Auflösen von Oxalyldiureid in Kalilauge (spec. Gew. = 1,3) (PONOMAREW, *B.* 18, 982).  $C_4H_6N_4O_4 = C_4H_3N_3O_4 + NH_3$ . — *D.* Man löst 4 Thle. Allantoin in 20 Thln. Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) und fügt allmählich und unter Abkühlen eine mit 14 Thln. Kalilauge (spec. Gew. = 1,1) versetzte, concentrirte Lösung von 2,5 Thln.  $KMnO_4$  hinzu. Aus dem Filtrat wird, durch Neutralisiren mit Essigsäure, saures allantoxansaures Kalium gefällt (PONOMAREW, *Z.* 11, 19). — Die freie Allantoxansäure existirt nicht: sie zerfällt, bei der Abscheidung aus Salzen, in  $CO_2$  und Allantoxäidin. Das (saure) Kaliumsalz zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $CO_2$ , Ameisensäure und Biuret.  $C_4H_3N_3O_4 \cdot K + 2H_2O = CO_2 + CHO_2 \cdot K + C_2H_2N_2O_3$ . Beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge entsteht Oxalsäure (P., *B.* 18, 983). Bei der Einwirkung von Natriumamalgam entsteht Hydroxonsäure  $C_8H_{10}N_6O_7$ . — Die neutralen Alkalisalze werden nur durch Neutralisiren der Säure mit freiem Alkali erhalten. Alle neutralen Salze — das neutrale Bleisalz ausgenommen — gehen, beim Versetzen mit Essigsäure, in saure Salze über.

Salze: PONOMAREW. —  $NH_4C_4H_3N_3O_4$ . Dünne Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser. —  $(NH_4)_2C_4H_2N_2O_4$ . Krystalle, in Wasser leichter löslich als das saure Salz. —  $K_2C_4H_2N_2O_4$ . Seideglänzende Nadeln. 1 Thl. löst sich in 160 Thln. kalten Wassers (EMDEN). Wird von Essigsäure, in der Kälte, nicht zersetzt. —  $K_2C_4H_2N_2O_4 + H_2O$ . Asbestähnliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ba(C_4H_2N_2O_4)_2 + 6H_2O$ . Krystallinisch, in kaltem Wasser fast unlöslich. —  $Ba.C_4H_2N_2O_4 + 2H_2O$ . Wird durch Fällen des neutralen Kaliumsalzes mit  $BaCl_2$  erhalten. —  $Pb(C_4H_2N_2O_4)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Sehr dünne Nadeln. —  $Pb.C_4H_2N_2O_4$ . —  $Ag.C_4H_2N_2O_4$ . Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser. —  $Ag_2.C_4H_2N_2O_4$ . Gelatinöser Niederschlag.

Der Monoäthylester  $C_2H_5C_4H_2N_2O_4$  wird aus dem sauren Silbersalze und Aethyljodid erhalten (PONOMAREW). — Honigartige Masse.

**Allantoxäidin**  $C_3H_3N_3O_2 + H_2O = CO \begin{smallmatrix} \diagup NH.CO \\ \diagdown NH.C:NH \end{smallmatrix} + H_2O$ . *B.* Allantoxansäure zerfällt, im Momente des Freiwerdens, in  $CO_2$  und Allantoxäidin (PONOMAREW, *Z.* 11, 47). — *D.* Man übergießt allantoxansaures Blei mit siedendem Wasser, leitet  $H_2S$  ein und verdampft das Filtrat im Wasserbade. — Glänzende, kleine Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in siedendem Wasser, viel schwerer in kaltem; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Abgabe von  $CNH$ ,  $NH_3$  und Cyansäure. Reagirt sauer und verhält sich wie eine einbasische Säure; die Salze sind aber äußerst unbeständig. Schon beim Versetzen einer wässrigen Allantoxäidinlösung mit Alkalicarbonaten tritt Zerlegung in Biuret und Ameisensäure ein.  $C_3H_3N_3O_2 + 2H_2O = C_2H_5N_3O_2 + CH_2O_2$ . Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Kochen von Allantoxäidin mit Wasser. —  $K_2C_3H_2N_2O_2$ . *D.* Man löst Allantoxäidin in Kalilauge und fällt die Lösung mit Alkohol. — Krystallinischer Niederschlag. —  $Ag.C_3H_2N_2O_2$ . Amorpher Niederschlag, unlöslich in Wasser.

**Hydroxonsäure**  $C_8H_{10}N_6O_7$ . *B.* Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung von saurem allantoxansaurem Kalium (PONOMAREW, *Z.* 11, 56).  $2C_4H_2N_2O_4 \cdot K + 6H = C_8H_{10}N_6O_7 \cdot K_2 + H_2O$ . — Die freie Säure wird durch Kochen des Kaliumsalzes mit concentrirter Salzsäure erhalten. Sie bildet ein schweres Krystallpulver und löst sich schwer sowohl in kaltem, wie in heißem Wasser. Wird beim Kochen mit Salz- oder Salpetersäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr auf 150°, entstehen  $CO_2$ ,  $NH_3$  und wenig  $CO$ . Zerfällt, bei längerem Kochen mit Bromwasser, in  $CO$ ,  $CO_2$  und Biuret. Beim Behandeln mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung wird Allantoxansäure gebildet. — Kräftige zweibasische Säure. —  $(NH_4)_2C_8H_8N_6O_7$ . Kleine Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Na_2C_8H_8N_6O_7$ . —  $K_2.A.$  Kleine Prismen;



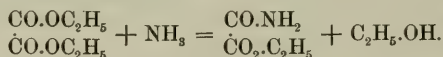
löslich in 64—65 Thln. kaltem Wasser. —  $\text{Mg.}\ddot{\text{A}} + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba.}\ddot{\text{A}} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $\text{Pb.}\ddot{\text{A}} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Pulveriger Niederschlag. —  $\text{Ag}_2.\ddot{\text{A}} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinischer Niederschlag

**2. Isotrichlorglycerinsäureamid, 3,3,3-Trichlorpropandiolamid**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}_2 = \text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CO.NH}_2$ . *B.* Man versetzt je 5 g auf 0° abgekühltes Trichloracetycyanid mit so viel Salzsäure (bei 0° gesättigt), dass auf 1 Mol.  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O.CN}$  2 Mol. Wasser kommen. Nach zwölfstündigem Stehen wäscht man die ausgeschiedenen Krystalle mit  $\text{CHCl}_3$  und krystallisiert sie aus Aether um (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1937). — Dicke Tafeln (aus Aether). Schmilzt bei 126,5—127° und geht dann in  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{NO}_2$  über. Schwer löslich in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , Benzol und Ligroin, mäßig löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Aceton.

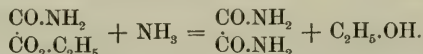
**Verbindung**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{NO}_2 = \text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})\begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{matrix}$  (?). *B.* Bei längerem Erhitzen des Amids auf 90—100° (CLAISEN, ANTWEILER, *B.* 13, 1937). — Pulver. Schmelzp.: 218°. Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, ohne zu schmelzen, in kleinen Blättchen und Prismen. Ziemlich leicht löslich in Aether, schwieriger in Wasser, namentlich in salzsaurem.

### I. Amide der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ .

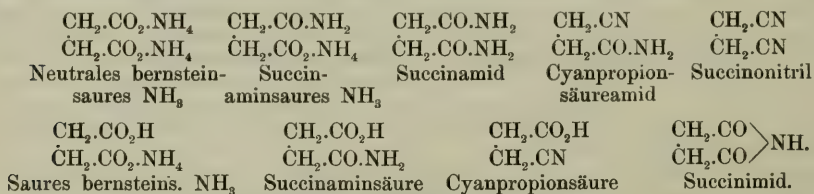
Die Amide der zweibasischen Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  werden genau wie jene der einbasischen Säuren bereitet, durch Behandeln der zusammengesetzten Aether oder der Säurechloride mit Ammoniak, oder auch durch Erhitzen der Ammoniaksalze. Beim vorsichtigen Erhitzen zerfallen einige von ihnen in  $\text{NH}_3$  und ein Säureimid.  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO.NH}_2)_2 = \text{NH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH}$ . Letztere werden leichter erhalten durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze. Bei vorsichtigem Erwärmen mit einer äquivalenten Menge Base (am besten Kalk oder Baryt) nehmen die Imide 1 Mol. Wasser auf und geben Salze der Aminsäuren (Amidsäuren).  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} = \begin{matrix} \text{CH}_2\text{CO.NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{CO.OH} \end{matrix}$ . Erwärmen mit überschüssiger Base führt die Aminsäure oder ihre Salze sofort in  $\text{NH}_3$  und die Säure  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  über. Beim Erhitzen der Amide mit Ammoniak entsteht zunächst ein Ammoniaksalz der Aminsäure.  $\begin{matrix} \text{CO.NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO.NH}_2 \end{matrix} + \text{H}_2\text{O} = \begin{matrix} \text{CO.NH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO}_2\text{NH}_4 \end{matrix}$ . Die Aethylester der Aminsäuren entstehen bei der Einwirkung von wenig Ammoniak auf die Ester.



Ueberschüssiges Ammoniak bildet natürlich ein Amid.

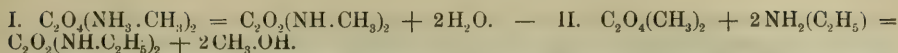


Es leiten sich von einem neutralen Ammoniaksalz ab: das Amid und Nitril, von dem sauren Ammoniaksalz: die Aminsäure und das Imid:



Als Zwischenprodukte, zwischen neutralem Ammoniaksalz und Nitril erscheinen das Ammoniaksalz der Aminsäure und das Amid der Cyanfettsäuren. Man sieht ferner, dass die Imide isomer mit den Cyanfettsäuren sind.

Die Amide der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  zeigen, im Allgemeinen, ganz das Verhalten der Amide der einbasischen Säuren. Wie diese verbinden sie sich mit den Oxyden einiger schwerer Metalle. Der Wasserstoff des  $\text{NH}_2$  kann durch Radikale, besonders Alkoholradikale vertreten werden. Man erhält die Alkylderivate durch Erhitzen der Salze von Alkoholbasen oder durch Behandeln der Säureester (s. Aminsäuren) mit Alkoholbasen.



Die Aminsäuren entstehen nicht nur, durch Wasseraufnahme, aus den Imiden, sondern können auch durch Erhitzen von sauren Ammoniaksalzen dargestellt werden, obgleich hierbei sehr oft die gebildete Aminsäure gleich weiter in Wasser und Imid zerfällt.  $CO_2H \cdot CO_2H \cdot NH_3 = CO_2H \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O$ . Die Aminsäuren sind kräftige, einbasische Säuren. Die Alkylderivate derselben erhält man durch Behandeln der Säureester mit Alkoholbasen.  $C_2O_4(C_2H_5)_2 + NH_2(CH_3) = NH(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5 \cdot OH$  oder durch vorsichtiges Behandeln der alkylirten Imide mit Basen.  $C_2H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N \cdot C_2H_5 + H_2O = C_2H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \cdot C_2H_5 \\ \diagdown CO_2H \end{smallmatrix}$ . Behandelt man die Ester der alkylirten Aminsäuren mit Basen, so entstehen natürlich mehrfach alkylirte Amide.  $NH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + NH_2 \cdot CH_3 = NH(C_2H_5) \cdot CO \cdot CO \cdot NH(CH_3) + C_2H_5 \cdot OH$ .

Die Imide können auch durch Behandeln von Säureanhydriden mit Ammoniak dargestellt werden.  $C_4H_4O_2 \cdot O + NH_3 = C_4H_4O_2 \cdot NH + H_2O$ . Die Imide verbinden sich leichter mit den Oxyden einiger schweren Metalle, als die Amide. Doch kann der Wasserstoff der Imidgruppe auch direkt durch Natrium verdrängt werden. Die Imide verbinden sich nicht mit Säuren. Ihre Alkylderivate entstehen durch Erhitzen des (sauren) Salze der Alkylbasen oder durch Behandeln ihres Natriumsalzes mit Alkyljodiden. I.  $CO_2H \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot NH_3(CH_3) = C_2H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} N \cdot CH_3 + 2H_2O$ . — II.  $C_4H_4O_2 \cdot NNa + C_2H_5J = C_4H_4O_2 \cdot N \cdot C_2H_5 + NaJ$ . Durch Erwärmen von Imiden mit  $KBrO$  und (6 Mol.) Kalilauge entstehen Aminosäuren.  $C_2H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} NH + KBrO + 3KHO = NH_2 \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot K + KBr + K_2CO_3 + H_2O$ .

Alle Ammoniakderivate zweibasischer Säuren zerfallen, beim Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren, in  $NH_3$  und die Säure.

## I. Amide der Oxalsäure $C_2H_2O_4$ .

1. Oxaminsäure, Aethanamidsäure  $C_2H_3NO_3 = NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von saurem Ammoniumoxalat (BALARD, A. 42, 196). Beim Kochen von Oxamid mit Ammoniak bildet sich oxaminsaures Ammoniak (TOUSSAINT, A. 120, 237). Dasselbe Salz erhält man beim Einleiten von überschüssigem Ammoniakgas in eine kalte alkoholische Lösung von Oxaläther (COPPET, A. 137, 105). Oxaminsäure entsteht, neben  $CO_2$  und Oxalsäure, bei der Oxydation von Glycin mit  $KMnO_4$  (ENGEL, J. 1874, 847). — D. Man erhitzt saures Ammoniumoxalat auf  $140^\circ$ , bis die Masse zähe wird, löst das Produkt in  $NH_3$ , fällt die Lösung durch  $BaCl_2$ , zerlegt den Niederschlag durch  $(NH_4)_2SO_4$ , verdunstet die Lösung auf dem Wasserbade und füllt, nach dem Erkalten, durch  $HCl$  (OST, MENTE, B. 19, 3229). Man versetzt eine siedende, wässrige Lösung von Oxamäthan  $NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot OC_2H_5$  mit  $NH_3$  bis zur bleibenden alkalischen Reaktion, dampft die filtrirte Lösung ein und säuert mit  $HCl$  an (OELKERS, B. 22, 1569). — Krystallpulver. Schmilzt bei  $210^\circ$  unter Zersetzung (PECHMANN, WEHSARG, B. 21, 2990). Löslich in 71 Thln. Wasser bei  $14^\circ$ ; in 58 Thln. bei  $17-18^\circ$ . Fast unlöslich in absolutem Alkohol. Mol.-Verbrennungswärme = 129,5 Cal. (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 116); Lösungs- und Neutralisationswärme: MATIGNON. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 286. Oxaminsäure und Oxamäthan verhalten sich gegen höchst concentrirte Salpetersäure wie Oxamid (FRANCHIMONT). Liefert, mit  $POCl_3 + PCl_5$ , Oximid  $C_2HNO_2$ . Alkylderivate der Oxaminsäure entstehen beim Behandeln von alkylirtem Cyanacetamid mit Chamäleonlösung (GUARESCHI).  $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN + O_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H + HCN$ .

Salze: ENGSTRÖM, J. 1856, 453; BACALOGGIO, J. 1860, 244. —  $NH_4 \cdot C_2H_2NO_3$ . Monokline Krystalle (SENARMONT, J. 1857, 296). In kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig löslich (COPPET). Krystallisirt bei niedriger Temperatur mit  $1\frac{1}{2} H_2O$  in Körnern (E.). —  $Na \cdot C_2H_2NO_3 + \frac{1}{2} H_2O$  (E.). —  $K \cdot C_2H_2NO_3 + H_2O$  (E.). —  $Mg(C_2H_2NO_3)_2 + 3H_2O$ . Löslich in 54,7 Thln. Wasser von  $14^\circ$  und in 4,98 Thln. siedenden Wassers (E.). —  $Ca(C_2H_2NO_3)_2 + 4H_2O$ . Löst sich (wasserfrei) in 638 Thln. Wasser von  $13^\circ$  und in 24,6 Thln. siedenden Wassers (E.). —  $Ba(C_2H_2NO_3)_2 + 3H_2O$ . Löslich (wasserfrei) in 537 Thln. Wasser von  $13^\circ$  und in 25,6 Thln. bei  $100^\circ$ . —  $Pb(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$  (BCL.). —  $Pb(OH)(C_2H_2NO_3)$ . Unlöslicher Niederschlag (BCL.). —  $Fe(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$  (BCL.). —  $Ni(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$  (BCL.). —  $Cu(C_2H_2NO_3)_2 + H_2O$  (BCL.). —  $Ag \cdot C_2H_2NO_3$ . Nadeln (BALARD).

Methylester (Oxamethylan)  $C_3H_5NO_3 = C_2H_2NO_3 \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenen Oxalsäuredimethylester (DUMAS, PELIGOT, A. 15, 46). — Würfel.



**Aethylester (Oxamäthan)**  $C_4H_7NO_3 = C_2H_2NO_3 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Oxaläther und  $NH_3$ -Gas (DUMAS, BOULLAY). Aus Oxalsäuredimethylester und alkoholischem  $NH_3$  (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 12, 434). — *D.* Eine Lösung von (1 Mol.) Oxaläther in 2–3 Vol. Alkohol wird bei 0° mit (1 Mol.) alkoholischen Ammoniaks ganz allmählich versetzt (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 193). — Rhombische Blättchen. Schmilzt bei 114–115° (WALLACH). Gibt, beim Erhitzen mit  $P_2O_5$  (oder  $PCl_5$ ), Cyanameisensäureester.

**Chloraloxamäthan**  $C_6H_8ClNO_4 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_2O_2 \cdot OC_2H_5$ . Schmelzp.: 121° (MOSCHELES, *B.* 24, 1805).

**Cyanursaures Oxamäthan**  $C_{16}H_{21}N_6O_{12} = C_3N_3H_3O_3 \cdot 3(NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot OC_2H_5)$ . *B.* Beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in, auf 130° erhitztes, Oxamäthan (GRIMAUX, *Bl.* 21, 154). — Glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Erweichen bei 155–160°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in etwa 30 Thln. kochendem Wasser. Die wässrige Lösung giebt mit  $NH_3$  einen Niederschlag von Oxamid. Bei kurzem Kochen mit Kalkmilch scheidet sich oxaminsaures Calcium ab. Barytwasser erzeugt einen Niederschlag von Baryumcyanurat.

**Oxaminsäureperchloräthylester (Chloroxaminäthan)**  $C_4H_2Cl_5NO_3 = C_2H_2NO_3 \cdot C_2Cl_5$ . *B.* Trockner Perchloroxalsäurediäthylester wird mit Ammoniakgas gesättigt und das Produkt mit Aether ausgezogen (MALAGUTI, *A.* 37, 69; 56, 284). — Nadeln oder rhombische Blätter. Schmelzp.: 134°. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem. Löst sich in einigen Tagen völlig in Ammoniak zu perchloräthylxalsaurem Ammoniak ( $C_2Cl_5NH_4 \cdot C_2O_4$ ).

**Propylester**  $C_6H_9NO_3 = C_2H_2NO_3 \cdot C_3H_7$  (CAHOUS, *Bl.* 21, 77).

**Isobutylester**  $C_6H_{11}NO_3 = C_2H_2NO_3 \cdot C_4H_9$  (CAHOUS, *Bl.* 21, 358). Schmelzp.: 89–90° (WALLACH, LIEBERMANN, *B.* 13, 507).

**Isomylester**  $C_8H_{13}NO_3 = C_2H_2NO_3 \cdot C_6H_{11}$  (CAHOUS, *Bl.* 52, 314). Schmelzp.: 92–93° (WALLACH, LIEBERMANN).

**Allylester**  $C_6H_7NO_3 = C_2H_2NO_3 \cdot C_3H_5$  (CAHOUS, HOFMANN, *A.* 102, 295).

**Oxamäthanchlorid (Dichlorglycinester)**  $C_2H_2Cl_2NO_2 = NH_2 \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus gleichen Molekülen Oxamäthan und  $PCl_5$  (WALLACH, *A.* 184, 8). Durch Versetzen mit 2 Vol. Lignoïn wird das gebildete  $POCl_3$  aufgelöst. — Sehr unbeständige Krystalle, die fortwährend  $HCl$  verlieren und in  $NH_2 \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  übergehen. Mit Wasser zerfallen sie heftig in  $HCl$  und Oxamäthan. Beim Erhitzen tritt Spaltung in  $HCl$  und Cyanameisensäureester ein. Alkohole (und Phenole) erzeugen Oxaminsäureester der angewandten Alkohole (WALLACH, LIEBERMANN, *B.* 13, 506).  $NH_2 \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_4H_9OH = HCl + NH_2 \cdot CCl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_4H_9OH = NH_2 \cdot C(OC_4H_9) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + 2HCl = C_2H_5Cl + HCl + NH_2 \cdot C(OC_4H_9) \cdot CO_2 \cdot H (= NH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_4H_9)$ . Bleibt das zum Entfernen des  $POCl_3$  benutzte Lignoïn von der Darstellung des Dichlorglycinäthers an der Luft stehen, so krystallisiren dicke Prismen von  $CCl_2 \cdot NH \cdot POCl_2$  ( $\dot{C}O_2 \cdot C_2H_5$ ) (WALLACH). Dieselben schmelzen bei

128–130°, lösen sich leicht in Aether und  $CHCl_3$ , sehr schwer in Lignoïn, sehr leicht in  $NH_3$  und Alkalien. Die Lösung in Wasser oder Ammoniak giebt nicht sofort Phosphorsäurereaktion. Die Krystalle können unzersetzt aus Chloroform umkrystallisirt werden. Beim Erhitzen zerfallen sie in  $HCl$ ,  $POCl_3$  und Cyanameisensäureester.

**Methyloxaminsäure**  $C_3H_5NO_3 = NH(CH_3) \cdot C_2O_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Methylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). Entsteht, neben Methylharnstoff, beim Behandeln von Kaffolin  $C_6H_5N_3O_2$  (s. Kaffein) mit rothem Blutlaugensalz und Kali (E. FISCHER, *A.* 215, 294). Bei der Oxydation von Methylpseudolutidostyryl mit  $KMnO_4$  (HANTZSCH, *B.* 17, 2919). — *D.* Man zerlegt den Methyloxaminsäureäthylester durch Kochen mit Kalkmilch (WALLACH, *A.* 184, 67). — Schmelzp.: 140° (WALLACH), 145–146° (HANTZSCH). Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen. —  $K \cdot C_3H_4NO_3$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol (FISCHER). —  $Ca(C_3H_4NO_3)_2$ . Krystallisirt, aus heißen Lösungen, wasserfrei in Nadeln, aus kalten Lösungen erhält man Tafeln oder Prismen mit  $3H_2O$ . —  $Ba \cdot \dot{A}_2 + 2H_2O$ . Kleine, glasglänzende, oktaëderähnliche, monokline Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol; bläht sich beim Erhitzen sehr stark auf (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2, 128).

**Methylester**  $C_4H_7NO_3 = C_3H_4NO_3 \cdot CH_3$ . Kurze Prismen. Schmelzp.: 85° (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 8, 306). Schwer löslich in Aether.

**Aethylester**  $C_5H_9NO_3 = C_3H_4NO_3 \cdot C_2H_5$ . *D.* Aus Oxaläther und (1 Mol.) alkoholischen Methylamin (WALLACH). — Flüssig. Siedep.: 242–243°. Mit Wasser und Alkohol mischbar.

**Dimethyloxaminsäure**  $C_4H_7NO_3 = N(CH_3)_2 \cdot C_2O_2 \cdot OH$ . —  $Ca(C_4H_6NO_3)_2$  (bei 150°). Krystallkrusten; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 315).

**Methylester**  $C_6H_5NO_3 = C_4H_6NO_3 \cdot CH_3$ . Flüssig. Siedep.: 236,5—238,5°; spec. Gew. = 1,105 bei 15° (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 8, 304).

**Aethylester**  $C_6H_{11}NO_3 = N(CH_3)_2 \cdot C_2O_2 \cdot OC_2H_5$  (HOFMANN, *J.* 1862, 329). Siedep.: 242—245° (LADENBURG, *B.* 14, 2130).

**Aethyloxaminsäure**  $C_4H_7NO_3 = NH(C_2H_5)_2 \cdot C_2O_2 \cdot OH$ . *B.* Beim Erhitzen von saurem oxalsaurem Aethylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). Aus Oxaläther und Aethylamin (HEINTZ, *A.* 127, 43). — *D.* Man zerlegt den Aethyloxaminsäureäthylester durch Schütteln mit Kalkmilch, übersättigt mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus (WALLACH, *A.* 184, 58). — Sechseckige Tafeln. Schmelzp.: 120°. Sublimirt leicht. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Entwickelt mit concentrirtem Kali, schon in der Kälte, Aethylamin. Wird durch Kochen mit  $NH_3$  nicht zersetzt (*H.*). —  $Ca(C_4H_6NO_3)_2 + 2H_2O$ . Prismen (*H.*); bei langsamem Verdunsten entstehen grobe Krystalle mit  $4H_2O$  (DÜVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 349). 100 Thle. Wasser lösen bei 17,5° 3,17 Thle. des krystallisirten Salzes. Fast unlöslich in siedenden Alkohol. —  $Ba(C_4H_6NO_3)_2 + H_2O$ .

**Aethylester (Aethyloxamäthan)**  $C_6H_{11}NO_3 = C_4H_6NO_3 \cdot C_2H_5$ . *D.* Aus Oxaläther und (1 Mol.) concentrirtem alkoholischem Aethylamin (WALLACH, *A.* 184, 59). — Flüssig. Siedep.: 244—246°. Mit Wasser, Alkohol u. s. w. mischbar. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, schnell in Alkohol und Aethyloxaminsäure.

**Aethyloxamäthanchlorid**  $C_6H_{11}Cl_2NO_3 = C_4H_6O \cdot CO \cdot CCl_2 \cdot NH(C_2H_5)$ . *B.* Man giest Aethyloxamäthan zu, unter Ligröin befindlichem,  $PCl_5$  (WALLACH, *A.* 184, 76). — Nadeln oder grobe Prismen. Schmilzt etwas über 50°; beim Erhitzen auf 100—105° entweichen  $C_2H_5Cl$  und  $CO_2$ . Mit Wasser regenerirt das Chlorid Aethyloxamäthan; mit  $NH_3$  erhält man Aethyloxamid.

**Diäthyloxaminsäure**  $C_6H_{11}NO_3 = N(C_2H_5)_2 \cdot C_2O_2 \cdot OH$ . *B.* Der Aethylester dieser Säure entsteht aus Oxaläther und Diäthylamin (HOFMANN, *J.* 1861, 495; HEINTZ, *A.* 127, 52). *D.* Man trägt die Lösung von 23 Thln. Natrium in absolutem Alkohol in 173 Thln. mit wenig Alkohol versetztem Diäthyloxaminsäureester ein, erhitzt erst für sich und verdampft dann zur Trockne. Den Rückstand löst man in wenig Wasser und fällt warm mit 110—120° Thln. Salzsäure (von 33%). Die ausgeschiedene Säure saugt man ab und krystallisirt sie aus wenig Wasser um; den Rest der Säure gewinnt man durch Ausschütteln der Lösung mit Aether (WALLACH, *A.* 214, 270). — Schiefe rhombische Säulen. Schmelzp.: 99—101° (*W.*). In Wasser und Alkohol leicht löslich. Zerfällt, beim Erhitzen, glatt in  $CO_2$  und Diäthylformamid. Mit  $PCl_5$  entsteht, bei möglichst niedriger Temperatur, Diäthyloxaminsäurechlorid  $N(C_2H_5)_2 \cdot C_2O_2 \cdot Cl$ , das aber beim Erwärmen in  $CO_2$  und Chlordiäthylformamid zerfällt.  $Ca(C_6H_{10}NO_3)_2 + 2H_2O$ . Warzige Drusen; sehr leicht löslich in Wasser; leichter als das Ca-Salz der Aethyloxaminsäure. Löst sich in kochendem Alkohol (HEINTZ), sogar absolutem sehr leicht (DÜVILLIER, BUISINE).

**Aethylester**  $C_6H_{11}NO_3 = C_6H_9NO_3 \cdot C_2H_5$ . Siedep.: 250—254° (HOFMANN, *B.* 3, 779). Liefert, beim Erhitzen mit Diäthylamin auf 200°, Diäthylformamid (WALLACH, *A.* 214, 268).

**Propyloxaminsäure**  $C_6H_9NO_3 = NH(C_3H_7) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot H$ . Lange Nadeln. Schmelzp.: 109—110° (CHANCEL, *Bl.* [3] 7, 408). Sublimirbar. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Ca \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ . Krystallisirt auch mit  $3H_2O$ . 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 1,4 Thle.

**Isopropyloxaminsäure**  $NH[CH(CH_3)_2] \cdot C_2O_2 \cdot OH$ . —  $Ca(C_6H_8NO_3)_2$  (bei 140°). Feine, kurze Nadeln; wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (DÜVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [2] 23, 312).

**Aminopropyloxaminsäure (Propylenoxaminsäure)**  $C_6H_{10}N_2O_3 = NH_2 \cdot C_3H_6 \cdot NH \cdot C_2O_2 \cdot OH$ . *B.* Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Propylenamin und Dimethylaloxalat und längeres Kochen des gebildeten Niederschlages (Propylenoxamid) mit viel Wasser (STRACHE, *B.* 21, 2360). — Amorph. Schwer löslich in Wasser.

**Isobutyloxaminsäure**  $C_6H_{11}NO_3 = NH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot C_2O_2 \cdot OH$ . —  $Ca \cdot \bar{A}_2$ . Feine Nadeln (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol viel weniger löslich als das Salz der Diisobutyloxaminsäure (MALBOT, *A. ch.* [6] 13, 532).

**Diisobutyloxaminsäure**  $C_{10}H_{19}NO_3 = N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot C_2O_2 \cdot OH$ . —  $Ca \cdot \bar{A}_2$ . Lange, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol) (MALBOT).

**Aethylenoxaminsäure**  $C_6H_8N_2O_6 + 2H_2O = [-CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot H]_2 + 2H_2O$ . *B.* Beim Schütteln von 7 g Dicyanacetyläthylendiamin  $C_2H_4(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN)_2$ , vertheilt in 50 ccm Wasser, mit 460—470 ccm einer kalt gesättigten Lösung von  $KMnO_4$  (GUARESCHI, *Privatmitth.*). Man lässt 18 Stunden stehen und fällt die filtrirte Lösung durch  $HCl$ . — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.: 202—202,5°. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. —  $Ag_2 \cdot C_6H_8N_2O_6$ . Krystallpulver.



**Diäthylester**  $C_{10}H_{16}N_2O_6 = C_6H_6N_2O_6(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Diäthylloxalat und Äthylen-diamin (HOFMANN, *B.* 6, 247). — Schuppen.

**Piperazyloxaminsäurediäthylester**  $C_{12}H_{18}N_2O_6 = C_2H_5.O.C_2O_2.N \begin{pmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{pmatrix} N$ .  $C_2O_2.O.C_2H_5$ . *B.* Aus (1 g) Diäthylendiamin und (3 g) Oxalsäurediäthylester bei 100° (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* 24, 3241). — Breite Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 124°. Leicht löslich.

**Acetyloxaminsäure**  $C_4H_5NO_4 = NH(C_2H_5O).C_2O_2.OH$ . *B.* Der Aethylester entsteht aus Äthylloxalsäurechlorid  $Cl.C_2O_2.OC_2H_5$  und Acetamid (OSSIKOVSKY, BARBAGLIA, *B.* 5, 667). Aus Oxamäthan und Acetylchlorid bei 120–130° (KRETZSCHMAR, SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 299). — Nadeln. Schmelzp.: 54°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Zerfällt mit alkoholischem Kali in Weingeist, Oxalsäure, Essigsäure und  $NH_3$  (KRETZSCHMAR, *B.* 8, 104).

**Oxalyl- $\delta$ -Aminovaleriansäure**  $C_7H_{11}NO_6 + 2H_2O = CO_2.H.CO.NH.C_4H_8.CO_2H + 2H_2O$ . *B.* Beim Erhitzen von 6,3 g Piperidylloxaminsäure  $C_6H_{10}.N.CO.CO_2H$  mit 240 ccm gesättigter Chamäleonlösung (GUARESCHI, *Privatmitth.*). — Kleine Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 63–64°; wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 119–120°. Sehr schwer löslich in Äther. —  $Ag.C_7H_{10}NO_6$ . Tafeln, erhalten aus der freien Säure und  $AgNO_3$ . —  $Ag_2.C_7H_8NO_4$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Oxaloxaminsäureäthylester**  $C_8H_{11}NO_6 = NH(C_2O_2.OC_2H_5)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Äthylloxalsäurechlorid  $Cl.C_2O_2.OC_2H_5$  mit Oxamäthan im Rohr, auf 130° (SALOMON, *J. pr.* [2] 9, 295). — Feine Nadeln (aus Äther). Schmelzp.: 67°. Sehr leicht zersetzbar. Gibt mit alkoholischem Ammoniak sofort Oxamid; alkoholisches Kali erzeugt sofort äthylloxalsaures Kalium.

**Thioxaminsäure (Sulfoxaminsäure)**  $C_2H_3NSO_2 = NH_2.CS.CO_2H$ . *B.* Trockner  $H_2S$  wird in Cyanameisensäureester geleitet, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen alkoholischen Ammoniaks versetzt und wieder mit  $H_2S$  gesättigt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei von Thioxaminsäureester (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 133).  $CN.CO_2.C_2H_5 + H_2S = CS.NH_2.CO_2.C_2H_5$ . — Aus dem Ester lässt sich durch konzentriertes Kali das Kaliumsalz darstellen. Die freie Thioxaminsäure ist aber nicht existenzfähig: beim Versetzen des Kaliumsalzes mit Säure wird sofort Schwefel gefällt. —  $K.C_2H_3NSO_2$ . Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser, die Lösung zersetzt sich beim Verdunsten. Unlöslich in absolutem Alkohol. — Die übrigen Salze sind meist unlösliche Niederschläge.

**Methylester**  $C_3H_5NSO_2 = C_2H_5NSO_2.CH_3$ . Hellgelbe Nadeln. Schmelzp.: 86° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 200). Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther.

**Äthylester**  $C_4H_7NSO_2 = C_2H_5NSO_2.C_2H_5$  (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 9, 133). Citronengelbe Prismen. Schmelzp.: 63°. Leicht löslich in kochendem Wasser und noch leichter in Alkohol und Äther. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol und Bleioxydhydrat, in  $H_2S$  und Cyanameisensäureester. Bei anhaltendem Kochen mit Wasser wird Schwefel abgeschieden. Beim Behandeln einer ätherischen Lösung mit Methyljodid entsteht eine krystallinische Substanz  $C_4H_7NSO_2.CH_3J$  (?). Chlorameisensäureester erzeugt bei 100° Oxamäthan.  $NH_2.CS.CO_2.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = NH_2.CO.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5Cl + CSO$  (?). Alkoholisches Ammoniak (oder Alkoholbasen) spaltet in Weingeist und Thioxamid (resp. substituierte Thioxamide). Beim Zusammenreiben mit konzentrierter Kalilauge geht thioxaminsaures Kalium in Lösung.

**Isobutylester**  $C_6H_{11}NSO_2 = C_2H_5NSO_2.C_4H_9$ . Lange, citronengelbe Nadeln oder Prismen. Schmelzp.: 58° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 10, 201).

**Oximid**  $C_2HNO_2 = \begin{pmatrix} CO \\ CO \end{pmatrix} NH$ . *B.* Beim Erwärmen von 20 g Oxaminsäure mit 50 g  $PCl_5$  und 20 g  $POCl_3$  (OST, MENTE, *B.* 19, 3229). Man trägt das Produkt in Eiswasser ein, erwärmt auf 40°, filtriert und zieht den Rückstand mit Wasser von 60° aus. Entsteht auch beim Behandeln von Komenaminsäure mit  $N_2O_3$ , in Gegenwart von Eisessig (O., M.). — Stark glänzende Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in warmem verd.  $NH_3$ . Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, rasch in Oxamid und Oxalsäure. Löst sich in konc.  $NH_3$  unter Bildung von Oximid. —  $C_2NO_2.HgCl$ . Krystallinischer Niederschlag, erhalten aus kalter, wässriger Oximidlösung und  $HgCl_2$ .

2. **Oxamid, Äthandiamid**  $C_2H_4N_2O_2 = C_2O_2(NH_2)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Ammoniumoxalat (DUMAS, *A. ch.* [2] 44, 129; 54, 240). Aus Oxaläther und  $NH_3$  (LIEBIG, *A.* 9, 129). Beim Stehen einer, mit Aldehyd versetzten, wässrigen Cyanlösung (LIEBIG, *A.* 113, 246). Bei der Oxydation von Blutlaugensalz mit Salpetersäure (PLAYFAIR, *J.* 1849, 293). Aus Blausäure (ATTFIELD, *A.* 128, 128) oder Cyan (RADZISZEWSKI, *B.* 18, 355) und Wasserstoff-superoxyd.  $2CNH + H_2O_2 = C_2O_2(NH_2)_2$ . Aus Cyankalium, Braunstein und Schwefelsäure

(ATTFIELD). — Krystallpulver. Spec. Gew. = 1,667 (SCHRÖDER, *B.* 12, 562). Beim Erhitzen mit absolutem Alkohol auf  $210^\circ$  werden größere, monokline (SCHABUS, *J.* 1854, 393) Krystalle erhalten (GEUTHER, *A.* 109, 72). Löslich in 10000 Thln. kaltem Wasser, etwas leichter in heissem (HENRY, PLISSON, *Gm.* 5, 26); löst sich bei  $7.3^\circ$  in 2700 Thln. Wasser (HENRY, *J.* 1885, 1333). Löst sich in Ammoniak und Chlorcalciumlösung (GEUTHER) leichter als in Wasser. Beim Erhitzen sublimirt es theilweise; ein anderer Theil zerfällt in Cyan und Wasser. Feste Alkalien sind in der Kälte ohne Wirkung; beim Erhitzen tritt Spaltung in  $NH_3$  und Oxalsäure ein. Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak geht alles Oxamid in oxaminsaures Ammoniak über. Oxamid wird von höchst concentrirter Salpetersäure, in der Kälte sehr langsam zersetzt; es entstehen dabei  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2O$  und  $NH_4NO_3$  (FRANCHIMONT, *R.* 4, 195). Beim Erhitzen mit Eisessig auf  $220-230^\circ$  entsteht Acetamid (MASON, *Soc.* 55, 107). Verhalten des Oxamids gegen Ameisensäure und Essigsäureanhydrid: SCHEITZ, MARSH, GEUTHER, *Z.* 1868, 301.

**Zinkoxamid.**  $B.$  Eine Verbindung von Zinkoxamid  $C_2O_2 \cdot N_2H_2Zn$  mit Zinkäthyl entsteht aus Zinkäthyl und Oxamid bei  $100^\circ$  (FRANKLAND, *J.* 1857, 419; vgl. GAL, *Bl.* 39, 648). —  $C_2H_4N_2O_3 \cdot HgO$ .  $B.$  Beim Kochen von Oxamid mit  $HgO$  (DESSAIGNES, *A.* 82, 233). Unlösliches Pulver. —  $4C_2O_2(NH_2)_2 + 5CuO$  (SCHEITZ, MARSH, GEUTHER).

**Methyloxamid**  $C_3H_8N_2O_2 = NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot NH(CH_3)$ .  $B.$  Aus  $C_2H_5O \cdot C_2O_2 \cdot NH(CH_3)$  und Ammoniak (WALLACH, *A.* 184, 70). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt und sublimirt bei  $227-229^\circ$ .

**ab-(s) Dimethyloxamid**  $C_4H_8N_2O_2 = C_2O_2(NH \cdot CH_3)_2$ .  $B.$  Aus Oxaläther und Methylamin (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 443). Aus Methyloxamäthan und Methylamin (WALLACH). Entsteht, neben  $CO_2$  und  $NH_3$ , beim Behandeln von Kaffolin  $C_6H_8N_3O_2$  mit Chamäleonlösung, in der Kälte (E. FISCHER, *A.* 215, 297). Entsteht, neben Oxalsäure, beim Behandeln von Sarkosinanhydrid  $C_6H_{10}N_2O_2$  (S. 1186) mit verdünnter Chamäleonlösung (MYLIUS, *B.* 17, 291). — Nadeln. Schmelzp.:  $209-210^\circ$  (W.);  $217^\circ$  (M.). Leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol (DUVILLIER, BUISINE, *A. ch.* [5] 23, 306). Spec. Gew. = 1,281–1,307 bei  $4^\circ$  (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611). Giebt mit  $PCl_5$  Chloroxalmethylin  $C_4H_5ClN_2$ . Mit concentrirter Salpetersäure entsteht Dinitrodimethyloxamid.

**s-Dinitrodimethyloxamid**  $C_4H_8N_2O_6 = C_2O_2(N \cdot CH_3 \cdot NO_2)_2$ .  $B.$  ab-Dimethyloxamid löst sich in abgekühlter, höchst concentrirter Salpetersäure unter Bildung eines äusserst unbeständigen Additionsproduktes  $C_2O_2(NH \cdot CH_3)_2 + 2HNO_3$ , das, bei Abwesenheit von  $HNO_3$ , in seine Bestandtheile zerfällt. Löst man 1 Thl. Dimethyloxamid in 4–5 Thln. höchst concentrirter Salpetersäure, ohne abzukühlen, lässt stehen, bis Gasentwicklung eintritt, und versetzt dann mit der 5–6fachen Menge Wasser, so fällt Dinitrodimethyloxamid aus (FRANCHIMONT, *R.* 4, 197; vgl. *R.* 2, 96). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $124^\circ$ . Sublimirbar. Schwer löslich in Aether und  $CHCl_3$ . Kaum löslich in Wasser. Entwickelt, beim Erhitzen, Wasser,  $CO_2$ ,  $CN$ ,  $NO$ . Zersetzt sich, beim Kochen mit Kalilauge, unter Bildung von Salpetersäure. Wird durch Aufkochen mit concentrirter Salzsäure nicht verändert, Vitriolöl spaltet aber  $HNO_3$  ab. Mit Zinkstaub und Essigsäure wird Methylamin regenerirt.

**Aethyloxamid**  $C_4H_8N_2O_2 = NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ .  $B.$  Aus Aethyloxamäthan und Ammoniak (WALLACH, *A.* 184, 65). Beim Einleiten von Aethylamingas in eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von Oxamäthan (W.). — Gallertförmige, aus biegsamen Nadeln bestehende Masse. Schmelzp.:  $202-203^\circ$ . Sublimirbar. Leicht löslich in heissem Wasser.

**Diäthyloxamid**  $C_6H_{12}N_2O_2$ . a. **Symmetrisches**, ab- $C_2O_2(NH \cdot C_2H_5)_2$  (WÜRTZ, *A.* 76, 334).  $D.$  Man versetzt eine starke wässrige Aethylaminlösung, unter Abkühlung, mit reinem Oxaläther (WALLACH, *A.* 184, 33). — Nadeln. Schmelzp.:  $175^\circ$  (WALLACH, *A.* 214, 268);  $179^\circ$  (SCHIFF, *B.* 17, 1034). Spec. Gew. = 1,1685 bei  $4^\circ$  (SCHRÖDER, *B.* 12, 1611).

b. **Unsymmetrisches**,  $1,1-NH_2 \cdot C_2O_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ .  $B.$  Aus Diäthyloxaminsäureäthylester und Ammoniak, in der Kälte (HOFMANN, *J.* 1861, 506). — Lange, dicke Prismen. Schmelzpunkt:  $126-127^\circ$ . Siedet unter sehr geringer Zersetzung bei  $266-268^\circ$  (kor.) (WALLACH, *A.* 214, 260). Löslicher in Wasser als die isomere Verbindung. Giebt mit  $PCl_5$  wenig Chloroxaläthylin.

**Triäthyloxamid**  $C_8H_{16}N_2O_2 = NH(C_2H_5) \cdot C_2O_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ .  $B.$  Aus Diäthyloxaminsäureester und Aethylaminlösung, in der Kälte (WALLACH, *A.* 214, 266). — Flüssig. Siedep.:  $257-259^\circ$ . In jedem Verhältniss mit Wasser mischbar; wird aus der wässrigen Lösung sehr leicht durch  $K_2CO_3$ ,  $KOH$  u. s. w. abgeschieden. Liefert mit  $PCl_5$  wenig Chloroxaläthylin u. a. Körper.

**ab-Methyläthyloxamid**  $C_5H_{10}N_2O_2 = NH(CH_3) \cdot C_2O_2 \cdot NH(C_2H_5)$ .  $B.$  Aus Methyloxamäthan und Aethylamin oder aus Aethyloxamäthan und Methylamin (WALLACH, *A.* 184, 67 und 70). — Schmelzp.:  $155-157^\circ$ . Sublimirt leicht.



ab-Dipropylloxamid  $C_8H_{16}N_2O_2 = C_2O_2(NH.C_3H_7)_2$ . a. **Normaldipropylloxamid**. Fettglänzende Blätter. Schmelzp.:  $162^\circ$  (WALLACH, A. 214, 312). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in  $CHCl_3$ , weniger in Alkohol und Aether.

**Tetrabromdipropylloxamid**  $C_8H_{12}Br_4N_2O_2 = C_2O_2(NH.CH_2.CHBr.CH_2Br)_2$ . B. Aus Diallyloxamid und Brom (WALLACH, STRICKER, B. 13, 513). — Lässt sich aus heißem Eisessig umkrystallisiren. Zersetzt sich oberhalb  $220^\circ$ , ohne zu schmelzen. Unlöslich in Chloroform und den meisten Lösungsmitteln.

b. **Diisopropylloxamid** (?). Kleine, sehr feine Nadeln. Schmelzp.:  $110^\circ$  (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 303). Leicht löslich in kochendem Alkohol.

**Butylloxamid**  $C_8H_{12}N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH(C_4H_9)$ . B. Bei der Oxydation von Oxalbutylbutylin  $C_6H_9N_3.C_4H_9$  durch Wasserstoffsuperoxyd (RIEGER, M. 9, 609). — Feine, seidenglänzende Nadeln. Sublimirt in Nadeln, die bei  $197-198^\circ$  schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether und  $CHCl_3$ , leicht löslich in der Siedehitze.

**Diisobutylloxamid**  $C_{10}H_{20}N_2O_2 = C_2O_2[NH.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$ . Feine Nadeln. Schmilzt wenig unterhalb  $100^\circ$  (DUVILLIER, BUISINE, A. ch. [5] 23, 301). Schmelzp.:  $167^\circ$  (MALBOT, A. ch. [6] 13, 531). Wenig löslich in siedendem Alkohol.

**Isoamyloxamid**  $C_{11}H_{22}N_2O_2 = NH_2.C_2O_2.NH.C_4H_9$ . B. Bei der Oxydation von Oxalisomyliisoamylin  $C_7H_{11}N(C_5H_{11})$  durch eine wässrige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd (RADZISZEWSKI, SZUL, B. 17, 1296). — Sublimirt leicht in Nadeln. Schmelzp.:  $180-181^\circ$ .

**Diisoamyloxamid**  $C_{12}H_{24}N_2O_2 = C_2O_2[NH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$ . Schmelzp.:  $128-129^\circ$  (WALLACH, SCHULZE, B. 13, 516).

**Diamylloxamid**  $C_7H_{14}N_2O_2 = C_2O_2[NH.CH_2.C(CH_3)_3]_2$ . Seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $165^\circ$  (FREUND, LENZE, B. 23, 2868; 24, 2159). Leicht löslich in heißem Alkohol.

**Dipseudohexylloxamid**  $C_{14}H_{28}N_2O_2 = C_2O_2[NH.CH_2.CH(C_2H_5)_2]_2$ . Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $144^\circ$  (FREUND, HERRMANN, B. 23, 194). Leicht löslich in heißem Alkohol, in Aether, Benzol und Ligroin.

**Dinonyloxamid**  $C_{20}H_{40}N_2O_2 = C_2O_2[NH.CH_2.CH(CH_3).C_6H_{13}]_2$ . Kleine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $92^\circ$  (FREUND, SCHÖNFELD, B. 24, 3358).

ab-Diallyloxamid  $C_8H_{12}N_2O_2 = C_2O_2(NH.CH_2.CH:CH_2)_2$ . Blättchen. Schmelzp.:  $154^\circ$ . Siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $274^\circ$  (WALLACH, STRICKER, B. 13, 513).

**Aethylenoxamid**  $C_4H_6N_2O_2 = \begin{matrix} CO.NH.CH_2 \\ \backslash \\ CO.NH.CH_2 \end{matrix}$  scheidet sich aus beim Mischen von concentrirtem alkoholischem Aethylendiamin mit Oxaläther (HOFMANN, B. 5, 247). Amorph, in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich.

Base  $C_6H_{10}N_4 = \begin{matrix} CH_2 \cdot N \\ \backslash \quad / \\ \dot{C}.NH \end{matrix} > C.C \begin{matrix} \backslash \quad / \\ N \cdot CH_2 \\ / \quad \backslash \\ NH.CH_2 \end{matrix}$ . B. Man erwärmt 1 Thl. Dithioxamid mit 2 Thln. Aethylendiaminhydrat auf dem Wasserbade (FORSEL, B. 25, 2132). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Schwärzung, bei  $290-300^\circ$ . Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Beim Kochen mit Säuren erfolgt Spaltung in Aethylendiamin und Oxalsäure. —  $C_6H_{10}N_4 \cdot 2HCl$ . Nadeln. Unlöslich in Alkohol. —  $C_6H_{10}N_4 \cdot 2HCl.PtCl_4$ . Strohgelbe Nadeln. — Pikrat  $C_6H_{10}N_4 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ . Grüngelber Niederschlag.

**Dinitrosoderivat**  $C_6H_8N_6O_2 = C_6H_8N_4(NO)_2$ . Grünliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $173^\circ$  (FORSEL, B. 25, 2133).

**Diacetylderivat**  $C_{10}H_{14}N_4O_2 = C_6H_8N_4(C_2H_3O)_2$ . Kleine Krystalle. Schmilzt gegen  $250^\circ$  (FORSEL, B. 25, 2134). Sehr leicht löslich, unter Zersetzung (?), in Wasser.

**Oxalylharnstoff** (Parabansäure, Aethandioylureid)  $C_3H_2N_2O_3 = CO \begin{matrix} \backslash \\ NH.CO \\ / \end{matrix} NH.CO$ .

B. Beim Kochen von Harnsäure mit mälsig starker Salpetersäure (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 285) oder mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure (WHEELER, Z. 1866, 746).  $C_5H_4N_4O_3 + O_2 + H_2O = CO_2 + C_3H_2N_2O_3 + CO(NH_2)_2$ . Beim Erwärmen von Harnsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat (LAURENT, GERHARDT, A. ch. [3] 24, 175) oder mit Brom und Wasser (HARDY, J. 1864, 631). In allen diesen Fällen wird die Harnsäure zunächst in Harnstoff und Alloxan gespalten, und Letzteres oxydirt sich dann weiter. Alloxantin giebt, beim Erwärmen mit Vitriolöl, Barbitursäure und Parabansäure (FINCKH, A. 132, 304). Beim Behandeln von Guanin mit  $HCl$  und  $KClO_3$  (STRECKER, A. 118, 156). Beim Kochen von Nitropyruvinureid mit Bromwasser; beim Erhitzen von Oxalursäure mit  $POCl_3$  (GRIMAU, A. ch. [5] 11, 380). Beim Uebergießen eines Gemenges von Oxalsäure und Harnstoff mit  $PCl_3$  (PONOMAREW, Bl. 18, 97).  $CO(NH_2)_2 + C_2H_2O_4 =$

$CO(NH_2)_2 \cdot C_2O_2 + 2H_2O$ . Parabansaures Natrium scheidet sich aus beim Versetzen einer Lösung von Harnstoff in absol. Alkohol mit Natriumäthylat, und dann mit Diäthylloxalat (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 457). — *D.* Man erwärmt 6 Thle. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) auf 70° und trägt rasch und in kleinen Antheilen 1 Thl. Harnsäure ein. Die Lösung wird anfangs auf freiem Feuer und dann im Wasserbade verdampft. Die ausgeschiedene Parabansäure wird aus Wasser umkrystallisirt (MENSCHUTKIN, *A.* 172, 74). — Man übergießt Harnsäure mit wenig Wasser und fügt überschüssiges Brom hinzu (MAGNIER, *Bl.* 22, 56). — Breite Nadeln; monokline Säulen (SCHABUS, *J.* 1854, 470). 1 Thl. löst sich in 21,2 Thln. Wasser von 8° (TOLLENS, WAGNER, *A.* 166, 322). Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 372. Molek. Verbrennungswärme = 212,7 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 111). Beim Kochen mit Alkalien tritt Spaltung in Oxalsäure und Harnstoff ein. Eine mit  $CaCl_2$  versetzte Parabansäurelösung bleibt, auf Zusatz von  $NH_3$ , klar; sowie man aber erwärmt, scheidet sich Calciumoxalat aus. (Empfindliche Reaktion auf Parabansäure, alkylirte Parabansäuren und Thioparabansäuren (ANDREASCH, *M.* 2, 285). Wird von  $H_2S$  nicht angegriffen, aber mit Zink und Salzsäure entsteht ein Reduktionsprodukt (Oxalantin). Verhalten gegen Ammoniak: RUDINSKA, *Ж.* 17, 278. Beim Kochen mit salzsaurem 1, 2-Naphtylendiamin (und Wasser) entsteht 1, 2-Naphtodioxychinoxalin  $C_{12}H_8N_2O_2$ . — Einbasische Säure; die Salze sind sehr unbeständig und gehen schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Wasseraufnahme, in oxalursäure Salze über.

Hydrat  $C_3H_2N_2O_3 + H_2O$  (TOLLENS, WAGNER, *A.* 166, 321). *D.* Man trägt sehr langsam 1 Thl. reine Harnsäure in 3 Thle. auf 60° erwärmte Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) ein und hält die Temperatur der Mischung auf 35–55°. Zuletzt wird auf 70° erwärmt und dann in die Kälte gestellt (TOLLENS, *A.* 175, 227). — Große Krystalle. 1 Thl. löst sich in 7,4 Thln. Wasser von 8°. Verliert bei 150–160° das Krystallwasser und krystallisirt nun aus Wasser ohne Krystallwasser.

Salze: MENSCHUTKIN. —  $NH_4 \cdot C_3HN_2O_3$ . *D.* Durch Füllen einer Lösung von Parabansäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Ammoniak. — Krystallinisches Pulver, unlöslich in Alkohol. Das trockene Salz hinterlässt bei 100° freie Parabansäure. Die wässrige Lösung des Salzes geht, beim Erwärmen, rasch in oxalursäures Ammoniak über. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° entsteht Oxaluramid. — Na.Ä. — K.Ä. Wird durch Füllen von überschüssiger alkoholischer Parabansäurelösung mit Kaliumäthylat erhalten. Wendet man alkoholische Kalilauge an, so entsteht nur oxalursäures Kalium. —  $Ag \cdot C_3HN_2O_3$ . *D.* Man fällt 2 Mol. Parabansäure mit 3 Mol.  $AgNO_3$ , filtrirt vom Niederschlag ( $Ag_2 \cdot C_3N_2O_3$ ) ab, erhitzt das Filtrat auf 80–90° und füllt mit  $NH_3$ . Der Niederschlag wird in Wasser vertheilt und tropfenweise Salpetersäure zugegeben, bis  $\frac{3}{4}$  des Niederschlages sich gelöst haben. Aus dem erwärmten Filtrat fällt man, durch  $NH_3$ , das Salz  $Ag \cdot C_3HN_2O_3$  aus. Dasselbe bildet einen krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich äußerst leicht in  $HNO_3$  löst. —  $Ag_2 \cdot C_3N_2O_3 + H_2O$ . Wird durch Füllen von Parabansäure mit Silberlösung als krystallinischer Niederschlag erhalten. Unlöslich in Wasser, löslich in  $HNO_3$ .

Parabansaurer Harnstoff  $C_3H_2N_2O_3 \cdot CO(NH_2)_2$ . Vierseitige, rhombische Tafeln (LOSCHMIDT, *J.* 1855, 689). Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol (HLASIWETZ, *J.* 1856, 699).

Methylparabansäure  $C_4H_4N_2O_3 = CO \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_3) \cdot CO \\ \diagdown NH - \dot{C}O \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Nitroskreatinin mit Salzsäure auf 100° (DESSAIGNES, *A.* 97, 342; vgl. MÄCKER, *A.* 133, 315; STRECKER, *A.* 118, 164). Beim Kochen von Methylharnsäure mit 5–6 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3) (HILL, *B.* 9, 1093). Beim Behandeln von Methylthioparabansäure mit Silberlösung (ANDREASCH, *M.* 2, 279). Entsteht, neben  $NH_3$ , beim Kochen von Kaffolin  $C_6H_9N_3O_2$  (s. Kaffein) mit Chromsäuregemisch (E. FISCHER, *A.* 215, 297). Beim Kochen von (6,5 g Theobromin mit 12 g  $K_2Cr_2O_7$ , 14 g  $H_2SO_4$  und 250 g  $H_2O$  (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2, 95). Die Flüssigkeit wird, zur Gewinnung der Methylparabansäure, mit Aether ausgeschüttelt. — Glänzende Nadeln oder rhombische (?) Prismen. Schmelzp.: 148° (M., H.); 149,5° (HILL). Sublimirt leicht. Zerfällt durch Alkalien und Baryt, schon in der Kälte, glatt in Oxalsäure und Methylharnstoff. Löst sich langsam und ziemlich wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem; löslich in Alkohol und Aether. Reagirt schwach sauer. —  $Ag \cdot C_4H_4N_2O_3$ . Nadeln, löslich in heißem Wasser (H.).

Dimethylparabansäure (Cholestrophan)  $C_5H_6N_2O_3 = CO \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_3) \cdot CO \\ \diagdown N(CH_3) \cdot \dot{C}O \end{smallmatrix}$ . *B.* Beim Kochen von Kaffein mit Salpetersäure (STENHOUSE, *A.* 45, 371; 46, 229) oder beim Einleiten von Chlor in, mit Wasser angerührtes, Kaffein (ROCHLEDER, *A.* 73, 57). Aus parabansaurem Silber  $Ag_2 \cdot C_3N_2O_3$  und Methyljodid (STRECKER, *A.* 118, 174). Aus Thiocholestrophan



und Silberlösung (ANDREASCH, *M.* 2, 283). — *D.* Man kocht vier bis sechs Stunden lang ein Gemenge von 30 g Kaffein, 42,7 g  $K_2Cr_2O_7$ , 56,2 g  $H_2SO_4$  und 500 ccm Wasser. Das meiste Cholestrophan scheidet sich ab, der Rest wird aber durch sehr häufiges Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether erhalten (MALY, HINTEREGGER, *M.* 2, 88). — Blättchen; rhombische Krystalle (RUMPE, *M.* 2, 283). Schmelzp.: 145,5° (MALY, HINTEREGGER). Destillirt unzersetzt bei 275–277° (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 202). Molek. Verbrennungswärme = 538,6 Cal. (MATIONON, *A. ch.* [6] 28, 123). Löslich in 3 Thln. kaltem Wasser (Str.); 1 Thl. löst sich bei 20° in 53,4 Thln. Wasser (M., H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (M.). Zerfällt durch alkoholisches Natron oder Barytlösung, schon in der Kälte, glatt in Oxalsäure und ab-Dimethylharnstoff. Die wässrige Lösung wird nicht durch Bleizucker und Bleiessig gefällt; mit Bleizucker und  $NH_3$  entsteht aber sofort eine Fällung von Bleioxalat. Geht, beim Erwärmen mit Wasser und  $BaCO_3$ , in Dimethyloxamid über (M., H.). Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, unter Abscheidung von  $CO_2$ , Oxalsäure und Methylamin (?) (ROCHLEDER, *A.* 73, 123). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° glatt gespalten in  $CO_2$ , Oxalsäure und Methylamin (CALM, *B.* 12, 625). Liefert, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak, Dimethoxaluramid. Geht, beim Behandeln mit Zn und verdünnter  $H_2SO_4$  in Dimethylglyoxyharnstoff über.

**Aethyljodid und Parabansäure**  $C_9H_{17}NO_5J_2$ . *B.* Bei mehrtägigem Erhitzen von 1 Thl. Parabansäure mit 3–4 Thln. jodhaltigem Aethyljodid und 2 Thln. Alkohol (90%) im Rohr auf 100° (HLASIWETZ, *A.* 103, 200). — Glänzende, grüne Prismen (aus Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Wasser entweicht Jod, und es entstehen  $NH_4J$  und Oxalsäure. Zerfällt, mit alkoholischem Ammoniak, in Oxamid, Jodammonium und Weingeist  $2C_9H_{17}NO_5J_2 + 6NH_3 + 2H_2O = 3C_2O_2(NH_2)_2 + 6C_2H_6O + 2NH_4J$ .

**Oxalursäure**  $C_3H_4N_2O_4 = NH_2.CO.NH.C_2O_2.OH$ . *V.* Oxalursäures Ammoniak ist in kleiner Menge im menschlichen Harn enthalten (SCHUNCK, *J.* 1866, 749). — *B.* Parabansäure geht, beim Erwärmen mit Alkalien, in Oxalursäure über (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 287).  $C_3H_5N_2O_8 + H_2O = C_3H_4N_2O_4$ . Alloxan zerfällt, beim Versetzen mit wenig Blausäure und dann mit Potasche, in  $CO_2$ , Oxalursäure und Dialursäure (STRECKER, *A.* 113, 53).  $2C_4H_7N_2O_4 + 2KHO = CO_2 + K.C_3H_3N_2O_4 + K.C_4H_7N_2O_4$ . Beim Behandeln von Harnstoff mit Aethylloxalsäurechlorid entsteht Oxalursäureäthylester (HENRY, *B.* 4, 644).  $C_6H_5O.C_2O_2.Cl + CO(NH_2)_2 = HCl + C_6H_5O.C_2O_2.NH.CO.NH_2$ . — Die freie Oxalursäure bildet ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 287. Molek. Verbrennungswärme = 207,7 Cal. (MATIONON, *A. ch.* [6] 28, 112). Bei längerem Kochen mit Wasser zerfällt sie in Oxalsäure und Harnstoff.  $C_3H_4N_2O_4 + H_2O = C_2H_2O_4 + CO(NH_2)_2$ . Beim Erhitzen mit  $POCl_3$ , zuletzt auf 200°, wird sie in Parabansäure zurück verwandelt (GRIMAU, *A. ch.* [5] 11, 367).

**Salze:** WAAGE, *A.* 118, 30. —  $NH_4.C_3H_3N_2O_4$ . Seideglänzende Nadeln. Molek. Verbrennungswärme = 275,2 Cal. (MATIONON). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (LIEBIG, WÖHLER). —  $Na.A.$  Warzen. In Wasser viel schwerer löslich als das Kaliumsalz. —  $K.A. + H_2O$ . Rhombische Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Hinterlässt beim Glühen  $KCN$  und  $K_2CO_3$  (MENSCHUTKIN, *A.* 172, 90). —  $Ca.A. + 2H_2O$ . Nadeln. 1 Thl. löst sich in 483 Thln. Wasser von 15°; in 20 Thln. kochenden Wassers. —  $Ba.A. + 2H_2O$ . 1 Thl. löst sich in 633 Thln. Wasser von 9°; in 55 Thln. kochenden Wassers. —  $Ag.A.$  Flockiger Niederschlag. Krystallisirt (aus kochendem Wasser) in langen, feinen Nadeln (L., W.).

**Aethylester**  $C_5H_8N_2O_4 = C_3H_3N_2O_4.C_2H_5$ . *B.* Aus Aethylloxalsäurechlorid und Harnstoff (HENRY, *B.* 4, 644). Aus oxalursäurem Silber und Aethyljodid (GRIMAU, *Bl.* 21, 157). — Sehr feine, seideglänzende Nadelchen (aus Aether). Schmilzt unter Zersetzung bei 177–178° (SALOMON, *B.* 9, 374). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen mit Baryt, in Alkohol, Oxalsäure und Harnstoff. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 120° entsteht Oxaluramid. Versetzt man eine Lösung des Esters in heißem Wasser mit einem Tropfen Ammoniak und dann mit  $AgNO_3$ , so entsteht ein dicker, gelatinöser Niederschlag von parabansäurem Silber  $Ag_2.C_3N_2O_8 + H_2O$  (SALOMON).

**Oxaluramid (Oxalan)**  $C_3H_5N_3O_8 = NH_2.CO.NH.C_2O_2.NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Oxalurester mit alkoholischem Ammoniak auf 120° (SALOMON, *B.* 9, 375). Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Oxamäthan (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] 9, 143).  $CO(NH_2)_2 + NH_2.C_2O_2.OC_2H_5 = C_3H_5N_3O_8 + C_2H_5(OH)$ . Beim Versetzen einer verdünnten Lösung von Alloxan erst mit Blausäure und hierauf mit Ammoniak (SCHISCHKOW, ROESINGE, *A.* 106, 255; STRECKER, *A.* 113, 48).  $2C_4H_7N_2O_4 + NH_3 + H_2O = C_3H_5N_3O_8 + C_4H_7N_2O_4$  (Dialursäure) +  $CO_2$ . — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in Oxalursäure, Oxalsäure und  $NH_3$ . Löst sich in

kalter Kalilauge unter Ammoniakentwicklung und Bildung von oxalursäurem Kalium. Löst sich unzersetzt in konzentrierter Schwefelsäure und ist daraus durch Wasser fällbar.

**Dimethylloxaluramid**  $C_6H_8N_4O_6 = C_6H_8(CH_3)_2N_4O_6$ . *B.* Beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Dimethylparabansäure mit alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$  (MENSCHUTKIN, A. 178, 203). — Voluminöse Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei  $225^\circ$ . Sublimirt zum Theil unzersetzt.

**Oxalantin (Leukotursäure)**  $C_6H_8N_4O_6$ . *B.* Entsteht in kleiner Menge bei längerem Kochen von Alloxansäure mit Wasser (SCHLIEFER, A. 56, 2). Bei der Reduktion von Parabansäure mit Zink und Salzsäure, in der Kälte (LIMPRICHT, A. 111, 134).  $2C_6H_8N_4O_6 + H_2 = C_6H_8N_4O_6$ . Bei dieser Reaktion scheidet sich eine schwer lösliche Zinkverbindung des Oxalantins ab, die man durch  $H_2S$  zerlegt. — Kleine, harte Krystalle. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Löst sich leicht in Alkalien; die alkalische Lösung zerfällt schon in der Kälte, rasch beim Erwärmen, in  $NH_3$  und Oxalursäure. Wird von kochender Salpetersäure nicht verändert. Reducirt, bei Siedehitze, Silber aus einer ammoniakalischen Silberlösung.

**Oxalyldiureid**  $C_4H_8N_4O_4 = NH_2.C_2O_2.NH.CO.NH.CO.NH_2$ . *B.* Bei ein- bis zweistündigem Erhitzen gleicher Gewichtstheile Parabansäure und Harnstoff auf  $125-130^\circ$  (GRIMAU, Bl. 32, 120).  $CO(NH_2)_2.C_2O_2 + CO(NH_2)_2 = C_4H_8N_4O_4$ . — Pulver. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Ammoniak, in Oxalsäure, Harnstoff und wenig Biuret. Löst sich in Vitriolöl und wird daraus durch Wasser als voluminöse Gallerte gefällt. Giebt, mit Kalilauge und wenig Kupfersulfat, die Biuretreaktion. Löst sich in konzentrierter Kalilauge unter Bildung von Allantoxansäure  $C_4H_8N_4O_4$ .

**Aethylidendioxamid**  $C_6H_{10}N_4O_4 = (C_2O_2.N_2H_5)_2.CH.CH_3$ . *B.* Beim Einleiten von Cyan in rohen Aldehyd (BERTHELOT, PEAN, A. 128, 338).  $4CN + C_2H_4O + 3H_2O = C_6H_{10}N_4O_4$ . — Pulveriger Niederschlag (vgl. SCHIFF, A. 151, 211).

**Thioxamid (Sulfoxamid)**  $C_2H_4N_2SO = NH_2.CO.CS.NH_2$ . *B.* Aus Thioxaminsäureäthylester  $NH_2.CS.CO_2.C_2H_5$  und alkoholischem Ammoniak (WEDDIGE, J. pr. [2] 9, 137). — Kleine citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in Wasser, leicht in heissem Alkohol, sehr wenig in kaltem. Wird durch Ammoniak, schon in der Kälte, zersetzt.

**Methylthioxamid**  $C_3H_6N_2SO = NH(CH_3).CO.CS.NH_2$ . *B.* Aus Thioxaminsäureester und alkoholischem Methylamin (WEDDIGE). — Gelbe Prismen.

**Aethylthioxamid**  $C_4H_8N_2SO = NH(C_2H_5).CO.CS.NH_2$ . Kleine gelbe Nadeln (WEDDIGE).

Die Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff können als Ammoniakderivate der geschweiften Oxalsäure betrachtet werden. 1 Mol. Cyan verbindet sich direkt mit 1 Mol. (GAY-LUSSAC, A. ch. [2] 95, 136) und mit 2 Mol. Schwefelwasserstoff (WÖHLER, P. 3, 177; vgl. LIEBIG, WÖHLER, P. 24, 167).

**Flaveanwasserstoff**  $C_6H_8N_2S = CN.CS.NH_2$ . *D.* Aus Schwefelwasserstoff und überschüssigem Cyangas (VOELCKEL, A. 38, 319). Man leitet  $H_2S$  und überschüssiges Cyangas in Alkohol und krystallisirt den gebildeten Niederschlag aus  $CHCl_3$  um (ANSCHÜTZ, A. 254, 263). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei  $87-90^\circ$  unter Zersetzung. Schwer löslich in  $CHCl_3$ , sehr leicht in Aether. Sehr unbeständig. Zerfällt mit verdünntem Kali in Oxalsäure,  $NH_3$  und  $H_2S$ , mit konzentrirem in  $K_2S$ , KCN und KSCN. Giebt mit Silberlösung sofort  $Ag_2S$  und Cyangas.

Die entsprechende Sauerstoffverbindung  $CN.CO.NH_2$  ist das Cyanameisensäureamid (S. 1236).

**Rubeanwasserstoff (Dithioxamid)**  $C_6H_8N_2S = NH_2.CS.CS.NH_2$ . *B.* Siehe oben (VOELCKEL, A. 38, 315). Beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von NaHS entsteht das Natriumsalz des Rubeanwasserstoffes (WOLLNER, J. pr. [2] 29, 129). Bleibt die Lösung einige Stunden stehen, so tritt Zersetzung ein; säuert man aber sofort an, so fällt Rubeanwasserstoff nieder. Beim Einleiten von  $H_2S$  in eine, bis zur Entfärbung mit KCN versetzte, ammoniakalische Lösung von Kupfervitriol (FORMÁNEK, B. 22, 2655). — Kleine gelbrothe, glänzende Krystalle. Löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in warmer Cyankaliumlösung. Löst sich leicht in verdünnter Kalilauge. Verhält sich gegen Kalilauge und Silberlösung wie Flaveanwasserstoff. Verdünnte kochende Salzsäure spaltet in Oxalsäure,  $NH_3$  und  $H_2S$ . Liefert, beim Erhitzen mit Methyljodid und Holzgeist auf  $150^\circ$ , Trimethylsulfinjodid und wenig Oxamid (WOLLNER). Liefert mit Aethyldiamin die Base  $C_6H_{10}N_4$  (s. S. 1368). Hydroxylamin erzeugt Oxalaminoxim  $[NH_2.C:N.OH]_2$ . Beim Kochen mit Benzaldehyd entsteht der Körper  $C_{16}H_{12}N_2S_2$ .



Natriumsalz: WALLACH, B. 13, 528. —  $\text{Pb.C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{S}_2$ . Pomeranzengelber Niederschlag. Scheidet mit kochendem Wasser  $\text{PbS}$  ab. Kalilauge zerlegt sofort in  $\text{PbS}$ ,  $\text{SKCN}$  und  $\text{KCN}$ .

Dithiodimethyloxamid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_2\text{S}_2(\text{NH.CH}_3)_2$ . B. Aus Rubeanwasserstoff mit 33procentiger Methylaminlösung (und Alkohol) (WALLACH, A. 262, 360). Aus  $\text{CCl}_4$ .  $\text{NH.CH}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (W.). — Gelbe Krystalle. Schmelzp.:  $140^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in Natronlauge.

Isodimethyldipropyldithioxamid  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2 = \frac{\text{N(CH}_3\text{)}:\text{C.S.C}_3\text{H}_7}{\text{N(CH}_3\text{)}:\dot{\text{C}}.\text{S.C}_3\text{H}_7}$ . B. Aus (1 Mol.) Dimethyloxamid mit (2 Mol.) Natriumäthylat und (2 Mol.) Propylchlorid (WALLACH, A. 262, 304). — Oel.

Dithio-1,2-Diäthyloxamid  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_2\text{S}_2(\text{NH.C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Einleiten von trockenem Schwefelwasserstoff in eine Benzollösung des Chlorids  $\text{CCl}_2.\text{NH.C}_2\text{H}_5$  (aus  $\dot{\text{C}}\text{Cl}_2.\text{NH.C}_2\text{H}_5$ ) (WALLACH, PIRATH, B. 12, 1064). Aus Rubeanwasserstoff und Aethylamin (WALLACH, A. 262, 360). — Grofse, dünne, gelbrothe Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $58^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, schwerer in Ligroin.

Isotetraäthylthioxamid  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_2 = \frac{\text{N(C}_2\text{H}_5\text{)}:\text{C.S.C}_2\text{H}_5}{\text{N(C}_2\text{H}_5\text{)}:\dot{\text{C}}.\text{S.C}_2\text{H}_5}$ . B. Aus (1 Mol.) Dithiodiäthyloxamid mit (2 Mol.) Natriumäthylat und (2 Mol.)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (WALLACH, A. 262, 364). — Oel.

Dithio-ab-Diisoamyloxamid  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_2\text{S}_2(\text{NH.C}_6\text{H}_{11})_2$ . Rothe Prismen. Schmelzp.:  $60^\circ$  (WALLACH, A. 262, 362).

Methylthioparabansäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2 = \text{CS} \left\langle \frac{\text{NH}}{\text{N(CH}_3\text{)}} \right\rangle \text{C}_2\text{O}_2$ . B. Man leitet Cyanagas in eine alkoholische Lösung von Methylthioharnstoff und kocht das gefällte Cyanid mit concentrirter Salzsäure (ANDREASCH, M. 2, 277).  $[\text{NH}_2.\text{CS.NH(CH}_3\text{)}](\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . — Hochgelbe, sehr dünne Blättchen. Schmelzp.:  $105^\circ$ . Sublimirt unter geringer Zersetzung. Löslich in Wasser mit saurer Reaktion, leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erwärmen mit Silbernitratlösung, Methylparabansäure.

Dimethylthioparabansäure (Thiocholestophan)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{SO}_2 = \text{CS(N.CH}_3\text{)}_2.\text{C}_2\text{O}_2$ . B. Durch Einleiten von Cyanagas in eine alkoholische Lösung von ab-Dimethylthioharnstoff und Kochen des gefällten Cyanids mit concentrirter Salzsäure (ANDREASCH). — Chromgelbe, sechsseitige, monokline Täfelchen (aus Aether). Schmelzp.:  $112,5^\circ$ . Sublimirt fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem; die Lösung reagirt neutral. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch Kochen mit Natronlauge quantitativ in Oxalsäure und Dimethylthioharnstoff gespalten. Beim Kochen mit Wasser und  $\text{BaCO}_3$  werden  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und Dimethyloxamid gebildet. Wandelt sich, beim Kochen mit Silberlösung glatt, in Cholestophan um.

Oxalylthiosinamin (Allylthioparabansäure)  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{SO}_2 = \text{CS} \left\langle \frac{\text{NH} - \text{CO}}{\text{N(C}_2\text{H}_5\text{)}. \dot{\text{C}}\text{O}'} \right\rangle$ . B. Beim Erwärmen von Allylthioharnstoffcyanid mit verdünnter Schwefelsäure (MALY, Z. 1869, 260). — Citronengelbe Nadeln. Schmelzp.:  $89-90^\circ$ . Mäfsig löslich in kaltem Wasser, leicht in heifsem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Barytwasser, in Oxalsäure und Thiosinamin.  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ . Giebt, beim Erwärmen mit Silberlösung, zunächst  $\text{Ag}_2\text{S}$  und einen Niederschlag, bestehend aus der Silberverbindung von Allyloxalylharnstoff  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ . Wendet man aber überschüssiges Silbernitrat an, so entstehen  $\text{Ag}_2\text{S}$ , Silberoxalat und Allylharnstoff.

Oxalyl-Diäthylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_2\text{O}_2[\text{NH.N(CH}_3\text{)}_2]_2$ . B. Aus Oxaläther und Dimethylhydrazin (RENOUF, B. 13, 2172). — Blättchen. Schmelzp.:  $220^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Oxalyl-diäthylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH.NH})_2.\text{C}_2\text{O}_2$ . B. Aus Oxaläther und einer concentrirten wässrigen Aethylhydrazinlösung in der Kälte (FISCHER, A. 199, 297). — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $204^\circ$ . Löslich in heifsem Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und festen Alkalien, aber sehr wenig in  $\text{NH}_3$ . Wird, in alkalischer Lösung, von  $\text{CuO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  und  $\text{HgO}$  unter Gasentwicklung zerstört.

**Oxalyldiäthylnitrosohydrazin**  $C_6H_{12}N_6O_4 = C_2O_2(C_2H_5.N_2H.NO)_2$ . *B.* Scheidet sich, auf Zusatz von  $NaNO_2$  zu der nicht zu verdünnten schwefelsauren Lösung von Oxalyldiäthylhydrazin, ab (FISCHER). — Feine Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 144 bis 145° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser. Unlöslich in verdünnten Säuren, unzersetzt löslich in Alkalien und  $NH_3$ . Giebt mit Phenol und Schwefelsäure die Nitroso-reaktion.

**Oxaldimethylhydrazin**  $C_4H_{10}N_4O_2 = CH_3.N_2H_2.CO.CO.N_2H_2.CH_3$ . *B.* Aus Methylhydrazin mit Oxalsäurediäthylester (BRÜNING, *A.* 253, 13). — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 221–221,5°. Sublimierbar. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, kaum in  $CHCl_3$  und Aether. Reducirt FEHLING'sche Lösung.

**Dinitrosooxalyltrimethylhydrazin**  $C_4H_8N_6O_4 = \begin{matrix} CO.NH.N(NO).CH_3 \\ CO.NH.N(NO).CH_3 \end{matrix}$ . *B.* Bei der Einwirkung von überschüssigem  $N_2O_3$  auf eine verd. schwefelsaure Lösung von Oxaldimethylhydrazin (BRÜNING, *A.* 153, 14). — Blättchen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 147°.

**Oxalohydroxamsäure**  $C_2H_4N_2O_4 = C_2O_2(NH.OH)_2$ . *B.* Das Hydroxylaminsalz  $NH_3.O.C_2H_4N_2O_4$  entsteht beim Aufkochen einer alkoholischen Hydroxylaminlösung mit (etwas über 3 Mol.) Oxaläther (H. LOSSEN, *A.* 150, 314). — Die freie Säure, aus dem Hydroxylaminsalz mit  $HCl$  abgeschieden, krystallisiert (aus Wasser) in mikroskopischen Prismen. Verpufft bei 105°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Heiße Salzsäure spaltet in Oxalsäure und Hydroxylamin. — Zweibasische Säure, doch liefern die Alkalien nur einbasische Salze. Die Salze sind schwer oder unlöslich in Wasser und explodieren heftig bei 130–180°.

$NH_3.O.C_2H_4N_2O_4$ . Blättchen. —  $Na.C_2H_4N_2O_4$ . —  $K.C_2H_4N_2O_4$ . —  $Ca.C_2H_4N_2O_4$ . Krystallpulver. —  $Ba.C_2H_4N_2O_4 + Ba(C_2H_4N_2O_4)_2$ . —  $Zn.C_2H_4N_2O_4$ . —  $Ag_2.C_2H_4N_2O_4$ .

Eine isomere Oxalohydroxamsäure, die löslicher ist, scheint bei Anwendung von mehr Oxaläther zu entstehen (LOSSEN).

**2. Malonylamid, Propandiamid**  $C_3H_6N_2O_2 = CH_2(CO.NH_2)_2$ . *B.* Aus Malonsäurediäthylester und Ammoniak (ÖSTERLAND, *B.* 7, 1287). — *D.* Man lässt 1 Thl. Malonsäureester ein bis zwei Tage lang mit 2 Thln. wässrigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,925) in der Kälte stehen, filtrirt hierauf das abgeschiedene Amid ab und wäscht es mit etwas absolutem Alkohol (M. FREUND, *B.* 17, 133). — Nadeln. Schmelzp.: 170° (HOFF, *J.* 1875, 528). Unlöslich in absolutem Alkohol. Löslich bei 8° in 12 Thln. Wasser (HENRY, *J.* 1885, 1333). —  $C_3H_4N_2O_2.Hg$  (bei 100°). Scheidet sich als amorphes Pulver ab, beim Eintragen von  $HgO$  in eine warme, konzentrierte, wässrige Lösung des Amids (FREUND). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in heißem Wasser, leicht in verdünnter  $HCl$ .

**ab-Dimethylmalonamid**  $C_6H_{10}N_2O_2 = C_3H_7O_2(NH.CH_3)_2$ . *B.* Aus Malonsäureester und Methylamin (FREUND, *B.* 17, 134). — Kleine, platte, zerfließliche Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 128° (FREUND); 136° (FRANCHIMONT, *R.* 4, 199). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether und Ligroin.

**s-Dinitrodimethylmalonamid**  $C_5H_8N_4O_6 = CH_2[CO.N(NO_2).CH_3]_2$ . *B.* Man trägt 1 Thl. ab-Dimethylmalonamid in 10 Thle. höchst konzentrierter Salpetersäure, unter Abkühlen, ein, lässt 24 Stunden stehen, fällt dann mit Wasser, neutralisirt das Filtrat mit Soda und schüttelt mit Aether aus (FRANCHIMONT, *R.* 4, 200). — Prismen (aus Essigäther). Schmelzp.: 150°. Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Essigäther, sehr schwer in  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Ligroin.

**ab-Diäthylmalonamid**  $C_7H_{14}N_2O_2 = C_3H_7O_2(NH.C_2H_5)_2$ . Durchsichtige, sechseckige Tafeln. Schmelzp.: 149° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170).

**Aethylenmalonamid**  $C_5H_8N_2O_2 = C_3H_7O_2.N_2H_2.C_2H_4$ . *B.* Beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit 1 Mol. Aethylen-diamin oder aus Malonamid und Aethylen-diamin bei 170–180° (M. FREUND, *B.* 17, 137). — Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Chlormalonamid**  $C_3H_5ClN_2O_2 = CHCl(CO.NH_2)_2$ . *B.* Durch Stehenlassen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak (CONRAD, BISCHOFF, *A.* 209, 231). — Tafeln. Schmelzp.: 170°. Zersetzt sich bei 175°. Leicht löslich in heißem Wasser, kochendem Alkohol und Aceton.

**Dichlormalonamid**  $C_3H_4Cl_2N_2O_2 = CCl_2(CO.NH_2)_2$ . *B.* Entsteht, neben Dichloracetamid (CONRAD, BRÜCKNER, *B.* 24, 2994), aus Dichlormalonsäuremethylester und Ammoniak (von 25%) (ZINKE, KEGEL, *B.* 23, 245). Beim Einleiten von Chlor in eine kalte, wässrige Lösung von Malonsäureamid (Z., K.). — Rhombische Tafeln oder Nadeln (aus heißem Wasser). Schmelzp.: 203°. Schwer löslich in Aether, Ligroin und Benzol.



**Dibrommalonamid**  $C_3H_2Br_2N_2O_2 = CBr_2(CO.NH_2)_2$ . *B.* Beim Eintragen von (2 Mol.) Brom in eine wässrige, auf  $70-80^\circ$  erwärmte Lösung von Malonamid (*M. FREUND, B. 17, 782*). Beim Kochen von Pentabromacetylacetamid mit alkoholischem  $NH_3$  (*STOKES, PECHMANN, B. 19, 2699*).  $CBr_3.CO.CBr_3.CO.NH_2 + NH_3 = C_3H_2Br_2N_2O_2 + CHBr_3$ . — Lange, breite Nadeln oder Säulen (aus verdünnten, alkoholischen Lösungen; Oktaëder (bei langsamem Erkalten aus heisser, wässriger Lösung). Schmilzt unter Zersetzung bei  $200-206^\circ$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser, Alkohol oder Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Kalkmilch, in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Bromoform. Liefert, beim Kochen mit Silberoxyd, mesoxalsaures Ammoniak. —  $C_3H_2Br_2N_2O_2.Hg$ . Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol.

**ab-Dimethyldibrommalonamid**  $C_5H_8Br_2N_2O_2 = C_3Br_2O_2(NH.CH_3)_2$ . *B.* Beim Behandeln von Malondimethylamid, in warmer wässriger Lösung, mit Brom (*M. FREUND, B. 17, 785*). — Grobe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $162^\circ$ .

**Aminomalonamid**  $C_3H_5N_2O_2 = NH_2.CH(CO.NH_2)_2$ . *B.* Wurde einmal zufällig erhalten beim Erhitzen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf  $130^\circ$  (*CONRAD, GUTHZEIT, B. 15, 607*). — Glasglänzende Prismen. Schmelzp.:  $182^\circ$ . Leicht löslich in heissem Wasser.

**Diaminomalonamid**  $C_3H_8N_4O_2 = (NH_2)_2C(CO.NH_2)_2$ . *B.* Entsteht, neben Dibromacetamid, beim Versetzen von (1 Thl.) Dibrommaleinsäurediäthylester mit ( $1\frac{1}{2}$  Thln.) gut gekühltem, konc., alkoholischem  $NH_3$  (*CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 3002*). — Krystallwarzen (aus Alkohol). Bräunt sich bei  $150^\circ$ , ohne zu schmelzen. Löst sich leicht, unter Abspaltung von  $CO_2$  und  $NH_3$ , in Wasser. Bei vorsichtigem Erhitzen auf  $90-100^\circ$  entsteht Iminomalonamid.

**Iminomalonamid**  $C_3H_5N_3O_2 = NH:C(CO.NH_2)_2$ . *B.* Bei vorsichtigem Erhitzen auf  $90-100^\circ$  von Diaminomalonsäureamid (*CONRAD, BRÜCKNER, B. 24, 3003*). — Leicht löslich in Wasser.

**Iminomalonylamid**  $C_6H_{11}N_5O_4 = NH[CH(CO.NH_2)_2]_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Chlormalonsäurediäthylester mit alkoholischem Ammoniak auf  $130-140^\circ$  (*CONRAD, GUTHZEIT, B. 15, 607*). — Prismen (aus heissem Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Harnstoffderivate der Malonsäure. **Malonylharnstoff (Barbitursäure,**

**Propandioyl-ab-Ureid)**  $C_4H_4N_2O_3 + 2H_2O = CO \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} CH_2 + 2H_2O$  (*BAEYER, A. 130, 136*). *B.* Aus Dibrombarbitursäure durch  $HJ$  oder durch Natriumamalgam (*BAEYER*). Entsteht, neben etwas Acetbarbitursäure, beim Erhitzen gleicher Gewichtstheile Malonsäure, Harnstoff und  $POCl_3$  auf  $100^\circ$  (*GRIMAU, Bl. 31, 146*). Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von Harnstoff in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäurediäthylester (*MICHAEL, J. pr. [2] 35, 456*). Beim Erhitzen von Alloxantin mit Vitriolöl (*FINCK, A. 132, 304*). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Alloxantin mit 3–4 Thln. Vitriolöl im Wasserbade, bis die Entwicklung von  $SO_2$  aufhört, und giebt dann ein gleiches Volumen Wasser hinzu. Das ausgeschiedene Produkt wird mit Wasser gewaschen und in kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten krystallisiert Barbitursäure (*FINCK*). — Trimetrische Prismen. Verliert das Krystallwasser im Exsiccator. Zersetzt sich beim Schmelzen. Molek.-Verbrennungswärme =  $353,4$  Cal.; Neutralisationswärme: *MATIGNON, A. ch. [6] 28, 293*. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Wird von rauchender Salpetersäure in Nitrobarbitursäure übergeführt. Mit Kaliumnitrit entsteht nitrosobarbitursaures Kalium. Brom erzeugt bei  $100^\circ$  Dibrombarbitursäure. Beim Erhitzen mit Glycerin wird Dibarbitursäure gebildet und beim Erhitzen mit Harnstoff malobiursäures Ammoniak. Wird, beim Kochen mit Kalilauge, in Harnstoff (resp.  $CO_2$  und  $NH_3$ ) und Malonsäure gespalten. Verbindet sich direkt mit Cyan. Zweibasische Säure; liefert vorzugsweise saure Salze. Diese lassen sich durch Vermischen der freien Säure mit Acetaten darstellen.

$NH_4.C_4H_3N_2O_3$ . Nadeln, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. —  $Na_2.C_4H_2N_2O_3 + 2H_2O$ . *D.* Man fällt eine Lösung von Barbitursäure in Natron mit Alkohol. —  $K.C_4H_2N_2O_3$ . Nadeln, ziemlich löslich in kaltem Wasser. —  $Ba(C_4H_2N_2O_3)_2 + 2H_2O$ . Mikroskopische Prismen; schwer löslich in kaltem und heissem Wasser. —  $Pb.C_4H_2N_2O_3$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $Cu(C_4H_2N_2O_3)_2 + 3H_2O$ . Grüner, krystallinischer Niederschlag. —  $Ag.C_4H_2N_2O_3$ . Flockiger Niederschlag, erhalten bei längerem Stehen einer mit (1 Mol.)  $NH_3$  und  $AgNO_3$  versetzten Barbitursäurelösung (*CONRAD, GUTHZEIT, B. 15, 2848*). —  $CO(NH.CO)_2.CAg_2$ . *D.* Durch Fälln von Barbitursäure mit (2 Mol.)  $NH_3$  und  $AgNO_3$  (*CONRAD, GUTHZEIT, B. 14, 1643*). — Amorpher, flockiger Niederschlag. Giebt mit  $CH_3J$   $\beta$ -Dimethylbarbitursäure.

**Cyanid**  $C_4H_2N_4O_3(CN)_2 + H_2O = CO(NH.CO)_2.CH.C(NH).CN + H_2O$  (?). *B.* Beim Einleiten von Cyangas in wässrige Barbitursäurelösung (*NENCKI, B. 5, 886*). — Krystall-

linischer Niederschlag. Bräunt sich bei 240°. Wird durch Kochen mit Wasser nicht verändert; geht aber, beim Lösen in Kalilauge, in Cyanuomalsäure  $C_4H_6N_2O_4$  über.

**Isobarbitursäure** siehe S. 1347.

**Dichlorbarbitursäure**  $C_4H_3Cl_2N_2O_3$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen von 5–7 g Dichloroxymethyluracil (S. 1352) in 8–10 ccm heißer, rother, rauchender Salpetersäure (BEHREND, A. 236, 64).  $C_5H_6Cl_2N_2O_3 + O_4 = C_5H_3Cl_2N_2O_3 + CO_2 + 2H_2O$ . — Grobse, trimetrische (GRÜNHUT, A. 236, 65) Prismen oder Tafeln (aus kaltem Wasser). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Brombarbitursäure**  $C_4H_3BrN_2O_3 = CO.N_2H_2(C_3HBrO_2)$ . *B.* Durch Einwirkung von Metallen (Natriumamalgam, Zink..) auf Dibrombarbitursäure; beim Verdampfen dieser Säure mit wässriger Blausäure (BAEYER, A. 130, 134).  $C_4H_2Br_2N_2O_3 + HCN = C_4H_3BrN_2O_3 + CNBr$ . Alkalien (und Baryt) spalten Dibrombarbitursäure, schon in der Kälte, in  $CO_2$ , Tribromacetylharnstoff und Monobrombarbitursäure.  $2C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2O = CO_2 + CO.N_2H_3(C_2Br_3O) + C_4H_4BrN_2O_3$ . — Kleine Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Einbasische Säure. —  $NH_4.C_4H_2BrN_2O_3$ . Scheidet sich beim Erwärmen einer Lösung von Dibrombarbitursäure in  $NH_3$  in mikroskopischen Nadeln ab, die ziemlich schwer löslich sind. —  $Zn(C_4H_2BrN_2O_3)_2 + 8H_2O$ . Grobse Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Hält  $6H_2O$  (MULDER, B. 12, 2309).

**Dibrombarbitursäure**  $C_4H_2Br_2N_2O_3 = CO.N_2H_3.C_3Br_2O_2$ . *B.* Beim Behandeln von Barbitursäure, Nitroso- oder Nitrobarbitursäure oder Hydurilsäure mit Brom (BAEYER, A. 127, 229).  $C_4H_3(NO)N_2O_3 + 4Br = C_4H_2Br_2N_2O_3 + NOBr + HBr$ ; —  $C_6H_6N_4O_6$  (Hydurilsäure) +  $6Br + H_2O = C_4H_2Br_2N_2O_3 + C_4H_2N_2O_4$  (Alloxan) +  $4HBr$ . Beim Eintragen von Dibromoxymethyluracil (S. 1352) in abgekühlte, rothe, rauchende Salpetersäure (BEHREND, A. 236, 62).  $C_5H_6Br_2N_2O_3 + O_4 = C_5H_3Br_2N_2O_3 + CO_2 + 2H_2O$ . — *D.* Man fügt zu, in Wasser verteilter, Nitrosobarbitursäure so lange Brom, als dieses noch verschluckt wird, und erhitzt dann zum Kochen. — Rhombische Krystalle (RAMMELBERG, A. 130, 131; GRÜNHUT, A. 263, 63); (Prismen oder Blätter aus verdünnter Salpetersäure.) Schmilzt unter Entwicklung von Brom. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. Beim Kochen mit Wasser entsteht Alloxan.  $C_4H_2Br_2N_2O_3 + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + 2HBr$ . Leicht löslich in Aether, sehr leicht in Alkohol. Unzersetzt löslich in Vitriolöl. Löst sich leicht und unzersetzt in wasserfreier Blausäure, zerfällt aber, beim Erwärmen mit wässriger Blausäure, in Bromcyan und Monobrombarbitursäure. Natriumamalgam erzeugt Brombarbitursäure und dann Barbitursäure. HJ bildet erst Hydurilsäure und dann Barbitursäure. Schwefelwasserstoff, in wässriger Lösung, giebt Dialursäure  $C_4H_2N_4O_4$ ; wässriges Schwefelammonium giebt ein Gemenge von barbitursäurem und dialursäurem Ammoniak. Wässriges Brom bewirkt Zerlegung in  $CO_2$  und Tribromacetylharnstoff. Alkalien bewirken Spaltung in Monobrombarbitursäure,  $CO_2$  und Tribromacetylharnstoff. Liefert mit Thioharnstoff sofort Thiopseudoharnsäure  $C_6H_6N_4SO_4$ , während mit Rhodankalium Rhodanbarbitursäure gebildet wird.

**Nitrobarbitursäure (Dilitursäure)**  $C_4H_3N_3O_6 + 3H_2O = CO(N_2H_2).C_3H(NO_2)O_2 + 3H_2O$ . *B.* Beim Behandeln von Barbitursäure mit rauchender Salpetersäure (BAEYER, A. 130, 140). Beim Erwärmen von Hydurilsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure (BAEYER, A. 127, 211; SCHLIEPER, A. 56, 24).  $C_6H_6N_4O_6 + 2HNO_3 = C_4H_3N_3O_6 + C_4H_2N_2O_4$  (Alloxan) +  $HNO_2 + H_2O$ . — Quadratische Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser; schwieriger in kaltem, mit intensiv gelber Farbe. Schwerer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Giebt, beim Erwärmen mit Chlorkalk, Chlorpikrin. Zerfällt mit Bromwasser, bei 100° im Rohr, in Dibrombarbitursäure, Salpetersäure und HBr. Wird von  $H_2S$  nicht angegriffen, dagegen bewirkt HJ Reduktion zu Aminobarbitursäure. Beim Erwärmen mit Glycerin erfolgt teilweise Reduktion zu Nitrosobarbitursäure. — Dreibasische Säure, bildet aber vorzugsweise einbasische Salze. Die Salze sind äußerst beständig und werden durch Mineralsäuren nicht zerlegt. (Das Baryumsalz wird nicht von Schwefelsäure, wohl aber von Sulfaten zerlegt.) Die Salze explodieren beim Erhitzen zum Theil heftig. — Dilitursäure ist an der intensiv gelben Farbe kenntlich, mit der sie sich in verdünnter Kalilauge löst. Sie giebt mit Ammoniaksalzen einen weißen, mit  $AgNO_3$  einen citronengelben Niederschlag und mit  $FeSO_4$  eine aus weißen Nadeln bestehende Fällung.

**Salze:** BAEYER, A. 127, 214. —  $NH_4.C_4H_2N_3O_6$ . Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, krystallisirt aus heißem Wasser in kleinen Krystallen und Blättchen. —  $Na.C_4H_2N_3O_6 + 2H_2O$ . —  $K.C_4H_2N_3O_6$ . Krystallinischer Niederschlag. Scheidet sich aus verdünnten Lösungen in Würfeln ab. Fast gar nicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem. —  $K_2.C_4H_2N_3O_6$ . Wird durch Füllen einer Lösung von Nitrobarbitursäure in Kali mit Alkohol erhalten (SCHLIEPER). — Gelbe Nadeln, unlöslich in Alkohol und concentrirter Kalilauge. Geht, beim Lösen in Wasser, zum Theil in das Salz  $K.C_4H_2N_3O_6$  über. Verpufft beim Uebergießen mit Vitriolöl. Hinterlässt, beim



Glühen, Kaliumcyanat und Kohle. —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_5)_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_5 \cdot \text{BaCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Wird beim Vermischen einer heißen Dilitursäurelösung mit  $\text{BaCl}_2$  in gypsähnlichen Zwillingkrystallen erhalten. —  $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_5)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Weiße Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser, wird von verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt. —  $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_5)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Kleine, hellgelbe Warzen. Explodirt oberhalb  $120^\circ$ . —  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_5)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Blassgrünlicher Niederschlag, aus feinen Nadeln bestehend. —  $\text{Ag}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln oder Prismen, wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. —  $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{N}_3\text{O}_5$ . Fällt beim Versetzen von Dilitursäure mit überschüssigem Silberacetat als citronengelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag aus.

**Nitrosobarbitursäure (Violursäure)**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} \text{C:N.OH} + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure oder Salpetersäure (spec. Gew. = 1,2) auf Hydurilsäure (BAEYER, A. 127, 200). I.  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6 + \text{KNO}_3 + 2\text{HNO}_2 = \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{K} + \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$  (Alloxan)  $+ 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . II.  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6 + \text{HNO}_3 = \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4 + \text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Des Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von Barbitursäure mit Kaliumnitrit (BAEYER, A. 130, 140). Beim Erhitzen von Dilitursäure mit Glycerin oder durch Erwärmen von dilitursäurem Eisen mit Cyankaliumlösung (BAEYER). Beim Versetzen einer wässrigen Alloxanlösung mit Hydroxylamin (CERESOLE, B. 16, 1133).  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NH}_3\text{O} = \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Entsteht auch aus Alloxantin und  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$  (PELLIZZARI, G. 17, 258). — Die freie Säure wird durch Zerlegen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure gewonnen. Glänzende, trimetrische Krystalle (RAMMELSBURG, A. 127, 202; NEGRI, G. 17, 259). Ziemlich löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem; löslich in Alkohol. Gibt, beim Erwärmen mit Chlorkalk, Chlorpikrin. Beim Eintragen von Brom in eine concentrirte Violursäurelösung entweichen Dämpfe von salpetriger Säure, und es scheidet sich Dibrombarbitursäure ab. Wird von Salpetersäure zu Nitrobarbitursäure oxydirt. Wird von  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{HJ}$  zu Uramil reducirt. Mit Ammoniumsulfid entsteht thionursaures Ammoniak. Zerfällt, beim Erwärmen mit Kalilauge (spec. Gew. = 1,2) auf  $100^\circ$ , in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Nitrosomalonsäure (BAEYER, A. 131, 292). Gibt, mit Eisenvitriolöl eine tiefköhnigsblaue Färbung. Spaltet, beim Erwärmen mit concentrirter  $\text{HCl}$ , Hydroxylamin ab. — Einbasische Säure; zerlegt Acetate. Die Salze sind meist schön gefärbt. —  $\text{NH}_4\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4$ . Dunkelblaue Prismen. —  $\text{K.A} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Prismen oder Blätter. Löst sich in heißem Wasser viel leichter als in kaltem, mit veilchenblauer Farbe. Trägt man das Salz in heiße concentrirte Salzsäure ein, so krystallisirt ein farbloses Salz  $2(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4 \cdot \text{KCl}) + \text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O}$  in Prismen. Dasselbe löst sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol. —  $\text{Mg.A}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Purpurrothe Krystalle. —  $\text{Ba.A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Rothe quadratische Tafeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser. —  $\text{Pb.A}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Kleine, rothe Krystalle. —  $\text{Ag.A}$  (CONRAD, GUTHZFIT, B. 15, 2849).

**Nitrosonitrobarbitursäure (Violantin)**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_6\text{O}_9 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Durch Vermischen der heißen concentrirten Lösungen von Nitroso- und Nitrobarbitursäure; durch Erwärmen von Hydurilsäure mit schwacher Salpetersäure (BAEYER, A. 127, 223). — Gelblichweißes, körnig-krystallinisches Pulver. Zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in Violursäure und Dilitursäure, lässt sich aber unzersetzt aus Eisessig oder Alkohol (von  $50\%$ ) umkrystallisiren. Zersetzt sich bei  $120^\circ$ . Unlöslich in Aether. Durch  $\text{H}_2\text{S}$  wird Violantin in Dilitursäure und Uramil zerlegt; mit  $\text{HJ}$  entsteht nur Uramil. Färbt sich mit Ammoniak blau. Gibt mit Magnesiumacetat einen blauen, krystallinischen Niederschlag (Violantinmagnesium?); Kupfervitriol erzeugt einen Niederschlag von nitrobarbitursäurem Kupfer, während mit Kupferacetat ein amorpher, olivengrüner Niederschlag (Violantinkupfer) ausfällt. Durch Salze zerfällt das Violantin meist in seine Bestandtheile; mit Kaliumacetat z. B. entsteht eine Fällung von saurem dilitursäurem Kalium, während sich später violursaures Kalium ausscheidet.

**Aminobarbitursäure (Uramil, Murexan)**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} \text{CH.NH}_2$ . *B.* Beim Kochen von Alloxantin mit Salmiak (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 310).  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_7 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 + \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + \text{HCl}$ . Beim Kochen von thionursaurem Ammoniak mit Salzsäure (LIEBIG, WÖHLER).  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{SO}_6 \cdot \text{NH}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Beim Behandeln von Nitroso- oder Nitrobarbitursäure mit  $\text{HJ}$  (BAEYER, A. 127, 223). Murexid (s. d.) zerfällt, beim Behandeln mit Säuren, in Alloxan (LIEBIG, WÖHLER),  $\text{NH}_3$  und Uramil (BEILSTEIN, A. 107, 183). — *D.* Man erhitzt eine Lösung von thionursaurem Ammoniak mit  $\text{HCl}$  zum Kochen. — Seideglänzende Nadeln. Molek.-Verbrennungswärme = 379 Cal. (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 307). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl; beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure und Wasser entsteht Uramilsäure. Wird von concentrirter Salpetersäure zu Alloxan oxydirt. Liefert, beim Erhitzen mit Brom, Bromaminobarbitursäure.

Löst sich unzersetzt in verdünnter kalter Kalilauge; beim Kochen damit entweicht  $NH_3$ . Bei längerem Kochen mit Ammoniak, bei Luftzutritt, geht Uramil in Murexid über; rascher erfolgt diese Oxydation beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Ammoniak. Verbindet sich mit Kaliumcyanat zu pseudoharnsaurem Kalium.

**Bromaminobarbitursäure** (?)  $C_4H_4BrN_3O_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Uramil mit 6 Thln. Brom auf  $85^\circ$  (E. MULDER, *B.* 14, 1060). — Orangeroth. Unlöslich in  $CHCl_3$  und Aether; wird von Wasser und Alkohol zersetzt. Schwefelwasserstoff scheidet  $HBr$  ab.

**Rhodaubarbitursäure**  $C_5H_3N_3SO_3 = CO \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} CH.SCN$ . *B.* Das Kaliumsalz scheidet sich aus beim Versetzen einer kalten, alkoholischen Lösung von Dibrombarbitursäure mit einer alkoholischen Rhodankaliumlösung (TRZCINSKI, *B.* 16, 1058).  $C_4H_2Br_2N_2O_3 + KSCN = C_5H_2N_3SO_3.K + Br_2$ . Man setzt so lange Rhodankalium hinzu, bis die Lösung durch Eisenchlorid geröthet wird, filtrirt dann ab, wäscht den Niederschlag mit Alkohol, trocknet ihn an der Luft und krystallisirt ihn aus heißem Wasser um. — Die freie Säure existirt nicht. Beim Versetzen einer concentrirten Lösung der Salze mit  $HCl$  entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der schon, bei gelindem Erwärmen mit Wasser, in Thiodialursäure  $C_4H_4N_2SO_3$ ,  $HCN$ ,  $HSCN$  u. s. w. zerfällt. Auch beim Erwärmen des Kaliumsalzes mit verdünnter Kalilauge tritt Spaltung in  $NH_3$  und Thiodialursäure ein. Aus der concentrirten Lösung des Kaliumsalzes wird durch Weinsäure kein Weinstein gefällt. Beim Kochen des Kaliumsalzes mit Schwefelammonium wird Rhodanammonium gebildet. —  $NH_4.C_5H_2N_3SO_3$ . *D.* und Verhalten wie beim Kaliumsalz (s. o.). —  $K.C_5H_2N_3SO_3$ . Rhombische Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Ag.C_5H_2N_3SO_3$ . Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

**ab-Dimethylbarbitursäure**  $C_6H_8N_2O_3 = CO(N.CH_3)_2.C_3H_2O_2$ . *B.* Beim Vermischen des Rohproduktes der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Malonsäure mit Dimethylharnstoff; aus Cyanacetylchlorid ( $CN.CH_2.COCl$ ) und Dimethylharnstoff, neben Cyanacetyldimethylharnstoff (MULDER, *B.* 12, 466). — Platte Nadeln. Schmelzp.:  $123^\circ$ . Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Sublimirbar. Brom wirkt substituierend.

**Dimethyldibrombarbitursäure**  $C_6H_6Br_2N_2O_3 = CO(N.CH_3)_2.C_3Br_2O_2$ . *B.* Aus ab-Dimethylbarbitursäure und Bromwasser (MULDER, *B.* 12, 467). — Krystallinisch. Schmelzpunkt:  $175-180^\circ$ .

**Thiobarbitursäure**  $C_4H_4N_2SO_2 = CS \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} CH_2$ . *B.* Das Natriumsalz  $C_4H_3N_2SO_2$ .

$Na$  scheidet sich aus beim Eingießen einer heißen, alkoholischen Lösung von Thioharnstoff in eine alkoholische Lösung von Natriummalonsäurediäthylester (MICHAEL, *J. pr.* [2] 35, 456). — Die freie Säure krystallisirt (aus Wasser) in flachen, sechsseitigen Blättern, die sich schwer in kaltem Wasser lösen. —  $Na.C_4H_3N_2S$ . Rhombische, flache Platten (aus Wasser).

**Acetylbarbitursäure**  $C_6H_6N_2O_4 = CO(NH.CO)_2.CH.CO.CH_3$ . *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung von Barbitursäure aus Malonsäure, Harnstoff und  $POCl_3$ . Unterscheidet sich von der Barbitursäure durch geringere Löslichkeit in Wasser (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2845).  $C_4H_4N_2O_3$  (Barbitursäure) +  $C_3H_4O_4$  (Malonsäure) =  $C_6H_6N_2O_4$  +  $CO_2$  +  $H_2O$ . — Pulver; löslich in kochendem Wasser. Liefert mit Bromwasser, schon in der Kälte, Dibrombarbitursäure.

**Oxalylmalondiureid**  $C_7H_4N_4O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Entsteht, neben Barbitursäure, beim Erhitzen von Alloxantin mit Vitriolöl (MATIONON, *A. ch.* [6] 28, 290). Fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser aus. — Glänzende Krystalle. Verliert bei  $105^\circ$   $1H_2O$ . Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Parabansäure und Barbitursäure.

**Uramilsäure**  $C_8H_9N_5O_7$  (?). *B.* Beim Erhitzen von Uramil mit Schwefelsäure und Wasser (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 314). — *D.* Man versetzt eine kaltgesättigte Lösung von thionursaurem Ammoniak mit wenig Schwefelsäure und verdampft bei gelinder Wärme. Bei zu viel Schwefelsäure wird keine Uramilsäure erhalten, bei zu wenig Schwefelsäure scheidet sich zunächst saures thionursaures Ammoniak ab. — Feine Nadeln oder vierseitige Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. Geht, beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure, in Nitrobarbitursäure über. Die ammoniakalische Lösung der Säure giebt mit Kalk und Barytsalzen, dicke, weisse Niederschläge, die in viel Wasser verschwinden. Silbernitrat fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes einen voluminösen, weißen Niederschlag  $C_8H_8N_6O_7.Ag_4$  (?).

**Thionursäure** (Sulfaminbarbitursäure)  $C_4H_5N_3SO_6 + \frac{1}{2}H_2O = CO \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} CH.NH.SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Beim Versetzen von Alloxan mit Ammoniumsulfid (LIEBIG,



WÖHLER, A. 26, 268).  $C_4H_2N_2O_4 + SO_2 + 3NH_3 = C_4H_3N_3SO_6(NH_4)_2$ . Beim Erwärmen von Nitrosobarbitursäure mit Ammoniumsulfid (BAEYER, A. 127, 210). — D. des Ammoniaksalzes. Man versetzt Ammoniumsulfid mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, giebt Alloxanlösung hinzu, erhitzt langsam zum Kochen und erhält  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Sieden (L., W.). — Die freie Säure, aus dem Bleisalz mit  $H_2S$  erhalten, bildet eine undeutlich-kristallinische Masse, die stark sauer reagirt. Hält  $1\frac{1}{2} H_2O$  (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 311). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. Neutralisationswärme: MATIGNON. Sie zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Uramil und Schwefelsäure. Das Ammoniaksalz reducirt Silberlösung unter Spiegelbildung.

Salze: LIEBIG, WÖHLER: MATIGNON, A. ch. [6] 28, 311. —  $NH_4C_4H_3N_3SO_6$ . Seideglänzende Nadeln (M.). —  $(NH_4)_2C_4H_3N_3SO_6 + H_2O$ . Vierseitige Tafeln und Blättchen. Das trockene Salz zerfällt bei  $200^\circ$  in Ammoniumsulfat und Xanthin. 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,78 Thle. und bei  $100^\circ$  33,9 Thle. wasserhaltigen Salzes. Molek.-Verbrennungswärme = 528,4 Cal. (M.). —  $Na_2C_4H_3N_3SO_6$ . Seideglänzende Nadeln (M.). —  $Na_2C_4H_3N_3SO_6 + 5\frac{1}{2}(?)H_2O$  (M.). —  $K_2C_4H_3N_3SO_6 + H_2O$ . Blättchen. —  $K_2C_4H_3N_3SO_6 + H_2O$ . 1 Thl. wasserhaltiges Salz löst sich bei  $18^\circ$  in 2877 Thln. und bei Siedehitze in 40 Thln. Wasser (M.). —  $Ca_2C_4H_3N_3SO_6$ . Feine, kurze Prismen. —  $Pb_2C_4H_3N_3SO_6 + H_2O$ . Wird aus der heißen Auflösung des Ammoniaksalzes, durch Bleizucker, als gelatinöser Niederschlag gefällt, der beim Erkalten in feine Nadeln übergeht.

Xanthin  $C_4H_3N_3O_2$ . B. Beim Erhitzen von thionursäurem Ammoniak über freiem Feuer bis zur Verkohlung (FINCK, A. 132, 298).  $C_4H_3N_3SO_6(NH_4)_2 = C_4H_3N_3O_2 = (NH_4)_2SO_4$ . Beim Erhitzen von Pseudoharnsäure mit Vitriolöl auf  $150^\circ$  (GRIMAUZ, B. 31, 536).  $C_4H_6N_4O_4 = C_4H_3N_3O_2 + CO_2 + NH_3$ . — Weißes Pulver, so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 4000 Thln. kochenden Wassers (F.). Wird beim Kochen mit starker Salpetersäure nicht angegriffen und nicht gelöst. Löst sich leicht in verdünnten Alkalien und wird daraus durch  $CO_2$  gefällt. Leicht und unzersetzt löslich in warmem Vitriolöl. Bildet mit Schwefelsäure eine blättrige Verbindung, welche durch Wasser total zerlegt wird. Bildet mit den Erden gelbe, unlösliche Verbindungen. Die Lösung in schwachem Ammoniak fluorescirt blau wie Chininlösung (charakteristische Reaktion) (GRIMAUZ). —  $C_4H_3N_3O_2 \cdot Ag_2O$ . Wird beim Fällen der ammoniakalischen Xanthinlösung mit  $AgNO_3$  als gelber, flockiger Niederschlag erhalten, der sich nicht in Wasser oder  $NH_3$  löst.

Dibarbitursäure  $C_8H_6N_4O_6 = CO(NH.CO)_2.C:C(NH.CO)_2.CH_2(?)$ . B. Beim Erhitzen gleicher Theile Barbitursäure und Glycerin auf  $150^\circ$  entsteht dibarbitursäures Ammoniak (BAEYER, A. 130, 145).  $2C_4H_4N_2O_3 = C_8H_6N_4O_6 + H_2O$ . — Krystallpulver, fast unlöslich in Wasser. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Die Säure geht, beim Behandeln mit Bromwasser, bald in Dibromdibarbitursäure über. Zweibasische Säure; die sauren Salze sind meist amorph und in Wasser schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden durch Alkohol gefällt. —  $NH_4C_8H_6N_4O_6$ . Mikroskopische Nadeln. In kaltem Wasser unlöslich, löslich in  $NH_3$  und daraus durch Essigsäure fällbar. —  $Na_2C_8H_4N_4O_6 + 2H_2O$ . —  $K_2C_8H_4N_4O_6 + xH_2O$ . Gelatinöser Niederschlag; nach dem Trocknen amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

Dibromdibarbitursäure  $C_8H_4Br_2N_4O_6 + H_2O$ . B. Dibarbitursäure wandelt sich, beim Behandeln mit Wasser und Brom, in kurzer Zeit in die Verbindung  $C_8H_4Br_2N_4O_6$ . HBr um, welche an heißes Wasser oder Alkohol die Bromwasserstoffsäure abgiebt (BAEYER). — Farblose, glänzende Prismen. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Wird von HJ zu Dibarbitursäure reducirt. —  $C_8H_4Br_2N_4O_6 \cdot HBr$ . Gelbe Prismen, in kaltem Wasser fast unlöslich. Entsteht auch beim Uebergießen von Dibarbitursäure mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure.

Malobiursäure (Malonylbiuret)  $C_5H_7N_3O_4 = CO(NH.CO)_2.CH.CO.NH_2(?)$ . B. Beim Erhitzen von Barbitursäure mit überschüssigem Harnstoff auf  $150-170^\circ$  (BAEYER, A. 135, 312).  $C_4H_4N_2O_3 + CH_4N_2O = C_5H_7N_3O_4 \cdot NH_4$ . Beim Kochen von Cyanuromalsäure mit Salzsäure (NENCKI, B. 5, 888).  $C_5H_6N_3O_4 = C_5H_6N_3O_4 + CNH$ . — Wird aus den Salzen als körniger Niederschlag gefällt, kann aber durch anhaltendes Reinigen krystallisirt (in Nadeln) erhalten werden. Geht, beim Erhitzen mit Salpetersäure, in Nitrobarbitursäure über. Mit Brom und Wasser entsteht Dibrombarbitursäure. —  $K_2C_5H_4N_3O_4 + H_2O$ . Lange Nadeln. Löslich in 6 Thln. heißem Wasser, schwer in kaltem (N.).

Cyanuromalsäure  $C_6H_6N_4O_4$ . B. Beim Auflösen von Barbitursäurecyanid in Kalilauge (NENCKI, B. 5, 887).  $C_4H_4N_2O_3(CN)_2 + H_2O = C_6H_6N_4O_4$ . — Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Sehr unbeständig; zersetzt sich schon an der Luft, rasch durch Kochen mit Salzsäure, in Blausäure und Malobiursäure. —  $K_2C_6H_4N_4O_4$ . Nadeln.

3. Amide der Säuren  $C_4H_6O_4$ .

**Succinaminsäure, Aethanamidsäure**  $C_4H_7NO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH_2 \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$ . *B.* Beim Erwärmen von Succinimid mit der äquivalenten Menge Baryt (TEUCHERT, *A.* 134, 136). Die Lösung wird im Exsiccator konzentriert und dann mit Alkohol erst Baryumsuccinat und dann succinaminsaures Baryum gefällt. MENSCHUTKIN (*A.* 162, 175) kocht (fünf Minuten lang) Succinimid mit Kalkmilch, filtrirt, sättigt das Filtrat mit  $CO_2$ , dampft ein und fällt die konzentrierte kalte Lösung mit Weingeist. Ebenso wie Kalk wirkt Bleiglätte (TEUCHERT). Beim Erwärmen von 1 Thl.  $\alpha$ -Nitrosovaleriansäure mit 2 Thln. Essigsäureanhydrid auf  $100^\circ$  (WOLFF, *A.* 260, 114).  $CO_2.H.C_2H_4.C(N.OH).CO_2H = C_4H_7NO_3 + CO_2$ . Beim Erhitzen von Nitrosovaleriansäure für sich (SERDA, WIEDEMANN, *B.* 23, 3285).

*Salze:* TEUCHERT. Die Salze zersetzen sich meist beim Kochen mit Wasser. — K.Ä. Äußerst hygroskopische, blätterig krystallinische Masse (LANDSBERG, *A.* 215, 201). —  $Mg.\bar{A}_2 + 6H_2O$ . Krystallisirt auch mit  $3H_2O$  (LANDSBERG). —  $Ca.\bar{A}_2$ . In Wasser äußerst leicht löslich und kann daraus nicht krystallisirt erhalten werden. Wird durch Alkohol als Pulver oder in Nadeln gefällt (MENSCHUTKIN). —  $Ba.\bar{A}_2$ . Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser, nicht in absolutem Alkohol. —  $Zn.\bar{A}_2$ . —  $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$ . —  $Pb.\bar{A}_2$ . *D.* Man kocht Succinimid mit Bleiglätte und Wasser, fällt mit  $CO_2$ , filtrirt und fällt mit absolutem Alkohol. — Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser. —  $Mn.\bar{A}_2 + 5H_2O$ . —  $Cu.\bar{A}_2$ . —  $Ag.\bar{A}$ . Krystallinischer Niederschlag, scheidet sich beim Stehen in rhombischen Säulen aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

**Methylsuccinaminsäure**  $C_5H_9NO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH.CH_3 \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$ . *B.* Bei 6—12stündigem Erhitzen auf  $100^\circ$  von  $\gamma$ -Nitrosovaleriansäure mit Vitriolöl (BREDT, BOEDDINGHOUS, *A.* 251, 319). — Krystalle. Spaltet sich beim Erhitzen in Methylsuccinimid und Wasser.

**Aethylsuccinaminsäure**  $C_6H_{11}NO_3 = \begin{matrix} CH_2.CO.NH.C_2H_5 \\ | \\ CH_2.CO_2H \end{matrix}$ . *B.* Man erhält das Baryumsalz beim Erwärmen von Aethylsuccinimid mit Barytwasser. —  $Ba(C_6H_{10}NO_3)_2$ . Undeutliche Krystalle, leicht löslich in Wasser (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 92).

**Aethylendisuccinaminsäure**  $C_{10}H_{16}N_2O_6 = C_2H_4(NH.CO.C_2H_4.CO_2H)_2$ . *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen von 22,4 g Aethylendisuccinimid  $C_2H_4(N.C_2H_4O_2)_2$  mit 20 g Barythydrat und Wasser (MASON, *Soc.* 55, 12). — Große, quadratische Tafeln. Schmelzp.:  $184-185^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether und Ligroin. Geht, durch Erwärmen mit säurehaltigem Wasser, sehr leicht in Aethylendisuccinimid über. —  $Ca.C_{10}H_{14}N_2O_6 + 3H_2O$ . Große Prismen. —  $Ag_2.\bar{A}$ . Unlöslicher Niederschlag.

**Dibromsuccinaminsäure**  $C_4H_5Br_2NO_3 = NH_2.CO.C_2H_2Br_2.CO_2H$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des Dibrombernsteinsäuremonoäthylester fällt das Ammoniaksalz der Dibromsuccinaminsäure nieder (CLAUS, *B.* 15, 1845). Dasselbe löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus in eisblumenartigen Formen. Verdünnte Salzsäure scheidet aus dem Salze sofort Dibrombernsteinsäure aus.

Dieselbe (?) Dibromsuccinaminsäure entsteht beim Stehenlassen einer Eisessigsäurelösung von Fumaraminsäure mit Brom (MICHAËL, WING, *Am.* 6, 421). — Rechtwinkelige Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Zerfällt, beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure, in  $NH_3$  und Dibrombernsteinsäure.

**3,3-Diodsuccinaminsäure**  $C_4H_5J_2NO_3$ . **Aethylester**  $C_6H_5J_2NO_3 = NH_2.CO.CJ_2.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Beim Eintragen von Jod in eine ätherische Lösung von Diazosuccinaminsäureäthylester (CURTIUS, KOCH, *B.* 19, 2462). — Nadeln (aus Wasser). Wird bei  $110^\circ$  dunkelorange, erweicht bei  $128^\circ$  und schmilzt bei  $134^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Verbindungen**  $C_4H_5N_2O_3 = CO_2H.C_2H_3(NH_2).CO.NH_2$ . *a. Links-Asparagin (Aminosuccinaminsäure)*  $C_4H_8N_2O_3 + H_2O$ . *V.* In sehr vielen Pflanzen, im Zellsaft gelöst, namentlich in gewissen Entwicklungszuständen. Es entsteht aus den Albuminaten und geht später wieder in diese über. Asparagin wurde beobachtet in den Spargeln (*Asparagus officinalis*) (VAUQUELIN, ROBQUET), Wicken, Süßholzwurzel, Althäawurzel, süßen Mandeln (0,4%) (PORTES, *B.* 9, 1934), Runkelrüben (DUBRUNFAUT, *J. pr.* 53, 508); besonders viel in den Keimpflanzen der Papilionaceen. In destillirtem Wasser gezogene, 10—12 cm lange Lupinenkeimlinge enthielten gegen 25% der Trockensubstanz an Asparagin (SCHULZE, UMLAUT, *Jahresb. d. Agrikulturchem.* 1875, 144). Besonders reich an Asparagin (bis zu 30% der Trockensubstanz) sind Keimlinge von gelben Lupinen, die etwa zehn Tage im Dunkeln und dann einige Wochen bei beschränktem



Lichtzutritt vegetiren. Es findet sich am reichlichsten in den Axenorganen der Keimlinge (SCHULZE, BARBIERI, *J. pr.* [2] 27, 340). — *B.* Aus Asparaginsäuremonoäthylester und konc.  $\text{NH}_3$  (SCHAAL, *A.* 157, 25). Rechts- und Linksasparagin entstehen beim Erhitzen von  $\beta$ -Asparaginsäuremonoäthylester  $\text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  mit alkoholischem  $\text{NH}_3$  auf  $100^\circ$  (PIUTTI, *G.* 18, 460). — *D.* Althäawurzel oder Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica*) (GORUP, *A.* 125, 291) wird mit Wasser ausgekocht, der konzentrierte Auszug dialysirt (BUCHNER, *J.* 1862, 310) und die durchgegangene Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. — Man lässt Wicken, Erbsen, Bohnen u. s. w. (auf feuchtem Sand) keimen, presst aus und verdampft den aufgekochten und filtrirten Saft (PIRIA, *A.* 68, 343). Zur Abscheidung des Asparagins benutzt man seine Fällbarkeit durch  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (SCHULZE, *B.* 15, 2855). — Große, rhombische (linkshemiédrische) Krystalle. Spec. Gew. = 1,552 (RÜDORFF, *B.* 12, 252); 1,548 bei  $4^\circ$  (PIUTTI, *G.* 18, 477). Geschmacklos. Molek.-Verbrennungswärme = 448,4 Cal. (BERTHELOT, ANDRÉ, *Bl.* [3] 4, 226); = 463,5 Cal. (STOHMANN, LANGBEIN, *J. pr.* [2] 44, 380). Dreht, in wässriger oder alkalischer Lösung, die Polarisationsenebene des Lichtes nach links, in saurer Lösung nach rechts (PASTEUR, *A. ch.* [2] 31, 67). In salzsaurer Lösung (von 10 Volumprocenten) wurde für die Natriumlinie =  $+37^\circ 27'$  gefunden, für die Lösung in Wasser =  $-6^\circ 14'$  (CHAMPION, PELLET, *B.* 9, 724). Einfluss von  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf das Drehungsvermögen des Asparagins: BECKER, *B.* 14, 1031. Bei Zusatz von Essigsäure nimmt das Drehungsvermögen nach links ab, wird durch steigende Mengen von Essigsäure = 0 und dann nach rechts (*B.*). Molekularbrechungsvermögen = 57,06 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 354). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 483. — Verbindet sich mit Basen (wie eine einbasische Säure), mit Säuren und Salzen. Beim Kochen mit starken Basen oder Säuren zerfällt es in  $\text{NH}_3$  und Asparaginsäure. Verhalten des Asparagins gegen Wasser, Kalk und verdünnter Schwefelsäure: B. SCHULZE, *J. Th.* 1883, 72. Wird von kalter verdünnter Natronlauge schneller zerlegt, als von verdünnter  $\text{HCl}$  (BERTHELOT, ANDRÉ, *A. ch.* [6] 11, 322). Salpetrige Säure erzeugt Aepfelsäure. Bei der Gährung des rohen Asparagins entsteht bernsteinsaures Ammoniak (PIRIA), ebenso bei der Gährung von reinem Asparagin mit faulem Käse (DESSAIGNES, *J.* 1850, 414). Brom wirkt auf, in Wasser vertheiltes, Asparagin heftig ein und bildet Bromoform, Di- und Tribromacetamid,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$  und eine bei  $105$ — $110^\circ$  schmelzende Substanz (GUARESCHI, *J.* 1876, 776). Geht, beim Kochen mit Methyljodid,  $\text{KOH}$  und Holzgeist, in Fumaraminsäure über. Aethyljodid wirkt in anderer Weise ein (MICHAEL, *Wing*, *Am.* 6, 422).

Löslichkeit. 1 Thl. krystallisirten Asparagins löst sich

	bei $0^\circ$	$10,5^\circ$	$28^\circ$	$40^\circ$	$50^\circ$	$78^\circ$	$100^\circ$
in Thln. Wasser	105,26	55,86	28,32	17,45	11,11	3,58	1,89

(GUARESCHI). 1 Thl. wasserfreies Asparagin löst sich bei  $10^\circ$  in 82 Thln. und bei  $20^\circ$  in 47 Thln.  $\text{H}_2\text{O}$ ; spec. Gew. der wässrigen Lösungen: BECKER, *B.* 14, 1030. Löst sich nicht in kaltem, absolutem Alkohol.

Nachweis des Asparagins in Pflanzensäften: E. SCHULZE, *Fr.* 22, 325.

Quantitative Bestimmung. Man kocht die in 100 ccm Wasser gelöste Substanz (50—300 mg Asparagin enthaltend) mit 10 ccm Salzsäure eine Stunde lang und bestimmt den gebildeten Salmiak volumetrisch im Azotometer. Man überzeugt sich vorher, ob und wie viel Gas dieselbe Lösung mit Natriumhypobromit entwickelt, vor dem Kochen mit Salzsäure (SACHSSE, *J. pr.* [2] 6, 118). Oder man zerlegt mit Salzsäure, verdunstet zur Trockene, kocht den Rückstand mit  $\text{SrCO}_3$  und fällt die concentrirte Lösung mit Kupferacetat. Der nach 12—24stündigem Stehen in der Kälte filtrirte Niederschlag wird durch salpetrige Säure (rauchende Salpetersäure und Wasser) zerlegt und der frei werdende Stickstoff gemessen (SACHSSE, *Chem. d. Farbstoffe*, 1877, S. 264). Man kocht die Substanz zwei Stunden lang mit  $7\frac{1}{2}$ —10 Volumprocenten concentrirter Salzsäure, zerlegt den gebildeten Salmiak durch  $\text{MgO}$  und bestimmt das entwickelte Ammoniak titrimetrisch. 1 Mol.  $\text{NH}_3$  entspricht 1 Mol. Asparagin (E. SCHULZE, *J. pr.* [2] 31, 245).

Verbindungen: DESSAIGNES, *A.* 82, 237. —  $2\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 + \text{HCl}$ . *B.* Beim Ueberleiten von  $\text{HCl}$  über wasserfreies Asparagin. —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\cdot\text{HCl}$ . *B.* Aus wasserhaltigem Asparagin und  $\text{HCl}$ -Gas, oder durch Lösen von Asparagin in (1 Mol.) Salzsäure und Fällen mit Weingeist.

$\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3)_2$ . Amorph. —  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3)_2$  (DESSAIGNES, CHAUTARD). —  $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3)_2$ . Prismen. —  $\text{Hg}_2\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$  (?). —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{HgCl}_2$ . —  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3)_2$ . Blauer Niederschlag. Entsteht beim Fällen von Asparagin mit Kupferacetat. Fast unlöslich in kaltem Wasser (PIRIA). —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3$ . —  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3\cdot 2\text{AgNO}_3$  (*D.*, *Ch.*). — Rechtsweinsäures Asparagin krystallisirt leicht (Unterschied von Linksweinsäure) (PASTEUR, *J.* 1853, 419).

**b. Rechts-Asparagin.** *B.* Findet sich, neben gewöhnlichem Links-Asparagin, in Wickenkeimlingen (PIUTTI, *G.* 17, 182). Entsteht, neben Links-Asparagin, aus Asparaginsäureäthylester und  $NH_3$  (PIUTTI, *G.* 17, 126, 187). Krystallisiert in rhombischen, rechts-hemiédrischen Krystallen, welche das Spiegelbild der Links-Asparaginkrystalle sind. Gleicht ganz dem Links-Asparagin und verhält sich auch ganz wie dieses, besitzt aber einen süßen Geschmack und ist, in wässriger Lösung, rechtsdrehend. Spec. Gew. = 1,528 bei 4° (PIUTTI, *G.* 18, 477). In kaltem Wasser etwas leichter löslich als Links-Asparagin. Liefert ganz dieselben Derivate wie Asparagin; dieselben haben die gleichen Schmelzpunkte u. s. w., besitzen aber ein entgegengesetztes Drehungsvermögen.

**c. Inaktives  $\alpha$ -Asparagin**  $C_4H_8N_2O_3 + H_2O = NH_2.CO.CH(NH_2).CH_2.CO_2H + H_2O$ . *B.* Beim Erhitzen von Aminosuccinimid  $C_4H_8N_2O_3$  oder Asparaginsäurediäthylester mit konc. wässrigem  $NH_3$  auf 100° (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 229; PIUTTI, *G.* 18, 474). Aus  $\alpha$ -Asparaginsäuremonoäthylester ( $CO_2C_2H_5$ ). $CH(NH_2).CH_2.CO_2H$  und alkoholischem  $NH_3$  bei 100–105° (PIUTTI, *G.* 18, 463). — Triklone (BRUGNATELLI, *G.* 18, 465) Tafeln. Zersetzt sich bei 213–215°, ohne zu schmelzen. Mäfsig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. —  $Cu.A_2 + 2H_2O$ . Blaue Prismen. —  $C_4H_8N_2O_3.HCl$ . Zerfließliche, krystallinische Masse.

**Methylasparagin (Methylaminosuccinaminsäure)**  $C_6H_{10}N_2O_3 + H_2O = NH_2.CO.CH(NH.CH_3).CH_2.CO_2H$ . *B.* Entsteht, neben wenig Methylasparaginsäureimid  $C_6H_8N_2O_3$ , bei der Einwirkung von wässrigem  $NH_3$  auf Methylasparaginsäurediäthylester (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 427). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Cu.A_2$ . Hell-violett-blaue Schuppen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 191°. Mäfsig löslich in Wasser.

**Dimethylasparagin (Methylaminomethylsuccinaminsäure)**  $C_6H_{12}N_2O_3 = NH(CH_3).CH \begin{smallmatrix} \diagup CO.NH.CH_3 \\ \diagdown CH_2.CO_2H \end{smallmatrix}$ . *B.* Entsteht, neben dem Körper  $C_6H_{10}N_2O_3$  (s. u.), bei mehr-tägigem Digeriren einer wässrigen Lösung von Methylaminosuccindimethylamid  $NH(CH_3).CH(CO.NH.CH_3).CH_2.CO.NH.CH_3$  auf dem Wasserbade (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 424). — Feine, glänzende Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 291°. Inaktiv. —  $Cu.A_2 + 2H_2O$ . Hellblaue Warzen oder auch Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_6H_{12}N_2O_3.HNO_3 + H_2O$ . Prismen.

**Verbindung (Methylasparaginsäuremethylimid) (?)**  $C_6H_{10}N_2O_3 = NH(CH_3).CO.CH \begin{smallmatrix} \diagup N(CH_3) \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} CO (?)$ . *B.* Siehe Dimethylasparagin  $C_6H_{12}N_2O_3$  (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 425). Unterscheidet sich vom Dimethylasparagin durch die geringere Löslichkeit in kaltem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser, in Methylamin und Methylasparaginsäure.

**$\beta$ -Aethylasparagin**  $C_6H_{12}N_2O_3 = NH(C_2H_5).CO.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Asparaginsäure- $\beta$ -Monoäthylester und Aethylamin bei 100° (PIUTTI, *G.* 18, 480). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 258–260°. Inaktiv. —  $Cu.A_2$ . Blaue, glänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser.

**$\beta$ -Allylasparagin**  $C_7H_{12}N_2O_3 = NH(C_3H_5).CO.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ . *B.* Aus Asparaginsäure- $\beta$ -Monoäthylester und Allylamin (PIUTTI, *G.* 18, 482). — Perlmutterglänzende Schuppen. Schmilzt, unter Zersetzung, bei 258–261°. Wenig löslich in kaltem Wasser und noch weniger in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

**Asparaginähnliche Substanz**  $C_8H_{16}N_3O_6$  in den Wickensamen: RITHAUSEN, *J. pr.* [2] 7, 374.

**Bernsteinsäureimid (Succinimid, Butanimid)**  $C_4H_6NO_2 + H_2O = \begin{smallmatrix} CH_2.CO \\ \diagdown CH_2.CO \end{smallmatrix} NH + H_2O$ . *B.* Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Bernsteinsäureanhydrid (D'ARCEY, *A.* 16, 215). Bei der Destillation von bernsteinsaurem Ammoniak oder beim Erhitzen von Succinamid auf 200° (FEHLING, *A.* 49, 196). — *D.* Bernsteinsaures Ammoniak wird möglichst rasch destilliert. — Tafelförmige, rhombische Oktaëder. Das wasserfreie Succinimid wird (aus trockenem Aceton) in Rhombenoktaëdern erhalten (BUNGE, *A. Spl.* 7, 118). Schmelzp.: 125–126° (ERLENMEYER, *Z.* 1869, 174). Siedep.: 287–288° (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 166). Molekulare Verbrennungswärme = 439,3 Cal. (BERTHELOT, FOGH, *Bl.* [3] 4, 229). Elektrische Leitfähigkeit: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 54. Löst sich reichlich in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol. Geht, beim Erwärmen mit der äquivalenten Menge Barytwasser, in Succinaminsäure über, zerfällt aber beim Erhitzen damit in  $NH_3$  und Bernsteinsäure. Beim Kochen mit Kalkmilch wird vorzugsweise nur Succinaminsäure gebildet. Geht, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100°, in Succinamid über (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 181). Liefert, bei der Destillation über Zinkstaub, Pyrrol  $C_4H_5N$ . Wird



von Alkohol und Natrium, in der Wärme, zu Pyrrolidin  $\text{NH}\cdot\text{C}_4\text{H}_8$  reducirt. Beim Einleiten von Chlor in Succinimid bei  $160^\circ$  entstehen Mono- und Dichlormaleinsäureimid. Ebenso wirkt Brom; mit  $\text{KBrO}$  + Kalilauge entsteht aber  $\beta$ -Aminopropionsäure. Verhalten gegen  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{HJ}$ : BERNTHSEN, *B.* 13, 1048. Verhalten gegen trockenes Ammoniak: RUBZOW, *Z.* 17, 277. Der Wasserstoff der  $\text{NH}$ -Gruppe kann durch Metalle ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Hg}$ ) und Radikale vertreten werden.

Salze: LANDSBERG, *A.* 215, 200. —  $\text{Na}\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Kleine Nadeln. —  $\text{K}\cdot\text{A} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Man versetzt eine alkoholische Succinimidlösung mit (1 Mol.) alkoholischen Kalis und füllt mit Aether. — Scheidet sich wasserfrei als Pulver oder mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in kleinen Nadeln ab. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Lässt man die wässrige Lösung des Salzes über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunsten, so krystallisirt succinaminsaures Kalium aus. —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Wird durch Füllen einer alkoholischen Succinimidlösung mit Baryumäthylat bereitet. Leicht löslich in Wasser. Versucht man, das Salz in wässrigen Lösungen darzustellen (aus Succinimidnatrium und Baryumacetat u. s. w.), so erhält man nur succinaminsaures Baryum. —  $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2)_2$ . Nadeln (DESSAIGNES, *A.* 82, 234), in Wasser außerordentlich leicht löslich, ziemlich leicht in Alkohol (MENSCHUTKIN). —  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{HgCl}$ . Krystallfittig, in Wasser leicht löslich (MENSCHUTKIN). —  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{CN}$  (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 93). —  $3\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2)_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Hellblauer, voluminöser Niederschlag, erhalten aus dem Natriumsalz mit Kupferacetat, unter Zusatz von Alkohol. Leicht löslich in Wasser. Geht beim Erhitzen auf  $100^\circ$  über in das Salz  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2)_2 + \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (LANDSBERG). —  $\text{Ag}\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2$ . *D.* Man setzt  $\text{AgNO}_3$  zu einer kochenden, alkoholischen, mit wenig  $\text{NH}_3$  versetzten Lösung von Succinimid. — Nadeln, wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol (LAURENT, GERHARDT). In wasserhaltigem Zustande  $\text{Ag}\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  erhält man es beim Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser (GERHARDT, LAURENT; TEUCHERT, *A.* 134, 150), aus Succinimid und Silberoxyd (BUNGE, *A. Spl.* 7, 119) oder durch Fällen des Kaliumsalzes mit  $\text{AgNO}_3$  (LANDSBERG). Es bildet sich stets in Gegenwart von mäßig viel  $\text{NH}_3$ . Verliert das Krystallwasser nicht über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wohl aber bei  $80^\circ$ . — Kleine Krystalle, in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich. Giebt mit Jod Jodsuccinimid und mit Succinylchlorid Trisuccinamid. Durch Äthyljodid wird Succinimid regenerirt. Löst sich sehr leicht in Ammoniak. Diese Lösung giebt, beim freiwilligen Verdunsten, Säulen von  $\text{Ag}\cdot\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2 + \text{NH}_3$ , die mit Kali, schon in der Kälte, Ammoniak entwickeln (LAURENT, GERHARDT).

Succinchlorimid  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NCl}$ . *B.* Man versetzt eine wässrige Succinimidlösung mit überschüssiger Essigsäure und dann mit concentrirter Chlorkalklösung (BENDER, *B.* 19, 2273). — Große Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.:  $148^\circ$ . Durch  $\text{HCl}$ , Alkalien u. s. w. wird Succinimid regenerirt.

Succinbromimid  $\text{C}_4\text{H}_4\text{BrNO}_2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NBr}$ . *B.* Aus Succinimid und  $\text{HBrO}$  (oder  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot\text{NNHBr}$ ) (SELIWANOW, *B.* 26, 425). Beim Eintropfen von 32 g Brom in eine eiskalt gehaltene Lösung von 20 g Succinimid und in 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  und 8 g  $\text{NaOH}$  (LENGFELD, STIEGLITZ, *Am.* 15, 215). — Kurze, tetragonale Prismen (aus Benzol). Schmilzt nicht unzersetzt bei  $172,5$ – $178,5$  (L., *Str.*);  $173$ – $175^\circ$  (S.). Schwer löslich in Benzol und Aether, leicht in Aceton, Essigäther und Essigsäure. Zerfällt, mit Wasser, in Succinimid und  $\text{HBrO}$  (S.). Mit Natriummethylat entstehen Succinimid und die Körper  $\text{C}_{10}\text{N}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$  und  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$ . Der Körper  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$  schmilzt bei  $65,5^\circ$ , löst sich leicht in Wasser, Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ , schwer in Aether. Von konc.  $\text{HCl}$  wird er, bei  $100^\circ$ , und ebenso durch Natriummethylat in Bernsteinsäure und die Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$  (Tafeln, schmilzt bei  $272^\circ$  unter Zersetzung, sehr schwer löslich in absol. Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ ) zerlegt. — Der Körper  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$  entsteht, in größerer Menge, bei Anwendung von verd. Natriummethylat; er schmilzt bei  $33,5^\circ$ , löst sich schwer in Ligroin, aber leicht in Wasser, Alkohol u. s. w.

Bromsuccinimid  $\text{C}_4\text{H}_4\text{BrNO}_2 = \begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CO} \\ \text{CHBr}\cdot\text{CO} \end{matrix} \rangle \text{NH}$ . *B.* Bei dreistündigem Erhitzen auf  $120$ – $130^\circ$  von 5 g völlig entwässertem Succinimid mit 8 ccm einer Lösung von (1 Vol.) Brom in (2 Vol.)  $\text{CHCl}_3$  (KUSSEROW, *A.* 252, 158). — Unbeständiges Oel.

Succinjodimid  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NJ}$ . *B.* Aus Succinimidsilber und einer Lösung von Jod in Aceton (BUNGE, *A. Spl.* 7, 119). — Quadratische Prismen, sehr leicht löslich in Aceton und Wasser, schwerer in Alkohol. Zersetzt sich bei  $100^\circ$ . Giebt mit Silberoxyd Succinimidsilber. Entwickelt aus angesäuerter Jodkaliumlösung 2 At. Jod (SELIWANOW, *B.* 26, 986).  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NJ} + \text{KJ} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NH} + \text{HJO} + \text{KJ} + \text{HCl} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{NH} + \text{KCl} + \text{J}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Methylsuccinimid  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2 = \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\cdot\text{N}\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Bei der Destillation von bernsteinsaurem Methylamin (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 92). Beim Erhitzen von Methylsuccin-

aminsäure (BREDT, BOEDDINGHOUS, A. 251, 320). — Monokline (FOCK, A. 251, 321) Tafeln (aus Aceton). Schmelzpz.: 66,5°; Siedepz.: 234°.

**Aethylsuccinamid**  $C_6H_9NO_2 = C_4H_4O_2 \cdot N \cdot C_2H_5$ . B. Durch Destillation von saurem bernsteinsäuren Aethylamin (MENSCHUTKIN). Durch Versetzen einer Lösung von Succinimidnatrium in absolutem Alkohol mit Aethyljodid (LANDSBERG, A. 215, 212). — Lange, lanzettförmige Krystalle. Schmelzpz.: 26°. Siedepz.: 234°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Liefert, bei der Destillation über Zinkstaub, Aethylpyrrol  $C_4H_7N(C_2H_5)$ .

**Succinimidäthyläther**  $C_6H_9NO_2$ . B. Bei mehrwöchentlichem Stehen von trockenem Succinimidsilber mit  $C_2H_5J$  (+  $CHCl_3$ ) (COMSTOCK, WHEELER, Am. 13, 522). — Flüssig. Siedet nicht unzersetzt bei 144–146° bei 20 mm. Scheidet an feuchter Luft Succinimid ab.

**Propylsuccinimid**  $C_7H_{11}NO_2 = C_4H_4O_2 \cdot N \cdot C_3H_7$ . Erstarrt im Kältemischung und schmilzt dann bei +15–16°. Siedepz.: 247–248°; 136–137° bei 27 mm (COMSTOCK, WHEELER, Am. 13, 524).

**Succinimidpropyläther**  $C_7H_{11}NO_2$ . B. Bei fünfwöchentlichem Stehen von getrocknetem Succinimidsilber mit Propyljodid (+  $CHCl_3$ ) (COMSTOCK, WHEELER). — Flüssig. Siedepz.: 153–154° bei 19 mm.

**Allylsuccinimid**  $C_7H_9NO_2 = C_4H_4O_2 \cdot N \cdot C_3H_5$ . Flüssig. Siedepz.: 244–245° bei 730 mm; spec. Gew. = 1,543 bei 0°;  $n_D^{20} = 1,0677$  bei 100°/4°.

**Aethylendisuccinimid**  $C_{10}H_{12}N_2O_4 = C_3H_4(N \cdot C_2H_5O_2)_2$ . B. Man erhitzt 60 g Bernsteinsäure mit 20 g Aethylendiaminhydrat und etwas Wasser, bis die Temperatur auf 195° gestiegen ist, und krystallisiert dann das Produkt aus 800 ccm um (MASON, Soc. 55, 11). — Dicke, prismatische Nadeln. Schmelzpz.: 250–251°; Siedepz.: 395°. Sublimiert in langen Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, spurenweise löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser auf 180° entsteht Aethylendiaminhydrobromid.

**Propylendisuccinimid**  $C_{11}H_{14}N_2O_4 = \begin{matrix} CH_3 \cdot CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \rangle (N \cdot C_4H_9O_2)_2$ . B. Bei 2stündigem Erhitzen auf 150–160° von (1 Mol.) Propylendiamin mit (2 Mol.) Bernsteinsäureanhydrid (STRACHE, B. 21, 2360). — Syrup, der langsam krystallinisch erstarrt. Schmelzpz.: 98–100°.

**Succinimidoessigester**  $C_8H_{11}NO_4 = C_4H_4O_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Succinimid, Natriumäthylat und Chloressigsäureester (HALLER, ARTH, J. 1887, 1605). — Nadeln (aus Aether). Schmelzpz.: 66,5°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Na \cdot C_8H_{10}NO_4$ . Gallertartig.

**Aminosuccinimid (Asparaginimid)**  $C_4H_6N_2O_2 = \begin{matrix} NH_2 \cdot CH \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \rangle NH$ . B. Bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen auf 105–110° von 10 g Brombernsteinsäurediäthylester mit 40 g alkoholischem  $NH_3$  (von 12%) (KÖRNER, MENOZZI, G. 17, 173). Man wäscht das ausgeschiedene Produkt mit kaltem Wasser und krystallisiert es aus heissem Wasser um. — Nadeln. Schwärzt sich gegen 250°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in  $NH_3$  und inaktive Asparaginsäure. Wandelt sich, beim Erhitzen mit wässrigem  $NH_3$  auf 100°, in Asparagin um. Entsteht auch, in kleiner Menge, aus Fumarsäurediäthylester und alkoholischem  $NH_3$  bei 100° (K., M., G. 17, 228). Entsteht, neben anderen Produkten, beim Erhitzen von Asparaginsäurediäthylester (aus inaktiver Säure bereitet) mit alkoholischem  $NH_3$  (PIUTTI, G. 18, 473). — Zersetzt sich oberhalb 275° (P.).

**Methylasparaginsäureimid**  $C_5H_8N_2O_2 = \begin{matrix} NH(CH_3) \cdot CH \cdot CO \\ | \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \rangle NH$ . B. Entsteht, in kleiner Menge, bei der Einwirkung von wässrigem  $NH_3$  auf Methylasparaginsäurediäthylester und scheidet sich zunächst aus (KÖRNER, MENOZZI, G. 19, 427). — Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 235°.

**Succinamid, Butandiamid**  $C_4H_8N_2O_2$ . a. *s-Succinamid*  $NH_2 \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Bernsteinsäureester und wässrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (FEHLING, A. 49, 196). — Nadeln. Schmelzpz.: 242–243° (HENRY, J. 1885, 1333). Löslich in 220 Thln. Wasser von 15°, in 9 Thln. kochendem Wasser (FEHLING); löslich bei 9° in 160° Thln. Wasser (HENRY). Unlöslich in Aether und absolutem Alkohol. Zerfällt bei 200° in Ammoniak und Succinimid. —  $Hg \cdot C_4H_6N_2O_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Unlöslich in Wasser (MENSCHUTKIN, A. 162, 173).

ab-**Dimethylsuccinamid**  $C_6H_{12}N_2O_2 = C_4H_4O_2(NH \cdot CH_3)_2$ . Blättchen. Schmelzpz.: 175° (WALLACH, KAMENSKI, B. 14, 170). Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol (FRANCHIMONT, R. 4, 201). Löst sich in höchst konzentrierter Salpetersäure unter Bildung von Methylnitrit und Bernsteinsäure.



**s-Succintetramethylamid**  $C_8H_{16}N_2O_2 = C_2H_5[CO.N(CH_3)_2]_2$ . *B.* Beim Eintröpfeln von Succinylchlorid in eine ätherische Lösung von Dimethylamin (FRANCHIMONT, *R.* 4, 202). — Große Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 81°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, weniger in Aether, sehr schwer in Ligroin. Mit höchst concentrirter Salpetersäure entstehen Nitrodimethylamin und Bernsteinsäure.

**Trisuccinamid**  $C_{12}H_{12}N_6O_6 = (C_4H_4O_2)_3N_2$ . *B.* Aus Succinimidsilber und Succinylchlorid (in ätherischer Lösung) (GERHARDT, CHIOZZA, *J.* 1856, 507).  $C_4H_4O_2.Cl_2 + 2C_4H_4O_2.NAg = (C_4H_4O_2)_3N_2 + 2AgCl$ . — Kleine Krystalle (aus Aether). Schmelzp.: 83°. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt unter Abscheidung von Succinimid.

**Methylaminosuccindimethylamid**  $C_7H_{15}N_3O_2 = CH_3.NH.CH.CH_2.CO.NH.CH_3$ . *B.*

Entsteht, neben dem Diäthylester der Methylasparaginsäure, bei 8–12stündigem Erhitzen auf 105–110° von 12 g Maleinsäurediäthylester oder Fumarsäurediäthylester mit einer alkoholischen Lösung (zu 33%) von Methylamin (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 19, 422). Man vermischt das Produkt mit Aether und filtrirt ab, wobei das Dimethylamid  $C_7H_{15}N_3O_2$  ungelöst bleibt. — Lange Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Reagirt stark alkalisch. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in Methylamin, Methylaminomethylsuccinaminsäure  $C_6H_{12}N_2O_3$  und Methylasparaginsäuremethylamid  $C_6H_{10}N_2O_2$ .

**Diaminosuccinamid**  $C_4H_{10}N_4O_2 = NH_2.CO.CH(NH_2).CH(NH_2).CO.NH_2$ . *B.* Bei zwei- bis dreistündigem Erhitzen von Diaminobernsteinsäurediäthylester mit (2 Mol.) alkoholischem Ammoniak auf 120° (CLAUS, HELPENSTEIN, *B.* 14, 625). — Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 160°. Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heissem Alkohol.

**Iminosuccinaminsäureäthylester**  $C_6H_{10}N_2O_3 = NH \begin{matrix} \diagup CH.CO.NH_2 \\ \diagdown CH.CO.C_2H_5 \end{matrix}$ . *B.* Bei mehrstündigem Einleiten von  $NH_3$  in eine 60–70° warme alkoholische Lösung von Dibrombernsteinsäurediäthylester (LEHRFELD, *B.* 20, 1820; HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 645). — Lange Nadeln (aus warmem  $NH_3$ ). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 116°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Unlöslich in  $CS_2$  und Benzol. Wird von  $HCl$  leicht in  $NH_3$  und Iminobernsteinsäuremonoäthylester zerlegt. Schmeckt süß.

**Iminosuccinamid**  $C_4H_9N_3O_2 = NH \begin{matrix} \diagup CH.CO.NH_2 \\ \diagdown CH.CO.NH_2 \end{matrix}$ . *B.* Entstand einmal beim Erhitzen von Dibrombernsteinsäurediäthylester mit alkoholischem  $NH_3$  auf 130° (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 648). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 175–176°. Sehr unbeständig.

**b. a-Succinamid**  $\begin{matrix} CH_2.C(NH_2)_2 \\ | \\ CH_2.CO.O \end{matrix}$ . *B.* Entsteht, neben s-Succinamid, beim Ein-

tröpfeln von Succinylchlorid in abgekühltes, concentrirtes, wässriges  $NH_3$  (AUGER, *A. ch.* [6] 22, 324). Man filtrirt das gefällte s-Succinamid ab, verdunstet das Filtrat im Vakuum, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und fällt die Lösung durch Aether. Der ölige Niederschlag erstarrt nach einigen Wochen zu Warzen. — Schmilzt gegen 90°. In jedem Verhältniss löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol. Wird von Säuren in  $NH_3$  und Bernsteinsäure zerlegt. —  $Ag.C_4H_4NO_2$ . Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung von a-Succinamid mit  $AgNO_3$ .

**Succinursäure (Succincarbaminsäure, Ureidbutansäure)**  $C_6H_8N_2O_4 = NH_2.CO.NH.CO.C_2H_4.CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen gleicher Moleküle Harnstoff und Bernsteinsäureanhydrid auf 120–130° (PIKE, *B.* 6, 1104). — Kleine Schuppen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 203–205°; bei längerem Erhitzen auf 195° tritt Schmelzung und totale Zersetzung ein. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 375. Fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heissem Wasser und in Eisessig. In jedem Verhältniss und unzersetzt löslich in Vitriolöl.

**Succinylharnstoff, Butandioylureid**  $C_5H_8N_2O_3 = CO \begin{matrix} \diagup NH.CO.CH_2 \\ \diagdown NH.CO.CH_2 \end{matrix}$ . Die Alkyl-derivate dieser Verbindung entstehen durch direkte Vereinigung von Alkylcarbonimiden mit Succinimid (MENSCHUTKIN, *A.* 178, 204).  $CO.N.CH_3 + NH.C_4H_4O_2 = CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$ .

**Methylsuccinylharnstoff**  $C_6H_8N_2O_3 = CO(N_2H.CH_3).C_4H_4O_2$ . Methylcarbonimid verbindet sich äußerst heftig mit Succinimid. — Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 147–148°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Verbindet sich (bei 100°) mit Ammoniak.

**Methylsuccinursäureamid**  $C_6H_{11}N_3O_3 = NH_2.CO.N(CH_3).C_4H_4O_2.NH_2$  (?). *B.* Aus Methylsuccinylharnstoff  $CO(NH.C_4H_4O_2).C_4H_4O_2$  und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MENSCHUTKIN, A. 178, 210). — Blättchen. Schmelzp.: 205–207°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

**Aethylsuccinursäure**  $C_7H_{12}N_2O_4 = NH_2.CO.N(C_2H_5).C_4H_4O_2.OH$ . *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer kalt gesättigten wässrigen Lösung von Aethylsuccinylharnstoff mit  $\frac{1}{3}$  Vol. verdünnter Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2SO_4$ , 5 Thle.  $H_2O$ ) (MENSCHUTKIN). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 166,5–167°. Zerfällt bei 180–200° in Succinimid, Wasser und Aethylcarbonimid. Schwer löslich in kaltem Alkohol oder Wasser. —  $Ag.C_7H_{11}N_2O_4$ . Niederschlag, krystallisiert aus heißem Wasser in Blättchen oder Nadeln.

**Aethylsuccinylharnstoff**  $C_7H_{10}N_2O_3 = CO(NH.C_2H_5).C_4H_4O_2$ . *B.* Bei 1–2stündigem Erhitzen von Succinimid mit Aethylcarbonimid. — Krystallisiert (aus Alkohol) in kleinen, irisierenden Blättchen, die zu dünnen Rhomben anwachsen. Schmelzp.: 94–95°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt, beim Erhitzen auf 150–160°, in Succinimid und Aethylcarbonimid. Geht, beim Behandeln mit verdünnten Säuren, in Aethylsuccinursäure über.

**Amid**  $C_7H_{12}N_3O_3 = NH_2.CO.N(C_2H_5).C_4H_4O_2.NH_2$  (?). *B.* Aus Aethylsuccinylharnstoff und alkoholischem Ammoniak bei 100° (MENSCHUTKIN). — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 195–196°. Schwer löslich in kochendem Alkohol.

**Succinylidharnstoff**  $C_6H_{10}N_4O_4 = (NH_2.CO.NH).C_4H_4O_2$ . *B.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Harnstoff mit (etwas mehr als 1 Mol.) Succinylchlorid auf 60–70° (CONRAD, J. pr. [2] 9, 301). — Farbloses Pulver. Fast unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in kalter concentrirter Kalilauge.

**Amidosuccinursäure**  $C_6H_9N_3O_4 = NH_2.CO.CH_2.CH \begin{smallmatrix} \text{NH.CO.NH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ . *D.* Man verdunstet eine Lösung von Asparagin und Kaliumcyanat zum Syrup, löst denselben in wenig Wasser und übersättigt mit Salzsäure (spec. Gew. = 1,12) (GUARESCHI, B. 10, 1747). — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 137–138°, dabei in Malyureid übergehend. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. 100 Thle. Wasser von 23° lösen 5,4 Thle. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Malyureidsäure.

**Malyureidsäure**  $C_6H_8N_2O_4 = CO_2H.CH_2.CH \begin{smallmatrix} \text{NH.CO} \\ \text{CO.NH} \end{smallmatrix}$  (?). *B.* Beim Kochen von Malyureid (GRIMAU) oder Amidosuccinursäure (GUARESCHI) mit Salzsäure. Beim Erhitzen von (2 Thln.) Asparaginsäure mit (1 Thl.) Harnstoff auf 125–130° (GUARESCHI, J. 1876, 752). — Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 215–220°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in 4 Thln. Wasser von 100°. Beim Erhitzen mit Brom und Wasser entstehen die Verbindungen:  $C_9H_8Br_6N_4O_6$ ,  $C_9H_4Br_4N_4O_6$ ,  $C_9H_6Br_2N_4O_6$ ,  $C_8H_5BrN_4O_4$ ,  $C_4H_4BrN_2O_3$  (GRIMAU). —  $Ba(C_6H_8N_2O_4)_2 + H_2O$ . Amorphes Pulver (GRIMAU). Hält 4  $H_2O$  (GUARESCHI).

**Malyureid**  $C_6H_7N_3O_3 = NH_2.CO.CH_2.CH \begin{smallmatrix} \text{NH.CO} \\ \text{CO.NH} \end{smallmatrix}$  (?). *B.* Durch 12stündiges Erhitzen von 1 Thl. Harnstoff mit 2 Thln. Asparagin auf 125° (GRIMAU, A. ch. [5] 11, 400). Beim Schmelzen von Amidosuccinursäure (GUARESCHI, B. 10, 1748). — Spitze Rhomboeder (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 230–235°. Unlöslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in 5 Thln. Wasser bei 100°. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in  $NH_3$  und Malyureidsäure.

**Hexabrommalolakturil**  $C_9H_6Br_6N_4O_6$ . *D.* Man erhitzt 24 Stunden lang 1 Thl. Malyureidsäure mit 2 Thln. Wasser und 4 Thln. Brom auf 100° (GRIMAU). — Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Wenig löslich in Alkohol, Aether und in kaltem Wasser, löslich in 35 Thln. siedenden Wassers. Wird von kochender Salpetersäure nicht angegriffen. Alkalien bewirken sofort Zerlegung in Bromoform,  $HBr$ , Oxalsäure u. s. w.

**Verbindung**  $C_9H_4Br_4N_4O_5$ . *B.* Entsteht, neben Hexabrommalolakturil, beim Erhitzen von Malyureidsäure mit Wasser und Brom (GRIMAU). Entsteht auch bei längerem Erhitzen der Hexabromverbindung mit Bromwasserstoffsäure auf 100°. — *D.* Man erhitzt 1 Thl. Malyureidsäure mit 3 Thln. Brom und 4 Thln. Wasser auf 100°. Man filtrirt das gebildete Hexabrommalolakturil ab und verdunstet das Filtrat im Wasserbade. Der Rückstand wird in viel kochendem Wasser gelöst. — Pulver. Zersetzt sich in hoher Temperatur, ohne zu schmelzen. Löslich in 400 Thln. siedenden Wassers. Geht, beim Erhitzen mit Brom und Wasser, in Hexabrommalolakturil über. Gibt beim Behandeln



mit Kali weder Bromoform, noch Oxalsäure. Barytwasser erzeugt, bei gelindem Erwärmen, ein violettes Salz.

**Verbindung  $C_9H_4Br_2N_4O_5$ .** *B.* Entsteht in kleiner Menge bei 24stündigem Erhitzen von 1 Thl. Malyloreidsäure mit 2 Thln. Brom auf  $100^\circ$  (GRIMAU). — Gelbe, kleine Blättchen. Löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Wasser. Geht, beim Erhitzen mit Brom und Wasser, in Hexabrommalolakturil über.

**Verbindung  $C_8H_4BrN_4O_4$ .** *B.* Bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen von 1 Thl. Malyloreidsäure mit 2 Thln. Brom und 4 Thln. Wasser auf  $100^\circ$  (GRIMAU). Der Röhreninhalt wird zur Trockene verdunstet, der Rückstand mit einigen Tropfen kalten Wassers gewaschen und dann in dem 400fachen Gewicht siedenden Wassers gelöst. Nach dem Erkalten filtrirt man vom Körper  $C_9H_4Br_2N_4O_5$  ab und verdampft auf  $\frac{1}{8}$ . — Blättchen. Zersetzt sich bei  $142^\circ$ , ohne zu schmelzen. Löslich in 15–20 Thln. siedenden Wassers; etwas löslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit Brom und Wasser, in Hydrodibrommalonylharnstoff über.

**Hydrodibrommalonylharnstoff  $C_4H_4Br_2N_2O_3 = CO \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{NH} - \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CBr}_2$  (?)** *D.*

Man erhitzt drei Tage lang 1 Thl. Malyloreidsäure mit 5 Thln. Brom auf  $100^\circ$ . Die ausgeschiedenen Krystalle werden in 5 Thln. siedenden Wassers gelöst und die Lösung, nach dem Erkalten auf  $70^\circ$ , vom Hexabrommalolakturil abfiltrirt (GRIMAU). — Hexagonale Tafeln. Löslich in 10 Thln. kaltem Wasser und in 4–5 Thln. kochendem Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf  $150^\circ$ . Gibt, bei gelindem Erwärmen mit Barytwasser, eine violette Verbindung, die beim Kochen rasch in einen weißen Niederschlag übergeht. Beim vorsichtigen Erwärmen mit verdünntem Ammoniak tritt, unter gleichzeitiger Sauerstoffabsorption, eine intensiv purpurothe Färbung ein. Die Lösung verhält sich wie eine Murexidlösung und hält vielleicht isoalloxansaures Salz.

**Verbindung  $C_{34}H_{40}N_{10}O_{25}$ .** *B.* Bei zweistündigem Erhitzen von 2 Thln. des Körpers  $C_{32}H_{36}N_8O_{17}$  (s. Aminobernsteinsäure S. 1211) mit 1 Thl. Harnstoff auf 125 bis  $130^\circ$  (GRIMAU, *Bl.* 38, 68).  $C_{32}H_{36}N_8O_{17} + 2CH_4N_2O + 6H_2O = C_{34}H_{40}N_{10}O_{25} + 2NH_3$ . — Amorph, gummiartig. Gleicht ganz den Albuminaten. Löst sich in Wasser und wird aus dieser Lösung, durch verdünnte Essigsäure, als eine dicke Gallerte gefällt. Wird auch durch Mineralsäuren gefällt, der Niederschlag löst sich aber in einem Ueberschusse der Säure. Wird auch durch Alkalisalze, Metallsalze und Tannin gallertartig gefällt. Versetzt man die Lösung mit Kali oder Natron, so wird sie durch Säuren oder Salze nicht gefällt; giebt man aber Ammoniumsulfat hinzu, so wird sie durch Essigsäure gefällt. Wird die (durch Dialyse gereinigte) Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so hinterbleibt die Verbindung in wasserlöslicher Form. Durch Abdampfen im Wasserbade oder Trocknen der gelatinösen Niederschläge bei  $100^\circ$  verliert die Verbindung die Löslichkeit in Wasser. Die Lösung in Kali giebt mit  $CuSO_4$  dieselbe Färbung wie die Albuminate. Zerfällt, beim Erhitzen mit Barytwasser auf  $150^\circ$ , in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Asparaginsäure.

Auch durch Erhitzen des Körpers  $C_{32}H_{36}N_8O_{17}$  im Ammoniakstrome auf  $150^\circ$  entsteht ein der Verbindung  $C_{34}H_{40}N_{10}O_{25}$  ähnlicher, albuminartiger Körper (GRIMAU).

**Thiosuccinursäure  $C_6H_8N_2SO_3 = NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$ .** *B.* Beim Erhitzen von Thioharnstoff mit Bernsteinsäureanhydrid auf  $140^\circ$  (PIKE, *B.* 6, 1105). — Gelbliches Pulver, aus Krystallschüppchen bestehend. Schmelzp.:  $210,5$ – $211^\circ$ . Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 375. Unlöslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$ ; schwer löslich in Wasser und Eisessig. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien, in Thioharnstoff und Bernsteinsäure.

**Isosuccinamid  $C_4H_8N_2O_2 = CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH_2)_2$ .** Kurze Prismen. Schmelzp.:  $206^\circ$  (FRANCHIMONT, KLOBBE, *R.* 8, 288). Unlöslich in Aether, sehr wenig löslich in kochendem absoluten Alkohol.

**ab-Isosuccindimethylamid  $C_6H_{12}N_2O_2 = CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH \cdot CH_3)_2$ .** *B.* Aus Isosuccinylchlorid und Methylamin oder aus Isobernsteinsäurediäthylester und Methylamin (FRANCHIMONT, *R.* 4, 204). — Kleine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $154^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Benzol. Löst sich in höchst concentrirter Salpetersäure unter Entbindung von  $CO_2$  und  $N_2O$ .

**$\alpha$ -Aminoisosuccinaminsäure  $C_4H_8N_2O_3 = CH_3 \cdot C(NH_2, CO_2H) \cdot CO \cdot NH_2$ .** *B.* Bei 8–10 stündigem Erhitzen auf  $105^\circ$  von  $\alpha$ -Aminoisosuccinamid  $C_4H_8N_2O_2$  (s. u.) mit wässrigem  $NH_3$  (KÜRNER, MENOZZI, *G.* 17, 440). Man verdunstet die Lösung. — Hexagonale

Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Optisch-inaktiv. —  $Cu(C_4H_7N_2O_3)_2$ . Kleine, blaue Tafeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.

$\alpha$ -Aminoisosuccinamid  $C_4H_7N_3O_2 = CH_3 \cdot C(NH_2)(CO \cdot NH_2)_2$ . B. Man erwärmt gleiche Moleküle Brenztraubensäure und konzentrierte Blausäure, im Rohr, auf  $30-40^\circ$  und dann auf  $70^\circ$ , giebt (2 Mol.) alkoholisches  $NH_3$  hinzu und erwärmt auf  $70^\circ$ . Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert (KÖRNER, MENOZZI, *G.* 17, 426). — Grofse, rhombische Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $290-291^\circ$ . 1 Thl. löst sich in 20 Thln. kalten und in 3 Thln. heißen Wassers. Sehr wenig löslich in starkem Alkohol. Zerfällt, bei Kochen mit  $HCl$ , in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und  $\alpha$ -Alanin. Beim Kochen mit Alkalien entstehen  $NH_3$  und  $\alpha$ -Aminoisobornsteinsäure. —  $C_4H_7N_3O_3 \cdot HCl$ . Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $C_4H_7N_3O_3 \cdot HNO_3$ . Grofse, durchsichtige, sehr lösliche Prismen. —  $(C_4H_7N_3O_3)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$ . Prismen.

Isosuccinureid  $C_5H_6N_2O_3 = CO \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} CH \cdot CH_3$ . B. Aus Isobernsteinsäure, Harnstoff und  $POCl_3$  (FRANCHIMONT, KLOBBIE, *R.* 7, 22). Man reinigt das Produkt durch Sublimieren im Vakuum. — Sublimirt in langen Tafeln. Schmelzp.:  $192^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether.

#### 4. Amide der Säuren $C_6H_8O_4$ .

1. Brenzweinsäureimid, Butan(4)-2-Methylimid  $C_6H_7NO_2 = CH_3 \cdot CH \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix}$  B. Bei der Destillation von saurem brenzweinsäuren Ammoniak (ARPE, *A.* 87, 230; vgl. BIFFI, *A.* 91, 105). — Rhombische, sechseckige Tafeln. Schmelzp.:  $66^\circ$ . Siedet nicht unzersetzt über  $280^\circ$ . Löslich in Wasser und noch leichter in Alkohol, Aether. Liefert mit Brom bei  $140-150^\circ$  erst Bromcitrakonsäureimid und dann Dibromcitrakonsäureimid.

Brenzweinsäureamid  $C_5H_{10}N_2O_2 = CH_3 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Schmelzp.:  $175^\circ$ ; löslich bei  $10,4^\circ$  in 14 Thln. Wasser (HENRY, *J.* 1885, 1333).

Brenzweinsäuredimethylamid  $C_7H_{14}N_2O_2 = CH_3 \cdot CH \cdot CO \cdot NH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH(CH_3)$ . Schmelzp.:  $113-115^\circ$  (HENRY, *Bl.* 43, 619).

2. Normalbrenzweinsäureimid (Glutarsäureimid, 1,5-Pentanimid)  $C_5H_7NO_2 = CH_2 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH \cdot CO \end{smallmatrix} NH$ . B. Man verdampft eine mit  $NH_3$  neutralisirte Glutarsäurelösung erst im Wasserbade, dann über Kalk im Exsiccator und erhitzt den Rückstand in einer Retorte auf  $170-180^\circ$ , so lange Gase entweichen. Das Produkt wird aus Alkohol umkrystallisiert (BERNHEIMER, *G.* 12, 281). Entsteht auch bei der Oxydation von Piperidin mit  $H_2O_2$  (WOLFFENSTEIN, *B.* 25, 2777). — Kleine, glänzende Schuppen. Schmelzp.:  $151$  bis  $152^\circ$ . Sublimirt unzersetzt. Fast unlöslich in Aether. Liefert, beim Glühen mit Zinkstaub, viel  $NH_3$ , einen Kohlenwasserstoff und eine kleine Menge Pyridin  $C_5H_5N$ .  $PCl_5$  wirkt bei  $50-60^\circ$  lebhaft auf das Imid, unter Entwicklung von  $HCl$  und Bildung eines Chlorides, das bei der Destillation einen Körper  $C_5H_6Cl_2N$  übergehen lässt. Dieser Körper krystallisiert (aus verdünntem Alkohol) in Nadeln, schmilzt bei  $60^\circ$  und liefert, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf  $150^\circ$ , ein Gemenge von Chlorpyridin und etwas Pyridin.

Salze: BÖDTKER, *Dissertat.* —  $Na \cdot C_5H_6NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystallpulver. —  $K \cdot C_5H_6NO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . —  $Hg(C_5H_6NO_2)_2$ . Blumenkohlähnliche Aggregate. —  $Ag \cdot C_5H_6NO_2$ . Krystallinischer Niederschlag. Mit  $C_5H_5J$  entsteht wieder Glutarsäureimid.

Glutarsäureäthylimid  $C_7H_{11}NO_2 = C_5H_6O_2 \cdot N \cdot C_2H_5$ . D. Durch Destillation von glutarsaurem Aethylamin (BÖDTKER). — Siedep.:  $250-260^\circ$ .

Glutarsäureamid, 1,5-Pentandiamid  $C_5H_{10}N_2O_2 = CH_2(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ . B. Aus salzsaurem Glutarimidoisobutyläther und wässrigem  $NH_3$ , in der Kälte (PINNER, *B.* 23, 2943). Aus Glutarsäurediäthylester oder Glutarsäureimid und alkoholischem  $NH_3$  bei  $100^\circ$  (BÖDTKER, *Dissertat.*). — Krystalle. Schmilzt unter Abgabe von  $NH_3$  bei  $176^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether.

Glutaminsäureamid  $C_5H_9N_2O_3 = CO_2H \cdot C_3H_5(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . V. Sehr verbreitet in Pflanzen. — D. Frischer Runkelrübensaft wird erst mit Bleiessig und dann mit möglichst neutralem salpetersauren Quecksilberoxyd gefällt. Den Quecksilberniederschlag zerlegt man durch  $H_2S$ , neutralisiert die erhaltene Lösung mit  $NH_3$  und dampft ein (SCHULZE, BOSSHARD, *B.* 16, 312). — Feine Nadeln (aus Wasser). Löslich in etwa 25 Thln. Wasser bei  $16^\circ$ ; unlöslich in starkem Weingeist. Die wässrige Lösung ist optisch-inaktiv; die Lösung in verdünnter Schwefelsäure oder Oxalsäure ist schwach rechtsdrehend (SCH., *B.* 18, 390). Giebt mit  $Hg(NO_3)_2$  einen flockigen Niederschlag. —  $Cu(C_5H_9N_2O_3)_2$ . Schwer löslich (PLANTA, SCHULZE, *B.* 23, 1700).



Nachweis des Amids in Pflanzensäften: E. SCHULZE, *Fr.* 22, 325. — Quantitative Bestimmung wie bei Asparagin.

**Glutimid**  $C_5H_8N_2O_2 = NH_2.C_3H_5 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} NH$ . *B.* Bei 4–5stündigem Erhitzen von glutaminsaurem Ammoniak auf 185–195°; aus Glutaminsäureäthylester und absolutem Ammoniak bei 140–150° (HABERMANN, *A.* 179, 251). — Schiefprismatische Nadeln. 100 Thle. der wässrigen Lösung halten bei 15,5° — 8,68 Thle. und bei 18° — 9,1 Thle. Glutimid. —  $HCl.C_5H_8N_2O_2$ . Nadeln. —  $Ag.C_5H_7N_2O_2$ . Krystallkörner.

**Glutaminsäure**  $C_5H_7NO_3$ . Siehe Aminobrenzweinsäure S. 1214.

3. **Dimethylmalonaminsäure**  $C_5H_9NO_3 = (CH_3)_2.C(CO.NH_2).CO_2H$ . *B.* Entsteht, neben Dimethylsuccinimid  $C_5H_9O_2.NH$ , beim Versetzen einer durch  $H_2SO_4$  angesäuerten Lösung von Mesitylsäure  $C_6H_3NO_3$  (S. 1008) mit  $KMnO_4$  (PINNER, *B.* 15, 580; vgl. *B.* 14, 1075). Man filtrirt vom gefällten Braunstein ab, neutralisirt das Filtrat mit  $K_2CO_3$  und entfernt, durch Ausschütteln mit Aether, das Dimethylsuccinamid. Die Lösung wird dann verdunstet und aus dem Rückstande, durch Alkohol, dimethylmalonamin-saures Kalium ausgezogen. — Schmilzt bei 84–85°. Zersetzt sich, unter Entwicklung von  $CO_2$ , bei 135°. —  $K.C_5H_8NO_3 + 2H_2O$ . Glänzende Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Dimethylmalonamid**  $C_5H_{10}N_2O_2 = (CH_3)_2.C(CO.NH_2)_2$ . *B.* Aus Dimethylmalonsäure-diäthylester und Ammoniak bei 120° (THORNE, *Soc.* 39, 545). — Nadeln. Schmilzt bei 196–198° unter Imidbildung (?).

**s-Dimethylmalondimethylamid**  $C_7H_{14}N_2O_2 = (CH_3)_2.C(CO.NH.CH_3)_2$ . *B.* Bei der Einwirkung von Methylamin auf Dimethylmalonsäuredimethylester oder auf das Chlorid der Dimethylmalonsäure (FRANCHIMONT, *R.* 4, 206). — Lange Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 123°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether, leichter in Benzol. Löst sich in höchst concentrirter Salpetersäure unter Bildung von  $N_2O$ , Methylnitrat und Dimethylmalonsäure.

**s-Dimethylmalontetramethylamid**  $C_9H_{18}N_2O_2 = (CH_3)_2.C[CO.N(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus dem Chlorid der Dimethylmalonsäure und Dimethylamin, gelöst in Aether (FRANCHIMONT, *R.* 4, 208). — Lange Prismen (aus Ligroïn). Schmelzp.: 80°. Siedet nicht unzersetzt bei 276°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, weniger in Aether und noch weniger in Ligroïn. Liefert, mit höchst concentrirter Salpetersäure, Dimethylmalonsäure und Nitrodimethylamin.

$\beta$ -**Dimethylbarbitursäure**  $C_6H_8N_2O_3 = CO(NH.CO)_2.C(CH_3)_2$ . *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus 2,5 Thln. Dimethylmalonsäure, 2,5 Thln. Harnstoff und 2 Thln.  $POCl_3$  (THORNE, *Soc.* 39, 545). Aus barbitursaurem Silber und  $CH_3J$  (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 14, 1643). — Glänzende Blättchen (aus heissem Wasser). Leicht sublimirbar. Schmelzp.: 265° (THORNE). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heissem. —  $Ag_2.C_6H_6N_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$ . Rother Niederschlag (*C.*, *G.*, *B.* 15, 2848).

4. **Aethylmalonsäureamid, Butanamid-2-Methylamid**  $C_6H_{10}N_2O_2 = C_2H_5.CH(CO.NH_2)_2$ . *B.* Aus Aethylmalonsäureester und concentrirtem wässrigen Ammoniak in der Kälte (FREUND, GOLDSMITH, *B.* 21, 1245). — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 207 bis 208° (FR., *G.*); 212° (HENRY, *J.* 1889, 639).

**Aethylbarbitursäure**  $C_6H_8N_2O_3 = CO(NH.CO)_2.CH(C_2H_5)$ . *B.* Beim Vermischen gleicher Theile Aethylmalonsäure, Harnstoff und  $POCl_3$  (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2845). — Glasglänzende Prismen. Schmelzp.: 190°. Löslich in Wasser und Weingeist.

**Bromäthylbarbitursäure**  $C_6H_7BrN_2O_3 = CO(NH.CO)_2.CBr(C_2H_5)$ . *D.* Durch Zusammenreiben von Aethylbarbitursäure mit Wasser und Brom (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2849). — Krystallinisch. Leicht löslich in Aether.

## 5. Amide der Säuren $C_6H_{10}O_4$ .

1. **Adipinsäureamid, 1,6-Hexandiamid**  $C_6H_{12}N_2O_2 = NH_2.CO(CH_2)_4.CO.NH_2$ . Krystallpulver. Schmelzp.: 220°; löslich bei 12,2° in 227 Thln. Wasser (HENRY, *J.* 1885, 1334).

**Adipinsäure-ab-Dimethylamid**  $C_8H_{16}N_2O_2 = NH(CH_3).CO.(CH_2)_4.CO.NH(CH_3)$ . Schmelzp.: 151–153° (HENRY, *Bl.* 43, 619).

2. **Propylmalonsäureamid, Pentan-2-Methylamid**  $C_6H_{12}N_2O_2 = C_3H_7.CH(CO.NH_2)_2$ . Schmelzp.: 182–183° (HENRY, *J.* 1889, 639).

3. **s- $\alpha$ -Dichlordimethylsuccinaminsäure**  $C_6H_9Cl_2NO_3 = \begin{smallmatrix} CH_3.CCl.CO.NH_2 \\ CH_3.CCl.CO_2H \end{smallmatrix}$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Versetzen einer Lösung von s- $\alpha$ -Dichlordimethylbernstein-

säureanhydrid in absol. Alkohol mit alkoholischem Ammoniak (OTTO, HOLST, *J. pr.* [2] 41, 469). — Krystallpulver. Beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes erfolgt Spaltung in Chlortiglinsäureamid,  $NH_4Cl$  und  $CO_2$ . —  $NH_4.C_6H_8Cl_2NO_3$ . Seideglänzende Fitter. Unlöslich in absol. Alkohol.

**2,3-Dimethyl-1,4-Butanimide**  $C_6H_9NO_2 = \begin{matrix} CH_3.CH.CO \\ CH_3.CH.CO \end{matrix} \rangle NH$ . a. **Anti-Dimethylbernsteinsäureimid**. Dünne Nadeln (aus Benzol) oder Tafeln (aus Wasser). Schmelzpunkt:  $106^\circ$  (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 642). Siedep.:  $300^\circ$  (BISCHOFF, VOIT, *B.* 22, 389). Leicht löslich in Wasser, Alkohol,  $CHCl_3$ , Aceton und Benzol, schwer in Aether, sehr schwer in Ligroin. Liefert, beim Kochen mit Kali, ausschließlich Antidimethylbernsteinsäure.

b. **Para-Dimethylbernsteinsäureimid**. *B.* Aus dem Diäthylester dieser Säure und Ammoniak (BISCHOFF, VOIT, *B.* 23, 642). — Strahlige Masse (aus Benzol). Schmelzpunkt:  $78^\circ$ .

c. **s-Dimethylbernsteinsäureimid**. *B.* Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes der maleinöiden oder fumaröiden Dimethylbernsteinsäure im Ammoniakstrom (ZELINSKY, KRAPIWYN, *B.* 22, 650). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmelzpz.:  $109-110^\circ$ ; Siedepunkt:  $260-265^\circ$ .

**s-Dimethylbernsteinsäureamid, 2,3-Dimethyl-1,4-Butandiamid**  $C_6H_{12}N_2O_2 = NH_2.CO.CH(CH_3).CH(CH_3).CO.NH_2$ . Feine Prismen (aus Wasser). Schmilzt nicht bei  $260^\circ$  (MEYER, *J. pr.* [2] 26, 358). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether.

**4. a-Dimethylbernsteinsäureimid, 2-Methylbutan(4)-2-Methylimid**  $C_6H_9NO_2 = (CH_3)_2.C \begin{matrix} \diagup CO.NH \\ \diagdown CH_2.CO \end{matrix}$ . *B.* Siehe Dimethylmalonaminsäure (s. S. 1386) (PINNER, *B.* 14, 1075; 15, 58). Beim Einleiten von  $NH_3$  in das geschmolzene Anhydrid der a-Dimethylbernsteinsäure (LEVY, ENGLÄNDER, *A.* 242, 205). — Monokline (*A.* 242, 206) Blättchen (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzpz.:  $106^\circ$ . Destillirt unzersetzt. Fängt schon bei  $60^\circ$  zu sublimiren an. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Aether und  $CHCl_3$ . —  $K.C_6H_8NO_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Kleine, langgestreckte, durchsichtige Prismen. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser. Verliert bei  $100^\circ$   $1H_2O$  und bei  $140^\circ$  das zweite Molekül.

## 6. Amide der Säuren $C_7H_{12}O_4$ .

**1. Pimelinsäureimid**  $C_7H_{11}NO_2 = (CH_3)_2.CH.CH \begin{matrix} \diagup CO.NH \\ \diagdown CH_2.CO \end{matrix}$ . *B.* Beim Erhitzen von pimelinsäurem Ammoniak im Ammoniakstrom (ROSER, *A.* 220, 276). — Kleine Nadeln (aus Aether und Ligroin). Schmelzpz.:  $60^\circ$ . Destillirt unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin.

**2.  $\beta$ -Methyladipinsäureamid**  $C_8H_{14}N_2O_3 = NH_2.CO.C_2H_4.CH(CH_3).CH_2.CO.NH_2$ . Krystalle (aus Wasser). Schmelzpz.:  $191^\circ$  (SEMMLER, *B.* 26, 774). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether.

**3. Diäthylbarbitursäure**  $C_8H_{12}N_2O_3 = CO(NH.CO)_2.C(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus barbitursäurem Silber und Äthyljodid (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 15, 2849). — Krystallinisch. Schmelzpz.:  $182^\circ$ . Leicht löslich in Aether und in heißem Weingeist.

## 7. Amide der Säuren $C_8H_{14}O_4$ .

**1. Suberaminsäure**  $C_8H_{15}NO_3 = NH_2.CO.C_6H_{12}.CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von korksäurem Ammoniak auf  $170^\circ$  (ARPE, *Z.* 1865, 300). Wird von der gleichzeitig freiwerdenden Korksäure durch Waschen mit Aether befreit. — Sehr feines Krystallmehl. Schmilzt etwas über  $170^\circ$ . Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

**2. Isoamylmalonamid**  $C_8H_{16}N_2O_2 = C_4H_9.CH(CO.NH_2)_2$ . Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.:  $210^\circ$  (PAAL, HOFFMANN, *B.* 23, 1498). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Aether und Ligroin.

**3. Tetramethylbernsteinsäureimid**  $C_8H_{10}NO_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2.C.CO \\ (CH_3)_2.C.CO \end{matrix} \rangle NH$ . *B.* Analog dem Succinimid (AUWERS, GARDNER, *B.* 23, 3623). — Dünne Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzpz.:  $187^\circ$ . Sublimirbar. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol u. s. w.

## 8. Amide der Sebacinsäure $C_{10}H_{18}O_4$ .

**Sebaminsäure**  $C_{10}H_{19}NO_3 = NH_2.CO.C_8H_{16}.CO_2H$ . *B.* Aus Sebacinsäurecester und Ammoniak. Bleibt das Gemenge längere Zeit stehen, so scheidet sich zunächst Sebacin-



säureamid aus. Das Filtrat davon giebt mit Salzsäure einen Niederschlag von Sebaminsäure (ROWNEY, A. 82, 123). Dieselbe Säure entsteht bei der Destillation von sebacin-saurem Ammoniak und wird durch Lösen des Destillates in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure gewonnen (KRAUT, J. 1863, 358). — Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

**Amid**  $C_{10}H_{20}N_2O_3 = C_8H_{16}(CO.NH_2)_2$ . B. Aus Sebacinsäureester und konzentrirem  $NH_3$  in der Kälte (ROWNEY, A. 82, 123). — Kleine Krystalle (aus Isobutylalkohol). Schmelzp.:  $208^\circ$  (PHOOKAN, KRAFFT, B. 25, 2552). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in siedendem; wenig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem.

**9. Tetradekylmalonaminsäure**  $C_{17}H_{33}NO_3 = C_{14}H_{29}.CH \begin{smallmatrix} \diagup CO_2H \\ \diagdown CO.NH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Man kocht 2 Tage lang  $\alpha$ -Cyanpalmitinsäure mit konc. alkoholischem Kali (HELL, JORDANOW, B. 24, 990). — Glänzende Schuppen. Zerfällt, schon vor dem Schmelzen, in Palmitinsäureamid und  $CO_2$ . Unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in heißem Alkohol.

**10. Hexadekylmalonaminsäure**  $C_{19}H_{37}NO_3 = CH_3(CH_2)_{15}.CH(CO_2H).CONH_2$ . B. Bei 2–3-tägigem Kochen von  $\alpha$ -Cyanstearinsäure mit alkoholischem Kali (HELL, SADOMSKY, B. 24, 2780). — Seideglänzende Schüppchen (aus Ligroin + Alkohol). Zerfällt, in der Hitze, ohne zu schmelzen, in Stearinsäureamid und  $CO_2$ .

## K. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

**1.  $\alpha\omega$ -Diacetylcapronamid**  $C_{10}H_{17}NO_3 = CH_3.CO.C_4H_8.CH(CO.CH_3).CO.NH_2$ . B. Entsteht wahrscheinlich, neben dem Anhydrid  $C_{10}H_{15}NO_3$  (s. u.), bei der Einwirkung von alkoholischem  $NH_3$  auf  $\alpha\omega$ -Diacetylcapronsäureester (KIPPING, PERKIN, Soc. 55, 342). Wird leichter erhalten beim Kochen dieses Anhydrides mit Wasser. — Dicke, lange Nadeln. Krystallisiert auch mit  $2H_2O$  in Tafeln. Erweicht bei  $200^\circ$ , ist aber erst bei  $228^\circ$  völlig geschmolzen. Wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Holzgeist und Eisessig. Kaltes alkoholisches Kali bewirkt Spaltung in  $NH_3$  und Diacetylcapronsäure.

**Anhydrid (Dehydrodiacetylcapronamid)**  $C_{10}H_{15}NO_2 = CH_3.CO.C_4H_8.C \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) \\ \diagdown CO \end{smallmatrix}$ . B. Scheidet sich aus bei mehrtägigem Stehen von  $\alpha\omega$ -Diacetylcapronsäureester mit gesättigtem, alkoholischem  $NH_3$  (KIPPING, PERKIN, Soc. 55, 339). — Monokline (HAUSHOFER, Soc. 55, 340) Prismen und Tafeln (aus kaltem Holzgeist). Schmilzt nicht unzersetzt bei  $233-235^\circ$ . Wandelt sich, beim Kochen mit Wasser, allmählich in das Amid  $C_{10}H_{17}NO_3$  um. Leicht löslich in Eisessig, mäßig in heißem Holzgeist, schwer in Benzol.

**Acetylderivat**  $C_{12}H_{17}NO_3 = C_{10}H_{15}O_2.N.C_2H_3O$ . B. Bei mehrstündigem Kochen des Anhydrids  $C_{10}H_{15}NO_2$  mit Essigsäureanhydrid (KIPPING, PERKIN, Soc. 55, 341). — Oel.

## 2. Amide der Säuren $C_4H_4O_4$ .

**1. Amide der Fumarsäure. Fumaraminrsäure (Butenamidsäure)**  $C_4H_5NO_3 = NH_2.CO.C_2H_2.CO_2H$ . B. Entsteht, neben Tetramethylumjodid, wenn eine Lösung von Asparagin in Kalilauge mit Holzgeist und Methyljodid einige Zeit in der Kälte stehen bleibt (GRIESS, B. 12, 2118).  $C_4H_5N_3O_3 + 4CH_3J = C_4H_5NO_3 + N(CH_3)_3J + 3HJ$ . Fumaraminsäureäthylester und Malaminsäureester entstehen bei der Einwirkung von schwefelsäurehaltigem, kaltem Wasser auf Diazosuccinaminsäureäthylester (CURTIUS, KOCH, J. pr. [2] 38, 481). — Vierseitige Blättchen (aus kochendem Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei  $217^\circ$  (MICHAEL, WING, Ann. 6, 420). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem; in Alkohol weniger löslich als in Wasser, fast unlöslich in Aether. Schmeckt stark sauer. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, in  $NH_3$  und Fumarsäure. Nimmt direkt (2 At.) Brom auf.

**Salze:** GRIESS. —  $Ba(C_4H_4NO_3)_2 + 6H_2O$ . Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ag.C_4H_4NO_3$ . Sehr kleine Nadeln oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. —  $Ag_2.C_4H_3NO_3$ . Amorpher Niederschlag, erhalten aus der Säure mit  $AgNO_3$  und überschüssigem Ammoniak.

**Methylester**  $C_5H_7NO_3 = C_4H_4NO_3.CH_3$ . Kleine Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $160-162^\circ$  (CURTIUS, KOCH, J. pr. [2] 38, 481). Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

**Aethylester**  $C_6H_9NO_3 = C_4H_4NO_3.C_2H_5$ . Seideglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.:  $105^\circ$  (CURTIUS, KOCH). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**Methylfumaraminsäure**  $C_6H_7NO_3 = NH(CH_3).CO.C_2H_4.CO_2H$ . *B.* Durch Auflösen von Methylfumarimid in kalter, konc. Kalilauge (GIUSTINIANI, *G.* 22 [1] 171). — Blättchen. Schmelzp.: 149°. Schwer löslich in Aether. — Ag.Ä. Amorph.

**Aethylfumaraminsäure**  $C_6H_9NO_3 = NH(C_2H_5).CH:CH.CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Aethylfumarimid (s. u.) mit Kalilauge (PIUTTI, *G.* 18, 485). — Perlmutterglänzende Tafeln. Schmilzt bei 125–126°, dabei in Wasser und Aethylfumarimid zerfallend. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, mäßig in Aether, unlöslich in Benzol.

**Chlorfumaraminsäureäthylester**  $C_6H_8ClNO_3 = NH_2.CO.C_2H_4Cl.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Bei 24stündigem Stehen von Chlorfumarsäureester mit (1 Mol.) fünfprocentigen, alkoholischen Ammoniak (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 150; PERKIN, *Soc.* 53, 702). — Große Tafeln (aus Alkohol). Rhomboëder (aus Wasser). Schmelzp.: 102°. Löslich in heißem Wasser.

**Aminofumaraminsäureäthylester**  $C_6H_{10}N_2O_3 = NH_2.CO.C_2H_4(NH_2).CO_2.C_2H_5$ . *D.* 60 g Chlorfumarsäureester bleiben zwölf Stunden lang mit 300 ccm fünfprocentigen alkoholischen Ammoniak kalt stehen (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 152). — Lange Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 62°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Fumarimid (Butenimid)**  $C_4H_3O_2.NH(?)$ . Beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Ammoniak auf 160°; beim Erhitzen gleicher Äquivalente asparaginsauren Baryms und äthylschwefelsauren Kaliums im Oelbade entsteht nach DESSAIGNES (*J.* 1850, 414; 1857, 309) ein pulveriger Körper  $C_4H_3NO_3$ , der sich nicht in kaltem Wasser, wohl aber in konc. heißer Salzsäure löst und daraus durch Wasser gefällt wird. Bei 5–6stündigem Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure geht der Körper in inaktive Asparaginsäure über. WOLFF (*A.* 75, 293) fand an dem Körper dieselben Eigenschaften, aber die Zusammensetzung  $C_4H_3NO_2$ . PASTEUR (*J.* 1851, 389 und 392) erhielt beim Erhitzen von saurem äpfelsaurem, fumar- oder maleinsaurem Ammoniak auf 160–200° einen Körper wiederum von denselben Eigenschaften, aber mit der Formel  $C_4H_3N_2O_5$ . Da alle diese Körper leicht in Asparaginsäure übergehen, sind sie wohl als Abkömmlinge der Aminobersteinsäure zu betrachten. Dann ist aber die Bezeichnung „Fumarimid“ unpassend, und es ist zu bezweifeln, ob fumarsaures (oder maleinsaures) Ammoniak dasselbe Produkt liefert wie äpfelsaures Ammoniak.

**Methylfumarimid**  $C_6H_5NO_3 = C_4H_3O_2.N.CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von saurem äpfelsauren Methylamin auf 200° (GIUSTINIANI, *G.* 22 [1] 170). — Prismen (aus Aether). Schmelzp.: 90–92°. Leicht flüchtig. Die Dämpfe reizen heftig zu Thränen. Sehr schwer löslich in Benzol.

**Aethylfumarimid**  $C_6H_7NO_3 = C_4H_3O_2.N.C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von saurem äpfelsauren Aethylamin auf 160–200° (PIUTTI, *G.* 18, 483). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 45,5°. Flüchtig. Bleibt lange flüssig. Die Dämpfe reizen heftig zu Thränen. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und in heißem Benzol. Beim Erhitzen mit Kali entsteht Aethylfumaraminsäure.

**Fumaramid**  $C_4H_6N_2O_3 = C_4H_3O_2.(NH_2)_2$ . *B.* Aus Fumarsäureester und konzentriertem Ammoniak, bei längerem Stehen in der Kälte (HAGEN, *A.* 38, 275). Aus Fumaraminsäureäthylester und  $NH_3$  (CURTIUS, KOCH, *B.* 19, 2461). Aus Brombersteinsäureäthylester und  $NH_3$  in der Kälte (KÜRNER, MENOZZI, *G.* 17, 172). — Schuppen, unlöslich in Alkohol,  $CHCl_3$ , Aceton, Lignoïn und kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser. Schmilzt unter Schwärzung bei 232° (CURTIUS, KOCH, *J. pr.* [2] 38, 478); gegen 266° (HELL, POLIAKOW, *B.* 25, 643). —  $C_4H_6N_2O_2 + HgO$  (bei 100°). Weißes Pulver (DESSAIGNES, *J.* 1852, 527).

**Diäthylfumaramid**  $C_8H_{14}N_2O_3 = C_4H_3O_2.(NH.C_2H_5)_2$ . Sublimirbare Schuppen. Schmelzp.: 182–183° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 170).

**Dijodfumarsäureamid**  $C_4H_4J_2N_2O_3 = C_2J_2(CO.NH_2)_2$ . Pulver. Zersetzt sich bei 210° (BRUCK, *B.* 26, 847).

**Aminofumaramid**  $C_4H_7N_3O_3 = C_2H(NH_2)(CO.NH_2)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Chlorfumarsäureester mit überschüssigem alkoholischen Ammoniak (CLAUS, VOELLER, *B.* 14, 152). — Blättchen. Schmelzp.: 122°. Zersetzt sich, unter Verlust von  $NH_3$ , oberhalb 180° (PERKIN, *Soc.* 53, 703). Leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in kochendem Wasser.

**2. Amide der Maleinsäure. Maleinaminsäure**  $C_4H_5NO_3 = NH_2.CO.C_2H_2.CO_2H$ . *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Einleiten von trockenem Ammoniak in eine Lösung von (10 g) Maleinsäureanhydrid in (350 g) trockenem Benzol (ANSCHÜTZ, *A.* 259, 138). — Große Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 152–153°. Leicht löslich in Wasser und in heißem Alkohol, unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Alko-



holisches Kali erzeugt Fumarsäure; wässriges Kali oder Barytwasser liefert Salze der Maleinsäure.

**Dichlormaleinsäure**  $C_4H_3Cl_2NO_3 + H_2O = CO_2.H_2C.Cl_2.CONH_2 + H_2O$ . *B.* Bei zweistündigem Erhitzen, im Rohr, auf 100° von Dichlormaleinimid mit wässrigem Ammoniak (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 22, 2493). — Trikin (BUCCA, *B.* 22, 2494) Prismen (aus Aether). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 175°. Leicht löslich in warmem Wasser, löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Benzol. —  $Ag_2.C_4HCl_2NO_3$ . Niederschlag, aus feinen Nadelchen bestehend.

**Chlormaleinsäureimid**  $C_4H_3ClNO_2 = C_4HClO_2.NH$ . *B.* Bei 20stündigem Einleiten von trockenem Chlor in 50 g, auf 160° erhitztes, Succinimid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2394; 17, 553). — *D.* Siehe Dichlormaleinsäureimid. Die Mutterlaugen von der Darstellung des Dichlormaleinimids werden mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand wiederholt aus  $CHCl_3$  umkrystallisirt und endlich sublimirt. — Trimetrische Blättchen. Schmelzp.: 131°. Flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether und in heissem Chloroform. Wird durch Behandeln mit Chlor in Dichlormaleinsäureimid übergeführt.

**Dichlormaleinsäureimid**  $C_4Cl_2O_2.NH$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer mit Wasser versetzten eisessigsäuren Lösung von Perchlörpyrrol-Oktachlorid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 16, 2393).  $C_{10}Cl_8N_2O_2.Cl_8 + 6H_2O = 2C_4HCl_2NO_2 + 2CO_2 + 10HCl$ . Die Lösung wird im Vakuum abdestillirt und der Rückstand wiederholt aus Wasser umkrystallisirt. Entsteht, neben Monochlormaleinimid, beim Einleiten von Chlor in höchstens 25 g Succinimid bei 160° (CIAMICIAN, SILBER). Beim Umkrystallisiren des Produktes aus Wasser scheidet sich zunächst das Dichlormaleinimid aus. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 179°. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Eisessig und in heissem Wasser. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in  $NH_3$  und Dichlormaleinsäure und beim Erhitzen mit Wasser auf 125° in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und  $\alpha$ -Dichlorakrylsäure. Liefert mit  $PCl_5$  bei 160° Perchlörpyrrolchlorid  $C_4Cl_2N$ . Beim Erwärmen mit  $KNO_3$  (+ wässrigem Alkohol) entsteht das Salz  $K.C_4HN_2O_6$  (s. u.). Beim Erwärmen mit Anilin (und Alkohol) entsteht der Körper  $C_{10}H_2Cl_2N_2O_2 = C_4Cl_2O_2.N.Ag(NH_3)$ . Niederschlag, erhalten durch Fällen des Imids mit ammoniakalischer Silberlösung. Krystallisirt (aus heissem Wasser) in Nadeln.

**Perchlörpyrrolchlorid**  $C_4Cl_2N = \frac{CCl_2.CCl_2}{CCl_2.CCl_2}N$  (?). *B.* Bei 20–25stündigem Erhitzen von 4 g Dichlormaleinimid mit 15 g  $PCl_5$  auf 200° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 554). Man bringt das Produkt vorsichtig in Wasser und destillirt. Das wässrige Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand wiederholt mit viel Wasser ausgekocht. Das Ungelöste destillirt man mit Wasser, presst das im Destillat befindliche feste Produkt ab und destillirt es unter vermindertem Druck. — Wachsweiße Masse. Schmelzp.: 70–73°. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 261° bei 754 mm. Siedep.: 143–144° bei 20 mm. Fast unlöslich in (siedendem) Wasser, sehr löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Wird durch  $Zn + HCl$  in Tetrachlorpyrrol  $C_4HCl_4N$  umgewandelt. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht Pyrrolroth (?).

**Nitrooxypyrrolchinon**  $C_4H_2N_2O_6 = NH \left\langle \frac{CO.C(NO_2)}{CO.C.OH} \right\rangle$  (?). *B.* Das Salz  $K.C_4HN_2O_6$  entsteht beim Erwärmen von 5 g Dichlormaleinsäureimid mit 75 ccm Alkohol, 50 ccm  $H_2O$  und 15 g  $KNO_3$  (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 22, 33, 2490). Das Salz bildet kleine, hellgelbe Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser. Beim Erwärmen mit verd.  $H_2SO_4$  oder beim Behandeln mit  $SnCl_2$  und  $HCl$  entsteht Oxalsäure.

**Brommaleinsäureimid**  $C_4H_2BrNO_2 = C_4HBrO_2.NH$ . *B.* Entsteht, neben Dibrommaleinimid, beim Behandeln von Succinimid mit Brom bei 160° (KISIELINSKI, *J.* 1877, 706). — *D.* Siehe Dibrommaleinimid. Die vom Dibrommaleinimid abfiltrirte wässrige Lösung wird mit Aether ausgeschüttelt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 557). — Krystalle. Schmelzp.: 150,5°. Löslich in Alkohol,  $CHCl_3$  und Eisessig.

**Dibrommaleinsäureimid**  $C_4HBr_2NO_2 = \frac{CBr.CO}{CBr.CO}NH$ . *B.* Entsteht, neben Brommaleinimid und einem bei 105–120° schmelzenden Körper, bei der Einwirkung von Brom auf Succinimid (KISIELINSKI, *J.* 1877, 706). Beim Behandeln von Pyrrol mit einer Lösung von  $NaBrO$  (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 1745). Dibromdinitropyrrol zerfällt beim Schmelzen in  $NO$  und Dibrommaleinimid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 2598).  $NH.C_4Br_2(NO_2)_2 = 2NO + C_4HBr_2NO_2$ . — *D.* Man tröpfelt 25 g Brom auf 10 g Succinimid bei 160°, erhitzt eine Stunde lang und digerirt dann mit  $\frac{1}{2}$  l Wasser. Das Ungelöste wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 556). — Monokline

Säulen (aus Alkohol) (LA VALLE, *B.* 17, 557; BERTRAM, *J.* 1882, 368). Schmelzp.: 225°. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, leicht in Aether und in siedendem Alkohol. Zerfällt, beim Kochen mit wässriger Kalilauge, in  $NH_3$  und Dibrommaleinsäure.

**Dibrommaleinmethyylimid**  $C_4H_3Br_2NO_2 = C_4Br_2O_2.N.CH_3$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen von 1 Thl. Tetrabrommethylpyrrol  $C_4Br_4.N.CH_3$  in 3 Thle. auf 0° abgekühlte, rauchende Salpetersäure (VARDA, *B.* 21, 2871). Man fällt mit Wasser. — Lange, hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 121°. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

**Dibrommaleinäthyylimid**  $C_6H_5Br_2NO_2 = C_4Br_2O_2.N.C_2H_5$ . *B.* Beim Eintragen von Tetrabrom-*n*-Aethylpyrrol  $C_4Br_4.N.C_2H_5$  in Salpetersäure (spec. Gew. = 1,49) bei 0° (ZANETTI, *B.* 22, 2516). — Kleine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 93–94°.

**Chloraminomaleinimid**  $C_4H_3ClN_2O_2 = NH_2.C_4ClO_2.NH$ . *B.* Bei 3stündigem Erhitzen, im Rohr, von Dichlormaleinimid mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 22, 2492). Man verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Wasser und schüttelt die wässrige Lösung mit Aether. — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 220°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Unlöslich in Benzol. Löst sich, mit gelber Farbe, in Alkalien.

**Brommaleinamid**  $C_4H_3BrN_2O_2$ . *B.* Beim Einleiten von  $NH_3$  in eine stark abgekühlte Lösung von Brommaleinsäureimid in Alkohol (KISIELINSKI, *J.* 1877, 706). — Schmelzpunkt: 168–175°.

**3. Aminoäthylendicarbonaminsäureäthylester**  $C_6H_{10}N_2O_3 = NH_2.CH:C(CO.NH_2).C_2H_5$ . *B.* Entsteht, neben dem Diäthylester  $C_8H_{12}NO_4$ , bei mehrmonatlichem Stehen von Dicarboxylglutakonsäureteträthylester mit konc. wässrigem  $NH_3$  (RUHEMANN, MORRELL, *Soc.* 61, 791). — Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 169–170°. Unlöslich in Aether (Trennung vom Ester  $C_8H_{12}NO_4$ ).

### 3. Amide der Säuren $C_5H_4O_4$ .

**1. Itakonsäureamid**  $C_5H_8N_2O_3 = C_5H_4O_4(NH_2)_2$ . *D.* Aus Itakonsäuredimethylester und konzentriertem wässrigen Ammoniak in der Kälte (O. STRECKER, *B.* 15, 1640). — Kleine, durchsichtige Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 192°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether.

**2. Citrakonthiocarbaminsäure**  $C_6H_8N_2SO_3 = NH_2.CS.NH.CO.C_3H_4.CO.H$ . *B.* Durch Erhitzen von Citrakonsäureanhydrid mit Thioharnstoff auf 130° (PIKE, *B.* 6, 1106). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 222–223°.

**Citrakonimid**  $C_6H_5NO_2 = C_5H_4O_2.NH$ . *B.* Beim Erhitzen von saurem citrakonsauem Ammoniak auf 180° (GOTTLIEB, *A.* 77, 274). Man destillirt das Produkt und krystallisiert das Destillat aus Wasser um (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 12, 501). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 109–110° (C. D.). Sublimierbar. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Geht, beim Kochen mit Ammoniak, in Citrakonaminsäure  $C_6H_7NO_3$  über. —  $Ag.C_5H_4NO_2$  (MENDINI, *G.* 15, 184).

**Bromcitrakonimid**  $C_6H_4BrNO_2 = C_5H_3BrO_2.NH$ . *B.* Bei 6–8stündigem Erhitzen von je 2 g Brenzweinsäureimid mit 5 g Brom auf 140–150° (MENDINI, *G.* 15, 182). Aus Citrakonimid und (1 Mol.) Brom bei 150° (MENDINI). — Blättchen. Schmelzp.: 179–182°. Sublimierbar. Unlöslich in kaltem Wasser, reichlich löslich in heißem Wasser, leicht in kochendem Alkohol. —  $Ag.C_5H_3BrNO_2$ .

**Dibromcitrakonimid**  $C_5H_3Br_2NO_2 = C_5H_2Br_2O_2.NH$ . *B.* Aus je 2 g Brenzweinsäureimid und 8,5 g Brom bei 140–150° (MENDINI, *G.* 15, 184). Aus 1 Thl. Citrakonimid und 3 Thln. Brom bei 150° (MENDINI). — Blättchen. Schmelzpunkt: 142 bis 144°. Sublimierbar. In Wasser und Alkohol löslicher als Monobromcitrakonimid. —  $Ag.C_5H_2Br_2NO_2$ .

**Citrakonsäureamid**  $C_6H_8N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH_2)_2$ . *B.* Aus Citrakonsäuredimethylester und konzentriertem wässrigen Ammoniak, in der Kälte (O. STRECKER, *B.* 15, 1640). — Glasglänzende, dünne Tafeln, die beim Liegen matt und undurchsichtig werden. Bräunt sich gegen 184° und zersetzt sich bei 185–187° in  $NH_3$  und Citrakonimid. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, gar nicht in Aether.

**3. Mesakonaminsäureäthylester**  $C_7H_{11}NO_3 = NH_2.C_5H_4O_2.C_2H_5$ . Glänzende Tafeln. Schmelzp.: 68–69° (DEMARÇAY).

**Mesakonsäureamid**  $C_5H_8N_2O_2 = C_5H_4O_2(NH_2)_2$ . *B.* Aus Mesakonsäuredimethylester und konzentriertem wässrigen Ammoniak, in der Kälte (O. STRECKER, *B.* 15, 1641; DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 473). — Durchsichtige Platten (aus Wasser). Schmelzpunkt: 176,5°.



#### 4. Amide der Säuren $C_6H_8O_4$ .

**Dimethylfumarsäureimid**  $C_6H_7NO_2 = \begin{matrix} CH_3.C.CO \\ CH_3.C.CO \end{matrix} \rangle NH$ . *B.* Beim Erhitzen des Anhydrids der Dimethylfumarsäure mit einer Lösung von  $NH_3$  in absolutem Alkohol (WEIDEL, BRIX, *M.* 3, 610). — Triklone Krystalle (Blätter) (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $118^\circ$  (W., BR.);  $113^\circ$  (RACH, *A.* 234, 48). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol. Verbindet sich mit HCl und liefert ein Platindoppelsalz.

**$\beta\gamma$ -Dihydrommuconsäureamid**  $C_6H_{10}N_2O_2 = C_6H_6O_2(NH_2)_2$ . Nadeln. Schmilzt bei  $210^\circ$  unter Zersetzung (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 371). Leicht löslich in Wasser.

**5. Derivate der Isopropylfumarsäure** (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 49). **Amid**  $C_7H_{12}N_2O_2 = C_7H_8O_2(NH_2)_2$ . Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $240^\circ$ .

**Aminsäureester**  $C_9H_{15}NO_3 = NH_2.CO.C_5H_8.CO_2.C_2H_5$ . Lange, glänzende Fäden. Schmelzp.:  $94-95^\circ$ .

**6. Derivate der Isobutylfumarsäure** (DEMARÇAY, *A. ch.* [5] 20, 493). **Amid**  $C_8H_{14}N_2O_2 = C_8H_{10}(CO.NH_2)_2$ . Glänzende Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $250-252^\circ$ .

**Aminsäureester**  $C_{10}H_{17}NO_3 = NH_2.CO.C_6H_{10}.CO_2.C_2H_5$ . Lange Nadeln. Schmelzpunkt  $87^\circ$ .

#### 7. Amide der Camphersäure.

**Campheraminsäure**  $C_{10}H_{17}NO_3 = NH_2.CO.C_8H_{14}.CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von Isonitrosocampher mit rauch. HCl (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 78. — Blättchen oder Täfelchen (aus Wasser). Schmelzp.:  $174-176^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, kaum in Aether. Zerfällt, in der Hitze, in  $NH_3$  und Camphersäureanhydrid. Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert.

**Camphersäureimid**  $C_{10}H_{15}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.NH$ . *B.* Beim Erhitzen von campheramin-saurem Ammoniak auf  $150-160^\circ$  (LAURENT, *A.* 60, 329). Beim Erhitzen von Camphersäure mit Harnstoff auf  $125^\circ$  oder mit Thioharnstoff auf  $170^\circ$  oder mit Rhodanammionium auf  $200^\circ$  (GUARESCHI, *Bl.* 49, 299). Bei 5 Minuten langem Erwärmen auf  $100^\circ$  von 1 Thl. Isonitroso campher  $C_{10}H_{14}(NOH)O$  mit 10 Thln. Vitriolöl (ANGELI, *B.* 26, 58) oder bei längerem Erhitzen von Isonitrosocampher mit rauch. HCl (CLAISEN, MANASSE, *A.* 274, 81). — Krystallpulver. Schmelzp.:  $244-245^\circ$  (kor.). Siedet unzersezt.  $[\alpha]_D = -10,6^\circ$ . Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch  $CO_2$  gefällt. Leicht löslich in kochendem Alkohol, in Aether und  $CHCl_3$ . Löst sich in 150 Thln. Wasser von  $15^\circ$ . Schwer löslich in Ligroin (WINZER, *A.* 257, 308). —  $C_{10}H_{14}O_2.NAg$ . Niederschlag. Schwer löslich in kochendem Wasser, löslich in  $HNO_3$ . Lichtbeständig (G.). —  $C_{10}H_{14}O_2.NCl$ . *B.* Aus  $C_{10}H_{14}O_2.NH$ ,  $Ca(ClO)_2$  und etwas Essigsäure (G.). — Kleine Prismen. Schmelzp.:  $115,5^\circ$ . Liefert mit den aromatischen Aminen gefärbte Produkte.

**Camphersäureäthylimid**  $C_{12}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.N.C_2H_5$ . *B.* Bei der trockenen Destillation von camphersaurem Äthylamin und beim Behandeln dieses Salzes mit  $POCl_3$  (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 247). Beim Erhitzen von Campheräthylimidäthylimidin (s. u.) mit konzentrierter Salzsäure im Rohr (WALLACH, KAMENSKI).  $C_{14}H_{24}N_2O + H_2O = C_{12}H_{19}NO_2 + NH_2.C_2H_5$ . — Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.:  $47-48^\circ$ ; Siedep.:  $271$  bis  $273^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ . Löslich in konzentrierter Salzsäure.

**Campheräthylimid-Aethylimidin**  $C_{14}H_{24}N_2O = C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown C(N.C_2H_5) \end{matrix} \rangle N.C_2H_5$ . *B.* Beim Behandeln von camphersaurem Äthylamin mit 3 Mol.  $PCl_5$  (WALLACH, KAMENSKI, *A.* 214, 243). I.  $C_8H_{14}(CO_2.NH_2(C_2H_5))_2 + 2PCl_5 = C_8H_{14}(CO.NH(C_2H_5))_2 + 4HCl + 2POCl_3$ . — II.  $C_8H_{14}(CO.NH(C_2H_5))_2 + PCl_5 = C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CCl_2.NH.C_2H_5 \\ \diagdown CO.NH.C_2H_5 \end{matrix} \rangle + POCl_3 = C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup C-N.C_2H_5 \\ \diagdown CO.N.C_2H_5 \end{matrix} \rangle + POCl_3 + 2HCl$ . Durch Ueberleiten von Äthylamin über Campheräthylimidchlorid (durch Vermischen gleicher Moleküle Campheräthylimid und  $PCl_5$  bereitet) (WALLACH, KAMENSKI).  $C_8H_{14} \begin{matrix} \diagup CCl_2 \\ \diagdown CO \end{matrix} \rangle N.C_2H_5 + NH_2.C_2H_5 = C_{14}H_{24}N_2O + 2HCl$ . Zur Reinigung wird die freie Base in Aether gelöst und in die Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Es fällt dann das reine salzsaure Salz aus. — Flüssig. Siedep.:  $285-286^\circ$ ; spec. Gew. =

1,0177 bei 15°. Fast unlöslich in Wasser. Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200°, in Aethylamin und Camphersäureäthylimid; wird aber durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure nicht verändert. Starke Base. —  $C_{14}H_{24}N_2O.HCl$ . Zerfielslich, krystallinisch. —  $(C_{14}H_{24}N_2O.HCl).PtCl_4$ . Orangerothe, vierseitige Prismen oder Tafeln (aus verdünntem Alkohol). —  $C_{14}H_{24}N_2O.HJ$ . Gelbliche, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Jodäthylat  $C_{14}H_{24}N_2O.C_2H_5J$ . *B.* Aus  $C_{14}H_{24}N_2O$  und  $C_2H_5J$  bei 100° (WALLACH, KAMENSKI). — Dies Jodid krystallisirt in dünnen Prismen; ist sehr schwer löslich in Aether und schmilzt unter Zersetzung bei 244—245°.

Camphersäureallylimid  $C_{13}H_{19}NO_2 = C_{10}H_{14}O_2.N.C_3H_5$ . Schmelzp.: 48—49° (MOINE, *J.* 1886, 559).

Campherimidoessigester  $C_{14}H_{21}NO_4 = C_{10}H_{14}O_2.N.CH_2.CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus Campherimid, Natriumäthylat und Chloressigsäureester (HALLER, ARTH, *J.* 1887, 1606). — Große Krystalle (aus Alkohol). Schmelzp.: 86°.

Camphersäureamid  $C_{10}H_{15}N_2O_2 = C_8H_{14}(CO.NH_2)_2$ . *B.* Aus Camphersäurechlorid und Ammoniakgas (MOITESSIER, *A.* 120, 253). Aus Campherylmalonsäureester und  $NH_3$  (WINZER, *A.* 275, 307). — Glasglänzende Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.: 192—193° (W.). Aeufserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether,  $CHCl_3$ , Benzol und Ligroin. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in  $NH_3$  und das Imid.

## L. Amide der Säuren $C_nH_{2n-6}O_4$ .

**I. Aminoäthylamid des Acetylendicarbonsäureäthylesters**  $C_8H_{12}N_2O_3 = CO_2.C_2H_5.C:C.CO.NH.C_2H_4.NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von (2 Mol.) Aethylendiamin mit (1 Mol.) s-Dibrombernsteinsäurediäthylester, gelöst in absol. Alkohol (FORSSELL, *B.* 24, 1848). — Nadeln oder Säulen (aus heifsem Alkohol). Schmelzp.: 161°.

## 2. Amide der Mukonsäure.

$\beta$ -Dichlormukonaminsäure  $C_6H_6Cl_2NO_3 = NH_2.CO.C_4H_2Cl_2.CO_2H$ . Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 200° unter Zersetzung (RUHEMANN, ELLIOTT, *Soc.* 57, 934). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

Mukonsäureamid  $C_6H_8N_2O_2 = NH_2.CO.CH:CH.CH:CH.CO.NH_2$ . *B.* Beim Schütteln von  $\beta\gamma$ -Dibromadipinsäureester mit conc. wässrigem  $NH_3$  (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 372). — Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich von 240° an.

2. Dichlormukonsäureamid  $C_6H_6Cl_2N_2O_2 = C_6H_2Cl_2O_2(NH_2)_2$ . a.  $\alpha$ -*Amid*. Pulver. Zersetzt sich bei 250° (RUHEMANN, BLACKMAN, *Soc.* 57, 370). Unlöslich in Wasser und Alkohol.

b.  $\beta$ -*Amid*. Seideglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 232° unter Zersetzung. (*R., E.*) Sehr leicht löslich in Alkohol.

Amid  $C_6H_3Cl_4NO_3 = \begin{matrix} CCl.CO \\ CCl.CCl_2 \end{matrix} > C(OH).CO.NH_2$  (?). *B.* Beim Erwärmen von  $\gamma\gamma$ -Hexachlor- $\alpha$ -Oxy-cyclo-Pentencarbonsäurenitril mit Vitriolöl bis zur vollständigen Lösung (ZINCKE, KÜSTER, *B.* 23, 2219). Man fällt mit Eiswasser. — Asbestartige Nadeln (aus Aether + Ligroin). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 198—200°. Sehr schwer löslich in Ligroin, leichter in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aether. Natron spaltet Ammoniak ab.

## M. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$ .

### I. Amide der Tartronsäure $C_3H_4O_6$ .

Tartronaminsäure  $C_3H_5NO_4 = OH.CH < \begin{matrix} CO.NH_2 \\ CO.OH \end{matrix}$ . *B.* Dialursäures Natron (1 Thl. in 17 Thln. Wasser gelöst) zersetzt sich, bei 20stündigem Kochen, in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und tartronaminsäures Natron (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 82). Die (bis auf 4 Thele.) eingedampfte Lösung wird mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschiedene Tartronaminsäure wird aus Wasser umkrystallisirt. — Große Nadeln oder Prismen. Schmilzt und zerlegt sich bei 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer in Aether. Wird von salpetriger Säure glatt gespalten in  $CO_2$  und Glykolsäure. Ebenso wirkt kochende Barytlösung, wobei vielleicht zunächst Tartronsäure entsteht. —  $K.C_3H_4NO_4 + H_2O$ . —  $Ba(C_3H_4NO_4)_2 + H_2O$ . Undeutliche Prismen, in Wasser sehr leicht



löslich. Die Lösung zersetzt sich bei 100°. —  $\text{Pb}(\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_4)_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (charakteristisch). Nadeln, in heißem Wasser leicht löslich. —  $\text{Ag}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_4$ . Nadeln oder kleine Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Tartronamid**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3 = \text{OH}.\text{CH}(\text{CO}.\text{NH}_2)_2$ . *B.* Aus Tartronsäurediäthylester und konzentrirtem wässrigem Ammoniak (M. FREUND, *B.* 17, 786). — Seideglänzende Nadeln (aus wässrigem Alkohol). Schmilzt gegen 198° (F.). Monosymmetrische, sechseckige Blättchen; schmilzt unter Zersetzung bei 195–196° (PINNER, *B.* 18, 2854). Wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

**Tartronylharnstoff (Dialursäure)**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}.\text{CO} \\ \text{NH}.\text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH}.\text{OH}$ . *B.* Bei der Reduktion von Alloxan  $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4$  mit Zink und Salzsäure oder mit Schwefelwasserstoff bei Siedehitze (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 276). Beim Behandeln von Alloxantin mit Natriumamalgam (BAEYER, *A.* 127, 12) oder von Dibrombarbitursäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3$  mit Schwefelwasserstoff (BAEYER, *A.* 130, 133). Wird zu einer, wenig Blausäure enthaltenden, Alloxanlösung konzentrierte Potaschelösung gesetzt, so lange noch Aufbrausen erfolgt, so scheidet sich dialursaures Kalium ab (STRECKER, *A.* 113, 53).  $2\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}.\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4 + \text{K}.\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$  (oxalursaures Kalium) +  $\text{CO}_2$ . — *D.* Man stellt nach SCHLIEFER (*A.* 55, 253) Alloxan dar, indem man 16 Thle. Harnsäure mit 32 Thln. mäßig starker Salzsäure übergießt und allmählich 3 Thle. feingepulvertes Kaliumchlorat einträgt. Die Masse darf sich hierbei nicht zu sehr erwärmen, auch weder Chlor, noch Kohlensäure entwickeln. Den erhaltenen Brei von Alloxan löst man in wenig lauwarmem Wasser und filtrirt von der Harnsäure ab. Andererseits werden 16 Thle. Zinn in überschüssiger starker Salzsäure gelöst und die noch heiße Flüssigkeit zur Alloxanlösung gegossen und dann noch so viel Salzsäure zugesetzt, dass die Flüssigkeit für jede 500 g Harnsäure 4 l beträgt. Die ausgeschiedene Dialursäure wird nach 24 Stunden abfiltrirt (BAEYER). — Kurze, vierseitige Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Die feuchte Säure oxydirt sich an der Luft rasch zu Alloxantin. Verbindet sich mit Alloxan sofort zu Alloxantin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Glycerin auf 150°, in Hydurilsäure,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und Ameisensäure. — Einbasische Säure. Bildet zwei Reihen von Salzen:  $\text{Mé}.\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{Mé}_2.\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{10}$ . Mit Natrium und Baryum sind nur Salze der zweiten Reihe bekannt. Bei Gegenwart von den entsprechenden Carbonaten gehen das Ammonium- und Kaliumsalz  $\text{Mé}_2.\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{10}$  in die Salze  $\text{Mé}.\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$  über. Letztere wandeln sich, beim Lösen in kochendem Wasser, sofort wieder in Salze  $\text{Mé}_2.\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{10}$  um (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 70). Die dialursäuren Alkalien scheiden, schon in der Kälte, aus Silberlösung metallisches Silber ab.

$(\text{NH}_4)_2.\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{10}$ . *D.* Eine durch Reduktion von Alloxantin mit  $\text{H}_2\text{S}$ , bei Siedehitze, bereitete Dialursäurelösung wird mit Ammoniumcarbonat gesättigt. — Lange Nadeln. Wird bei 100° blutroth. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser, namentlich bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat (LIEBIG, WÖHLER). — Bei wiederholter Krystallisation aus heißem Wasser, in Gegenwart von Ammoniumcarbonat, geht es in das Salz  $\text{NH}_4.\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$  über. Dieses bildet kleine Blättchen, löst sich schwer in kochendem Wasser, dabei sofort in  $(\text{NH}_4)_2.\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{10}$  übergehend. —  $\text{Na}_2.\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{10}$ . Glänzende Nadeln. Schwer löslich in kochendem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und tartronaminsaures Salz.  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_4 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2$ . — Ein Salz  $\text{Na}.\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$  konnte nicht erhalten werden. Bei 130° geht das Salz  $\text{Na}_2.\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{10}$  in  $\text{Na}.\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{O}_{19}$  über; Letzteres wandelt sich, beim Auflösen in Wasser, sofort in  $\text{Na}_2.\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{10}$  um. —  $\text{K}_2.\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{10}$ . Entsteht beim Versetzen kochendheißer Lösungen beider Ammoniaksalze  $(\text{NH}_4)_2.\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{10}$  und  $\text{NH}_4.\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$  mit Kaliumacetat. — Kleine Nadeln; färbt sich an der Luft schwach rosa. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. In Gegenwart von viel Kaliumcarbonat geht es in das Salz  $\text{K}.\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4$  über. Dieses Salz wird daher auch direkt aus Alloxan mit Blausäure und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erhalten. Es bildet einen körnigen Niederschlag. Geht, in kochendem Wasser gelöst, sofort in das Salz  $\text{K}_2.\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{10}$  über. —  $\text{Ba}.\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_{10}$ . Krystallinischer Niederschlag, fast unlöslich in kochendem Wasser. — Ein Salz  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_4)_2$  existirt nicht.

**Dialursaurer Harnstoff**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4.\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ . *B.* Harnstoff und Dialursäure verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur (MULDER, *B.* 6, 1010). — Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser.

**Isodialursäure**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}.\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{NH}.\text{CO} \end{smallmatrix} \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH}(\text{OH}) \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Beim Versetzen von (1 Mol.), unter Wasser befindlicher, Isobarbitursäure (S. 1347) mit Bromwasser (BEHREND, ROOSEN, *A.* 251, 242).  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3 +$

$Br_2 + H_2O = C_4H_4N_2O_4 + 2HBr$ . Aus Amidouracil oder Hydroxyxanthin und Bromwasser (B., R.). — Centimeterlange, trimetrische (WEINSCHENK, A. 251, 243) Prismen. Leicht löslich in Wasser und Aceton, schwerer in Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in Ligroin. Verliert bei  $100^\circ$  1 Mol.  $H_2O$ , bei  $140-150^\circ$  das zweite unter geringer Zersetzung. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich mit Hydroxylamin. Liefert, beim Erwärmen mit Harnstoff und Vitriolöl, Harnsäure (BEHREND, ROOSEN, A. 251, 248).

**Hydroxylaminderivate.** a.  $\alpha$ -Derivat  $C_4H_4N_2O_4 + H_2O = C_4H_4N_2O_3.N.OH + H_2O$ . B. Aus (1 Mol.) Isodialursäure, gelöst in (8 Thln.) Wasser, mit (etwas weniger als 1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und 1 Tropfen Salzsäure (BEHREND, ROOSEN, A. 251, 244). — Glänzende Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei  $100^\circ$  himbeerroth, unter Zersetzung. Wird von heißem Wasser zersetzt. Leicht löslich in kalter, verd. Kalilauge.

b.  $\beta$ -Derivat  $C_4H_4N_2O_4$ . B. Aus Isodialursäure und überschüssigem salzsauren Hydroxylamin (BEHREND, ROOSEN). — Feine, seideglänzende Nadelchen. Färbt sich bei  $110^\circ$  nicht roth.

**Thiodialursäure**  $C_4H_4N_2O_3S$  s. Harnsäure S. 1339.

## 2. Amide der Säuren $C_4H_6O_5$ .

**Malaminsäure**  $C_4H_7NO_4 = NH_2.CO.CH(OH).CH_2.CO_2H$ . B. Die Ester dieser Säure entstehen, neben Fumaraminsäureestern, bei der Zerlegung von Diazosuccinaminsäureestern durch schwefelsäurehaltiges Wasser, in der Kälte (CURTIUS, KOCH, J. pr. [2] 38, 480). — Kurze, dicke Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.:  $146^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**Methylester**  $C_6H_9NO_4 = C_4H_6NO_4.CH_3$ . Seideglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmelzp.:  $105^\circ$  (CURTIUS, KOCH). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

**Aepfelsäureamid**  $C_4H_4O_3(NH_2)_2$  (?). B. Beim Sättigen von Aepfelsäurediäthylester mit trockenem Ammoniakgas entsteht, nach 24 Stunden, Malaminsäureester  $C_4H_4O_3(NH_2).OC_2H_5$  als eine strahlig-krystallinische Masse. Löst man denselben in Alkohol und leitet  $NH_3$  ein, so entsteht Malamid. Leichter erhält man Letzteres durch Einleiten von  $NH_3$  in ein Gemenge von Aepfelsäureester und absolutem Alkohol und Stehenlassen in der Kälte. — Malamid krystallisirt (aus Wasser) in rektangulären Prismen (PASTEUR, J. 1853, 411).

**Methoxysuccinamid**  $C_6H_{10}N_2O_3 = CH_3O.CH(CO.NH_2).CH_2.CO.NH_2$ . Krystalle. Schmelzp.:  $175^\circ$  (PURDIE, MARSHALL, Soc. 59, 470). Unlöslich in Aether.

**Methyltartronaminsäure (Oxyäthylidensuccinaminsäure, Oxyisosuccinaminsäure, Propanolamidmethylsäure)**  $C_4H_7NO_4 = CH_3.C(OH)(CO.NH_2).CO_2H$ . B. Beim Uebergießen von kaltgehaltenem Cyankalium mit Brenztraubensäure und Zerlegen des gebildeten Produktes mit konc. Salzsäure (BÖRTINGER, B. 14, 88).  $CH_3.CO.CO_2H + CNH = CH_3.C(OH)(CN).CO_2H$  und  $CH_3.C(OH)(CN)(CO_2H) + H_2O = C_4H_7NO_4$ . Die gebildete Säure wird durch Aether ausgezogen. — Syrup. —  $Zn(C_4H_6NO_4)_2 + xH_2O$ . Krystallpulver; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

## 3. Amide der Säure $C_6H_{10}O_5$ .

$\alpha$ -Methoxyglutarsäureamid  $C_6H_9NO_3 = NH_2.CO.C(CH_3)(O).C_2H_4.CO$ . B. Beim Erhitzen des Ammoniaksalzes dieser Säuren (BLOCK, KRECKELER, TOLLENS, A. 238, 300). — Krystalle (aus Aetheralkohol). Schmelzp.:  $121-124^\circ$ .

**2-Methylpyrrolidon-2-Carbonsäureamid**  $C_6H_{10}N_2O_2 = NH \begin{matrix} \diagup C(CH_3, CONH_2).CH_2 \\ \diagdown CO \quad \quad \quad CH_2 \end{matrix}$ . B. Beim Stehen des entsprechenden Nitrils mit Schwefelsäure (KÜHLING, B. 23, 708). — Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $161^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether.

**2-Methylpyrrolidon-2-Thiocarbonsäureamid**  $C_6H_{10}N_2SO = NH \begin{matrix} \diagup C(CH_3, CS.NH_2).CH_2 \\ \diagdown CO \quad \quad \quad CH_2 \end{matrix}$ . B. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine, mit etwas Ammoniak versetzte, wässrige Lösung 2-Methylpyrrolidon-2-Carbonsäurenitril (KÜHLING, B. 22, 2370). — Glasglänzende Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $220^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

**Amide der Säuren  $C_8H_{14}O_5$ .** **2-Methyl-1-Aethylpyrrolidon-2-Carbonsäureamid**  $C_8H_{14}N_2O_2 = C_2H_5.N \begin{matrix} \diagup C(CH_3, CONH_2).CH_2 \\ \diagdown CO \quad \quad \quad CH_2 \end{matrix}$ . B. Beim Lösen des entsprechenden



Nitrils in Vitriolöl (KÜHLING, *B.* 23, 710). — Feine Nadeln oder Prismen (aus absol. Alkohol). Schmelzp.: 183°. Löslich in Wasser und Ammoniak, unlöslich in Aether.

**2-Methyl-1-Aethylpyrrolidon-2-Thiocarbonsäureamid**  $C_6H_{14}N_2SO =$

$C_2H_5 \cdot N \begin{array}{c} \diagup C(CH_3, CSNH_2) \cdot CH_2 \\ \diagdown CO \quad \quad \quad CH_2 \end{array}$ . *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine, mit etwas  $NH_3$  versetzte, Lösung von 2-Methyl-1-Aethylpyrrolidon-2-Carbonsäurenitril (KÜHLING, *B.* 23, 711). — Glänzende, kurze Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen 176°. Unlöslich in Aether.

**N. Amide der Säuren**  $C_nH_{2n-4}O_5$ .

**I.  $\beta$ -Iminoglutaminsäure ( $\beta$ -Oxyamidoglutaminsäure)**  $C_6H_8N_2O_5 =$

$NH \cdot C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \cdot H \end{array}$ . **Aethylester**  $C_7H_{14}N_2O_4 = C_6H_7N_2O_3 \cdot C_2H_5 + H_2O$ . *B.* Bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf Acetondicarbonsäureester (PECHMANN, STOKES, *B.* 18, 2291; 19, 2694). —  $CO(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2 + 2NH_3 = C_7H_{12}N_2O_3 + C_2H_5OH + H_2O$ . — *D.* Man vermischt allmählich in einer weithalsigen Stöpselflasche im Kältegemisch befindlichen Acetondicarbonsäureester mit dem gleichen Volumen wässrigen, im Kältegemisch gesättigten Ammoniaks, schüttelt um und leitet noch  $NH_3$  ein, falls sich zwei Schichten bilden. Nach zwei Tagen werden die gebildeten Krystalle abgesogen, auf Thon getrocknet, mit Aether gewaschen und rasch aus heissem Wasser umkrystallisiert. Das ammoniakalische Filtrat liefert, beim Verdunsten an der Luft, noch mehr Krystalle. — Lange, flache Nadeln. Schmelzp.: 86°; verliert, in höherer Temperatur,  $NH_3$  und  $H_2O$ . Schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leicht in Alkohol und in heissem Wasser, mäßig löslich in heissem  $CHCl_3$ . Unlöslich in kalten Alkalien und Soda, leicht in kalter verdünnter Salzsäure. Die wässrige Lösung verliert langsam  $NH_3$ . Wird durch Eisenchlorid tieftroth gefärbt. Zerfällt, beim Kochen mit Soda, in Glutazin  $C_6H_8N_2O_2$  und Alkohol.

**Glutazin (Aminodioxypyridin)**  $C_6H_8N_2O_2 = NH \cdot C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CO \\ \diagdown CH_2 \cdot CO \end{array} \cdot NH$ . *B.* Bei zehn Minuten langem Kochen von 1 Thl.  $\beta$ -Oxyamidoglutaminsäureäthylester mit 1 Thl. krystallisiert Soda, gelöst in 3–4 Thln.  $H_2O$  (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2696).  $C_6H_8N_2O_4 \cdot C_2H_5 = C_6H_8N_2O_2 + C_2H_5OH + H_2O$ . Man säuert die erkaltete Flüssigkeit mit Essigsäure an. Bei 3–4 Minuten langem Erhitzen von Trioxypyridin mit stark überschüssigem, krystallisiertem Ammoniumacetat auf 120–140° (STOKES, PECHMANN).  $C_6H_8NO_3 + NH_3 = C_6H_8N_2O_2 + H_2O$ . — Rektanguläre Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Abgabe von  $NH_3$  bei 300°. Schwer löslich in kaltem Wasser; unlöslich in Alkohol u. s. w. und in Essigsäure. Löst sich in Alkalien und in kalten verdünnten Mineralsäuren. Zerlegt Carbonate, doch werden die Alkalisalze schon durch  $CO_2$  zerlegt. Die wässrige Lösung reagirt sauer; sie wird von Eisenchlorid tieftroth gefärbt, beim Erwärmen geht die Farbe in dunkelgrün über. Liefert mit Bromwasser Pentabromacetylacetamid  $CBBr_2 \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Wird von  $HNO_3$  oxydirt. Zerfällt, beim Kochen mit  $HCl$ , in  $NH_3$  und 1, 3, 5-Trioxypyridin  $C_5H_8NO_3$ . Beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  entsteht Trioxypyridinanhydrid.  $PCl_5$  erzeugt Trichloroxyaminopyridin  $C_6H_4Cl_3N_2O$ , Tetrachloraminopyridin  $C_6H_3Cl_4N_2$ , neben wenig Dichlordioxyaminopyridin  $C_6H_4Cl_2N_2O_2$  und Trichloraminopyridin  $C_6H_3Cl_3N_2$ . Gibt mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin dieselben Derivate wie Trioxypyridin. Mit salpetriger Säure entstehen Nitroso- und Nitroderivate. Liefert ein Acetylderivat. —  $Ag \cdot C_6H_8N_2O_2 + xH_2O$ . Blättchen. Wird über  $H_2SO_4$  wasserfrei. —  $C_6H_8N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$ . Prismen, leicht löslich in Alkohol, wird durch Wasser zersetzt.

**Acetylglutazin**  $C_7H_8N_2O_3 = C_6H_5N_2O_2 \cdot C_2H_3O$ . *B.* Das Hydrochlorid  $C_7H_8N_2O_3 \cdot HCl$  entsteht aus Glutazin und Acetylchlorid bei 100–120° (STOKES, PECHMANN, *B.* 19, 2700). Man zerlegt das Salz durch Natriumacetat. — Kleine, glänzende Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.: 285–290°. Schwer löslich in Säuren, leicht in Alkalien. Wird durch Eisenchlorid kaum gefärbt. Verbindet sich nicht mit  $NH_3O$ . —  $NH_4 \cdot C_7H_7N_2O_3 + H_2O$ . Sechseckige Platten. Mäßig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $C_7H_8N_2O_3 \cdot HCl$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt.

**Nitroglutazin**  $C_6H_8N_3O_4 = C_6H_5(NO_2)N_2O_2$ . *B.* Entsteht, neben Dinitroglutazin, beim Einleiten von salpetriger Säure in eine wässrige, mit  $HNO_3$  angesäuerte, Lösung von Glutazin (PECHMANN, *B.* 20, 2656). — Orangegelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich zwischen 170–180°, ohne zu schmelzen. Entwickelt mit Kali  $NH_3$ .

**Nitrosoglutazin**  $C_6H_8N_3O_5 = C_6H_5(NO)(NO_2)N_2O_2$ . *B.* Man löst 1 Thl. Glutazin in gerade genügend viel verdünnter Natronlauge, giebt 1 Thl.  $NaNO_2$  hinzu und verdünnt mit Wasser auf 30 Thle. Dieses Gemisch wird in verd. Essigsäure (5 Thle.

Eisessig, 80 Thle. Wasser) gegossen (PECHMANN, B. 20, 2657). Hierbei scheidet sich das Salz  $Na.C_5H_5N_5O_6 + xH_2O$  aus. Dasselbe bildet rothviolette Nadeln, die bei  $100^\circ$  wasserfrei werden. Beim Erwärmen mit verdünnter  $H_2SO_4$  entweicht  $HNO_3$ . Giebt mit Metalllösungen meist gelbe, schwer lösliche, krystallinische Niederschläge.

**Dinitroglutazin**  $C_5H_5N_5O_6 = C_5H_4(NO_2)_2N_5O_6$ . B. Siehe Nitroglutazin (PECHMANN). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

**Nitrosodinitroglutazin**  $C_5H_5N_5O_7 = C_5H_5(NO)(NO_2)_2N_5O_7$ . B. Beim Erwärmen einer essigsäuren Lösung des Salzes  $Na.C_5H_5N_5O_6$  (s. o.) mit  $NaNO_2$  scheidet sich das Salz  $Na.C_5H_5N_5O_7$  ab (PECHMANN, B. 20, 2657). Dieses Salz bildet ein zinnoberrothes Krystallpulver, das sich schwer in Wasser, aber leicht in Alkalien löst. Mit verdünnter  $H_2SO_4$  entwickelt es in der Wärme  $HNO_3$ . Mit  $NH_3$  und  $CaCl_2$  liefert es einen krystallinischen Niederschlag  $Ca_3(C_5N_5O_7)_2$ .

## 2. Derivate der Hydrochelidonsäure $C_7H_{10}O_5$ .

**Hydrochelidonaminsäure, 4-Heptanonamidsäure**  $C_7H_{11}NO_4 = CO_2R.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO.NH_2$ . B. Man verreibt (10 g) Hydrochelidonsäureanhydrid bei  $0^\circ$  mit (16 g) alkoholischem, bei  $0^\circ$  gesättigtem  $NH_3$  (VOLHARD, A. 267, 55). — Dünne Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $127^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, in  $CHCl_3$  und Aceton, unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol. Geht bei  $150^\circ$  in Hydrochelidonsäureimid über. —  $Zn(C_7H_{10}NO_4)_2 + 2H_2O$ . Krystallinisch.

**Hydrochelidonsäureureimid**  $C_7H_9NO_3 = NH \begin{smallmatrix} \diagup CO.CH_2.CH_2 \\ \diagdown CO.CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} CO$ . B. Beim Erhitzen von Hydrochelidonaminsäure auf  $150^\circ$ , oder besser durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Erhitzen auf  $130^\circ$  bei 15 mm (VOLHARD, A. 267, 57). Prismen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $117^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in  $CHCl_3$ , schwer in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in  $CS_2$  und Ligroin. Geht, durch Erwärmen mit Wasser, in die Aminsäure über.

**Propiondicarbonsäureamid**  $C_7H_{10}N_2O_5$ . B. Aus Propiondicarbonsäureester  $C_7H_8O_6(C_2H_5)_2$  und alkoholischem  $NH_3$  bei  $100-150^\circ$  (MARCKWALD, B. 21, 1403). — Lange Nadeln. Beginnt bei  $250-260^\circ$  zu sublimiren; schmilzt bei  $292^\circ$ . Wenig löslich in Lösungsmitteln, leicht in  $HCl$ .

**Hydrochelidonsäurediimid**  $C_7H_{10}N_2O_2 = \begin{smallmatrix} CO-NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2.CH_2.C.CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} NH.CO_2$ . B. Man dampft Hydrochelidonsäure mit alkoholischem  $NH_3$  ein und erhitzt den Rückstand auf  $160^\circ$  (VOLHARD, A. 267, 59). — Trimetrische (LUEDECKE, A. 267, 60) Prismen (aus heissem Wasser). Bräunt sich gegen  $270^\circ$ , ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Eisessig, unlöslich in  $CHCl_3$ , Aceton, Ligroin und Benzol. —  $Ag_2.C_7H_8N_2O_2$ . Niederschlag.

**Hydrochelidonsäure-Bismethylimid**  $C_9H_{14}N_2O_2 = \begin{smallmatrix} CO.N(CH_3)N(CH_3).CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2.CH_2.C.CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Man verdunstet Hydrochelidonsäureanhydrid mit alkoholischem  $NH_2CH_3$  im Vakuum, über  $H_2SO_4$ , und erhitzt den Rückstand auf  $160^\circ$  (VOLHARD). — Glänzende, dünne Täfelchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $140-141^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Aether,  $CHCl_3$  und Essigäther, schwerer in Alkohol und Benzol.

## 3. Amide der Säuren $C_{10}H_{16}O_6$ .

### 1. Derivate der Oxycamphersäure.

**Oxycampheraminsäure (Amidocamphersäure)**  $C_{10}H_{17}NO_4 + H_2O = OH.C_6H_{13} \begin{smallmatrix} \diagup CO.NH \\ \diagdown CO_2H \end{smallmatrix} + H_2O$ . B. Beim Kochen von Amidocamphersäureanhydrid (s. u.) mit zehnprocentiger Kalilauge und Füllen mit Salzsäure (WREDE, A. 163, 340). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). Das Krystallwasser entweicht bei  $85^\circ$ . Schmilzt bei  $160^\circ$ , dabei in Amidocamphersäureanhydrid übergehend. In kaltem Alkohol leichter löslich als dieses Anhydrid. Schwer löslich in Aether und kochendem Wasser. Von salpetriger Säure, concentrirter Salz- oder Schwefelsäure wird die Säure in Oxycamphersäureanhydrid übergeführt. —  $Ca(C_{10}H_{16}NO_4)_2 + 2H_2O$ . Prismen, leicht löslich in Wasser. — Ein Salz  $Ca.C_{10}H_{16}NO_4$  konnte nicht erhalten werden. — Das Kupfersalz bildet blaue, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Seine Lösung scheidet bei  $60^\circ$  Amidocamphersäureanhydrid aus.

**Oxycamphersäureimid (Amidocamphersäureanhydrid)**  $C_{10}H_{15}NO_3 = OH.C_6H_{13} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} NH$ . B. Bromcamphersäureanhydrid wird mit concentrirtem Ammoniak so



lange auf 150° erhitzt, bis in der Hitze alles gelöst ist. Das ausgeschiedene Amidoanhydrid wird aus Alkohol umkrystallisiert (WREDEN, A. 163, 339). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 208°. Sublimirt von 150° an. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol. Durch Salpetrigsäureanhydrid geht es in Oxycamphersäureanhydrid über. Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert. Geht, beim Kochen mit zehnpromcentiger Kalilauge, in Amidocamphersäure über und mit concentrirtem Aetzkali in Oxycamphersäureanhydrid.

## 2. Derivate der Cineolsäure.

Cineolaminsäure  $C_{10}H_{17}NO_4 = NH_2.CO.C_8H_{14}O.CO_2H$ . B. Aus Cineolsäureanhydrid und  $NH_3$  (ELKELES, A. 271, 25). — Krystalle.

Cineoldiäthylaminsäure  $C_{14}H_{25}NO_4 = N(C_2H_5)_2.CO.C_8H_{14}O.CO_2H$ . B. Aus Cineolsäureanhydrid und Diäthylamin (ELKELES, A. 271, 22). — Schmelzp.: 162–163°.

Cineolallylaminsäure  $C_{13}H_{21}NO_4 = NH(C_3H_5).CO.C_8H_{14}O.CO_2H$ . Schmelzp.: 126° (ELKELES).

4. Phoronsäureimid  $C_{11}H_{17}NO_3 = C_{11}H_{16}O_3.NH$ . B. Aus Phoronsäureanhydrid und alkoholischem Ammoniak, in der Kälte (PINNER, B. 14, 1080). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 205°. Schwer löslich in Alkohol.

Phoronsäureamid. B. Aus Phoronsäurediäthylester und alkoholischem Ammoniak (PINNER, B. 14, 1079). — Glänzende Prismen. Schmilzt oberhalb 300°.

## O. Amide der Säuren $C_nH_{2n-8}O_5$ .

1. Krokonaminsäure  $C_6H_7NO_4 = CO.C:(CO_2H).CO.NH_2$ . B. Beim Kochen von Krokonsäuredianilid mit wässrigem Ammoniak (NIETZKI, BENCKISER, B. 19, 773).  $(OH)_2.C_6O(N.C_6H_5)_2 + NH_3 + H_2O = C_6H_7NO_4 + 2C_6H_5.NH_2$ . Einbasische Säure. —  $NH_4.C_6H_2NO_4$ . Rothe Prismen mit bläulichem Flächenschimmer. —  $Ba.A_2 + 3H_2O$ . Gelbe, schwer lösliche Nadelchen. —  $Ba.C_6HNO_4 + 4H_2O$  (bei 120°). Schwer lösliche, gelbe Blättchen (NIETZKI, SCHMIDT, B. 21, 1856). —  $Ag.A + xH_2O$ . Goldgelbe Nadeln, die bei 110° wasserfrei und dabei roth werden.

2. Komenamid  $C_6H_5NO_4 = OH.C_5H_2O_2.CO.NH_2$ . B. Bei längerem Einleiten von Ammoniak in eine ätherische Lösung des Komenäureäthylesters scheidet sich das Ammoniaksalz des Komenamids ab. Durch Behandeln mit Salzsäure wird daraus das freie Komenamid gewonnen (REIBSTEIN, J. pr. [2] 24, 282). — Blättchen (aus heissem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und in starkem Alkohol. Wird von heissem Wasser nicht zersetzt. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung. — Das Ammoniaksalz löst sich schwer in kaltem Wasser. Beim Stehen über  $H_2SO_4$  verliert es Ammoniak. —  $K.C_6H_4NO_4 + H_2O$ . Kleine, gelbliche Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

3. Cholsäureamid  $C_{24}H_{39}O_4.NH_2 + 3H_2O$ . B. Aus Cholsäureäthylester und möglichst concentrirtem alkoholischem Ammoniak bei 130°. Entsteht auch beim Erhitzen von cholsaurem Ammoniak (HÜFNER, J. pr. [2] 19, 308; vgl. BAUMSTARK, B. 6, 1186). — D. Man erhitzt 1 Thl. Cholsäure mit 4 Thln. alkoholischem  $NH_3$  3–4 Stunden lang auf 250° und wäscht das Produkt mit warmer Natronlauge (MYLIUS, B. 20, 1976). — Sehr hygroskopische Nadeln. Schmilzt, unter Wasserverlust, bei 125–130°; das wasserfreie Amid schmilzt bei 130–140°, erstarrt dann krystallinisch bei 180° und schmilzt wieder gegen 228° (M.). Löslich in 5000 Thln. Wasser. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether.

## P. Amide der Säuren $C_nH_{2n-2}O_6$ .

1. Mesoxalsäureamid  $C_3H_3N_2O_4 = (OH)_2.C(CO.NH_2)_2$ . B. Aus Mesoxalsäurediäthylester und wässrigem Ammoniak (PETRIEW, Z. 10, 76). — Gelbliche, zerfließliche Tafeln.

Mesoxalylharnstoff (Alloxan)  $C_4H_2N_2O_4 + H_2O$  und  $+ 4H_2O = CO \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} CO$ .

V. Fand sich in dem bei einem Darmkatarrh abgegangenen Schleime (LIEBIG, A. 121, 81). Im Harn eines Herzkranken (?) (LANG, J. 1867, 816). — B. Bei der Oxydation von

Harnsäure mit Salpetersäure (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 256), Chlor, Jod (BRUGNATELLI, A. ch. 8, 201) oder Brom (HARDY, A. ch. [4] 2, 372).  $C_5H_4N_4O_3 + O + H_2O = C_4H_2N_2O_4 + CO(NH_2)_2$ . Beim Behandeln von Xanthin mit HCl und  $KClO_3$  (E. FISCHER, A. 215, 310).  $C_5H_4N_4O_2 + 4Cl + 3H_2O = C_4H_2N_2O_4 + CO(NH_2)_2 + 4HCl$ . — D. Man mischt 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) mit 8–10 Thln. Wasser von 60–70° und trägt in diese warme Säure allmählich Harnsäure ein. Man wartet mit jedem neuen Zusatz, bis die eingetragene Harnsäure sich aufgelöst hat. Die mit Harnsäure gesättigte Salpetersäure wird zum Kochen erhitzt und filtrirt. Zum Filtrat setzt man nach und nach eine concentrirte, mit dem gleichen Volumen roher Salzsäure versetzte Zinnchloridlösung, so lange noch Alloxantin gefällt wird. Färbt sich die Flüssigkeit auf Zusatz von  $SnCl_2$  gelb, so ist der Fällungspunkt überschritten. Das gefällte Alloxantin wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen (sind die Filtrate trübe, so setzt man dem Waschwasser etwas Salzsäure zu) und auf Ziegelsteinen getrocknet. Man rührt es dann mit einem Gemisch von 2 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,50) und 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) zum Brei an und lässt diesen so lange stehen, bis er sich leicht und völlig in Wasser löst. Der Brei von Alloxan wird auf Ziegelsteinen vollständig ausgetrocknet, hierauf in einer Schale im Wasserbade erhitzt, bis alle Salpetersäure entweicht, und schließlich aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. — Bei Anwendung von Harnsäure aus Guano ist das zuerst erhaltene Alloxan braun, kann aber durch Thierkohle völlig entfärbt werden (LIEBIG, A. 147, 367). — Krystallisirt, beim Abkühlen einer heißen, wässrigen Lösung, mit  $4H_2O$  in großen Krystallen des triklinen Systems (LANG, GRALICH, J. 1858, 308). Aus heißen Lösungen scheidet es sich in monoklinen Prismen mit  $1H_2O$  ab. Das völlig reine Alloxan hält sich unverändert; ist ihm etwas Salpetersäure beigemengt, so zerfällt es unter Bildung von Alloxantin. Molek.-Verbrennungswärme = 276,5 Cal. (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 300). Leicht löslich in Wasser; die wässrige Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth und giebt ihr einen unangenehmen Geruch. Wird beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure zu  $CO_2$  und Parabansäure oxydirt. Beim Erwärmen mit  $PbO_2$  und Wasser entstehen  $CO_2$  und Harnstoff. Zerfällt bei 170° in  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ , Oxalsäure und Hydurilsäure  $C_8H_6N_4O_6$ . Wird bei 260° ziegelroth und geht dann, mit Basen in Berührung, in Isoalloxansäure über. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in  $CO_2$ , Parabansäure und Alloxantin (LIEBIG, WÖHLER, A. 38, 357). Reduktionsmittel ( $H_2S$ ,  $SnCl_2$ , Natriumamalgam) führen das Alloxan zunächst in Alloxantin, dann in Dialursäure über. Auch durch Phenylhydrazin wird Alloxan zu Alloxantin reducirt (PELLIZZARI, G. 17, 255).  $2C_4H_2N_2O_4 + C_6H_6N_2 = C_8H_4N_4O_4 + C_6H_6 + N_2 + H_2O$ . Sättigt man Alloxanlösung mit  $SO_2$  und kocht dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht thionursaures Ammoniak. Alloxan verbindet sich direkt mit Alkalidisulfiten. Beim Kochen von Alloxan mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird viel saures hydurilsaures Ammoniak gebildet; bei Anwendung einer etwas stärkeren Säure scheidet sich Alloxantin aus, während Dialursäure gelöst bleibt. Zerfällt, beim Kochen mit festen Alkalien, in Mesoxalsäure und Harnstoff. Beim Erwärmen mit Ammoniak entsteht Mykomelinsäure (?). Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin Violursäure. Ueberschüssiges Kalk- oder Barytwasser erzeugen Niederschläge von Alloxansäuresalzen. Beim Kochen mit überschüssigem Bleizucker tritt Fällung von Bleimesoxalat ein, während Harnstoff gelöst bleibt. Alloxan giebt mit Eisenoxydsalzen eine tief indigblaue Färbung. Alloxanlösung, mit Blausäure und  $K_2CO_3$  versetzt, zerfällt in  $CO_2$ , dialursaures und oxalursaures Kalium. Beim Vermischen von Alloxan mit Blausäure und Ammoniak werden  $CO_2$ , Dialursäure und Oxaluramid gebildet. Beim Erhitzen von Alloxan mit Aethyljodid und Alkohol auf 100° entstehen Alloxantin,  $NH_3$  und Oxalsäure (HLASIWETZ, A. 103, 210). Beim Erhitzen von Alloxan mit  $PCl_5$  und  $POCl_3$  auf 120° wird Tetrachlorpyrimidin  $C_4Cl_4N_2$  gebildet. Alloxan verbindet sich direkt mit Basen (Anilin, Dimethylanilin, Naphtylamin). Die Verbindungen sind keine Additionsprodukte; sie werden von Kalilauge, schon in der Kälte, in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Säuren zerlegt. Das Anilinderivat entwickelt, bei der trockenen Destillation,  $CO_2$ ,  $NH_3$  und p-Toluidin. Alloxan verbindet sich mit o-Toluidin und α-Naphtylamin, aber nicht mit p-Toluidin oder β-Naphtylamin (PELLIZZARI, G. 17, 415). — Verhalten von Alloxan gegen Nikotin, Coniin, Anilin: SCHWARZENBACH, J. 1859, 392.

$C_4H_2N_2O_4 \cdot HgO + 7H_2O$ . Weißes Pulver. Wird durch Lösen von  $HgO$  in Alloxan oder durch Füllen von Alloxan mit Quecksilbernitratlösung erhalten. Hält bei 100°  $2H_2O$  zurück und färbt sich dabei gelb (DESSAIGNES, J. 1857, 364). —  $Ag_2 \cdot C_4N_2O_4$ . Niederschlag (MULDER, B. 6, 1014).

Verbindungen mit Alkalidisulfiten: WUTH, A. 108, 41; vgl. GREGORY, J. pr. 32, 280. —  $C_4H_2N_2O_4 + NH_4HSO_3 + H_2O$ . Triklone (BARTALINI, A. 248, 151) Krystalle. —  $C_4H_2N_2O_4 + NaHSO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Große Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 100°. Leicht löslich in Wasser. —  $C_4H_2N_2O_4 + KHSO_3 + H_2O$ . Große Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.



**Alloxanäthylamindisulfit**  $C_4H_7N_2O_4 \cdot C_2H_5N \cdot H_2SO_3 + H_2O$ . *B.* Beim Versetzen einer, mit  $SO_2$  gesättigten, wässrigen Äthylaminlösung (von 33 %) mit konzentrierter, wässriger Alloxanlösung (PELLIZZARI, *A.* 248, 147). — Grofse, monokline (BARTALINI, *A.* 248, 147) Prismen.

**Methylalloxan**  $C_6H_4N_2O_4 = CO(N_2H \cdot CH_3) \cdot C_3O_3$ . *B.* Bei der Oxydation von Methylharnsäure mit Salpetersäure oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (HILL, *B.* 9, 1092). Beim allmählichen Eintragen von 0,907 Thln.  $KClO_3$  in ein Gemisch von 2 Thln. Theobromin und 8 Thln.  $HCl$  (spec. Gew. = 1,06) bei höchstens  $50^\circ$  (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 108), neben Methylharnstoff (E. FISCHER, *A.* 215, 304). — Geht, mit Alkalien in Berührung, sofort in Methylalloxansäure über. Wird, beim Kochen mit Salpetersäure, zu Methylparabansäure oxydirt. Wird von  $H_2S$  zu Dimethylalloxantin reducirt.

$C_6H_5N_2SO_3 \cdot K + H_2O$ . *D.* Durch Zusammenbringen von Methylalloxan mit  $KHSO_3$  (MALY, ANDREASCH). — Grofse, glasglänzende, monokline Säulen.

**Dimethylalloxan**  $C_6H_6N_2O_4 + 2H_2O = CO \left\langle \begin{smallmatrix} N(CH_3) \cdot CO \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix} \right\rangle C(OH)_2 + H_2O$ . *B.*

Kaffein zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure und  $KClO_3$ , in Dimethylalloxan und Methylharnstoff (E. FISCHER, *A.* 215, 257).  $C_8H_{10}N_4O_2 + 4Cl + 3H_2O = C_6H_6N_2O_4 + NH_3 \cdot CO \cdot NH(CH_3) + 4HCl$ . Bei der Oxydation von Amalinsäure mit  $HNO_3$  (FISCHER). — *D.* Man behandelt Kaffein mit  $KClO_3$  und Salzsäure vom spec. Gew. = 1,06 und operirt bei höchstens  $50^\circ$ . Durch einen Luftstrom entfernt man das freie Chlor und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird zum grölsten Theile abdestillirt und dann im Vakuum verdunstet. Es hinterbleibt ein Firniss, der, mit Wasser übergossen, nach einer Stunde erstarrt unter Abscheidung von Apokaffein. Das Filtrat hiervon giebt, beim Stehen im Exsiccator, Krystalle von Dimethylalloxan (MALY, ANDREASCH, *M.* 3, 96). — Sechsseitige Tafeln, die über Schwefelsäure  $1H_2O$  verlieren. Zersetzt sich bei  $100^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol, gar nicht in Aether. Das entwässerte Dimethylalloxan  $C_6H_6N_2O_4$  ist ein blassgelbes Pulver, das sich in Alkohol und Aether löst. Es färbt sich gegen  $100^\circ$  gelbbraun und bildet mit Wasser wieder das krystallisirte Hydrat. Färbt die Haut roth. Giebt mit Eisenvitriol und  $NH_3$  eine intensive Indigfärbung; mit Eisenchlorid und  $NH_3$  entsteht eine braune Lösung. Löst  $Cu(OH)_2$ . Liefert mit  $H_2S$  Amalinsäure.

$C_6H_6N_2SO_3 \cdot K = CO[N(CH_3) \cdot CO]_2 \cdot C(OH) \cdot SO_3 \cdot K$ . Viereckige Tafeln. 1 Thl. löst sich bei  $20^\circ$  in 13,86 Thln. Wasser. Kaum löslich in Alkohol, gar nicht in Aether. Kann aus warmem Wasser unzersetzt umkrystallisirt werden. Giebt mit  $FeSO_4$  und  $NH_3$  keine Indigfärbung. Entwickelt mit verdünnter  $H_2SO_4$  langsam  $SO_2$ . Ziemlich beständig gegen Alkalien. Giebt mit  $AgNO_3$  einen Niederschlag von  $Ag_2SO_3$  (MALY, ANDREASCH).

**Alloxansäure**  $C_4H_2N_2O_6 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen von Alloxan mit Kalk- oder Barytwasser wird alloxansaures Calcium, resp. Baryum gefällt (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 26, 292). — *D.* Man zerlegt das Baryumsalz mit einer ungenügenden Menge verdünnter Schwefelsäure, lässt einige Stunden in der Wärme stehen, fällt dann allen Baryt genau aus und verdunstet bei  $30-40^\circ$  (SCHLIEPER, *A.* 55, 263); oder man vertheilt das Bleisalz in Alkohol und zerlegt es durch  $H_2S$  (STAEDELER, *A.* 97, 122) (siehe Calciumsalz). — Strahlig-krystallinische Masse. Zersetzt sich beim Schmelzen. Leicht löslich in Wasser; löslich in 5–6 Thln. Alkohol, schwerer löslich in Aether. Eine alkoholische Lösung der Alloxansäure kann ohne Zersetzung gekocht werden, beim Kochen der wässrigen Lösung tritt aber Zersetzung ein in Allantursäure, Leukotursäure,  $CO_2$  und Hydantoïn. Beim Erwärmen mit  $HJ$  wird Hydantoïn gebildet. Wird beim Erwärmen mit Salpetersäure zu Parabansäure oxydirt.  $H_2S$  ist ohne Einwirkung. Alloxansaures Baryt zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in mesoxalsauren Baryt und Harnstoff. Beim Kochen desselben mit Kaliumnitrit und Essigsäure wird Oxalsäure gebildet. — Starke zweibasische Säure; löst Zink und Cadmium unter Wasserstoffentwicklung.

**Salze:** SCHLIEPER. —  $NH_4 \cdot C_4H_3N_2O_6$ . Monokline Krystalle. Löslich in 3–4 Thln. Wasser, unlöslich in Alkohol; — das neutrale Salz ist sehr unbeständig und geht leicht in das saure Salz über. —  $K \cdot C_4H_3N_2O_6$ . Körnig-krystallinisches Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser und noch schwerer in Alkohol. —  $K_2 \cdot C_4H_3N_2O_6 + 3H_2O$ . Glasglänzende, eingliedrige Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Mg \cdot C_4H_3N_2O_6 + 5H_2O$ . Rinden, ziemlich löslich in Alkohol. —  $Ca(C_4H_3N_2O_6)_2 + 6H_2O$ . *D.* Aus dem sauren Ammoniaksalz und  $CaCl_2$ . — Krystalle; löslich in 20 Thln. Wasser und in Alkohol. Nach STAEDELER (*A.* 97, 120) gewinnt man dieses Salz sehr leicht, wenn man die salpetersaure Mutterlauge von der Darstellung des Alloxans mit Wasser verdünnt und dann mit viel überschüssiger Kreide versetzt. Aus dem Niederschlage zieht man das Salz durch kochendes Wasser aus. Es verliert über Schwefelsäure  $1H_2O$ . —  $Ca \cdot C_4H_3N_2O_6 + 5H_2O$ . Kleine Krystalle. —  $Sr \cdot C_4H_3N_2O_6 + 4H_2O$ . Nadeln (LIEBIG, WÖHLER). —

$Ba(C_4H_3N_2O_6)_2 + 2H_2O$ . Krystallrinden. Reagirt sauer. In Wasser viel löslicher als das neutrale Salz. —  $Ba.C_4H_2N_2O_6 + 4H_2O$ . D. 2 Vol. einer kaltgesättigten, wässerigen Alloxanlösung werden mit 3 Vol. einer kaltgesättigten Lösung von  $BaCl_2$  auf  $60-70^\circ$  erwärmt und dann Kalilauge hinzugesetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht (S.). — Krystallpulver oder, bei langsamer Bildung, glänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Säuren und Alloxan. Hält bei  $120^\circ$  noch  $\frac{1}{2}H_2O$  zurück (LIEBIG, WÖHLER). — Aus Alloxan und überschüssigem Baryt entsteht ein kleisteriger Niederschlag, der außer alloxansäurem, auch bereits mesoxalsäurem Baryum beigemengt enthält. —  $Zn(C_4H_3N_2O_6)_2 + 4H_2O$ . —  $2Zn.C_4H_2N_2O_6 + ZnO + 8H_2O$ . —  $Hg.C_4H_3N_2O_6 + 3H_2O$ . —  $Pb(C_4H_3N_2O_6)_2 + 2H_2O$ . Warzen. Wird durch Alkohol in freie Alloxansäure und das Salz:  $2Pb.C_4H_2N_2O_6 + Pb(C_4H_3N_2O_6)_2 + 7H_2O$  zerlegt. Aus diesem Salz nimmt Wasser das saure Salz auf und hinterlässt als unlösliches Pulver:  $Pb.C_4H_2N_2O_6 + H_2O$ . —  $2Pb.C_4H_2N_2O_6 + Pb(OH)_2$ . —  $Ni.C_4H_2N_2O_6 + 2H_2O$ . —  $Cu.C_4H_2N_2O_6 + 4H_2O$ . Blaue Warzen; löslich in 5–6 Thln. Wasser. —  $Cu.C_4H_2N_2O_6 + Cu(OH)_2$ . —  $Ag_2.C_4H_2N_2O_6$ . Weißer Niederschlag (L., W.).

**Methylalloxansäure**  $C_5H_4N_2O_6 = C_5H_3(CH_3)N_2O_6$ . B. Bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,42) auf Methylharnsäure entsteht Methylalloxan, das, mit Basen in Berührung, in Methylalloxansäure übergeht. Neutralisirt man die salpetersaure Lösung des Methylalloxans mit  $CaCO_3$ , giebt Alkohol und dann vorsichtig  $NH_3$  hinzu, so fällt das Calciumsalz  $Ca.C_5H_4N_2O_6$  (bei  $100^\circ$ ) als gelatinöser Niederschlag aus (HILL, B. 9, 1092). — Beim Kochen mit Wasser giebt das Calciumsalz Methylamin aus.

**Isoalloxansäure**  $C_4H_4N_2O_6$  (?). B. Alloxan wandelt sich bei  $260^\circ$  in ein ziegelrothes Pulver um, das sich in Wasser mit intensiv rother Farbe löst. Mit Alkalien in Berührung, geht es in eine Säure  $C_4H_3N_2O_6$  über, welche lauter gefärbte Salze bildet. Aus diesen Salzen wird aber durch Mineralsäure nur die gewöhnliche, farblose Alloxansäure abgeschieden (HARDY, A. ch. [4] 2, 372). — Das Ammoniumsalz  $(NH_4)_2.C_4H_3N_2O_6$  ist roth, in Alkohol unlöslich; — das Kaliumsalz ist blau; — das Silbersalz  $Ag_2.C_4H_3N_2O_6$  ist dunkelroth; das Doppelsalz  $NH_4.Ag.C_4H_3N_2O_6$  ist blau.

Stellt man Alloxan dar durch Eintragen von Brom in, mit (40–50 Thln.) Wasser angerührte, Harnsäure und verdampft die Lösung im Wasserbade, so scheidet sich ebenfalls rothes Alloxan ab (MAGNIER, Bl. 22, 57). Versetzt man die Lösung mit Barytwasser, so fällt ein violetter, wenig beständiger Niederschlag  $C_4H_3N_2O_6.Ba$  aus. — Beim Erhitzen von (1 g) Alloxantin oder Hydrodibrommalonylharnstoff mit 100 g Wasser und 2 cem Ammoniak auf  $70^\circ$  entsteht eine purpurfarbene Lösung, welche mit Baryt denselben violetten Niederschlag liefert, wie das Einwirkungsprodukt aus Brom und Harnsäure (GRIMAUD, A. ch. [5] 11, 418).

BAEYER (Gm. Supl. 866) hält die Isoalloxansäure für mit Murexid verunreinigte Alloxansäure.

**Alluransäure**  $C_6H_4N_4O_4$  oder  $C_5H_6N_4O_5$  (?). B. Beim Verdunsten einer Lösung gleicher Gewichtstheile Alloxan und Harnstoff im Exsiccator (MULDER, B. 6, 1012).  $C_4H_2N_2O_4 + CH_4N_2O = C_5H_6N_4O_5$ . — Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem. Die Auflösung zersetzt sich nicht beim Kochen. Wird von rauchender Salpetersäure zu Parabansäure oxydirt. Mit HJ entsteht Hydantonsäure.  $H_2S$  ist ohne Wirkung. — Schwache einbasische Säure. —  $Ag.C_6H_5N_4O_5 + H_2O$ . Krystalle.

**Alloxantin**  $C_8H_4N_4O_7 + 3H_2O = CO \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} C(OH).C(OH) \begin{smallmatrix} CO.NH \\ CO.NH \end{smallmatrix} CO + 2H_2O = CO \begin{smallmatrix} NH.CO \\ NH.CO \end{smallmatrix} \bar{C}.O.C \begin{smallmatrix} CO.NH \\ CO.NH \end{smallmatrix} CO + 3H_2O$  (?). B. Bei der Reduktion von Alloxan mit  $H_2S$  in der Kälte, oder mit Zinnchlorür.  $2C_4H_2N_2O_4 + H_2 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$ . Beim kurzem Kochen von Alloxan mit verdünnter Schwefelsäure (LIEBIG, WÖHLER, A. 26, 262). Bei der freiwilligen Zersetzung von salpetersäurehaltigem Alloxan (GREGORY, A. 87, 126). Bei der Oxydation der Dialursäure an der Luft. Beim Erhitzen eines Gemenges von Harnstoff, Malonsäure und  $POCl_3$  (GRIMAUD, J. 1878, 361). Durch direkte Vereinigung von Alloxan und Dialursäure (LIEBIG, WÖHLER).  $C_4H_2N_2O_4 + C_4H_4N_2O_6 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O$ . — D. Durch Behandeln von Alloxan mit Zinnchlorür (s. S. 1399). — Kleine, schiefe, rhombische Säulen. Das aus dialursäurem Ammoniak mit Salzsäure abgeschiedene Alloxantin soll eine abweichende Krystallform besitzen (L., W., A. 26, 280). Molek.-Verbrennungswärme = 584,7 Cal. (MATIONON, A. ch. [6] 23, 323). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Indifferent, reagirt aber sauer. Giebt mit Barytwasser einen charakteristischen, veilchenblauen Niederschlag. Zerfällt, beim Erhitzen auf  $170^\circ$ , in Hydursäure,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  und Oxalsäure. Wird von Oxydationsmitteln in Alloxan, von Reduktionsmitteln (Natriumamalgam,  $SnCl_2$ ) in Dialursäure übergeführt. Alloxantin scheidet aus Silberlösung sofort Silber aus. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser





**Murexoin (Tetramethylmurexid?)**  $C_{12}H_{16}N_6O_8 = C_8(CH_3)_4N_6O_8 \cdot NH_4(?)$ . *D.* Man setzt trockene Amalinsäure den Dämpfen von Ammoniakgas und Luft aus (ROCHLEDER, *J.* 1850, 436). — Zinnberrothe, vierseitige Prismen, an denen zwei Flächen das Licht mit goldgelber Farbe reflektiren. Sublimirt bei  $230^\circ$  unzersetzt. Vergast bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen (BRUNN, *B.* 21, 514). Ziemlich schwer löslich in Weingeist und Wasser. Die wässrige Lösung ist tief purpurroth gefärbt und wird auf Zusatz von Kali, oder auch beim Verdampfen, farblos. Zersetzt sich, beim Abdampfen mit verdünnter HCl, in Dimethylparabansäure und einen andern Körper (BRUNN).

**Verbindung**  $C_{12}H_{16}N_6O_8(?)$ . *B.* Beim Stehenlassen einer mit überschüssiger, concentrirter Ammoniumsulfidlösung versetzten Amalinsäurelösung (ROCHLEDER, SCHWARZ, *J.* 1854, 503). — Farblose, seideglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren.

**Cyaminoamalinsäure**  $C_{12}H_{14}N_6O_7$ . *B.* Durch Aufkochen einer Lösung von 4 g Amalinsäure und 2 g Cyanamid in 100 ccm Wasser (ANDREASCH, *M.* 3, 433).  $C_{12}H_{14}N_6O_8 + CN.NH_2 = C_{12}H_{14}N_6O_7 + H_2O$ . — Kurze, stark glänzende Nadeln (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in kochendem. Zersetzt sich, beim Erhitzen, unter Entwicklung purpurrother Dämpfe. Langsam löslich in  $NH_3$ , viel leichter in Natronlauge; löslich in Mineralsäuren. Die alkalischen Lösungen reduciren Silberlösung, namentlich in der Wärme. Zersetzt sich, beim Kochen mit Natronlauge, unter Bildung von Oxalsäure.

**Allitursäure**  $C_6H_6N_4O_4$ . *B.* Bei raschem Einkochen einer Alloxantinlösung mit überschüssiger Salzsäure (SCHLIEFER, *A.* 56, 20). Dem Rohprodukt ist unverändertes Alloxantin beigemengt, welches man durch Salpetersäure auszieht. — Gelbliches Krystallpulver, löslich in 15–20 Thln. kochendem Wasser. Unverändert löslich in concentrirter Schwefelsäure. Wird von Salpetersäure nicht angegriffen. Löst sich in Kalilauge unter Ammoniakentwicklung.

Kann als ein Kondensationsprodukt aus Allantursäure und Hydantoin betrachtet werden.  $C_3H_4N_2O_3 + C_3H_4N_2O_2 = C_6H_6N_4O_4 + H_2O$  (BAEYER, *A.* 130, 165).

**Hydurilsäure**  $C_8H_6N_4O_6 + H_2O$  und  $+ 2H_2O = CO \begin{smallmatrix} \text{NH.CO} \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix} CH.CH \begin{smallmatrix} \text{CO.NH} \\ \text{CO.NH} \end{smallmatrix} CO(?)$ .

*B.* Saures hydrilsaures Ammoniak entsteht bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. = 1,25) auf Harnsäure, neben Alloxan (SCHLIEFER, *A.* 56, 11), wahrscheinlich durch sekundäre Zersetzung von zunächst gebildetem Alloxan. Bei anhaltendem Kochen von Alloxan oder Alloxantin mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird nämlich eine ansehnliche Menge dieses Salzes gebildet (FINCK, *A.* 132, 303). Beim Erhitzen von krystallwasserhaltigem Alloxan oder Alloxantin im Rohr auf  $170^\circ$  entstehen Hydurilsäure, Oxalsäure, Ammoniak,  $CO_2$  und Kohlenoxyd (MURDOCH, DÖBNER, *B.* 9, 1102).  $6C_4H_2N_2O_4$  (Alloxan)  $+ 10H_2O = C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 8NH_3 + 4CO + 10CO_2$ . —  $2(C_8H_6N_4O_6 + 3H_2O) = C_8H_6N_4O_6 + C_2H_2O_4 + 4NH_3 + 2CO + 4CO_2$ . Saures hydrilsaures Ammoniak entsteht, neben  $CO_2$  und Ameisensäure, beim Erhitzen von Dialursäure mit Glycerin auf  $150^\circ$  (BAEYER, *A.* 127, 14).  $5C_4H_2N_2O_4 = 2(NH_4.C_8H_6N_4O_6) + 3CO_2 + CH_2O$ . Beim Erhitzen von Harnsäure mit Schwefelsäure auf  $110$ – $130^\circ$ , neben  $CO_2$  und Glycin (SCHULTZEN, FILEHNE, *B.* 1, 150). Dibrombarbitursäure wird von wenig HJ zu Hydurilsäure reducirt (BAEYER, *A.* 130, 133). — *D.* Man erhitzt krystallwasserhaltiges Alloxantin auf  $170^\circ$  (MURDOCH, DÖBNER). Zur Reinigung kann man die Säure an Ammoniak binden und aus dem neutralen Ammoniaksalz, durch  $CuSO_4$ , das Kupfersalz fällen und dieses in heisse Salzsäure eintragen. Die ausgeschiedene Hydurilsäure wird mit verdünnter Salzsäure gewaschen (BAEYER, *A.* 127, 15).

Krystallisirt, aus heissem Wasser, in kleinen, vierseitigen Säulen mit  $2H_2O$ . Wird aus der concentrirten, heißen, wässrigen Lösung, durch HCl, als Krystallpulver mit  $1H_2O$  gefällt. Molek.-Verbrennungswärme = 658,5 Cal. (MATIGNON, *A. ch.* [6] 28, 328); Neutralisationswärme: MATIGNON. Sehr schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, etwas leichter in heissem. Wird von reducirenden Substanzen nicht angegriffen. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Dichlorhydrilsäure. Brom erzeugt Alloxan und Dibrombarbitursäure. Rauchende Salpetersäure liefert Alloxan, mit schwächerer Säure entstehen Nitro-, Nitrosobarbitursäure und Violantin. Eisenchlorid und Silberoxyd oxydiren zu Oxyhydrilsäure, welche mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung giebt (BAEYER). Sehr beständig gegen Alkalien. — Starke zweibasische Säure. Zersetzt die meisten Chlormetalle unter Bildung saurer Hydurilate; mit Acetaten entstehen meist saure Hydurilate. Bildet sehr leicht Doppelsalze. Die Salze geben mit Eisenchlorid eine charakteristische dunkelgrüne Färbung, welche durch Erhitzen, sowie durch überschüssige Alkalien oder starke Säuren, verschwindet. — Eigenthümlich ist auch, dass Hydurilsäure aus alkalischen Lösungen, durch HCl, als kreideweisses, amorphes Pulver



gefällt wird, das, beim Uebergießen mit heißem Wasser oder mit heißer Salzsäure, krystallinisch wird.

Salze: BAEYER, A. 127, 18. —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_6$ . Wird aus der Lösung des neutralen Salzes, durch Essigsäure, in kleinen oktaëdrischen Krystallen gefällt. Ziemlich löslich in kochendem Wasser und daraus sich in Körnern und Krusten abscheidend. —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$ . Krystallisirt, bei schnellem Erkalten, mit  $1\text{H}_2\text{O}$  in Nadeln und beim Stehen in monoklinen, großen Krystallen mit  $2\text{H}_2\text{O}$ . Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Ammoniak. Starke Säuren (HCl) entziehen dem (sauren) Ammoniaksalze das Ammoniak nur theilweise. —  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Kleine Prismen; — ein saures Salz existirt nicht (?). —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_6$ . Sehr schwer lösliche, mikroskopische Krystalle (MATIGNON). —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen, sehr leicht löslich in Wasser (M.). Krystallisirte einmal mit  $5\text{H}_2\text{O}$  (M.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_6)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Kleine glänzende Prismen, unlöslich in Wasser. —  $\text{Ca}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Wird aus Hydurilsäure und Calciumacetat als amorpher Niederschlag gefällt, der beim Stehen krystallinisch wird. —  $\text{Ba}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_6)_2$ . Nadeln. —  $\text{Zn}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_6)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Feine gelbe Nadeln oder Prismen. Wird beim Erhitzen, unter Abgabe allen Wassers, roth. —  $\text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Fällt aus kalten, verdünnten Lösungen als rother, krystallinischer Niederschlag aus. In warmen, concentrirten Lösungen erfolgt ein Niederschlag von dunkelbraunrothem, wasserfreiem Salz. — Das Silbersalz ist wenig beständig; beim Kochen mit Wasser scheidet es Silber aus.

Dichlorhydurilsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Eintragen von Kaliumchlorat in einen Brei von Hydurilsäure und starker Salzsäure (BAEYER, A. 127, 26). — Pulver; sehr schwer löslich in kaltem und heißem Wasser. Löst sich in Vitriolöl und wird daraus, durch Zusatz von Wasser, in kleinen, rhombischen Krystallen mit  $2\text{H}_2\text{O}$  gefällt. Sehr beständig gegen Säuren, wird aber von Alkalien leicht zersetzt, unter Bildung von Chlormetall. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver, schwer löslich in heißem Wasser.

Desoxyamalinsäure (Tetramethylhydurilsäure)  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6 =$   
 $\text{CH}_3\text{N} \cdot \text{CO} \quad \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3$

$\text{CO} \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CO}$ . B. Bei der trocknen Destillation von Amalinsäure (E. FISCHER, REESE, A. 221, 339). Das erhaltene Destillat wird mit 20 Thln. Wasser ausgekocht, dann in verdünntem  $\text{NH}_3$  gelöst und die Lösung durch HCl schwach angesäuert. — Krystallinisch. Schmilzt bei  $260^\circ$  unter Bräunung. Destillirt theilweise unzersetzt. Mol.-Verbrennungswärme = 1321,8 Cal. (MATIGNON, A. ch. [6] 28, 327); Neutralisationswärme: MATIGNON. Leicht löslich in  $\text{CHCl}_3$  und Eisessig, schwer in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leicht in Alkalien. Reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Hitze. Liefert, bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch, Dimethylalloxan.

## 2. Amide der Weinsäure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ .

Tartraminsäure  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_5 = \text{NH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Verdunsten eines Gemenges von Weinsäurediäthylester und wässrigem Ammoniak (GROTE, A. 130, 203). Man erhält hierbei weiche Effloreszenzen von weinsauerm Ammoniak und harte Krusten von tartraminsaurem Ammoniak, die man mechanisch trennt. — Die freie Säure ist ein Syrup. —  $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_5)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Große, tetraëdrische Krystalle, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_5)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Pb}_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_5)_2$ .

Aethylester. B. Bei der Einwirkung von wenig (alkoholischem) Ammoniak auf Weinsäurediäthylester (DEMONDESIR, A. 80, 303). — Trimetrische Krystalle (PASTEUR, J. 1853, 416).

Rechtsweinsäureamid  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Man leitet Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Weinsäureester bis zur Sättigung ein (DEMONDESIR, A. 80, 303; GROTE, A. 130, 202). — Rhombische Krystalle (PASTEUR, J. 1853, 416). Rechtsdrehend. Verbindet sich nicht mit Säuren. —  $\text{Hg} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$  (?). Krystallinische Krusten, unlöslich in Wasser (G.).

Verbindet sich mit dem Amid der (aktiven) Aepfelsäure zu einer gut krystallisirten Verbindung, die sich in 5,5 Thln. Wasser von  $20^\circ$  löst (PASTEUR).

Linksweinsäureamid  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4(\text{NH}_2)_2$  verbindet sich mit dem Amid der aktiven Aepfelsäure zu einer in feinen Nadeln krystallisirenden Verbindung, die sich in weniger als 3 Thln. kalten Wassers löst (PASTEUR).

3. Derivate der s-Tetrachlordimethyltraubensäure. Imid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_4\text{NO}_4 =$   
 $\text{CHCl}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \rangle \text{NH}$ . B. Bei zweistündigem Erhitzen, im Rohr, auf  $110^\circ$ , von 2 g s-Tetra-

chlordiacytyldicyanhydrin mit 15 cem Salzsäure (von 35%) (LEVY, WITTE, A. 254, 102). — Farnkrautähnliche Drusen (aus Aether + Benzol). Schmelzp.: 239–240°. Kaum löslich in  $CHCl_3$ , Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol, Aether und in heißem Wasser.

**Triacetylderivat**  $C_{12}H_{11}Cl_4NO_7 = \begin{matrix} CHCl_2.C(C_2H_3O_2).CO \\ CHCl_2.C(C_2H_3O_2).CO \end{matrix} > N.C_2H_5O$ . B. Aus dem

Imid und Acetylchlorid bei 110° (LEVY, WITTE). — Kleine Prismen oder Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt bei 176–177° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Amid**  $C_6H_8Cl_4N_2O_4 = \begin{matrix} CHCl_2.C(OH).CO.NH_2 \\ CHCl_2.C(OH).CO.NH_2 \end{matrix}$ . B. Bei allmählichem Versetzen einer

konzentrierten, eisessigsäuren Lösung von  $\alpha$ -Tetrachlordiacytyldicyanhydrin mit dem doppelten Vol. Vitriolöl (LEVY, WITTE, A. 254, 105). Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis völlige Lösung erfolgt, lässt dann einige Tage stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Haarfeine Nadelchen (aus  $CHCl_3$ ). Schmelzp.: 183°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin. Wird von konc. HCl bei 110° in  $NH_3$  und das Imid zerlegt.

## Q. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_6$ .

### I. Amide der Tricarballysäure.

**Tricarballylaminsäure**  $C_6H_9NO_7 = NH_2.CO.C_3H_5(CO_2H)_2$ . B. Beim Sättigen einer ätherischen Lösung des Anhydrids  $C_6H_6O_6$  der Tricarballysäure mit  $NH_3$  (EMERY, B. 24, 598). —  $NH_4.C_6H_8NO_5$ . Hygroskopisches Pulver. —  $Ag_2.C_6H_8NO_5$ .

**Tricarballysäureamid**  $C_6H_{11}N_3O_3 = C_3H_5(CO.NH_2)_3$ . Zolllange Prismen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 205–207° (EMERY, B. 22, 2923). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen auf 220° entsteht Tricarballylamidimid.

**Tricarballylamidimid**  $C_6H_8N_2O_3 = \begin{matrix} NH_2.CO.CH_2.CHO \\ CH_2.CO \end{matrix} > NH$ . B. Beim Erhitzen

von Tricarballylamid auf 220° (EMERY, B. 24, 601). — Krystallwarzen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 173°. Leicht löslich in Wasser, schwer in verdünntem Alkohol.

### 2. Amide der Camphoronsäure $C_9H_{14}O_6$ .

**Monoamid**  $C_9H_{13}NO_4 = C_9H_{11}O_4.NH_2$ . B. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des flüssigen Camphoronsäuremonoäthylesters (HJELT, B. 13, 798). — Schmelzp.: 212°.

**Diamide**  $C_9H_{16}N_2O_4$ . 1. B. Durch Erhitzen von Camphoronsäurediäthylester mit Ammoniak auf 115–130° (HJELT). — Schmilzt bei etwas über 160°. Verliert, beim Erhitzen mit Kalilauge oder Salzsäure, nur die Hälfte des Stickstoffes als  $NH_3$ ; ebenso beim Erhitzen mit Alkohol oder bei längerem Erhitzen für sich auf 100–110°. Dem bei der Behandlung mit HCl resultierenden Körper kommt die Formel  $C_9H_{15}NO_5$  zu; er bildet lange, bei 212° schmelzende Nadeln.

2. Verbindung  $C_9H_{16}N_2O_4 + C_2H_6O$ . B. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des festen Camphoronsäuremonoäthylesters (HJELT, B. 13, 798). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 144–145°. Zersetzt sich bei 70°. Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in  $NH_3$  und Camphoronsäure. Entwickelt, beim Kochen mit Kalilauge, nur 1 Mol. Ammoniak.

## R. Amid der Säuren $C_nH_{2n-6}O_6$ .

**Akonitsäureamid, 2-Pentendiamid-3-Methylamid**  $C_6H_9N_3O_3 = NH_2.CO.CH_2.C(CO.NH_2).CH.CO.NH_2$ . B. Aus Akonitsäuretriäthylester und 5 Thln. wässrigem Ammoniak (spec. Gew. = 0,834 bei 0°) in der Kälte (HOTTER, B. 22, 1078). — Feine Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb 260°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. Unlöslich in absol. Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ .

## S. Amid der Säuren $C_nH_{2n}O_7$ .

**Amid der Arabinosecarbonsäure**  $C_6H_{13}NO_6 = OH.CH_2.(CH.OH)_4.CO.NH_2$ . B. Scheidet sich aus beim Stehen einer wässrigen Lösung von Arabinose mit Blausäure (s. Arabinose-



carbonsäure S. 828) (KILIANI, *B.* 19, 3034; 20, 340). — Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem; unlöslich in starkem Alkohol und Aether. Zersetzt sich bei 160° unter Gasentwicklung.

## T. Amide der Säuren $C_nH_{2n-4}O_7$ .

### Amide der Citronensäure $C_6H_8O_7$ .

1. Citromonoaminsäure  $C_6H_9NO_6 = OH.C_3H_4(CO_2H).CO.NH_2$ . *B.* Siehe Citrodiaminsäure (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2686). — *D.* Siehe Citramid. Die syrupdicke Mutterlauge von der Darstellung des Citramids wird mit  $AgNO_3$  und vorsichtig mit  $NH_3$  versetzt. Hierbei fällt zuerst das Ammoniumsalz der Citromonoaminsäure aus, das man sofort abfiltrirt. — Krystalle. Schmelzp.: 138°. Außerst löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, rasch in  $NH_3$  und Citronensäure. Verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure wie Citramid. —  $Ag_2\bar{A}$  (bei 100°). Gelblichweißer, pulveriger Niederschlag.

Citrazinsäure (2, 6 - Dioxypyridin - 4 - Carbonsäure)  $C_6H_5NO_4 = CO_2H.C \begin{smallmatrix} \diagup CH.C(OH) \\ \diagdown CH.C(OH) \end{smallmatrix} N$ . *B.* Beim Uebergießen von 1 Thl. Citramid, oder Citromono- oder Diaminsäure, mit 4—5 Thln. Schwefelsäure von 70—75% (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2687).  $C_6H_{11}N_3O_4 = C_6H_5NO_4 + 2NH_3$ . Man gießt die erhaltene Lösung in das zwei- bis dreifache Volumen Wasser und reinigt den gebildeten Niederschlag durch Lösen in  $NH_3$  und Fällen mit HCl. Bildet sich auch bei 24stündigem Stehen von (1 Thl.) Akonitsäuretrimethylester mit (4—5 Thln.) sehr starkem wässerigen  $NH_3$ . Aus der braunrothen Lösung wird durch verd. Mineralsäuren Citrazinsäure gefällt (SCHNEIDER, *B.* 21, 670). — Mikroskopische Platten (aus konc. HCl). Verkohlt erst oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Außerst wenig löslich in siedendem Wasser, sehr wenig in heißer concentrirter Salzsäure. Löst sich leicht in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien; die Lösungen, namentlich die ammoniakalischen, färben sich an der Luft bald bläulich. Bringt man eine Spur der Säure in eine heiße, möglichst neutrale Lösung von Kaliumnitrit, so färbt sich die Lösung sofort tiefblau. Bleibt beim Kochen mit concentrirter Kalilauge unverändert; beim Schmelzen mit Kali entstehen KCN und Oxalsäure. Zerfällt, beim Kochen mit Zinn und Salzsäure, in  $NH_3$  und Tricarballoylsäure.  $C_6H_5NO_4 + 2H_2O + H_2 = C_6H_8O_6 + NH_3$ . Beim Erhitzen mit konc. HCl auf 180° erfolgt Spaltung in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Akonitsäure (GUTHZEIT, DRESSEL, *A.* 262, 123). Liefert mit  $PCl_5$  Dichlor-p-Pyridincarbon-säure. — Zweibasische Säure. Die Salze der Alkalien sind in Wasser sehr leicht löslich, jene der Erden schwer löslich. Beide Reihen von Salzen bläuen sich, im feuchten Zustande, rasch an der Luft.

Methylester  $C_7H_7NO_4 = C_6H_4NO_4.CH_3$ . *B.* Aus der Säure mit Methylalkohol und HCl (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2691). — Glänzende Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 220° unter Bräunung. Sublimirt theilweise unzersetzt. Wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt.

Aethylester  $C_8H_9NO_4 = C_6H_4NO_4.C_2H_5$ . Gleicht dem Methylester (BEHRMANN, HOFMANN).

Diacetylderivat  $C_{10}H_9NO_6 = C_6H_5NO_4(C_2H_3O)_2$ . *B.* Beim Auflösen von Citrazinsäure in kochendem Essigsäureanhydrid (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2691). — Krystallinisch. Wird schon durch Wasser oder Alkohol verseift.

Amid (Dioxyisonikotinsäureamid)  $C_6H_6N_2O_3 = NH_2.CO.C \begin{smallmatrix} \diagup CH.C(OH) \\ \diagdown CH.C(OH) \end{smallmatrix} N$ . *B.* Bei längerem Stehen von Acetylcitronensäuretriäthylester mit konc. wässerigem  $NH_3$  (RUHEMANN, *B.* 20, 803).  $C_6H_5O_2.C_3H_4(CO_2.C_2H_5)_3 + 3NH_3 = C_6H_5N_2O_3 + C_3H_5O.NH_2 + 3C_2H_5.OH + H_2O$ . Die rothgewordene Lösung wird im Wasserbade verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle krystallisirt man aus heißem Wasser um. Entsteht auch bei zweibis dreitägigem Stehen von Akonitsäuretriäthylester mit wässerigem  $NH_3$  (R., *B.* 20, 3368). — Mikroskopische Krystalle. Außerst schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in kaltem Vitriolöl. Zerfällt, beim Kochen mit konc. HCl, in  $NH_4Cl$  und Citrazinsäure. Chlor und Brom wirken substituierend. —  $Ba(C_6H_5N_2O_3)_2 + 2H_2O$ . Nadeln.

Trichlorderivat  $C_6H_3Cl_3N_2O_3 = NH_2.CO.C \begin{smallmatrix} \diagup CCl_2.CO \\ \diagdown CCl.C(OH) \end{smallmatrix} N$ . *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine salzsaure Lösung von Citrazinamid (RUHEMANN, *B.* 20, 3371). — Krystalle. Löst sich leicht in Natronlauge und entwickelt, beim Erhitzen damit,  $NH_3$ . Zer-

setzt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, unter Abspaltung von  $\text{HCl}$  und  $\text{CO}_2$ . Liefert mit Anilin das Anilid  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3$ .

**Tribromderivat**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_3\text{N}_2\text{O}_3$ . *B.* Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Citrazinamid mit überschüssigem Brom (RUHEMANN). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in  $\text{NH}_3$  und in Kalilauge. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

**Amid**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$  siehe Citronensäureanilide.

2. **Citrodiaminsäure**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5 = \text{OH} \cdot \text{C}_3\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ . *B.* Entsteht, neben Citromonoaminsäure und Citramid, aus Citronensäuretrimethylester und wässerigem Ammoniak (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2685). — *D.* Die Mutterlauge von der Darstellung des Citramids wird zum Syrup verdunstet, dieser mit gewöhnlicher Salpetersäure angesäuert und dann mit viel Alkohol und etwas Aether versetzt. Hierbei fällt Citrodiaminsäure aus, die man durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol reinigt. — Blättchen. Schmelzp.:  $158^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erwärmen unter Abgabe von  $\text{NH}_3$ . Verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure wie Citramid. — Die Salze sind meist löslich in Wasser. — Ag.Ä. Krystallpulver. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in Wasser.

3. **Citramid**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}, \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 1 Thl. Citronensäuretrimethylester mit 4–5 Thln. wässerigem Ammoniak vom spec. Gew. = 0,88 (BEHRMANN, HOFMANN, *B.* 17, 2684; vgl. SARANDINAKI, *B.* 5, 1101; KÄMMERER, *B.* 8, 736). Wendet man schwächeres Ammoniak an, so entsteht weniger Citramid und dafür mehr Citromono- und -diaminsäure. — Krystalle. Bräunt sich oberhalb  $200^\circ$  und schmilzt bei  $210$ – $215^\circ$  zu einer schwarzen Flüssigkeit. 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  2,7 Thle. und bei  $100^\circ$  33,3 Thle. Amid. Unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Liefert, beim Erhitzen mit conc.  $\text{HCl}$  oder Schwefelsäure, Citrazinsäure.

**Citrotrimethylamid**  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4 = \text{OH} \cdot \text{C}_3\text{H}_4(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3)_3$ . *B.* Beim Stehen einer Lösung von Citronensäuretrimethylester in absol. Alkohol mit einer conc. wässrigen Lösung von Methylamin (HECHT, *B.* 19, 2614). — Prismen. Schmelzp.:  $124^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

## U. Amide der Säuren mit 8 Atomen Sauerstoff.

1. **Galaktosecarbonsäureamid**  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_7$ . Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei  $194^\circ$  (MAQUENNE, *B.* 21 [2] 139). Fast unlöslich in Alkohol.

2. **Dioxyweinsäurediäthylesterdicarbamid**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$ . *B.* Beim Abdampfen einer alkoholischen Lösung von Dioxyweinsäureester mit Harnstoff (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* 261, 131). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $245^\circ$ . Beim Behandeln mit (2 Mol.) Natronlauge entsteht ein Salz  $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_6$ .

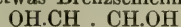
## 3. Amide der Säuren $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$ .

**Zuckersäureamid (Saccharamid)**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{NH}_2)_2$ . *D.* Man leitet trockenes Ammoniak in eine ätherische Lösung von Zuckersäurediäthylester (HEINTZ, *J.* 1859, 290). — Amorphes Pulver, löslich in Wasser, etwas löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether. Wird durch kochendes Wasser in zuckersaures Ammoniak verwandelt.

**Amide**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ . a. **d-Mannozuckersäureamid**. *B.* Beim Eintragen von d-Mannozuckersäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5$  in überschüssiges, kaltes Ammoniak (E. FISCHER, *B.* 24, 543). — Rhomboëderähnliche Krystalle. Schmilzt, rasch erhitzt, gegen  $89^\circ$  unter Zersetzung.

b. **l-Mannozuckersäureamid**. Beim Auflösen von l-Mannozuckersäureanhydrid in wässerigem  $\text{NH}_3$  (KILIANI, *B.* 20, 2711). — Pulver, aus mikroskopischen, monoklinen Tafeln bestehend. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei  $189$ – $190^\circ$  (K.), bei  $183$ – $185^\circ$  (E. FISCHER, *B.* 24, 545).

**Schleimsäureamid (Mucamid)**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6(\text{NH}_2)_2$ . *B.* Beim Behandeln des Schleimsäurediäthylesters mit Ammoniak (MALAGUTI, *Berz. Jahresb.* 27, 513). — Mikroskopische Krystalle (aus Wasser). Spec. Gew. = 1,589 bei  $13,5^\circ$ . Etwas löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Gibt bei der trockenen Destillation Carbopyrrolamid,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Paracyan und etwas Brenzschleimsäure.



**Isozuckersäureamid**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Aus Isozuckersäurediäthylester und alkoholischem  $\text{NH}_3$ , in der Kälte (TIEMANN, HAARMANN, *B.* 19, 1264).



— Krystalle. Schmelzp.: 226°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, unlöslich in  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Für die wässrige Lösung, bei  $p = 5$  ist  $[\alpha]_D = 7,16^\circ$ . Zerfällt bei der Destillation in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und Brenzschleimsäureamid.

#### 4. Desoxalsäureamid s. Desoxalsäure S. 857.

**5. Acetylentetracarbonsäureamid**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_4 = \text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$ . B. Aus dem Teträthylester der Acetylentetracarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_8(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und Ammoniak (BISCHOFF, RACH, B. 17, 2788). — Kurze, rechtwinkelige Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

**6. Amid der Säure**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_8$  (aus Itakonsäure)  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4 = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4(\text{NH}_2)_4$ . Aus dem Teträthylester der Säure und konc.  $\text{NH}_3$  (MICHAËLIS, SCHUTTHESS, J. pr. [2] 45, 60). — Krystalle (aus Wasser). Schmelzp.: 250°.

### XXXXV. Säurenitrile (Cyanide).

#### A. Nitrile der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ .

Die Amide verlieren durch wasserentziehende Mittel ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{S}_5$ ) ein Molekül Wasser und gehen in Nitrile über.  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O}\cdot\text{NH}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}$  (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, A. 64, 333). Auch durch  $\text{SOCl}_2$  können Nitrile aus Amidon dargestellt werden (MICHAËLIS, SIEBERT, A. 274, 312). Die Nitrile sind identisch mit den Alkylcyaniden (KOLBE, FRANKLAND, A. 65, 297; vgl. J. pr. [2] 16, 30). Man erhält sie aus KCN und Alkyljodiden oder durch Destillation von KCN mit ätherschwefelsauren Salzen. Sie entstehen auch bei der Destillation organischer Säuren mit Rhodankalium, neben Amidon (LETTS):  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot\text{OH} + \text{KSCN} = \text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{K}\cdot\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ . Die Säuren der Fettreihe liefern meist Amide, während mit Säuren der aromatischen Reihe fast ausschließlich Nitrile entstehen. Weil bei dieser Reaktion die Hälfte der Säuren verloren geht, empfiehlt KRÜSS (B. 17, 1767) die (aromatischen) Säuren mit Bleirhodanid auf etwa 190° zu erhitzen.  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{OH} + \text{Pb}(\text{SCN})_2 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N} + \text{PbS} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$ . SCHÜTZENBERGER (A. 123, 271) erhielt Nitrile bei der Destillation von Säurechloriden mit Silbercyanat.  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot\text{Cl} + \text{AgCNO} = \text{AgCl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CN} = \text{AgCl} + \text{C}_2\text{H}_3\text{N} + \text{CO}_2$ .

Die Nitrile, namentlich die kohlenstoffreicheren, entstehen durch Eingießen eines Gemisches der Amide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NO}$  und 3 Mol. Brom in überschüssige Natronlauge (von 10%). Es resultiert hierbei aus dem Amid einer Säure mit  $\text{C}_n$  das Nitril einer Säure mit  $\text{C}_{n-1}$  (HOFMANN, B. 17, 1407). Die Ausbeute an Nitril ist aber keine große, da nebenbei aus den Säureamiden noch primäre Alkoholbasen und substituierte Harnstoffe entstehen (s. Säureamid S. 1234). Die Bildung der Nitrile erfolgt dadurch, dass das entstandene primäre Amid ein Dibromderivat bildet, welches durch die Natronlauge in HBr und das Nitril zerlegt wird (HOFMANN, B. 17, 1920). 1.  $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{Br}_2 + 4\text{NaOH} = \text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{NH}_2 + 2\text{NaBr} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ . — 2.  $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{NH}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{NaOH} = \text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{NBr}_2 + 2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ . — 3.  $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{NBr}_2 + 2\text{NaOH} = \text{C}_8\text{H}_{15}\cdot\text{CN} + 2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Säurenitrile können aus den zugehörigen Aldehyden gebildet werden, indem man diese — durch Hydroxylamin — in Aldoxime umwandelt und letztere mit Essigsäureanhydrid erwärmt.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CHO} + \text{NH}_3\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{13}\cdot\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

In kleiner Menge entstehen Nitrile beim Kochen von Aldehyden  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  und Ketonen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) (HELL, KIROVSKY, B. 24, 983). Aus Oenanthol  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$  entsteht Oenanthsäurenitril, aus dem Keton  $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_8\text{H}_{19}$  entsteht das Nitril  $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot\text{N}$ .

Nitrile finden sich im thierischen Oele (erhalten durch Destillation von Knochen), und zwar entstehen sie dort durch die Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf die Fettsäuren im Knochenfett (Leim liefert bei der trockenen Destillation keine Nitrile). Die Nitrile folgender Säuren sind aus thierischem Oele isolirt worden: Propionsäure (in sehr geringer Menge), Normalbuttersäure, Normalvaleriansäure, Normalcapronsäure, Isocapronsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure (WEIDEL, CIAMICIAN, B. 13, 65).

Einige Nitrile werden, neben Holzgeist, beim Glühen der abgedampften Melassenschlempe erhalten, nämlich:  $\text{CH}_3\cdot\text{CN}$  (in überwiegender Menge),  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CN}$ , Normal- $\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{CN}$ , Iso- $\text{C}_4\text{H}_9\cdot\text{CN}$  (VINCENT, Bl. 31, 156).

Die Nitrile sind indifferente, flüssige, flüchtige Körper. Beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien oder Säuren zerfallen sie, wie die Amide, in  $NH_3$  und Säuren. Besonders leicht erfolgt die Zerlegung mit  $HCl$  oder  $H_2SO_4$ . Wirken diese Säuren auf eine Lösung der Nitrile in absolutem Alkohol ein, so erhält man sofort zusammengesetzte Aether (ORRO, BECKURTS, *B.* 9, 1590), die durch Wasser zersetzt werden. Bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Mischung aus gleichen Molekülen Nitril und Alkohol entstehen salzsaure Iminoäther.  $HCN + C_2H_5.OH + HCl = NH:CH.O.C_2H_5.HCl$ . Die Nitrile verbinden sich mit 2 Mol. Jodwasserstoff.  $CH_3.CN + 2HJ = CH_3.CJ_2.NH_2$ . Diese Verbindungen zerfallen bei der Destillation und beim Behandeln mit Wasser wieder in ihre Komponenten. Die Nitrile verbinden sich mit Schwefelwasserstoff zu Thioamiden:  $CH_3.CN + H_2S = CH_3.CS.NH_2$ . Beim Erhitzen der Nitrile mit organischen Säuren entstehen substituierte Säureamide.  $CH_3.CN + CH_3.CO_2H = (CH_3.CO)_2.NH$ . Erhitzt man hierbei sehr stark (auf 280°), und verwendet man namentlich aromatische Säuren, so erfolgt eine Wanderung der  $CN$ - und  $CO_2H$ -Gruppen (COLBY, DODGE, *Am.* 13, 11).  $CH_3.CN + C_6H_5.CO_2H = CH_3.CO_2H + C_6H_5.CN$ . Beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure nehmen die Nitrile vier Atome Wasserstoff auf und gehen in Alkoholbasen über (MENDIUS, *A.* 121, 129).  $CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2$ . Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium nehmen die Nitrile auch vier Atome Wasserstoff auf. Beim Versetzen einer Lösung der Nitrile in absol. Aether mit Natrium entstehen **Kondensationsprodukte**  $(C_nH_{2n+1}.CN)_2$ , die sich wie Iminoderivate von Cyanacetonen verhalten  $(CH_3.CN)_2 = CH_3.C(NH).CH_3.CN$ . Salzsäure spaltet diese Kondensationsprodukte, in der That, in  $NH_3$  und Cyanacetone. Freies Natrium wandelt die Nitrile in dreifache Kondensationsprodukte um.  $(C_2H_5.CN)_3 = C_2H_5.C \begin{smallmatrix} \diagup N.C(C_2H_5) \\ \diagdown N:C(NH_2) \end{smallmatrix} C.CH_3$ . In Gegenwart von  $AlCl_3$  verbinden sich die Nitrile mit Säurechloriden zu Nitrilen von Ketonensäuren.  $C_2H_5.CN + C_2H_5.CO.Cl = C_2H_5.CO.C_2H_4.CN + HCl$ . Die Nitrile verbinden sich mit Metallchloriden, wie  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_5$  (HENKE, *A.* 106, 280). Ihre Verbindungen mit trockenem  $HBr$  und  $HCl$  werden schon durch kaltes Wasser in Säuren  $C_nH_{2n}O_2$  u. s. w. zerlegt. Die Nitrile verbinden sich mit Hydroxylamin zu Amidoximen.  $CH_3.CN + NH_2.O = CH_3.C(NH_2).N.OH$ .

Bildungswärme der Nitrile: THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 4, 317, 382, 394.

## I. Ameisensäurenitril.

Cyanwasserstoff (Formonitril, Blausäure, Methannitril)  $HCN$ . *V.* Als Amygdalin (mit Glykose und Benzaldehyd verbunden) in den bitteren Mandeln, Kirschchlorbeerblättern u. s. w. — *B.* Aus Cyan und Wasserstoff durch dunkle, elektrische Entladung (BOILLLOT, *J.* 1873, 293) oder durch Erhitzen auf 500–550° (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 18, 380). Methan und (überschüssiger) Stickstoff verbinden sich, durch dunkle, elektrische Entladung, zu Cyanammonium (FIGUIER, *Bl.* 46, 61). Beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff (BERTHELOT, *A.* 150, 60).  $C_2H_2 + N_2 = 2CNH$ ; ebenso aus Stickstoff und Benzol,  $NH_3$  und Aetherdampf... (PERKIN, *J.* 1870, 399). Methylamin zerfällt bei Rothgluth in  $NH_3$ ,  $HCN$ ,  $CH_4$  und Wasserstoff (WÜRTZ, *A. ch.* [3] 30, 454) (technische Darstellung von Blausäure,  $KCN$  u. s. w.). Beim Anzünden einer wässerigen Methylaminlösung hält der Rückstand Blausäure (TOLLENS, *Z.* 1866, 516). Beim Durchleiten von  $NH_3$  mit  $CHCl_3$  durch eine glühende Röhre oder durch Erhitzen von  $CHCl_3$  mit alkoholischem Ammoniak auf 180–190° entstehen Cyanammonium und Salmiak (HEINTZ, *A.* 100, 369; CLOEZ, *J.* 1858, 345).  $CHCl_3 + 5NH_3 = NH_4.CN + 3NH_4Cl$ . Beim Vermischen von Chloroform mit Ammoniak und Kalilauge (HOFMANN, *A.* 144, 116). Die Bildungsweisen der Blausäure aus Chloroform lassen sich zurückführen auf die Bildung derselben aus Ameisensäure. Ameisensäures Ammoniak zerfällt bei der trockenen Destillation in Blausäure und Wasser (DÖBEREINER, *A.* 2, 90).  $CHO_2.NH_4 = CNH + 2H_2O$ . Bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen mit Salpetersäure z. B. von Weingeist, Paraffin (GILL, MEUSEL, *Z.* 1869, 66), vielleicht weil hierbei zunächst Oximidoverbindungen  $R:N.OH$  entstehen, die leicht in  $CO_2$ ,  $HCN$  und Wasser zerfallen (HANTZSCH, *A.* 222, 65). Beim Kochen einiger Nitroverbindungen (Dinitrobenzol, Pikrinsäure...) mit Natronlauge (HÜBNER, *Post.* *B.* 5, 408). Bei der Zerlegung von Cyanmetallen durch Salzsäure; alle einfachen Metallcyanide, selbst Cyansilber, werden bei der Destillation mit Salzsäure vollständig zersetzt. Die Doppelcyanide des Eisens und Kobaltes werden durch Salzsäure nur unvollkommen zerlegt. — *D.* Man destillirt ein Gemenge von 10 Thln. gröblich zerstoßenem, gelbem Blutlaugensalz, 7 Thln.  $H_2SO_4$  und 14 Thln. Wasser (WÖHLER, *A.* 73, 219). Will man wasserfreie Säure bereiten, so destillirt man die wässrige Säure und fängt nur die anfangs übergelenden Theile auf. Dieselben werden durch  $CaCl_2$  entwässert und aufs neue destillirt. Wasserfreie Blausäure kann auch bereitet werden durch Ueberleiten von trockenem  $AsH_3$  über trockenes  $KCN$  (BLUTHÉ, *J.* 1889, 617).



Bittermandelartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $26,1^{\circ}$ ; erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-14^{\circ}$  (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 115). Bei raschem Einblasen von Luft auf eine dünne Schicht wasserfreier Blausäure wird Letztere zum Erstarren gebracht. Spec. Gew. = 0,70583 bei  $7^{\circ}$ , = 0,6969 bei  $18^{\circ}$  (GAY-LUSSAC). Verbrennungswärme (bei  $18^{\circ}$ ) = 158,620 Cal. (THOMSEN, *Thermochem. Unt.* 2, 389; 4, 127; (bei konstantem Druck) = 159,3 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 256). Molekularbrechungsvermögen = 10,17 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Wasserfreie Blausäure brennt mit violetter Flamme. — Die vollkommen reine Säure ist beständig; in Gegenwart einer Spur Ammoniak oder Cyanammonium zersetzt sie sich aber unter Abscheidung brauner Azulminsäure (GAUTIER). Versetzt man Blausäure mit einer Spur Salz- oder Schwefelsäure, so wird sie haltbar (LIEBIG, *A.* 18, 70; vgl. BUSSY, BUIGNET, *J.* 1863, 306). Blausäure mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, Alkohol und Aether. Beim Mischen von wasserfreier Blausäure mit Wasser findet starke Temperaturerniedrigung (von  $+14^{\circ}$  bis zu  $-9^{\circ}$ ) und Volumverminderung statt (BUSSY, BUIGNET, *J.* 1864, 64, 69). Tension der wässerigen Blausäure: BUSSY, BUIGNET, *J.* 1864, 77. Erstarrungs- und Schmelzpunkte der wässerigen Blausäure: GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 103. Blausäure zerfällt, beim Durchgehen durch eine dunkelroth glühende Porzellanröhre, in Wasserstoff, Cyan und etwas Stickstoff (GAY-LUSSAC; DEVILLE, TROOST, *J.* 1863, 307).

Wasserfreie Blausäure geht, bei mehrstündigem Erhitzen im Rohre auf  $100^{\circ}$ , in einen polymeren schwarzen Körper über, der beim Erhitzen Cyan und Cyanammonium entwickelt und Kohle hinterlässt. Eine ähnliche Zersetzung erfährt die Blausäure durch Erhitzen mit Alkohol oder Aether (GIRARD, *J.* 1876, 308). Koncentrirte, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzte, Blausäure zerfällt durch den elektrischen Strom in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305). Mit wässerigem Wasserstoffsuperoxyd verbindet sich Blausäure zu Oxamid. Angesäuerte Chamäleonlösung wirkt auf Blausäure nicht in der Kälte, von alkalischer Chamäleonlösung wird die Blausäure oxydirt (PÉAN, *J.* 1858, 584). Mit wässriger Blausäure erzeugt Chlor gasförmiges Chlorcyan; bei Abwesenheit von Wasser setzen sich Chlor und Blausäure, an der Sonne, in HCl und festes Chlorcyan um. Beim Einleiten von Chlor in alkoholische Blausäure entsteht Chloracetalcarbaminsäureester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_4$ . Von Zink und Salzsäure wird Blausäure in Methylamin übergeführt; dieselbe Reaktion erfolgt beim Ueberleiten eines Gemenges von Blausäure und Wasserstoff über, auf  $110^{\circ}$  erhitztes, Platinschwarz. Wasserfreie Blausäure verbindet sich mit trocknen Haloïdsäuren (HCl, HBr, HI) zu krystallisirten Additionsprodukten, welche von Wasser leicht gespalten werden in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Ameisensäure ( $\text{CNH}\cdot\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CH}_2\text{O}_2$ ), und von Alkohol in Ameisensäureester und Methenylamidinsalze. Versetzt man gut gekühlte Blausäure mit 1 Mol. höchst concentrirter Salzsäure, so wird wesentlich Formamid  $\text{CHO}\cdot\text{NH}_2$  gebildet (CLAISEN, MATTHEWS, *B.* 16, 311). Leitet man in eine gut gekühlte Lösung von wasserfreier Blausäure in absolutem Alkohol Salzsäuregas, so tritt nach einiger Zeit eine heftige Detonation ein, unter Bildung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , Ameisensäureäthylester und Diäthylglyoxylsäureester (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1475).  $2\text{CNH} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Wendet man, statt absoluten Alkohol, Isobutylalkohol an, so bildet sich Diisobutylätherglyoxylsäureisobutylester. Wie alle anderen Nitrile  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\cdot\text{CN}$  verbindet sich die Blausäure mit Metallchloriden ( $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$  ...).

Eisessig wirkt erst bei  $200^{\circ}$  auf Blausäure ein und erzeugt dann wahrscheinlich Acetylformamid.  $\text{CHN} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot\text{NH}(\text{CHO})$ . Destillirt man das Produkt, so geht Acetamid über, während CO entweicht (GAUTIER, *A.* 150, 188).  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot\text{NH}(\text{CHO}) = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}\cdot\text{NH}_2 + \text{CO}$ . Beim Erhitzen von wässriger Blausäure mit etwas Essigsäure, im Rohr, entstehen Xanthin  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ , Methylxanthin  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$  u. a. Körper (GAUTIER, *Bl.* 42, 142). Die Blausäure verbindet sich mit Aldehyden (siehe S. 909) und lagert sich direkt an einige Körper von basischem Charakter an (z. B. Rosanilin), ohne hierbei ein einfaches Hydrocyanid zu bilden. Die Blausäure ist eine schwache Säure und röthet kaum Lackmus. Sie zerlegt kohlensaure Salze nur bei Gegenwart einer zweiten Base, so dass Doppelcyanide entstehen können.  $\text{ZnO} + \text{K}_2\text{CO}_3 + 4\text{HCN} = \text{Zn}(\text{CN})_2 + 2\text{KCN} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Beim Neutralisiren von Natron mit Blausäure werden fünfmal weniger Wärmeeinheiten entwickelt, als beim Neutralisiren mit HCl, HBr oder HI (THOMSEN, *J.* 1869, 113; 1870, 118, 126; 1871, 106; BERTHELOT, *J.* 1871, 77, 78). Die Blausäure wird (aus KCN) theilweise durch Borsäure und Phenol ausgetrieben (BERTHELOT, *J.* 1878, 114). Ueber einige Reaktionen der Blausäure, resp. Cyanide sehe man bei Cyankalium nach. — Die Blausäure ist ein heftiges Gift: 1 Tropfen tödtet einen Hund. Dem Entdecker dieser Säure, SCHEELÉ, waren die giftigen Eigenschaften der Säure nicht bekannt, denn er stellte die Säure dar durch Schütteln von Cyanquecksilber mit Eisenseife und wässriger Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Quecksilber „schmeckte“.  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCN} + \text{FeSO}_4 + \text{Hg}$ . Im Alterthum benutzte

man die Blausäure als Gift. Die ägyptischen Priester bereiteten diese Säure aus Pfirsichblättern oder Blüthen (d. h. aus Amygdalin) und tödteten damit die Eingeweihten, welche ihre heilige Kunst verriethen. Als Gegengift benutzt man Chlor oder Bleichkalk. In einem Cadaver lässt sich, nach höchstens 14 Tagen, noch Blausäure nachweisen. Die Blausäure wurde zuerst von Gay-Lussac rein dargestellt (1811) und 1815 analysirt. Derselbe entdeckte auch das Cyan.

*Reaktionen auf Blausäure.* Man versetzt die Flüssigkeit mit Eisenoxydul- und Eisenoxydlösung und hierauf mit Natronlauge, bis ein Niederschlag von Eisenoxyden entsteht, erwärmt gelinde und übersättigt mit verdünnter Salzsäure. Bei Gegenwart von Blausäure entsteht ein Niederschlag von Berlinerblau. Bei einem Gehalt von 1 Thl. Blausäure in 50000 Thln. Wasser beginnt die Reaktion zweifelhaft zu werden (LINK; MÖCKEL, *Fr.* 17, 456). — Die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit gelbem Schwefelammonium (LIEBIG, *A.* 61, 126) und einem Tropfen sehr verdünnter Natronlauge, um der Verflüchtigung von Rhodanammonium vorzubeugen (ALMEN, *Fr.* 11, 360). Man verdampft im Wasserbade und prüft den Rückstand mit Eisenchlorid auf Rhodanammonium.  $(NH_4)_2S_2 + CNNa = NaSCN + (NH_4)_2S$ . (Empfindlichste Reaktion auf HCN; noch bei einer Verdünnung von 1:40000000 nachweisbar) (LINK; MÖCKEL). — Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen  $KNO_3$ , 2–4 Tropfen Eisenchlorid und mit verdünnter  $H_2SO_4$ , bis die Lösung hellgelb geworden ist, und erhitzt bis zum beginnenden Kochen. Dann kühlt man ab, fällt das überschüssige Eisen durch  $NH_3$  und setzt zum Filtrat 1–2 Tropfen stark verdünntes, farbloses Schwefelammonium. Bei Gegenwart von HCN hat sich Nitroprussidsalz gebildet, das durch Schwefelammonium violett gefärbt wird (VORTMANN, *M.* 7, 416).

*Quantitative Bestimmung der Blausäure.* Durch Füllen mit Silberlösung aus schwach salpetersaurer Lösung und Sammeln des Niederschlags ( $AgCN$ ) auf einem gewogenen Filter.

Volumetrisch nach LIEBIG (*A.* 77, 102). Die freie Blausäure wird mit Aetzkali bis zur stark alkalischen Reaktion versetzt, dann etwas  $NaCl$  zugegeben und mit  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung (10,8 g Silber im Liter) bis zur bleibenden Trübung versetzt. Anfangs verschwindet der Niederschlag, infolge der Bildung des Doppelsalzes  $AgCN.KCN$ . Ist alle Blausäure in dieses Doppelsalz übergeführt worden, so bewirkt ein weiterer Zusatz von Silberlösung die Bildung eines Niederschlags von  $AgCl$ . Jedes Atom Silber entspricht demnach 2 Mol. Blausäure ( $2KCN + AgNO_3 = AgCN.KCN + KNO_3$ ). Solange noch freies  $KCN$  in der Lösung ist, giebt das Kochsalz mit der Silberlösung keinen Niederschlag, denn  $AgCl + 2KCN = AgCN.KCN + KCl$ .

*Verbindungen der Blausäure mit Haloïdsäuren.* Hydrochlorid  $CNH.HCl$ . *D.* Man leitet bei  $-15^\circ$  trocknes Salzsäuregas in wasserfreie Blausäure, erwärmt das in eine Röhre eingeschmolzene Gemisch auf  $35-40^\circ$  und lässt wieder erkalten (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 129). — Krystallinisch. Unlöslich in Aether. Wird von Wasser in  $NH_4Cl$  und Ameisensäure zerlegt.  $NH_3$  spaltet in  $NH_4Cl$  und  $NH_4.CN$ ; Kalilauge liefert  $KCl$ ,  $NH_3$  und  $CHO_2.K$ . Mit Alkohol entsteht  $NH:CH.NH.HCl$ .

Sesquihydrochlorid  $2CNH.3HCl$ . *B.* Man leitet trocknes Salzsäuregas in ein auf  $-10^\circ$  bis  $-15^\circ$  abgekühltes Gemisch aus 1 Vol. wasserfreier Blausäure und 3 bis 4 Vol. (über  $P_2O_5$  entwässerten) Essigäther. Die gesättigte Lösung bleibt einige Stunden im Kältegemisch stehen. Man gießt die Lösung vom Niederschlage ab und wäscht diesen mit Essigäther und hierauf mit absolutem Aether (CLAISEN, MATTHEWS, *B.* 16, 309). — Prismatisch-krystallinische Masse. Schmilzt gegen  $180^\circ$  zur braunschwarzen Flüssigkeit. Sehr hygroskopisch. Sublimirt beim Erhitzen unter theilweiser Zersetzung. Unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Essigäther. Raucht stark an feuchter Luft. Wird von Wasser heftig in  $NH_4Cl$  und Ameisensäure zerlegt. Liefert, beim Erhitzen mit Alkohol, Ameisensäureäthylester,  $C_2H_5Cl$ ,  $NH_4Cl$  und salzsaures Methenylamidin.

$2CNH.3HBr$ . *D.* Wie die Salzsäureverbindung (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 141; vgl. GAL, *A.* 138, 38; CLAISEN, MATTHEWS). — Krystallinisch. Verflüchtigt sich oberhalb  $100^\circ$  unter Zersetzung. Unlöslich in Aether; wird von Wasser und Alkohol heftig zersetzt.

$CNH.HJ$ . Bildet sich leichter als die Chlor- oder Bromwasserstoffverbindung (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 142; GAL, *A.* 138, 38). Sehr unbeständige Warzen. Wird von Wasser sofort zersetzt.

*Verbindungen von Blausäure mit Chloriden u. s. w.:* WÖHLER, *A.* 73, 226; KLEIN, *A.* 74, 85. —  $HCN.BF_3$ . Äußerst flüchtig (PATEIN, *B.* 24 [2] 734). — Chlorborcyanwasserstoff: MARTIUS, *A.* 109, 81. —  $TiCl_4.2CNH$ . *B.* Blausäure verbindet sich sehr heftig mit Titanchlorid (W.). — Citronengelbe Rhombenoktaeder. Sehr flüchtig; sublimirt leicht. Raucht an der Luft und zerfließt. Erhitzt sich stark mit Wasser. Wird von Chlor nicht angegriffen. —  $SnCl_4.2HCN$ . Sehr flüchtige Krystalle (K.). —  $SbCl_5.3HCN$ .



Prismen. Verflüchtigt sich unter theilweiser Zersetzung (K.). —  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{HCN}$ . Sehr zerfließliche, rothbraune Krystallschuppen (K.).

**Bromacetylblausäure:** GAL, A. 138, 40.

**Polymere Blausäure (Aminomalonsäurenitril)**  $(\text{CNH})_3 = \text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CN})_2$ . B. Bei längerem Stehen von wässriger Blausäure mit ätzenden oder kohlensauen Alkalien, neben Azulmsäure u. s. w. (LANGE, B. 6, 99; WIPPERMANN, B. 7, 767). Entsteht auch beim Versetzen von wasserfreier Blausäure mit einem Stückchen festen Cyankaliums, neben einem schwarzen, unlöslichen Körper (LESCOEUR, RIGAULT, Bl. 34, 473). Das gebildete Produkt wird mit Aether ausgezogen und die beim Verdunsten des Aethers bleibenden Krystalle aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. — Triklone (?) Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei  $140^\circ$ , schmilzt bei raschem Erhitzen bei  $180^\circ$ . Verpufft in höherer Temperatur, unter Abscheidung von Blausäure. 100 Thle. Wasser von  $24^\circ$  lösen 0,55 Thle. und bei  $100^\circ$  9–10 Thle. Substanz (W.). Leicht löslich in heissem Alkohol, schwer in Aether; löslich in kochendem Benzol. Giebt mit Platinchlorid eine grüne Färbung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $\text{NH}_3$ , HCN und braune Substanzen (Azulmsäure). Wird beim Erwärmen mit Baryhydrat oder Salzsäure in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Glycin gespalten.  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$ . —  $(\text{CNH})_3 \cdot 3\text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Amorphe, schwarze Masse. Wandelt sich, beim Stehen im Exsiccator, in  $(\text{CNH})_3 \cdot \text{HCl}$  um (LESCOEUR, RIGAULT).

**Cyanmetalle.** Die Cyanide stellt man dar durch Sättigen von Blausäure mit Basen [D. von KCN,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ], durch doppelte Umsetzungen, durch Reduktion der Cyanate u. s. w. Beim Glühen aller stickstoffhaltigen, organischen Verbindungen mit Natrium entsteht CN.Na. Viele organische Verbindungen (Guanidin, Kreatin, Albumin u. s. w.), die Amide der Kohlensäure (Harnsäure u. A.) liefern, beim Glühen mit Zinkstaub,  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  (AUF-SCHLÄGER, M. 13, 275). In den Cyanverbindungen kann das Cyan vermittelt seines Kohlenstoffes oder seines Stickstoffes an andere Elemente gebunden sein. In den Cyanmetallen ist das Metall meist an Kohlenstoff gebunden, also Cyankalium  $= \text{K} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ . Aber das Cyansilber verhält sich gegen einige Alkyljodide, als ob das Silber an Stickstoff gebunden wäre, also  $= \text{AgN} \equiv \text{C}$ ; gegen andere Jodide verhält es sich wie  $\text{Ag} \cdot \text{C} \equiv \text{N}$ . Die organischen Cyanverbindungen zerfallen streng in Cyanide RCN und Isocyanide (Isotriple) R.N.C, wo die Kohlenstoffgruppe R einmal mit dem Kohlenstoff und das andere Mal mit dem Stickstoff des Cyans verbunden ist. Bei allen Reaktionen der Cyanide R.C:N bleibt der Kohlenstoff des Cyans mit der übrigen Kohlenstoffgruppe verbunden:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{NH}_3$ ; —  $\text{CH}_3 \cdot \text{CN} + 4\text{H} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ . Bei den Spaltungen der Isocyanide trennt sich der Kohlenstoff des Cyans von der übrigen Gruppe ab:  $\text{CH}_3 \cdot \text{NC} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$ . Nur die Alkalicyanide und das Cyanquecksilber sind in Wasser löslich; alle anderen Cyanide sind unlöslich und können durch Fällung eines Metallsalzes mit Cyankalium dargestellt werden. Nur die Alkalicyanide vertragen Dunkelrothgluth, ohne sich zu zersetzen: alle anderen Cyanide zersetzen sich beim Glühen. Alle (einfachen) Cyanide geben, beim Kochen mit Salzsäure, ihr Cyan als Blausäure ab.

Die Cyanide der schweren Metalle haben eine sehr grofse Neigung, Doppelcyanide zu bilden. Die alkalihaltigen Doppelcyanide sind löslich in Wasser; daher löst sich der Niederschlag von Cyanür, den KCN in der Lösung eines Metallsalzes bewirkt, leicht auf in überschüssigem KCN. Viele Metalle (Zn, Cu, Fe...) lösen sich, unter Wasserstoffentwicklung, in wässriger Cyankaliumlösung unter Bildung von Doppelcyaniden. Auch Oxyde und viele Sulfide lösen sich in Cyankaliumlösung. Selbst das Platin geht, beim Glühen mit KCN, in Platincyankalium über.

Von den Doppelcyaniden zeichnen sich einige (besonders jene des Eisens, der Platinmetalle und des Kobalts) durch Beständigkeit aus. Während alle anderen Doppelcyanide beim Destilliren mit verdünnter Salzsäure das Cyan als Blausäure abgeben, entlässt gelbes Blutlaugensalz  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ , bei der Destillation mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, nur die Hälfte seines Cyans. (In diesen und in ähnlichen Fällen wird nur das Alkalicyanid von der Säure angegriffen). Mit concentrirter kalter Salzsäure entweicht aus gelbem Blutlaugensalz überhaupt keine Blausäure, sondern es entsteht eine kräftige Säure:  $4\text{HCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ . Diese beständigen Doppelcyanide sind auch viel weniger giftig als die löslichen, unbeständigen Doppelcyanide. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure, die mit wenig Wasser versetzt ist (3 Thle.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$ ), werden alle Doppelcyanide zerlegt. (Analyse derselben.)  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4 + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{CO}$  (ROSE, Fr. 1, 194, 288). Auch durch Behandeln mit Silberlösung (ROSE), besonders mit ammoniakalischer (WEITH, Z. 1869, 381), werden Doppelcyanide leicht und vollständig zerlegt.  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{Ag}(\text{NO}_3) + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 4\text{AgCN} +$

$2NH_4CN + 4KNO_3 + FeO$ . Beim Glühen mit Salpeter oder Kaliumchlorat verpuffen die Cyanide heftig.

*Quantitative Analyse der Cyanide* (H. ROSE, *Fr.* 1, 193, 288). Man erhitzt dieselben mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch alle Metalle als Sulfate erhalten werden. — Man kocht die (einfachen oder Doppel-) Cyanide mit Wasser und  $HgO$ ; dann geht alles Cyan als  $Hg(CN)_2$  in Lösung, während die Metalle als Oxyhydrate ausgeschieden werden.

*Bildungswärme von Cyanverbindungen* ( $HCN$ ,  $KCN$ ,  $NH_4.CN$ ,  $Hg(CN)_2$ ,  $CNOK$ ,  $CNCl$ ,  $CNJ$ ,  $CNBr$ ): BERTHELOT, *J.* 1871, 76; 1874, 113. Bildungs- und Lösungswärme der Cyanmetalle: JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 482; THOMSEN, *Thermochem. Unters.* 3, 466, 476, 512.

*Nomenklatur der Cyanverbindungen*: SMOLKA, *M.* 11, 218.

**Ammoniumcyanid**  $NH_4.CN$ . *B.* Beim Ueberleiten von Ammoniakgas über glühende Kohlen (LANGLOIS, *Berz. Jahreshb.* 22, 84). Aus  $CHCl_3$  und  $NH_3$  s. Blausäure. — *D.* Man erwärmt ein Gemisch von Salmiak und  $KCN$  (BERZELIUS) oder  $Hg(CN)_2$  (BINEAU) oder von 3 Thln. gelbem Blutlaugensalz und 2 Thln. Salmiak (BINEAU) auf  $100^\circ$ . Um eine wässrige Lösung darzustellen, destillirt man 2 Thle. gelbes Blutlaugensalz mit 3 Thln.  $NH_4Cl$  und 10 Thln.  $H_2O$  (ITTNER). — Würfel. Siedep.:  $36^\circ$  (GAY-LUSSAC). Dampfdichte = 0,79 (ber. = 1,53) (BINEAU, *A.* 32, 230; TROOST, DEVILLE, *J.* 1863, 17). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt alkalisch. Riecht nach Blausäure und Ammoniak. Höchst giftig.

**Tetramethylumcyanid**  $N(CH_3)_4.CN$ . Siehe S. 1121.

**Natriumcyanid**  $NaCN$ . *D.* Durch Einleiten von wasserfreier Blausäure in eine alkoholische Natronlösung (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 484). — Krystallpulver. Löst man es in siedendem Alkohol (von 75%), so krystallisirt es, beim Erkalten, mit  $2H_2O$  aus. Verdunstet man aber eine Lösung von  $NaCN$  in kaltem Alkohol (von 75%) über Aetzkalk, so scheidet sich das Salz mit  $1H_2O$  aus.

**Kaliumcyanid**  $KCN$ . *D.* Beim Glühen von gelbem Blutlaugensalz entsteht wohl reines  $KCN$ , aber das an Eisen gebundene Cyan geht dabei verloren. Deshalb schmilzt man 8 Thle. entwässertes Blutlaugensalz mit 3 Thln. trockener, sulfatfreier Potasche (LIEBIG, *A.* 41, 285) im eisernen Tiegel (FRESSENIUS, HAIDLEN, *A.* 43, 130) bei Dunkelrothgluth, bis eine herausgenommene Probe weiß erstarrt (CLEMM, *A.* 61, 250). Dem Präparat ist Kaliumcyanat beigemengt.  $4KCN.Fe(CN)_6 + K_2CO_3 = 5KCN + KCNO + CO_2 + Fe$ . — Ein cyanatfreies (mit  $NaCN$  gemischtes)  $KCN$  lässt sich durch Zusammenschmelzen von entwässertem gelbem Blutlaugensalz mit (zwei Atomen) Natrium bereiteten (ERLENMEYER, *B.* 9, 1840).  $4KCN.Fe(CN)_6 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe$ . — Vollkommen reines Cyankalium erhält man durch Einleiten von Blausäure in eine alkoholische Lösung von 1 Thl.  $KHO$  in 3 Thln. Alkohol (WIGGERS, *A.* 29, 65). Der Niederschlag wird sofort abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und über  $H_2SO_4$  getrocknet. — Krystallisirt in Würfeln oder Oktaëdern. Spec. Gew. = 1,52 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17). Refraktionsäquivalent: GLADSTONE, *J.* 1868, 119. Zerfließt an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser. Fast unlöslich in absolutem Alkohol; 1 Thl. löst sich in 80 Thln. kochendem Weingeist (von 95%), viel leichter in 35procentigem Alkohol (GEIGER, *A.* 1, 50). Bei  $19,5^\circ$  lösen 100 Thle. Holzgeist 4,91 Thle.  $KCN$ , 100 Thle. Alkohol 0,875 Thle.  $KCN$  (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Die wässrige Lösung entwickelt, beim Kochen,  $NH_3$  und hält Ameisensäure. Trockenes Kohlensäuregas ist auf trockenes Cyankalium ohne Wirkung; bei Gegenwart von Wasser kann mit der Zeit alle Blausäure ausgetrieben werden.  $2KCN + CO_2 + H_2O = K_2CO_3 + 2HCN$  (NAUDIN, MONTOLON, *B.* 9, 1433). Lässt man bei  $500-600^\circ$  Wasserdampf auf ein Gemenge von Platin und  $KCN$  einwirken, so verläuft die Reaktion größtentheils nach der Gleichung:  $4KCN + Pt + 2H_2O = K_2Pt(CN)_4 + 2KHO + H_2$  (DEVILLE, DEBRAY, *J.* 1876, 299). Bei der Elektrolyse von Cyankalium werden  $CO_2$ ,  $NH_3$  und  $KOH$  gebildet (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305). Bei der Oxydation mit  $KMnO_4$ , in der Kälte, entsteht  $KCNO$  (VOLHARD, *A.* 259, 378).

Cyankalium ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, besonders bei höherer Temperatur. Es reducirt Metalle nicht nur aus Oxyden (Oxychloriden, Salzen), sondern auch aus Sulfiden ( $As_2O_3 + 3KCN = 2As + 3KCNO$ ; —  $As_2S_3 + 3KCN = 2As + 3KSCN$ ). In wässriger Lösung wirkt Cyankalium sauerstoffentziehend auf Di- und Trinitroderivate (S. 82). Cyankalium dient häufig zur Darstellung von organischen Cyaniden (s. S. 55), doch kann es oft mit Erfolg durch gelbes Blutlaugensalz vertreten werden (S. 55). Durch Cyankalium wird Benzaldehyd  $C_7H_6O$  polymerisirt.

$KCN$  und  $SO_2$  (ÉTARD, *Bl.* 34, 95). Leitet man  $SO_2$  in eine 40procentige, kalt gehaltene Cyankaliumlösung, so scheidet sich, nach einigen Tagen, das Salz  $KCN.SO_2.H_2O$



in Nadeln ab. Dasselbe ist in heißem Wasser viel löslicher als in kaltem, reducirt Silber- und Goldlösungen und entwickelt, beim Kochen mit Kali,  $\text{NH}_3$ . Beim Glühen entwickelt es Wasser und  $\text{SO}_2$  und hinterlässt  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KSCN}$ . Mit  $\text{PCl}_5$  liefert es  $\text{POCl}_3$  und  $\text{SOCl}_2$ . — Aus der Mutterlauge dieses Salzes scheiden sich, bei weiterem Einleiten von  $\text{SO}_2$  und Koncentriren, lange Nadeln des Salzes  $\text{KCN.KHSO}_3.\text{SO}_2$  ab. — Verdünnte Säuren scheiden aus der Lösung des Salzes  $\text{KCN.SO}_2.\text{H}_2\text{O}$  einen krystallinischen Niederschlag  $\text{SO}_2.\text{CNK} + \text{SO}_2.\text{CNH} + 3\text{H}_2\text{O}$  aus, der sich sehr wenig in kaltem Wasser löst und von heißem Wasser zersetzt wird.

**Magnesium- Calcium-, Strontiumcyanid.** Durch Glühen von Kalium-Magnesium-eisencyanür u. s. w. und Auslaugen der Masse mit Wasser erhält man  $\text{Mg}(\text{CN})_2$  u. s. w. Das Magnesiumcyanid ist weniger leicht durch  $\text{CO}_2$  zersetzbar als  $\text{Ca}(\text{CN})_2$ . — Calciumcyanid krystallisirt in Würfeln (SCHULZ, *J.* 1856, 436). — Die Lösungen des Calciumcyanids zersetzen sich sehr leicht, namentlich in Gegenwart freier Blausäure. Verdunstet man die Lösung im Vakuum, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KHO}$ , so scheiden sich kleine Nadeln der Verbindung  $\text{Ca}(\text{CN})_2.3\text{CaO} + 15\text{H}_2\text{O}$  aus. Diese Krystalle hinterlassen beim Trocknen im Vakuum schließlich nur Aetzkalk (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 496. —  $\text{Sr}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Aus Strontianhydrat und  $\text{HCN}$  wie bei  $\text{Ba}(\text{CN})_2$  (JOANNIS). — Orthorhombische Prismen. Verliert, beim Trocknen im Vakuum, Wasser und  $\text{HCN}$ .

**Baryumcyanid  $\text{Ba}(\text{CN})_2$ .** *B.* Beim Ueberleiten von Luft über ein glühendes Gemenge von Baryt und Kohle (MARGUERITE, SOURDEVAL, *J.* 1860, 224). — *D.* Man glüht Kaliumbaryumeisencyanür (erhalten durch Fällung von 2 Thln. gelbem Blutlaugensalz mit 1 Thl.  $\text{BaCl}_2$ ) bei Luftabschluss und laugt den Rückstand mit Wasser aus (SCHULZ, *J.* 1856, 436). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Wird durch die Kohlensäure der Luft rasch zersetzt. Verliert, beim Erhitzen im Wasserdampfe auf  $300^\circ$ , allen Stickstoff als Ammoniak.

$\text{Ba}(\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Man leitet wasserfreie Blausäure in krystallisirtes Barythydrat, unter Abkühlen. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und etwas  $\text{KOH}$ , verdunstet (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 489). — Sehr zerfließliche, prismatische Krystalle. Verliert im Vakuum, über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $1\text{H}_2\text{O}$ . Der Rest an Wasser kann durch vorsichtiges Trocknen im Luftstrome bei  $75^\circ$  und zuletzt bei  $100^\circ$  entfernt werden. 10 Thle. Wasser lösen 8 Thle.; 10 Thle. Alkohol (von  $70\%$ ) bei  $14^\circ$  1,8 Thle. Baryumcyanid. —  $\text{Ba.C}_2\text{H}_3\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{O.Ba.CN} + \text{CH}_3.\text{OH}$ . *B.* Beim Einleiten von  $\text{HCN}$  in eine Lösung von  $\text{BaO}$  in Holzgeist (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 84). — Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Holzgeist. Verliert bei  $100^\circ$  1 Mol. Holzgeist und hinterlässt in stärkerer Hitze  $\text{Ba}(\text{CN})_2.\text{BaO}$ .

**Zinkcyanid  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ .** *D.* Man leitet Blausäure in Zinkacetat (WÖHLER, *Berx. Jahreshb.* 20, 152; vgl. OPPERMAN, *J.* 1860, 226). — Amorphes Pulver. Scheidet sich, bei sehr langsamer Bildung, in stark glänzenden, orthorhombischen Prismen ab (JOANNIS). Unlöslich in Wasser und Alkohol. Löst sich in Alkalien. Leicht löslich in  $\text{KCN}$ ; aus dieser Lösung wird durch  $\text{Na}_2\text{S}$  Schwefelzink gefällt (Unterschied und Trennung des Zinks vom Nickel) (WÖHLER, *A.* 89, 376). Cyanzink zersetzt sich erst bei starkem Glühen (RAMMELSBURG, *A.* 64, 300).

$\text{Zn}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in eine ammoniakalische Lösung von  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  (VARET, *Bl.* 49, 631). — Durchsichtige Prismen. — Die wasserfreie Verbindung scheidet sich in durchsichtigen Krystallen aus, beim Einleiten von  $\text{NH}_3$  in eine Lösung von  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  in alkoholischem  $\text{NH}_3$  (VARET).

$\text{NaCN.Zn}(\text{CN})_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (RAMMELSBURG, *Berx. Jahreshb.* 18, 163). —  $2\text{KCN.Zn}(\text{CN})_2$ . *B.* Beim Lösen von  $\text{ZnO}$  oder  $\text{ZnCO}_3$  in  $\text{KCN}$ . Selbst frisch gefälltes  $\text{ZnS}$  löst sich in  $\text{KCN}$  unter Bildung des Doppelsalzes (FRESENIUS, HÄIDLEN, *A.* 43, 143). — Reguläre Oktaëder. Leicht löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ba}(\text{CN})_2.\text{Zn}(\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Aus Zinkvitriol, Baryumcarbonat und Blausäure (WESELSKY, *B.* 2, 589). — Große Krystalle. Bedeckt sich allmählich an der Luft mit  $\text{BaCO}_3$ .

**Cadmiumcyanid  $\text{Cd}(\text{CN})_2$ .** Amorpher Niederschlag (FRESENIUS, HÄIDLEN, *A.* 43, 134; SCHÜLER, *A.* 87, 46). Wird am besten dargestellt durch Füllen einer gesättigten Kadmiumsulfatlösung mit sehr konc.  $\text{KCN}$  und Waschen des Niederschlages mit Wasser (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 506). 100 Thle. Wasser lösen bei  $15^\circ$  1,7 Thle. Lässt man  $\text{CdO}$  mit überschüssiger Blausäure stehen, so wird ein unlösliches Salz  $2\text{Cd}(\text{CN})_2.\text{CdO} + 5\text{H}_2\text{O}$  (im Vakuum getrocknet) gebildet. —  $2\text{KCN.Cd}(\text{CN})_2$  (RAMMELSBURG, *Berx. Jahreshb.* 17, 165).  $2\text{Ba}(\text{CN})_2.3\text{Cd}(\text{CN})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  (WESELSKY, *B.* 2, 590).

**Quecksilbercyanid  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ .** *B.* Beim Lösen von Quecksilberoxyd in Blausäure; beim Kochen von Berlinerblau mit  $\text{HgO}$  und Wasser (SCHEELE). — Ein Quecksilbercyanür  $\text{Hg}_2(\text{CN})_2$  existirt nicht: aus Oxydulsalzen und Blausäure entsteht doch nur das

Cyanid:  $Hg_2(NO_3)_2 + 2KCN = Hg(CN)_2 + 2KNO_3 + Hg$ . — D. Man löst  $HgO$  in überschüssiger Blausäure.

Quadratische Säulen. Spec. Gew. = 3,77 (BOEDEKER, *J.* 1860, 17); 4,0262 bei  $12^\circ$ , 4,0026 bei  $22,2^\circ$  (CLARKE, *B.* 11, 1504); 3,990—4,011 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1073). Ziemlich leicht löslich in Wasser. Bei  $19,5^\circ$  lösen 100 Thle. Holzgeist 44,2 Thle. 100 Thle. Alkohol 10,1 Thle.  $Hg(CN)_2$  (LOBRY, *Ph. Ch.* 10, 784). Fast unlöslich in absolutem Alkohol. Es ist fast das einzige in Wasser lösliche Cyanid eines schweren Metalls (auch Thalliumcyanür ist in Wasser löslich) und findet daher bei der chemischen Analyse vielfach Berücksichtigung. Wird von wässrigen Alkalien nicht angegriffen. Bleibt bis  $320^\circ$  unverändert; entlässt bei  $320$ — $400^\circ$  Quecksilber, und erst in höherer Temperatur erfolgt Spaltung in Quecksilber und Cyan (MAUMENÉ, *J.* 1881, 320). Zerfällt beim Glühen in Cyan, Paracyan und Quecksilber. Zerfällt, beim Destilliren mit concentrirter Salzsäure oder beim Behandeln mit Salzsäuregas, in der Kälte, in  $HgCl_2$  und Blausäure; aber eine verdünnte wässrige Lösung von Sublimat wird von Blausäure völlig in Cyanquecksilber umgewandelt (BERTHELOT, *J.* 1873, 403). Auch bei der Destillation von  $Hg(CN)_2$  mit verdünnter Salzsäure (oder mit einem Gemenge von  $NaCl$  und Oxalsäure) entweicht Blausäure (Nachweis derselben PLUGE, *Fr.* 18, 310). Beim Glühen von  $Hg(CN)_2$  mit Salmiak entsteht Sublimat. Cyanquecksilber, mit gasförmigem Jodwasserstoff auf Dunkelrothgluth erhitzt, erzeugt Methan (BERTHELOT, *J.* 1867, 348).  $Hg(CN)_2 + 16HJ = 2CH_4 + 2NH_4J + HgJ_2 + 12J$ . Von Schwefelwasserstoff wird  $Hg(CN)_2$  in  $HgS$  und Blausäure gespalten. Mit Chlor entstehen  $HgCl_2$  und Chlorcyan; ebenso wirken Brom und Jod ein. Mit Chlor-schwefel entsteht Cyansulfid  $(CN)_2S$ .

Das Cyanquecksilber ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der es sich direct an die verschiedensten Salze anlagert, besonders leicht an Haloidsalze.

$Hg(CN)_2 + NH_3$ ; krystallisirt auch mit  $\frac{1}{2}H_2O$  (VARET, *Bl.* [3] 6, 220); —  $Hg(CN)_2 + 2NH_3$ . Krystallisirt auch mit  $\frac{1}{2}H_2O$  (VARET). —  $NH_4Cl.Hg(CN)_2 = NH_4CN + HgCl.CN$  (?) (POGGIALE, *A.* 64, 303). —  $N(CH_3)_4.J + Hg(CN)_2$ . Scheidet sich, beim Versetzen von  $N(CH_3)_4.J$  mit  $Hg(CN)_2$ , sofort ab. Aus der Mutterlauge krystallisirt das isomere gelbe Salz (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2738). — Farblose Krystalle. Wandelt sich bei mehrthägigem Stehen, durch längeres Kochen mit Wasser oder durch Erhitzen auf  $200^\circ$ , in das isomere gelbe Salz um. In der wässrigen Lösung bewirken  $NaOH$  und  $HCl$  keine Niederschläge. —  $N(CH_3)_4.CN + JHgCN$ . Entsteht aus  $N(CH_3)_4.J$  und  $Hg(CN)_2$ , neben dem isomeren farblosen Salze. Erhitzt man das Gemisch auf  $200^\circ$ , so wird nur dieses gelbe Salz gebildet (CLAUS, MERCK). — Gelbe Krystalle. Beim Versetzen der wässrigen Lösung des Salzes mit  $HNO_3$  fällt sofort die Hälfte des Quecksilbers als  $HgJ_2$  aus. —  $N(CH_3)_4.CN + Hg(CN)_2$ . Große Säulen. Schmelzp.:  $275^\circ$  (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2743). Liefert, beim Kochen mit  $HgJ_2$ , das Salz  $N(CN_3)_4.J.Hg(CN)_2$ . —  $2(CHO_2.NH_4).Hg(CN)_2$  (POGGIALE). —  $Hg(CN)_2 + NH_4SCN$  (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). —  $2LiBr + 2Hg(CN)_2 + 7H_2O$ . Verliert bei  $100^\circ$   $4,5 H_2O$  (VARET, *Bl.* [3] 5, 9). —  $2LiCN + Hg(CN)_2 + HgJ_2 + 7H_2O$ . Perlmutterglänzende Tafeln (VARET). Verliert bei  $100^\circ$   $4H_2O$ . —  $NaCl + Hg(CN)_2$  (POGGIALE). —  $NaBr + Hg(CN)_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (BERTHELOT, *Berz. Jahresh.* 12, 156). —  $NaJ + Hg(CN)_2 + 2H_2O$  (CUSTER, *A.* 68, 323). — Mit Natriumacetat:  $2(Na.C_2H_3O_2) + Hg(CN)_2 + 7H_2O$  (CUSTER). —  $Hg(CN)_2 + NaSCN + 2H_2O$  (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). —  $KCl + Hg(CN)_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (DESFOSSÉS, *Berz. Jahresh.* 11, 188). Hält  $1H_2O$  (DEXTER, *J.* 1862, 233; BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 228). Bildungswärme: BERTHELOT. —  $KBr + Hg(CN)_2 + H_2O$  (BRETT). Hält  $2H_2O$  (BERTHELOT). Hält  $1\frac{1}{2}H_2O$  (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 226). Bildungswärme: BERTHELOT. —  $KJ + Hg(CN)_2$  (CAILLOT, *Berz. Jahresh.* 3, 106; APJOHN, *Berz. Jahresh.* 12, 157). — D.: GEUTHER, *A.* 106, 241. Säuren scheiden aus der wässrigen Lösung des Salzes  $HgJ_2$  ab. —  $2KJ + 3Hg(CN)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 223. —  $2KCN + Hg(CN)_2$  (GMELIN, s. dessen Handb. 4, 415). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 5, 461; 29, 214, 251. —  $KClO_3 + Hg(CN)_2$  (?) (POGGIALE, *A.* 64, 305). —  $K_2S_2O_8 + Hg(CN)_2$  (KESSLER, *A.* 68, 231). Krystallisirt mit  $\frac{1}{2}H_2O$  in tetragonalen Prismen (FOCK, KLÜSS, *B.* 24, 1355). —  $K_2Cr_2O_7 + Hg(CN)_2 + 2H_2O$ . Orthorhombische Prismen (WYRUBOW, *J.* 1880, 309). —  $2K_2CrO_4 + 3Hg(CN)_2$  (RAMMELSBURG, *P.* 42, 131; *A.* 84, 281; DARBY, *A.* 65, 209; vgl. GEUTHER, *A.* 106, 241; P. u. M. RICHTER, *B.* 15, 1491). Hält  $1H_2O$  (DEXTER). Monokline Krystalle (WYRUBOW). Besitzt die Zusammensetzung:  $K_2CrO_4.2Hg(CN)_2$  (CLARKE, STERN, *Am.* 3, 352). —  $Hg(CN)_2 + KSCN$  (BÖCKMANN, *A.* 22, 153; CLÈVE, *Bl.* 23, 71). Hält  $2H_2O$  (PHILIPP, *Z.* 1867, 552). —  $Hg(CN)_2 + KSeCN$  (CAMERON, DAVY, *J.* 1881, 296). —  $MgCl_2.2Hg(CN)_2 + 2H_2O$  (POGGIALE). —  $2Hg(CN)_2 + MgBr_2 + 8H_2O$ . —  $2Hg(CN)_2 + MgJ_2 + 8H_2O$  (VARET, *Bl.* [3] 7, 170). —  $2Hg(CN)_2 + Mg(SCN)_2 + 4H_2O$  (CLÈVE, *Bl.* 23, 71). Wasserfrei (BÖCKMANN, *A.* 22, 155). —  $CaCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$  (POGGIALE). —  $CaBr_2 + 2Hg(CN)_2 + 5H_2O$  (CUSTER). —  $CaJ_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$  (POGGIALE). —  $2Hg(CN)_2 + Ca(SCN)_2 + 8H_2O$  (CLÈVE). Wasserfrei (BÖCKMANN). —  $SrCl_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$  (POGGIALE). —  $SrBr_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$  (BERTHELOT). —  $SrJ_2 + 2Hg(CN)_2 + 6H_2O$  (CUSTER).



—  $2\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Sr}(\text{SCN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE). Wasserfrei (BÜCKMANN). —  $\text{BaCl}_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (POGGIALE). Hält  $6\text{H}_2\text{O}$  (DENTER, *J.* 1862, 233). —  $\text{BaCl}_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3$  (VARET, *Bl.* [3] 6, 229). —  $\text{BaBr}_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (BERTHEMOT). —  $\text{BaJ}_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (CUSTER). —  $2\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Ba}(\text{SCN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE). Wasserfrei (BÜCKMANN). —  $\text{ZnCl}_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{CN})_2 + \text{HgCl}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (POGGIALE). Krystallisiert auch mit  $7\text{H}_2\text{O}$  (VARET, *Bl.* [3] 5, 12). —  $\text{Zn}(\text{CN})_2 + \text{HgCl}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3$  (V., *Bl.* [3] 6, 223). —  $\text{Zn}(\text{CN})_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{HgBr}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (VARET). —  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Zn}(\text{CN})_2 + \text{HgBr}_2 + 2\text{NH}_3$  (VARET, *J.* 1889, 570). —  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER, *J.* 1859, 271). —  $\text{Zn}_2\text{Hg}(\text{CN})_{10}$ . Niederschlag (DUNSTAN, *Soc.* 61, 682). —  $2\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Zn}(\text{SCN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE). —  $2\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Zn}(\text{SCN})_2 + 3\text{NH}_3$  (CLÈVE). —  $\text{CdCl}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (VARET, *Bl.* [3] 5, 11). —  $\text{CdBr}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; —  $\text{CdBr}_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4-5\text{H}_2\text{O}$  (VARET). —  $\text{CdBr}_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (V.). —  $2\text{Cd}(\text{CN})_2 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2$  (SCHÜLER, *A.* 87, 54). —  $\text{Cd}(\text{CN})_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{HgJ}_2 + 7$  und  $8\text{H}_2\text{O}$  (VARET). —  $\text{Cd}(\text{CN})_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{HgJ}_2 + 4\text{NH}_3$  (V.). —  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER). —  $2\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Cd}(\text{SCN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE). —  $\text{CuCl}_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3$  (VARET, *Bl.* [3] 6, 225). —  $\text{CuBr}_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3$  (VARET). —  $\text{HgO} \cdot 3\text{Hg}(\text{CN})_2$ . *J.* Durch Auflösen von 5 Thln.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und 2 Thln.  $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$  in 42 Thln. warmem Wasser (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 511). Krystallmasse. Explodirt beim Erhitzen. —  $\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$ . Vierseitige Nadeln (GAY-LUSSAC; JOHNSTON, *Berx. Jahresb.* 20, 168; SCHLIEPER, *A.* 59, 10). Explodirt beim Erhitzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. —  $3\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$  (KÜHN, *Berx. Jahresb.* 12, 156). —  $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2$  (POGGIALE; WEEREN, *J.* 1854, 376). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 222. —  $\text{HgCl}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + \frac{3}{2}\text{NH}_3$  (VARET, *B.* 23, [2] 140). —  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 4\text{Hg}(\text{CN})_2$  (SAINT-EVRE, *J.* 1854, 376). —  $\text{HgBr}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Zn}(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3$  (VARET, *Bl.* [3] 6, 225). —  $\text{YtCl}_3 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (AHLÉN, *Bl.* 27, 365). —  $3\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Yt}(\text{SCN})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, *Bl.* 21, 346). —  $\text{LaCl}_3 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (AHLÉN). —  $3\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{La}(\text{SCN})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, *Bl.* 21, 198). —  $\text{CeCl}_3 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (AHLÉN). —  $3\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Ce}(\text{SCN})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  (JOLIN, *Bl.* 21, 534). —  $\text{Pb}(\text{SCN})_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2$  (CLÈVE). —  $\text{ErCl}_3 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (AHLÉN). —  $\text{DiCl}_3 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (AHLÉN). —  $3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{Er}(\text{SCN})_2 + 12\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, *Bl.* 21, 346). —  $3\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Sm}(\text{SCN})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, *Bl.* 43, 166). Nadeln. Spec. Gew. = 2,745. —  $\text{MnCl}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (POGGIALE). —  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER). —  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER). —  $\text{Mn}(\text{SCN})_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE). —  $\text{FeCl}_3 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (DEXTER). —  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER). —  $\text{Fe}(\text{SCN})_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE). —  $2\text{CoCl}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (POGGIALE). —  $\text{CoCl}_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (DEXTER). —  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER). —  $\text{NiCl}_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (POGGIALE). —  $\text{NiCl}_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (DEXTER). —  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER). —  $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + x\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE). —  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{CuCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; —  $2\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{CuCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , grüne Krystalle (VARET, *Bl.* [3] 2, 21). —  $2\text{HgCl}_2 + \text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3$  (V., *B.* 23, [2] 141). —  $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE). —  $\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2$  (CLÈVE). —  $2\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{HgCl}_2$  (V., *Soc.* 58, 464). —  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (NYLANDER). —  $\text{AgNO}_3 + 2\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (WÖHLER, *P.* 1, 231). Krystallisiert rhombisch (HAHN, *J.* 1859, 272). —  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2$  (DARBY, *A.* 65, 210). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2$  s. S. 1123.

**Cyanindium.** Cyanindiumcyanalkalium verliert, beim Verdampfen, alles Indium als Oxydhydrat (MEYER, *J.* 1868, 244).

**Cyanthallium.** Cyanür  $\text{TiCN}$ . *D.* Man versetzt Thalliumoxydullösung mit überschüssiger Blausäure und fällt die Lösung mit Alkohol und Aether (FRONMÜLLER, *B.* 6, 1178). — Bildet, gefällt, ein amorphes, nach Blausäure riechendes Pulver. 100 Thle. Wasser von  $28,5^\circ$  lösen 16,8 Thle.; scheidet sich aus der heißen, konzentrierten, wässrigen Lösung in Blättchen ab. Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung und Abscheidung von Thallium. Sehr leicht zersetzbar:  $\text{CO}_2$  in die wässrige Lösung geleitet, bildet Thalliumcarbonat. Verbindet sich leicht mit Schwefel.

$\text{Zn}(\text{CN})_2 + 2\text{TiCN}$ . 100 Thle. Wasser von  $0^\circ$  lösen 8,7 Thle.; bei  $14^\circ$  15,2 Thle.; bei  $31^\circ$  29,6 Thle. (FRONMÜLLER, *B.* 11, 92). —  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{TiCN}$ . 100 Thle. Wasser von  $1^\circ$  lösen 7,9 Thle.; bei  $10^\circ$  10,3 Thle. (FRONMÜLLER). —  $\text{AgCN} + \text{TiCN}$ . 100 Thle. Wasser von  $0^\circ$  lösen 4,7 Thle.; bei  $16^\circ$  7,4 Thle. (FRONMÜLLER).

**Cyanürcyanid  $\text{Ti}_2(\text{CN})_4 = \text{TiCN} \cdot \text{Ti}(\text{CN})_3$ .** *B.* Beim Sättigen von Thalliumoxyd mit Blausäure (FRONMÜLLER, *B.* 11, 93). — Rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser von  $0^\circ$  lösen 9,7 Thle.; bei  $12^\circ$  15,3 Thle.; bei  $30^\circ$  27,3 Thle. Reagiert neutral. Schmilzt, unter stürmischer Entwicklung von Cyan, bei  $125-130^\circ$ . Wird von verdünnten Säuren leicht zersetzt. Setzt sich mit  $\text{KJ}$  in Jodthallium und Jodeyan um:  $\text{Ti}_2(\text{CN})_4 + 3\text{KJ} = 3\text{KCN} + 2\text{TiJ} + \text{JCN}$ . Kalilauge und  $\text{HgO}$  fällen Thalliumoxyd, während Thalliumoxyd gelöst bleibt. Mit  $\text{H}_2\text{S}$  entstehen Schwefel- und Rhodanthallium:  $2\text{Ti}_2(\text{CN})_4 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Ti}_2\text{S} + 2\text{Ti}(\text{CNS}) + 6\text{HCN}$ . Bildet keine Doppelcyanide:  $\text{Ti}_2(\text{CN})_4 + 4\text{AgNO}_3 =$

$Ti(NO_3)_3 + Ti(NO_3)_3 + 4AgCN. - Ti_2O_3 + 2AgCN + 6HCN = 2AgCN.TiCN + (CN)_4 + 3H_2O.$

**Cyanitan.** Nur in Verbindung mit Stickstoffitan bekannt.

**Cyanstickstoffitan**  $CN_4Ti_3 = CN.Ti.Ti(TiN)_3$ . *B.* Beim Schmelzen von Titansäure mit gelbem Blutlaugensalz (WÖHLER, *A.* 73, 34); beim Schmelzen von KCN im Titanchloriddampf; beim Erhitzen eines Gemenges von Titansäure und Kohle im Stickstoffstrom, bei Platinschmelzhitze (WÖHLER, DEVILLE, *A.* 103, 230). Beim Schmelzen titanhaltiger Eisenerze im Hochofen. — Kupferfarbene Würfel oder Oktaëder. Spec. Gew. = 5,28 (WOLLASTON). Zerfällt, beim Glühen im Chlorgase, in Chlorcyan und Chlortitan. Verbrennt heftig beim Erhitzen mit  $HgO$ ,  $CuO$ ,  $PbO$  oder  $KClO_3$ , wird aber von Salpetersäure nicht oxydirt. Beim Glühen im Wasserdampfe entstehen Titansäure, Wasserstoff,  $NH_3$  und  $HCN$ . Wird leicht oxydirt durch Schmelzen mit  $KHSO_4$ . Im Cyanstickstoffitan kann die Gruppe  $(TiN)$  als dem Cyan  $(CN)$  analog betrachtet werden.

**Bleicyanid**  $Pb(CN)_2 + 2PbO + H_2O$ . *B.* Beim Fällen von Blausäure mit Bleiessig und Ammoniak (ERLENMEYER, *A.* 72, 265; vgl. KUGLER, *A.* 66, 63). Beim Fällen von Bleiacetat mit KCN; bei längerer Einwirkung von überschüssiger Blausäure auf  $PbO$  (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 504). — Unlöslich in Wasser. Verändert sich an der Luft. —  $2Pb(CN)_2 + PbCl_2$ . Unlösliches Pulver (THORP, *Am.* 10, 231).

**Cyannio.** Beim Erhitzen eines Gemenges von Niobsäure, Soda und Kohle bei Nickelschmelzhitze entstehen violettgraue Krystallnadeln. Bei Weißgluthitze erhält man eine olivenfarbene Krystallmasse. Diese Körper sind Gemenge von Kohlenstoffniob und Stickstoffniob, etwa den Formeln  $CNb.1/3NNb$ ;  $CNb.2/3NNb$ ;  $CNb.4/5NNb$  entsprechend (JOLY, *Bl.* 25, 506). Beim Erhitzen im Chlorstrom liefern diese Körper Chlorniob, wenig  $C_2Cl_6$  und hinterlassen Kohle. Beim Erhitzen mit  $CuO$  oder  $PbO$  erglühen sie.

**Cyanchrom.** Kaliumchromocyanür  $4KCN.Cr(CN)_2$  erhält man durch Eintragen von essigsaurer Chromoxydul (erhalten durch Fällen einer mit Zink reducirten Chamäleonlösung mit Natriumacetat) in eine concentrirte, stark abgekühlte Cyankaliumlösung und Fällen mit Alkohol (DESCAMPS, *A. ch.* [5] 24, 197; vgl. CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 31, 170; MOISSAN, *A. ch.* [6] 4, 136). Es ist ein blauer, krystallinischer Niederschlag, der sich in Wasser, aber nicht in Alkohol löst und äußerst unbeständig ist.

Das Chromocyanid  $Cr(CN)_3$  ist nicht bekannt, sondern nur dessen Doppelcyanide. Das Kaliumdoppelsalz entspricht dem rothen Blutlaugensalz, ist aber wenig beständig. Durch Zerlegen desselben mit Weinsäure oder durch Behandeln des Blei- und Silberdoppelcyanids mit  $H_2S$  beobachtete KAISER sofortige Abscheidung von Blausäure; die Lösung hinterliefs, beim Verdunsten, einen rothgelben, in Wasser unlöslichen Körper  $Cr(CN)_3.2HCN$  (?).

$3(NH_4.CN).Cr(CN)_3$ . *B.* Aus dem basischen Bleisalz und Ammoniumcarbonat (KAISER, *A. Spl.* 3, 170). —  $3KCN.Cr(CN)_3$ . *D.* Aus reinem KCN und Chromalaun: KAISER, *A. Spl.* 3, 163. — STRIDBERG (*J.* 1864, 304) digerirt eine Stunde lang eine heisse Auflösung von KCN mit überschüssigem Kaliumchromchlorid. — Man löst frisch gefälltes und gewaschenes Chromoxydhydrat (aus 50 g  $K_2Cr_2O_7$ ) in Essigsäure, verdunstet die Lösung bei gelinder Wärme, verdünnt den Rückstand mit Wasser auf 250 cem und gießt die Lösung in eine im Kolben befindliche fast kochende Lösung von 200 g KCN (von 98%) in 600—700 cem Wasser. Man erhitzt kurze Zeit, filtrirt dann und kocht das Filtrat, im Kolben, auf 600—700 cem ein. Von der erst nach zwölfstündigem Stehen auskrystallisirten Masse gießt man die Lauge ab, wäscht die Krystalle mit wenig Wasser, löst sie dann in der vierfachen Menge kochenden Wassers, filtrirt, kocht das Filtrat stark auf und filtrirt kochend heifs. Das beim Erkalten auskrystallisirte Salz presst man ab und wäscht es erst mit Alkohol (von etwa 66%) und dann mit Alkohol von 95% (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 31, 166). — Hellgelbe, monokline Krystalle. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 30,9 Thle. Salz; unlöslich in absolutem Alkohol (K.). Wird beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure leicht und vollständig zersetzt. —  $3Pb(CN)_2.2Cr(CN)_3.Pb(OH)_2$ . *B.* Durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleizucker und  $NH_3$  (K.). —  $[Cr(CN)_3.5NH_3].Cr(CN)_3 + 1 1/2 H_2O$  (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 23, 52). Hält  $1H_2O$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 31, 92). — Luteochromchromidcyanid  $(6NH_4.Cr).Cr(CN)_6$ . Lange, orangegelbe Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 30, 31). —  $[Co(CN)_5.4NH_3].Cr(CN)_3 + 1 1/2 H_2O$  (CHRISTENSEN). —  $3Cu(CN)_2.2Cr(CN)_3$  (K.). —  $3Ag.Cr(CN)_3$  (K.). Intensiv gelber Niederschlag.

**Cyanmangan.** Mangancyanwasserstoff. Wird durch Zersetzen von Bleimangancyanür durch  $H_2S$  erhalten (DESCAMPS, *A. ch.* [5] 24, 185. — Aeuserst zersetzliche Krystalle, etwas löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. —  $NH_4(CN).Mn(CN)_2$ . *B.* Beim Fällen von  $NH_4.CN$  mit Manganacetat (EATON, FITTIG, *A.* 145, 170). — Grünlicher Niederschlag, löslich in  $NH_4.CN$ . Aus dieser Lösung wird, beim Verdunsten oder durch Zusatz von Alkohol, wieder dieselbe Verbindung  $NH_4.CN.Mn(CN)_2$  abgeschieden.



$4\text{NaCN.Mn(CN)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Amethystrothe Spiesse. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in  $\text{Mn(HO)}_3$  und das Salz  $3\text{NaCN.Mn(CN)}_2$ . Letzteres krystallisirt mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in rothen Prismen oder mit  $4\text{H}_2\text{O}$  in fast schwarzen Oktaëdern (FIRRIE, EATON).

$4\text{KCN.Mn(CN)}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . D. Man legt in eine concentrirte Lösung von Manganacetat Stücke von KCN und setzt von Zeit zu Zeit einige Tropfen Wasser hinzu (FIRRIE, EATON). — Man fällt aus  $\text{MnCl}_2$ , durch KCN, die grüne Verbindung  $\text{KCN.Mn(CN)}_2$ , filtrirt und wäscht dieselbe und löst sie in concentrirter Cyankaliumlösung (DESCAMPS). CHRISTENSEN (*J. pr.* [2] 31, 171) trägt allmählich 10 g Manganacetat in eine kochende Lösung von 40–45 g KCN (von 78%) in 100 ccm Wasser ein, giebt dann 15–20 g KCN hinzu und rührt um, unter stetigem Erwärmen. — Tiefblaue, quadratische Tafeln. Verliert alles Krystallwasser über Schwefelsäure. Leicht löslich in Wasser; die Lösung trübt sich bald und scheidet einen grünen Niederschlag  $\text{KCN.Mn(CN)}_2$  ab, der auch entsteht, wenn man Manganacetatlösung mit KCN versetzt. In KCN löst sich der grüne Niederschlag leicht auf, und aus der Lösung wird, durch Alkohol, das Salz  $4\text{KCN.Mn(CN)}_2$  gefällt. Die grüne Verbindung entsteht auch beim Füllen von Kaliummanganeyanür mit Manganlösung. Aetzende und kohlen saure Alkalien wirken auf Kaliummanganeyanür wenig ein, verdünnte Säuren fällen aber sofort die grüne Verbindung, welche sich in überschüssiger Säure löst. Von Kali wird die grüne Verbindung in  $\text{Mn(OH)}_3$  und  $4\text{KCN.Mn(CN)}_2$  zerlegt. Jod scheidet aus der Lösung von  $4\text{KCN.Mn(CN)}_2$ , schon in der Kälte, alles Mangan als unlösliches, dunkelbraunes Oxyd aus (Unterschied und Trennung des Mangans vom Eisen) (BEILSTEIN, JAWIN, B. 12, 1528). —  $4\text{KCN.Mn(CN)}_2 + 2\text{KCl}$ . Kleine, blaue Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird von Wasser rasch zersetzt (DESCAMPS). —  $2\text{Ca(CN)}_2.\text{Mn(CN)}_2$ . Blaue Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser (D.); unlöslich in Alkohol (F., E.). Zerfließlich; sehr unbeständig an der Luft. —  $\text{Ca(CN)}_2.2\text{Mn(CN)}_2$  (bei 100°). Grüner Niederschlag, der beim Eintragen einer concentrirten Lösung von  $\text{Ca(CN)}_2$  in Manganlösung ausfällt (D.). —  $2\text{Sr(CN)}_2.\text{Mn(CN)}_2$ . Gleich ganz dem Baryumsalz (D.). Aus einer wässrigen Lösung des Salzes scheidet sich bald ein grüner Niederschlag  $\text{Sr(CN)}_2.2\text{Mn(CN)}_2$  (bei 100°) ab. —  $2\text{Ba(CN)}_2.\text{Mn(CN)}_2$  (bei 100°). Kleine, blaue Krystalle (F., E.). Beständiger als die Alkalisalze. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird von kaltem Wasser langsam zersetzt; es scheidet sich hierbei das Salz  $\text{Ba(CN)}_2.2\text{Mn(CN)}_2$  (bei 100°) als grünes Pulver ab (D.).

Beim Kochen von Kaliummanganeyanür  $4\text{KCN.Mn(CN)}_2$  mit Wasser tritt Spaltung in Manganoxhydroxyd und Kaliummanganeyanid  $3\text{KCN.Mn(CN)}_2$  ein. Letzteres Salz bildet braunrothe Krystalle und ist isomorph mit rothem Blutlaugensalz (RAMMELSBURG, P. 42, 117; HANDL, J. 1859, 276). Dieses Salz kann auch dargestellt werden durch allmähliches Eintragen von 15 g  $\text{MnPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  in eine heisse Lösung von 60 g KCN (von 98%) in 200 ccm Wasser und Zusatz von weiteren 15–20 g KCN (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 31, 168). Scheidet, bei längerem Kochen mit Wasser, alles Mangan als  $\text{Mn(OH)}_3$  ab (F., E.). —  $3\text{Ca(CN)}_2.2\text{Mn(CN)}_2$ . Hellrothe, krystallinische Masse (F., E.). —  $3\text{Ba(CN)}_2.2\text{Mn(CN)}_2$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet). Hellrothe, krystallinische Masse (F., E.).

**Cyaneisen.** Die einfachen Cyanüre  $\text{Fe(CN)}_2$  und  $\text{Fe(CN)}_3$  sind nicht bekannt (s. u.). Der Niederschlag, welchen KCN in einer Eisenvitriollösung bewirkt, ist kaliumhaltig (FRESENIUS, A. 106, 210); er entspricht ungefähr der Formel  $\text{KFe}_2(\text{CN})_6$  (STÄDELER, A. 151, 1). Aus Eisenchloridlösung wird durch KCN Eisenoxhydroxyd gefällt (FRESENIUS, HÄIDLEN, A. 43, 133). Die Doppelcyanüre des Eisens sind sehr beständig. Nur die Alkalidoppelcyanüre sind in Wasser löslich, alle anderen sind darin unlöslich. Das Eisen bildet zwei Reihen von Doppelcyanüren, welche dem Eisenoxdul und Eisenoxyd entsprechen, also  $\text{Fe(CN)}_2$  oder  $\text{Fe(CN)}_3$  enthalten. In den Alkalidoppelcyanüren wird das Eisen weder durch Alkalien, noch durch Alkalisulfide gefällt. Nichtsdestoweniger zeigen beide Reihen von Salzen das Verhalten der entsprechenden Eisensalze. So wird gelbes Blutlaugensalz  $4\text{KCN.Fe(CN)}_2$  durch Salpetersäure, Chlor u. s. w. oxydirt, ganz wie alle anderen Eisenoxdulsalze, und geht in rothes Salz  $3\text{KCN.Fe(CN)}_3$  über. Umgekehrt wirken Reduktionsmittel ( $\text{H}_2\text{S}$ , H, HJ) auf rothes Salz ein, wie auf Eisenoxdulsalze:  $3\text{KCN.Fe(CN)}_3 + \text{KJ} = 4\text{KCN.Fe(CN)}_2 + \text{J}$ . Concentrirte Salzsäure scheidet aus gelbem Blutlaugensalz Ferrocyanwasserstoffsäure  $4\text{HCN.Fe(CN)}_2$  aus. Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure wird nur ein Theil des Cyans als Blausäure in Freiheit gesetzt. Die Niederschläge, welche die Alkalidoppelcyanüre in der Lösung der Metalle bewirken, sind unlöslich in Wasser, meist charakteristisch gefärbt und dienen daher als ausgezeichnetes Erkennungsmittel vieler Metalle. Dieselben reissen aber stets festes Alkali mit nieder, sind daher von schwankender Zusammensetzung und können deshalb nicht in der quantitativen Analyse verwertet werden. Nur durch Füllen mit freiem Ferrocyanwasserstoff können alkalifreie Niederschläge erhalten werden. Dabei ist aber noch ferner zu berücksichtigen, daß die anzuwendenden Reagenzien Reduktionen oder Oxydationen bewirken können. Versetzt man z. B. überschüssiges gelbes Blutlaugensalz mit Eisenoxyd-

lösung, so geht es allmählich vollständig in rothes Salz über.  $4KCN.Fe(CN)_2 + FeCl_3 = 3KCN.Fe(CN)_3 + KCl + FeCl_2$ . Bei allen Reaktionen der Alkalidoppeleyanüre erfolgen die Umsetzungen nur innerhalb des Alkalicyanürs. Behandelt man die unlöslichen Niederschläge, welche durch die Alkalidoppeleyanüre erzeugt werden (Berlinerblau . . .), mit Kali oder Natron, so wird das an Cyaneisen gebundene Metalcyanür zerlegt: es resultirt ein Alkalidoppeleyanür, und ein Metalloxyd wird in Freiheit gesetzt.  $4KCN.Fe(CN)_2 + 2CuSO_4 = 2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 2K_2SO_4$  und  $2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4KHO = 4KCN.Fe(CN)_2 + 2Cu(OH)_2$ . Verhalten der Eisendoppeleyanüre in der Hitze: RAMMELSBERG, *J.* 1847/48, 486.

Verbindungen des Eisencyanürs  $Fe(CN)_2$ . **Eisenblausäure, Ferrocyanwasserstoffsäure**  $4HCN.Fe(CN)_2$ . *D.* Man versetzt eine kalt gesättigte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure in kleinen Portionen, löst den trocknen Niederschlag in Alkohol und überschichtet die Lösung mit Aether (LIEBIG, *A.* 87, 127). — Blättchen. Elektrisches Leitungsvermögen: OSTWALD, *J. pr.* [2] 32, 307. 100 Thle. Wasser lösen bei  $14^\circ$  15 Thle. Säure (JOANNIS, *A. ch.* [5] 26, 514). Leicht löslich in Alkohol. Zerfällt bei  $400^\circ$  in die Verbindung  $Fe_3(CN)_6H$  und Blausäure (ETARD, BÉMONT, *J.* 1884, 475). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser, bei Luftabschluß, in Blausäure und eine citronengelbe, krystallinische Substanz  $Fe(CN)_6H_2 + 2H_2O$  (?) (E., B.). Bei Luftzutritt entsteht eine krystallinische, blaue Verbindung  $Fe(CN)_6 + H_2O$  (E., B.). Beim Erhitzen von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Salmiak entsteht, bei Luftabschluß, ein gelber Körper und bei Luftzutritt ein blauer Körper (E., B.). Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, allmählich in Blausäure und eine farblose Verbindung  $HCN.Fe(CN)_2$  (?). Färbt sich an der Luft grün und dann blau, dabei in Berlinerblau übergehend; schneller erfolgt dieser Uebergang in wässriger (BERZELIUS) oder alkoholischer Lösung (REIMANN, CARIUS, *A.* 113, 39).  $7[4HCN.Fe(CN)_2] + O_2 = 24HCN + 2H_2O + 4Fe(CN)_3.3Fe(CN)_2$ . — Kräftige vierbasische Säure. Bildet mit Nitrilbasen schwer lösliche saure Salze (Trennung der Nitrilbasen von den Aminbasen) (E. FISCHER, *A.* 190, 185). Bildungswärme von  $4HCN.Fe(CN)_2$ : BERTHELOT, *J.* 1874, 113; JOANNIS; Neutralisationswärme: JOANNIS.

$4NH_4.CN.Fe(CN)_2 + 3H_2O$ . *D.* Aus Eisenblausäure und  $NH_3$  (BERZELIUS). — Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz (BUNSEN, *Berz. Jahresb.* 16, 129). Entwickelt, beim Kochen mit Wasser,  $NH_4.CN$ . —  $4(NH_4.CN).Fe(CN)_2.2NH_4Cl + 3H_2O$  (BUNSEN; vgl. ETARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 431). —  $(NH_4.CN)_4.Fe(CN)_2 + 2NH_4Br$  (BUNSEN, HIMLY, *A.* 20, 159). —  $(CH_3.NH_2.HCN)_4.Fe(CN)_2$ . Gelbe, tetragonale (HJORTDAHL, *J.* 1886, 512) Krystalle. —  $[N(CH_3)_4]_2.H_2Fe(CN)_6 + 2H_2O$  (E. FISCHER, *A.* 190, 186). —  $[N(CH_3)_4].CN_4.Fe(CN)_2 + 13H_2O$ . Gelbe hexagonale Tafeln (BARTH, *B.* 8, 1484). —  $[N(C_2H_5)_3]_4.4HCN.Fe(CN)_2$ . Blättchen (FISCHER, *A.* 190, 186). —  $[CHBr(CH_2.NH_2)_2]_2.H_4Fe(CN)_6$  s. S. 1155. — Salz des Diaminoisopropylalkohols  $C_3N_{10}N_2O.H_4Fe(CN)_6$  s. S. 1175.

$4LiCN.Fe(CN)_2 + 9H_2O$  (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 291). —  $(2LiCN.2NH_4.CN).Fe(CN)_2 + 3H_2O$  (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 276). —  $4NaCN.Fe(CN)_2 + 10H_2O$ . Monokline Krystalle (BUNSEN, *P.* 36, 413; PEBAL, *A.* 233, 165). Weniger löslich als das Kaliumsalz; krystallisirt sehr leicht (WYRUBOW). Wird die siedende wässrige Lösung mit Alkohol bis zur Trübung versetzt, so krystallisirt es in farblosen Nadeln mit  $9H_2O$  (WEITH, *A.* 147, 329).

$3KCN.Fe(CN)_2 + xH_2O$ . *V.* Im Reinigungskalk der Leuchtgasfabriken (MAHJA, *B.* 22, 111). Man fällt den wässrigen Auszug der Gasreinigungsmasse partiell mit  $FeCl_3$  und entfernt die ersten, aus Berlinerblau bestehenden, Niederschläge. Später erzeugt  $FeCl_3$  einen dunkelvioletten Niederschlag, den man mit nicht überschüssiger, reiner Kalilauge zersetzt. — Undeutliche, hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Ungemein löslich in Wasser; sehr wenig in starkem Alkohol. Verliert bei  $125^\circ$  noch nicht alles Wasser. Bewirkt in  $FeCl_3$  einen violetten, in Kupfersalzen einen papageigrünen Niederschlag.

$4KCN.Fe(CN)_2 + 3H_2O$  (gelbes Blutlaugensalz). *B.* Beim Vermischen eines Eisenoxydsalzes, selbst von frischgefälltem Schwefeleisen (LIEBIG, *A.* 38, 20) — bei Gegenwart von Kali (FRESENIUS, HAUDELEN, *A.* 43, 133) mit überschüssigem Cyankalium; beim Lösen von Eisen in Cyankaliumlösung (GEIGER, *A.* 1, 60). Beim Kochen von Berlinerblau mit Kalilauge. — *D.* Wird im Großen bereitet durch Zusammenschmelzen von thierischen Stoffen und Abfällen mit Potasche und Eisen in eisernen Gefäßen. Die Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die ausgeschiedenen Krystalle umkrystallisirt. — Weil Blutlaugensalz sich in der Hitze zersetzt, ist nicht wohl anzunehmen, dass die Schmelze fertiges Blutlaugensalz enthält (LIEBIG, *A.* 38, 20; REIMANN, *J.* 1853, 738). Dasselbe bildet sich offenbar erst beim Lösen aus dem KCN und den Eisensalzen ( $FeS$  u. s. w.). — Fabrikation und Ausbeute: HABICH, *J.* 1856, 794; BRUNNQUELL, *J.* 1856, 794; KARMRODT, *J.* 1857, 625; NÖLLNER, *A.* 108, 8 und besonders R. HOFFMANN, *A.* 113, 81. — Reinigung. Enthält das käufliche Salz Kaliumsulfat, so löst man es in Wasser, fällt mit



Bleiacetat oder mit Baryumacetat und versetzt das Filtrat vom  $\text{PbSO}_4$  (resp.  $\text{BaSO}_4$ ) mit Alkohol. — Citronengelbe, tetragonale Krystalle (BUNSEN). Krystallisiert monoklin (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 294). Spec. Gew. = 1,833 (THOMSEN); 1,860 (SCHIFF, *A.* 113, 199); 2,052 (BIGNET, *J.* 1861, 15). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 540; VAN'T HOFF, REICHER, *Ph. Ch.* 3, 200. Eine bei 15° gesättigte wässrige Lösung hat ein spec. Gew. = 1,14409 (bei 15°) und hält im Liter 258,775 g Salz (MICHEL, KRAFFT, *J.* 1854, 296). Unlöslich in Alkohol.

Spec. Gew. der wässrigen Lösung (bei 15°) (SCHIFF, *A.* 113, 199).

%	Spec. Gew.	%	Spec. Gew.
19,1	1,1211	6,4	1,0380
12,8	1,0786	4,25	1,0243
8,5	1,0512	2,12	1,0121.

Geht bei der Elektrolyse zunächst in rothes Blutlaugensalz über und zerfällt dann in Berlinerblau, KCN, Cyan und gelbes Blutlaugensalz (SCHLAGDENHAUFFEN, *J.* 1863, 305; vgl. SMEE; SCHÖNBEIN, *J. pr.* 30, 145). Hinterlässt, beim Glühen, ein Gemenge von KCN und Kohleneisen (BERZELIUS).  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 = 4\text{KCN} + \text{FeC}_2 + \text{N}_2$ . Nach TERREIL (*J.* 1876, 310) wird beim Glühen von Blutlaugensalz nur sehr wenig Kohleneisen gebildet, sondern die schwarze Masse hält wesentlich Eisen, Eisenoxyduloxyd und Kohle. Zerfällt, bei vorsichtigem Erhitzen (im Vakuum) bis zum Erweichen, zunächst nach der Gleichung:  $2[4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2] = 6\text{KCN} + 2[\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2]$  (ÉTARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 430). Beim Schmelzen von Blutlaugensalz mit Potasche entsteht kaliumcyanathaltiges Cyankalium. Oxydationsmittel: Chlor, Brom,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  (BRODIE, *P.* 120, 302; WELTZIEN, *A.* 188, 142) führen gelbes Blutlaugensalz in rothes über. Jod bildet mit gelbem Salz eine unbeständige Verbindung. Salpetersäure erzeugt, in der Wärme, zunächst rothes Salz und dann Nitroprussidwasserstoffsäure. Liefert mit Salmiak, in der Kälte, das Salz  $(\text{KCN} \cdot 3\text{NH}_4 \cdot \text{CN}) \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ , während mit kochender Salmiaklösung folgende Reaktion erfolgt:  $2[4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2] + 6\text{NH}_4\text{Cl} = 2[\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2] + 6\text{NH}_4 \cdot \text{CN} + 6\text{KCl}$  (ÉTARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 431; vgl. WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 284). Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure erfolgt nach der Gleichung:  $2[4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2] + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{HCN} + 2[\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2] + 3\text{K}_2\text{SO}_4$  (WITTSTEIN, *J.* 1855, 437; ASCHOFF, *J.* 1861, 338). Beim Erhitzen mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entweicht CO. Beim Kochen mit Wasser und  $\text{HgO}$  geht alles Cyan als  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  in Lösung, während Eisenoxydhydrat, neben Quecksilber, ausgeschieden wird (H. ROSE, *Fr.* 1, 300). Ueberschüssiges Blutlaugensalz, mit Eisenoxydlösung in Berührung, geht allmählich vollständig in rothes Salz über; die Umwandlung erfolgt bei Siedehitze rasch (WILLIAMSON, *A.* 57, 239; SKRAUP, *A.* 186, 380). Gelbes Salz reducirt, bei gewöhnlicher Temperatur, rasch Eisenoxydhydrat zu Eisenoxyduloxyd und geht in rothes Salz über; freies Alkali verhindert die Reaktion (SKRAUP). — Bildungswärme des gelben Blutlaugensalzes: BERTHELOT, *J.* 1874, 114.

*Volumetrische Bestimmung des gelben Blutlaugensalzes.* Man löst 0,2 g Salz in 200–300 ccm Wasser, säuert mit HCl (besser mit 1 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — GINTL, *Z.* 1867, 572) an und versetzt mit (auf Blutlaugensalz gestellter) Chamäleonlösung bis zum Eintritt der Rothfärbung (DE HAËN, *A.* 90, 160). Da der Uebergang von Gelb in Roth nicht bequem wahrzunehmen ist, so empfiehlt GINTL, der Lösung eine Spur eines Eisenoxydsalzes zuzusetzen und mit  $\text{KMnO}_4$  zu titriren, bis die blaugrüne Färbung in Roth übergeht.

*Anwendung des gelben Blutlaugensalzes:* Da Cyanmetalle beim Erhitzen mit Nitraten oder Chloraten heftig detoniren, so ist das gelbe Salz in der Sprengtechnik empfohlen worden. „Weißes“ Schiefspulver: 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz, 2 Thle.  $\text{KClO}_3$ , 1 Thl. Rohrzucker: AUGENDRE (1850); oder 28 Thle. gelbes Salz, 23 Thle. Zucker, 49 Thle.  $\text{KClO}_3$ : POHL, *J.* 1860, 695.

Additionsprodukte des gelben Blutlaugensalzes.  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 2\text{NaNO}_3 + 2\text{KNO}_3 = (2\text{NaCN} \cdot 2\text{KCN}) \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + \text{KNO}_3$  (MARTIUS, *Z.* 1867, 319). —  $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (KANE, *A.* 35, 357; LÖWE, *J.* 1857, 273).

Doppelcyanide des Eisencyanürs.  $(\text{NH}_4 \cdot \text{CN} \cdot 3\text{KCN}) \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Aus 20 Thln. rothem Blutlaugensalz, 1 Thl. Glykose und überschüssigem Ammoniak (REINDEL, *J.* 1855, 438). —  $(2\text{NH}_4 \cdot \text{CN} \cdot 2\text{KCN}) \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Aus  $[2\text{KCN} \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2] \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$  und Ammoniumsulfat (REINDEL, *J.* 1867, 370). Geht, beim Kochen mit Wasser und  $\text{MnO}_2$ , in rothes Blutlaugensalz über (PLAYFAIR, *J.* 1856, 439). —  $(3\text{NH}_4 \cdot \text{CN} \cdot \text{KCN}) \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . Entsteht aus konzentrirten Lösungen von gelbem Blutlaugensalz und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , in der Kälte (ÉTARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 431). —  $(2\text{LiCN} \cdot 2\text{KCN}) \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 274). —  $(\text{NaCN} \cdot 3\text{KCN}) \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (REINDEL, *J.* 1855, 439; *Z.* 1863, 93). —  $(2\text{NaCN} \cdot 2\text{KCN}) \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (REINDEL, *Z.* 1867, 288). —  $(3\text{NaCN} \cdot$

$KCN.Fe(CN)_2 + 9H_2O$  (REINDEL, *Z.* 1868, 601). Hält  $12H_2O$  (WYRUBOW, *Bl.* 12, 99). —  $4RbCN.Fe(CN)_2 + 2H_2O$  (PICCARD, *J.* 1862, 125; WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 307).

$2Be(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4Be(OH)_2 + 7H_2O$  (ATTERBERG, *J.* 1873, 258; vgl. TOCZYNSKI, *Z.* 1871, 276). —  $2Mg(CN)_2.Fe(CN)_2 + 6H_2O$  (?) (BETTE, *A.* 22, 152; 23, 115). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 540. Verbindungen mit  $NH_3$ : BUNSEN, *A.* 16, 163. —  $2Ca(CN)_2.Fe(CN)_2 + 12H_2O$  (BERZELIUS). Triklone Krystalle; 1 Thl. löst sich in 0,66 Thln. Wasser von  $90^\circ$  (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 301). —  $[Ca(CN)_2, 6NaCN].2Fe(CN)_2$  (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 283). —  $2Sr(CN)_2.Fe(CN)_2 + 15H_2O$  (BETTE, *A.* 22, 148). Krystallform: WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 287; 21, 271. Krystallisiert auch mit  $8H_2O$  (WYRUBOW). —  $[2KCN.Sr(CN)_2].Fe(CN)_2 + 3H_2O$  (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 276). —  $[Ca(CN)_2, Sr(CN)_2].Fe(CN)_2 + 10H_2O$  (WYRUBOW). —  $2Ba(CN)_2.Fe(CN)_2 + 6H_2O$  (BERZELIUS). Löslich in etwa 1000 Thln. Wasser bei  $15^\circ$  und in 100 Thln. Wasser bei  $75^\circ$  (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 291). —  $[2KCN.Ba(CN)_2].Fe(CN)_2 + 3H_2O$  (BUNSEN). Hält  $5H_2O$  (WYRUBOW, *A. ch.* [4] 21, 279). —  $2Zn(CN)_2.Fe(CN)_2 + 3H_2O$  (SCHINDLER). Hält  $4H_2O$  (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 485). —  $4KCN.Fe(CN)_2 + 3[2Zn(CN)_2.Fe(CN)_2] + 12H_2O$  (W.). —  $[Cd(CN)_2, 2KCN].Fe(CN)_2 + H_2O$  (HERRMANN, *A.* 145, 237). WYRUBOW (*A. ch.* [5] 8, 449) giebt die augenscheinlich unrichtige Formel  $4KCN.Fe(CN)_2 + 2Cd(CN)_2.Fe(CN)_2 + [CdK](CN)_4$  (?).  $Fe(CN)_2 + 11H_2O$ . —  $2Hg(CN)_2.Fe(CN)_2 + 2NH_3 + H_2O$  (BUNSEN, *P.* 34, 139).

$4Al(CN)_3.3Fe(CN)_2$  (TISSIER, *J.* 1857, 272). Hält  $17H_2O$  (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 18, 446). —  $[Yt(CN)_3, KCN].Fe(CN)_2 + 2H_2O$  (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 197). —  $[La(CN)_3, KCN].Fe(CN)_2 + 4H_2O$  (CLÈVE, *Bl.* 21, 198). —  $Sm(CN)_3.KCN.Fe(CN)_2 + 3H_2O$  (bei  $100^\circ$ ) (CLÈVE, *Bl.* 43, 166). —  $4TlCN.Fe(CN)_2 + 2H_2O$ . Triklone Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  0,37 Thle. und bei  $101^\circ$  3,93 Thle. Salz (LAMY, DESCLOIZEAUX, *J.* 1868, 253; vgl. WYRUBOW, *A. ch.* [4] 16, 305).

$Ti_2[Fe(CN)_6]_2 + 25H_2O$  (WYRUBOW). —  $(K_3, Ti_3)[Fe(CN)_6]_2 + 11H_2O$  (W.). —  $4KCN.Fe(CN)_2 + Ti_{22}[Fe(CN)_6]_{11} + 43H_2O$  (?) (W.). —  $(K_3, 3TiO)[Fe(CN)_6]_2 + 23H_2O$  (ATTERBERG, *Bl.* 24, 357). —  $(K_2, 11TiO_2)[Fe(CN)_6]_6 + 110H_2O$  (?) (A.). —  $2Sn(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4H_2O$  (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 458). —  $Sn_3[Fe(CN)_6]_2 + 18\frac{1}{2}H_2O$  (?) (WYRUBOW). —  $Sn_3[Fe(CN)_6]_4 + 25H_2O$  (?) (WYRUBOW). —  $10Sn(CN)_4.4KCN.11Fe(CN)_2 + 230H_2O$  (?) (ATTERBERG, *Bl.* 24, 357). —  $[Ce(CN)_3, KCN].Fe(CN)_2 + 3H_2O$  (bei  $100^\circ$ ) (JOLIN, *Bl.* 21, 535). Hält  $4H_2O$  (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 451). —  $4Ce(CN)_3.3Fe(CN)_2 + 30H_2O$  (WYRUBOW). —  $[Er(CN)_3, KCN].Fe(CN)_2 + 4H_2O$  (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 197). —  $2Pb(CN)_2.Fe(CN)_2 + 3H_2O$ . Wird leicht rein und frei von Kalium erhalten (BERZELIUS).

$(5VdO, K_2)(Fe(CN)_6)_4 + 60H_2O$  (ATTERBERG, *Bl.* 24, 356). —  $(VdO)_3(CN)_4.Fe(CN)_2 + 11H_2O$  (ATTERBERG). —  $(K_{18}, Vd)[Fe(CN)_6]_6$  (?) (WYRUBOW). —  $(5NbO, K_2)[Fe(CN)_6]_6 + 10H_2O$  (ATTERBERG). —  $(Nb_{12}, K_2)[Fe(CN)_6]_3 + 39H_2O$  (?) (WYRUBOW). —  $(Nb_{16}, K)[Fe(CN)_6]_2 + 67H_2O$  (?) (WYRUBOW). —  $4Sb(CN)_3.3Fe(CN)_2 + 25H_2O$  (ATTERBERG). —  $Bi_3[Fe(CN)_6]_4 + 5H_2O$  (?) (WYRUBOW). —  $Bi_4[Fe(CN)_6]_5$  (MUIR, *J.* 1877, 282). —  $Bi(CN)_3.KCN.Fe(CN)_2 + 7H_2O$  (ATTERBERG). Hält  $4H_2O$  (WYRUBOW).

$2Cr(CN)_3.3Fe(CN)_2 + 20H_2O$  (KAISER, *A. Spl.* 3, 169). —  $10NH_3.Cr_2Cl_2(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4H_2O$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 20, 144). —  $Mo_3[Fe(CN)_6] + 8H_2O$  und  $+14H_2O$  (WYRUBOW). —  $Mo_4.Fe(CN)_6 + 20H_2O$  (W.). —  $4KCN.Fe(CN)_2 + Mo_5.Fe(CN)_6 + 40H_2O$  (?) (W.). —  $(3MoO_2, K_2)[Fe(CN)_6]_2 + 2MoO_3 + 20H_2O$  (ATTERBERG). —  $(Mo_4, K_6)[Fe(CN)_6]_2 + 2MoO_3 + 12H_2O$  (A.). —  $[Di(CN)_3, KCN].Fe(CN)_2 + 4H_2O$  (CLÈVE, *Bl.* 21, 248). Hält  $2H_2O$  (W.). —  $(KW_2).Fe(CN)_6 + 7H_2O$  (WYRUBOW). —  $(K_2, W_3).Fe(CN)_6 + 20H_2O$  (W.); vgl. ATTERBERG, *Bl.* 24, 355). —  $Ur.Fe(CN)_6 + 10H_2O$  (WYRUBOW). —  $4KCN.Fe(CN)_2 + 3Ur_2.Fe(CN)_6 + 12H_2O$  (W.). —  $(K_2, 3UrO_2)[Fe(CN)_6]_2 + 6H_2O$  (ATTERBERG). —  $(K_6, 5UrO_2)[Fe(CN)_6]_4 + 12H_2O$  (A.).

Verbindungen von gelbem Blutlaugensalz mit Kaliummanganeyanür: DESCAMPS, *A. ch.* [5] 24, 186). —  $2Mn(CN)_2.Fe(CN)_2 + 7H_2O$  (WYRUBOW). —  $4KCN.Fe(CN)_2 + 5[2Mn(CN)_2.Fe(CN)_2] + 4H_2O$  (W.). —  $2Co(CN)_2.Fe(CN)_2 + 7H_2O$  (W.). —  $Co_7[Fe(CN)_6]_4 + 22H_2O$  (W.). —  $2Co(CN)_2.Fe(CN)_2 + 8NH_3 + 10H_2O$  (CURDA, *Z.* 1869, 369). —  $2Co(CN)_2.Fe(CN)_2 + 12NH_3 + 9H_2O$  (CURDA). —  $[2KCN.Co(CN)_2].Fe(CN)_2$  (W.). —  $K_2Co_5[Fe(CN)_6]_4 + 14H_2O$  (W.). —  $10NH_3.Co_2(NO_2)_2(CN).Fe(CN)_2 + 6H_2O$  (GIBBS, GENTH, *A.* 104, 314; BRAUN, *A.* 132, 47; JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 34, 414). —  $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 14H_2O$  und  $+11H_2O$  (WYRUBOW). —  $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 10NH_3 + 4H_2O$  (REYNOSO, *J.* 1850, 358). —  $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4NH_3 + H_2O$  (REYNOSO). —  $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 2NH_3 + 4H_2O$  und  $+9H_2O$  (GINTL, *J.* 1868, 305). —  $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 8NH_3 + 4H_2O$  (G.). —  $2Ni(CN)_2.Fe(CN)_2 + 12NH_3 + 9H_2O$  (G.). —  $[Ni(CN)_2, 2KCN].Fe(CN)_2 + 3H_2O$  (WYRUBOW). —  $Ni_4[Fe(CN)_6]_7 + 47H_2O$  (W.). —  $4KCN.Fe(CN)_2 + (Ni_6K_2)[Fe(CN)_6]_3 + 13H_2O$  (W.).

$2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 7H_2O$ . Wird nur aus  $4HCN.Fe(CN)_2$  und  $CuSO_4$  alkalifrei erhalten (RAMMELSBURG, *J.* 1847/48, 478). Hält  $10H_2O$  (WYRUBOW, *A. ch.* [5] 8, 453). —  $Cu.FeH_4O_4(CN)_4$  (BONG, *Bl.* 23, 231). —  $2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 4NH_3 + H_2O$  (BUNSEN, *P.* 34, 134; MONTHIERS, *J.* 1847/48, 478). —  $2Cu(CN)_2.Fe(CN)_2 + 8NH_3 +$



$\text{H}_2\text{O}$  (MONTHIERS). —  $[\text{2NH}_4\text{CN}.\text{Cu}(\text{CN})_2].\text{Fe}(\text{CN})_2$  (SCHULZ, *J.* 1856, 437). —  $2\text{NaCN}.\text{Cu}(\text{CN})_2.\text{Fe}(\text{CN})_2$  (SCHULZ). —  $2\text{NaCN}.\text{Cu}_2(\text{CN})_2.\text{Fe}(\text{CN})_2$  (SCHULZ). —  $[\text{2KCN}.\text{Cu}(\text{CN})_2].\text{Fe}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$  (SCHULZ; WYRUBOW). —  $[\text{2KCN}.3\text{Cu}(\text{CN})_2].[\text{Fe}(\text{CN})_2] + 12\text{H}_2\text{O}$  (REINDEL, *Z.* 1868, 601; vgl. RAMMELSBERG). —  $2\text{KCN}.\text{Cu}_2(\text{CN})_2.\text{Fe}(\text{CN})_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (SCHULZ). —  $[\text{3KCN}.\text{Cu}_2(\text{CN})_2].\text{Fe}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  (BOLLEY, *A.* 106, 228), hält  $5\text{H}_2\text{O}$  (WONFOR, *J.* 1862, 233), hält  $6\text{H}_2\text{O}$  (WYRUBOW). —  $4\text{AgCN}.\text{Fe}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$  (WYRUBOW). Verhalten gegen Ammoniak, Kalilauge und  $\text{Ag}_2\text{O}$ : BLOXAM, *J.* 1883, 1596. Verhalten gegen Ammoniak: WEITH, *Z.* 1869, 381. —  $4\text{AgCN}.\text{Fe}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (W.); hält  $6\text{H}_2\text{O}$  (GINTL, *J.* 1869, 322).

**Ferrocyanäthyl.** Siehe Iminoäther.

**Carbonylferrocyanwasserstoff**  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})\text{H}_3$ . *B.* Manche Mutterlaugen von der technischen Darstellung von KCN geben mit  $\text{FeCl}_3$  einen violetten Niederschlag. Man zerlegt denselben durch Erwärmen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung, säuert die filtrirte Lösung mit Essigsäure schwach an und fällt alles Blutlaugensalz durch Bleizucker aus. Das Filtrat vom Niederschlage wird durch Soda entbleit, mit Essigsäure neutralisirt und durch  $\text{CuSO}_4$  gefällt. Man zerlegt das Kupfersalz durch  $\text{H}_2\text{S}$  (MÜLLER, *A. ch.* [6] 17, 94). — Blätter. Reagirt sauer. Beim Kochen mit Wasser entweicht HCN, und es entsteht ein blauvioletter Niederschlag. —  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})\text{Na}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Nadeln. —  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})\text{K}_3 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Dünne Schuppen oder rektanguläre Täfelchen (MÜLLER, *Bl.* 47, 756; *A. ch.* [6] 17, 94). 100 Thle. Wasser lösen bei  $18^\circ$  148 Thle. Verliert bei  $300\text{--}400^\circ$  (1 Mol.) CO und hinterlässt gelbes Blutlaugensalz und  $\text{Fe}(\text{CN})_2$ . —  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})\text{Fe} + x\text{H}_2\text{O}$ . Violetter Niederschlag, erhalten aus dem Kaliumsalz mit  $\text{FeCl}_3$ . Zersetzt sich bei  $100^\circ$ . Löst sich mit violetter Farbe in Oxalsäure. Löst sich in Salzen von organischen Säuren fast farblos auf. —  $\text{Fe}(\text{CN})_{10}(\text{CO})_2(\text{UO}_2)_3 + x\text{H}_2\text{O}$ . Orange-gelber Niederschlag. —  $\text{Fe}_2(\text{CN})_{10}(\text{CO})_2\text{Cu}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ . Gelblich-grüner Niederschlag. Schwärzt sich bei  $110^\circ$ . —  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{CO})\text{Ag}_3 + x\text{H}_2\text{O}$ . Käsig-er Niederschlag. Schwärzt sich bald, selbst im Dunkeln.

**Glaukoferrocyanür**  $\text{Fe}_3\text{K}_2(\text{NH}_4)_5\text{H}_3(\text{CN})_{20} + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Bei 24stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade einer Lösung von gleichen Theilen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und gelbem Blutlaugensalz (ÉTARD, BÉMONT, *J.* 1885, 588). — Grünes Pulver. Beim Kochen mit Kalilauge entweichen 5 Mol.  $\text{NH}_3$  und wird die Hälfte des Eisens als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gefällt. Bromwasser erzeugt eine blaue Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{N}_{13}\text{Fe}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen von Glaukoferrocyanür im Vakuum auf  $440^\circ$  hinterbleibt die gelbe Verbindung  $\text{Fe}_3\text{K}_2(\text{CN})_{14}$ , aus welcher, durch Bromwasser, der blaue Körper  $\text{Fe}_3(\text{CN})_6 + 8\text{H}_2\text{O}$  hervorgeht.

**Verbindungen des Eisencyanids**  $\text{Fe}(\text{CN})_3$ . **Ferridcyanwasserstoffsäure**  $3\text{HCN}.\text{Fe}(\text{CN})_3$ . *D.* Aus Bleieisencyanid und Schwefelsäure (GMELIN); aus Silbereisencyanid und HCl (RAMMELSBERG, *J. pr.* [2] 39, 464; vgl. SCHAFARIK, *J.* 1863, 308). — Braun-grüne, dünne, glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Färbt sich beim Aufbewahren, rascher in wässriger Lösung, bläulich und scheidet einen blauen Niederschlag ab (SCH.).

$3\text{NH}_4\text{CN}.\text{Fe}(\text{CN})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (BETTE, *A.* 23, 120). —  $3[\text{N}(\text{CH}_3)_4.\text{CN}].\text{Fe}(\text{CN})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (BERNHEIMER, *B.* 12, 408). —  $3[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4.\text{CN}].\text{Fe}(\text{CN})_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  (BERNHEIMER). —  $3\text{NaCN}.\text{Fe}(\text{CN})_3 + \text{H}_2\text{O}$  (BETTE).

$3\text{KCN}.\text{Fe}(\text{CN})_3$  (rothes Blutlaugensalz). *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz (GMELIN), oder überhaupt bei der Oxydation von gelbem Blutlaugensalz mit Brom,  $\text{MnKO}_4$ ...; beim Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit Kali und Bleisuperoxyd (BÖTTGER, *J.* 1859, 276). Beim Kochen von Eisenoxydhydrat mit Cyankalium entsteht gelbes Blutlaugensalz (WISLICENUS, *A.* 147, 325), aber bei überschüssigem  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  rothes Salz (SKRAUP, *A.* 189, 376). — *D.* Man leitet in die wässrige Lösung von gelbem Blutlaugensalz so lange Chlor, bis dieselbe mit Eisenoxysalzen keinen Niederschlag mehr giebt (GMELIN). Statt Chlor wendet man zweckmäßiger Brom an (REICHARDT, *J.* 1870, 402).

Dunkelrothe Krystalle des rhombischen Systems (SCHABUS, *J.* 1850, 859; HANDL, *J.* 1859, 276). Optische Eigenschaften der Krystalle: SCHABUS, *J.* 1850, 165; BEER, *J.* 1851, 173. Spec. Gew. = 1,8004 (SCHABUS); 1,845 (WALLACE, *J.* 1854, 378); 1,849 (SCHIEFF, *A.* 113, 199); 1,817 (BUIGNET, *J.* 1861, 15). Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 541. — 1 Thl. löst sich in 3,03 Thln. Wasser bei  $4,4^\circ$ ; in 2,73 Thln. bei  $10^\circ$ ; in 2,54 Thln. bei  $15,6^\circ$ ; in 1,70 Thln. bei  $37,8^\circ$ ; in 1,29 Thln. bei  $100^\circ$ ; in 1,21 Thln. bei  $104,4^\circ$  (WALLACE, *J.* 1854, 378). — Einfluss des Druckes auf die Löslichkeit: SORBY, *J.* 1863, 96.

Die wässrige Lösung zersetzt sich am Lichte unter Bildung von gelbem Salz. — Unlöslich in absolutem Alkohol.

Spec. Gew. der wässerigen Lösung bei 13° (SCHIFF, A. 113, 199).

% Gehalt	Spec. Gew.	% Gehalt	Spec. Gew.
3,06	1,0158	12,2	1,0668
6,1	1,0320	18,33	1,1026
9,2	1,0492	27,5	1,1630

Gelbes Blutlaugensalz wird von Wasserstoffsuperoxyd in rothes Salz übergeführt, das rothe Salz aber durch  $H_2O_2$  zu gelbem Salze reducirt (WELTZIEN, A. 186, 166). Beim Einleiten von Chlor in rothes Salz scheidet sich Berliner Grün  $3Fe(CN)_6 \cdot 10Fe(CN)_3$  ab. Beim Einleiten von  $NO_2$  entsteht Nitroprussidwasserstoff (BUNGE, Z. 1866, 82). Brom erzeugt schwarzes Eisencyanid  $Fe_3(CN)_8$  (s. S. 1424). Beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd wird alles Cyan als  $Hg(CN)_2$  erhalten. Rothes Blutlaugensalz ist, bei Gegenwart von Alkalien, ein kräftiges Oxydationsmittel; es wirkt auf organische Verbindungen ähnlich wie  $KMnO_4$  ein, nur schwächer. Das rothe Salz geht hierbei in gelbes Blutlaugensalz über. Eine mit KHO versetzte Lösung von rothem Salz führt Bleioxyd in Bleisuperoxyd über, Chromoxyd in Chromsäure u. s. w. (BOUDAUT, J. pr. 36, 23; WALLACE, J. 1854, 377), wandelt Nitrosophenole leicht in Nitrophenole um.  $C_6H_4(NO).OH + O = C_6H_4(NO_2).OH$ . Durch Reduktionsmittel ( $H_2S$  — WILLIAMSON, A. 57, 237; alkalische Alkalisulfide — LIESCHING, J. 1853, 682;  $KJ$  — LENNSEN, A. 91, 240;  $SnCl_2$ ...) wird rothes Blutlaugensalz in gelbes umgewandelt. Unterschweifigsaures Natrium reducirt, in der Kälte, das rothe Salz zu gelbem, unter Abscheidung von Schwefel (DIEHL, J. 1860, 79). Beim Kochen mit  $Na_2S_2O_3$  entstehen daneben Schwefeleisen und Rhodankalium (LÖWE, J. 1857, 273). Frisch gefälltes Silber, in eine concentrirte wässrige Lösung von rothem Salz gebracht, bewirkt Reduktion:  $4[3KCN.Fe(CN)_3] + Ag_4 = 4Ag.CN.Fe(CN)_3 + 3[4KCN.Fe(CN)_2]$  (EDER, J. pr. [2] 16, 211). Von Eisenoxydullösungen wird rothes Blutlaugensalz, bei Siedehitze, rasch zu gelbem Salz reducirt (WILLIAMSON, A. 57, 237). In der Kälte erfolgt keine Reduktion (SKRAUP, A. 186, 380). Bei Gegenwart freien Alkalis wird das rothe Salz von Eisenoxydulhydrat rasch zu gelbem Salz reducirt (SKRAUP). Beim Kochen mit Ammoniak entwickelt es Stickstoff (MONTHIERS, J. 1847/48, 479). Zersetzt sich beim Kochen mit Cyankaliumlösung, hauptsächlich nach der Gleichung:  $2K_3Fe(CN)_6 + 2KCN + 2H_2O = 2[4KCN.Fe(CN)_2] + HCN + NH_3 + CO_2$  (BLOXAM, J. 1833, 1596).

*Quantitative Bestimmung des rothen Blutlaugensalzes.* Man versetzt die Lösung des Salzes mit Jodkalium und fügt concentrirte Salzsäure hinzu, so lange noch eine dunkle Färbung eintritt. Das ausgeschiedene Jod wird durch (titrirte) schweflige Säure und Jod bestimmt (LENNSEN, A. 91, 240). — Modifikation des Verfahrens von MOHR: A. 105, 62. — Gasvolumetrische Bestimmung mit  $H_2O_2$  und Kalilauge: QUINCKE, Fr. 31, 6.

*Verbindungen und Derivate des rothen Blutlaugensalzes.*  $3KCN.Fe(CN)_3 + KJ$ . B. Beim Auflösen von Jod in gelbem Blutlaugensalz (PREUSS, A. 29, 323; MOHR, A. 105, 58; BLOMSTRAND, J. pr. [2] 3, 207). Sehr unbeständig. —  $(2NH_4CN.KCN).Fe(CN)_3$  (SCHALLER, J. 1864, 302). —  $(2NaCN.KCN).Fe(CN)_3$  (REINDEL, J. 1867, 371; 1869, 320). —  $(NaCN.2KCN).Fe(CN)_3$  (WYRUBOW, Bl. 12, 98). —  $(3NaCN.3KCN).2Fe(CN)_3$ . Krystallisirt auch mit  $3H_2O$  (LAURENT, J. 1849, 291). —  $3Mg(CN)_2.2Fe(CN)_3$  (BETTE, A. 23, 124). —  $KCN.Mg(CN)_2.Fe(CN)_3$  (REINDEL, J. 1868, 302). —  $3Ca(CN)_2.2Fe(CN)_3$  (BETTE). —  $KCN.Ca(CN)_2.Fe(CN)_3$  (MOSANDER, P. 25, 391). —  $3Ba(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 20H_2O$  (SCHULER, J. 1878, 330). —  $3Ba(CN)_2 + 2Fe(CN)_3 + 2BaBr_2 + 20H_2O$  (RAMMELSBERG, J. pr. [2] 39, 463). —  $KCN.Ba(CN)_2.Fe(CN)_3 + 3H_2O$  (BETTE, A. 23, 128). —  $3Cd(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 6NH_3 + 3H_2O$  (WYRUBOW, A. ch. [5] 10, 413). —  $3Cd(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 4NH_3 + 2H_2O$  (WYRUBOW). —  $Ce(CN)_3.Fe(CN)_3 + 4H_2O$  (JOLIN, Bl. 21, 535). —  $3Pb(CN)_2 + 2Fe(CN)_3 + 4H_2O$  (SCHULER, J. 1878, 330). Wird, in wässriger Lösung, von fein vertheilt Silber reducirt:  $2[3Pb(CN)_2.2Fe(CN)_3] + 4Ag = 4Ag.CN.Fe(CN)_2 + 3[2Pb(CN)_2.Fe(CN)_2]$  (EDER, J. pr. [2] 11, 211). —  $3Pb(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 3Pb(OH)_2 + 11H_2O$ . —  $3Pb(CN)_2.2Fe(CN)_3.Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$  (SCHULER; RAMMELSBERG, J. pr. [2] 39, 456; vgl. GINTL, J. 1869, 323). Monokline Krystalle (J. pr. [2] 39, 457). Hält  $11H_2O$  (JOANNIS, A. ch. [5] 26, 528). —  $[NH_4CN.Pb(CN)_2].Fe(CN)_3 + 3H_2O$  (SCHULER). —  $[KCN.Pb(CN)_2].Fe(CN)_3 + 3H_2O$  (WYRUBOW, A. ch. [5] 10, 409; SCH.). —  $Bi_3[Fe(CN)_6]_5$  (MUIR, J. 1877, 282). —  $3Cr(CN)_3.2Fe(CN)_3$  (STRIDSBERG, J. 1864, 304). —  $Cr(CN)_3.5NH_3.Fe(CN)_3 + 1/2H_2O$  (CHRISTENSEN, J. pr. [2] 23, 49). Hält  $1H_2O$  (JÜRGENSEN, J. pr. [2] 31, 91). — Luteochromferridcyanid  $(6NH_3.Cr).Fe(CN)_6$ . Orangegelber Niederschlag, aus Nadeln bestehend (JÜRGENSEN, J. pr. [2] 30, 30). —  $3Co(CN)_2.2Fe(CN)_3 + 4NH_3 + 6H_2O$  (BRAUN, A. 125, 163). —  $[Co(CN)_3.5NH_3].Fe(CN)_3 + 1/2H_2O$  (GIBBS, GENTH, J. 1857, 232; CHRISTENSEN). —  $[Co(CN)_3.6NH_3].Fe(CN)_3 + 1/2H_2O$  (GIBBS, GENTH). Ist wasserfrei (BRAUN,



A. 125, 182). —  $2[3\text{AgCN}.\text{Fe}(\text{CN})_3] + 3\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (GINTL, *J.* 1869, 321). Verhalten von Ferricyan Silber gegen  $\text{NH}_3$ , Kalilauge,  $\text{Ag}_2\text{O}$ : BLOXAM, *J.* 1883, 1596.

Eisencyanürcyanide. Berlinerblau  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{13} = 4\text{Fe}(\text{CN})_3.3\text{Fe}(\text{CN})_2$ . B. Beim Fällen eines Eisenoxysalzes mit gelbem Blutlaugensalz. Bei der Oxydation von Eisensäure  $4\text{HCN}.\text{Fe}(\text{CN})_2$ . — D. Das reinste Blau — Pariser Blau — wird durch Fällen von gelbem Blutlaugensalz mit überschüssigem Eisenoxynitrat bereitet. Nur dieses Blau zeigt auf dem Bruch einen kupferigen Metallglanz. Das käufliche „Berliner Blau“ erhält man durch Fällen von gelbem Salz mit Eisenvitriol, dem meist Alaun zugesetzt wird, und Oxydiren des Niederschlages mit Salpetersäure oder Chlor. Um hellere Nuancen von Blau zu erzielen, werden demselben Baryumsulfat, Thon, Stärke und dergleichen zugesetzt. Es heisst dann „Mineralblau“.

Das Berliner Blau war die erste bekannte Cyanverbindung. Es wurde zufällig vom Färber DIESBACH in Berlin (1704) entdeckt, als dieser ein vom Chemiker DIPPEL bezogenes cyankaliumhaltiges Aetzkali benutzte, um Florentiner Lack darzustellen, durch Fällen von Cochenilleabsud mit Alaun, Eisenvitriol und Kali. DIPPEL hatte das Kali vorher benutzt, um thierisches Oel (Oleum animale Dippeli) darüber zu destilliren, und derselbe erkannte daher sofort den Ursprung der das Blau liefernden Substanz. DIPPEL stellte das Berliner Blau dar durch Calciniren von Blut mit Kali und Fällen des Produktes mit Eisenvitriol. Die Darstellung blieb Geheimniss, bis WOODWARD (1724) das Verfahren zur Gewinnung von Berlinerblau veröffentlichte.

Dunkelblaue Masse von muscheligem Bruche. Kupferglänzend. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von frisch gefälltem Berlinerblau in concentrirter Salzsäure erhielt GINTL (*J.* 1880, 394) das Berlinerblau in kupferglänzenden, kleinen Hexaedern. Nicht giftig. Sehr hygroskopisch; hält bei  $30-40^\circ$  getrocknet noch  $9\text{H}_2\text{O}$  (= 28%) Wasser (WILLIAMSON, *A.* 57, 240). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren. Löst sich in Oxalsäure mit tiefblauer Farbe (= blaue Tinte) und in weinsaurem Ammoniak mit violetter Farbe. Zerfällt mit Alkalien in Eisenoxhydrat und gelbes Salz:  $4\text{Fe}(\text{CN})_3.3\text{Fe}(\text{CN})_2 + 12\text{KHO} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3[4\text{KCN}.\text{Fe}(\text{CN})_2]$ . Zerfällt, beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd, in Eisenoxhydrat und Cyanquecksilber. Im Vakuum dem Licht ausgesetztes Berlinerblau entfärbt sich unter Entwicklung von Cyan (oder  $\text{HCN}$ ?) und Abscheidung von Eisenoxyd (CHEVREUL, *J.* 1849, 292). Eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure lässt im Sonnenlichte alles gelöste Blau fallen (SCHORAS, *B.* 3, 12).

Ammoniakalisches Berlinerblau  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{13} + 6\text{NH}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  (MONTHIERS, *Berz. Jahresh.* 27, 172). D. Man giest eine ammoniakalische Lösung von Eisenchlorür in gelbes Blutlaugensalz und lässt den Niederschlag sich an der Luft oxydiren. — Blauer Niederschlag, unlöslich in weinsaurem Ammoniak (Unterschied von Berlinerblau).

Turnbull's Blau  $\text{Fe}_5(\text{CN})_{12} = 3\text{Fe}(\text{CN})_3.2\text{Fe}(\text{CN})_2$ . B. Beim Fällen eines Eisenoxysalzes mit rothem Blutlaugensalz.  $2[3\text{KCN}.\text{Fe}(\text{CN})_3] + 3\text{FeSO}_4 = 3\text{Fe}(\text{CN})_3.2\text{Fe}(\text{CN})_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ . — Dunkelblau mit einem Stich ins Kupferrothe. Hält im lufttrocknen Zustande  $13\text{H}_2\text{O}$  (= 28% Wasser) (WILLIAMSON, *A.* 57, 244). Der frisch gefällte Niederschlag oxydirt sich an der Luft und geht dabei in Berlinerblau über. Frischgefälltes Turnbull's Blau verhält sich gegen concentrirte Salzsäure wie Berlinerblau; aus der Lösung in dieser Säure werden ähnliche Krystalle erhalten, wie aus Berlinerblau (GINTL, *Fr.* 21, 110; REYNOLDS, *Soc.* 51, 645).

Schwarzes Eisencyanid  $[\text{Fe}_3(\text{CN})_8]_3 = \overset{||}{\text{Fe}_3}\overset{|||}{\text{Fe}_2}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$  (?). B. Bei 5—6stündigem, gelindem Sieden einer gesättigten wässrigen Lösung von 20 g rothem Blutlaugensalz mit 40 g Brom (REYNOLDS, *Soc.* 53, 769). Der erhaltene Niederschlag wird mit verd.  $\text{HCl}$  gewaschen. — Schwarzes Pulver. Wird von Kali zerlegt in Eisenoxydul, Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz. Concentrirte Salpetersäure wirkt nur sehr langsam ein. Wird von Chlor oder Brom allmählich in Berlinerblau umgewandelt; dies geschieht auch beim Liegen an der Luft.

Lösliches Berlinerblau  $\text{KFe}_2(\text{CN})_6 + \frac{7}{4}\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ) =  $[\text{KCN}.\text{Fe}(\text{CN})_2].\text{Fe}(\text{CN})_3 = [\text{KCN}.\text{Fe}(\text{CN})_2].\text{Fe}(\text{CN})_2$ . B. Beim Versetzen von Eisenoxydullösung mit überschüssigem gelbem Blutlaugensalz (BRÜCKE, *J.* 1866, 288; REINDEL, *Z.* 1868, 93).  $4\text{KCN}.\text{Fe}(\text{CN})_2 + \text{FeCl}_3 = [\text{KCN}.\text{Fe}(\text{CN})_2].\text{Fe}(\text{CN})_2 + 3\text{KCl}$  oder von Eisenoxydullösung mit überschüssigem rothem Salz (SKRAUP, *A.* 186, 374).  $3\text{KCN}.\text{Fe}(\text{CN})_3 + \text{FeSO}_4 = [\text{KCN}.\text{Fe}(\text{CN})_2].\text{Fe}(\text{CN})_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$ . Durch Kochen des „weißen Rückstandes“  $\text{KCN}.\text{Fe}(\text{CN})_2$  mit verdünnter (1 Vol.  $\text{HNO}_3$ , 20 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) Salpetersäure (WILLIAMSON, *A.* 57, 228).  $4[\text{KCN}.\text{Fe}(\text{CN})_2] + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2[\text{KCN}.\text{Fe}(\text{CN})_2].\text{Fe}(\text{CN})_3 + 2\text{K}(\text{OH})$ . — D.: GUIGNET, *B.* 22 [2] 265. — Dunkelblau. Löslich in Wasser, aber unlöslich in Salzlösungen ( $\text{KCl}$ ) und in Alkohol. Wird aus der wässrigen Lösung auch durch Mineralsäuren gefällt. Hält lufttrocken  $4\text{H}_2\text{O}$  (REINDEL,

Z. 1868, 253) und, im Vakuum bei  $100^\circ$  getrocknet, noch  $1\frac{3}{4}H_2O$  (SKRAUP). Das bei  $100^\circ$  getrocknete Blau ist unlöslich in Wasser. Dem frischgefällten Blau sind stets Alkalisalze beigemengt. Entfernt man dieselben durch Waschen mit Alkohol (spec. Gew. = 9,913) in der Kälte, so wird es ebenfalls unlöslich in Wasser. Das nach WILLIAMSON dargestellte Blau hält  $2H_2O$  und ist in Wasser unlöslich. Die wässrige Lösung des löslichen Berlinerblau giebt mit Eisenchlorid einen Niederschlag von Berlinerblau:  $3[KN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_2] + FeCl_3 = 4Fe(CN)_3.3Fe(CN)_2 + KCl$  und mit Eisenvitriol einen Niederschlag von Turnbull's Blau.  $2[KN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_2] + FeSO_4 = 3Fe(CN)_2.2Fe(CN)_3 + K_2SO_4$  (S.). Setzt sich, beim Digeriren mit gelbem Blutlaugensalz, um in rothes Salz und „weißen Rückstand“.  $4KN.Fe(CN)_2 + KCN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3 = 3KN.Fe(CN)_3 + 2[KN.Fe(CN)_2]$ . Zerfällt, beim Behandeln mit Aetzkali, in Eisenoxyd und gelbes Blutlaugensalz.  $KCN.Fe(CN)_3.Fe(CN)_2 + 3KHO = 4KN.Fe(CN)_2 + Fe(OH)_3$ . Nach WYRUBOW (*A. ch.* [5] 8, 467) zerfällt eine wässrige Lösung von löslichem Berlinerblau, auf Zusatz von  $KCl$ , in rothes Blutlaugensalz und das in Wasser weniger lösliche Blau  $K_6Fe_{17}(CN)_{48}$  (?).  $18[KN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3] = 2[3KN.Fe(CN)_3] + 2[K_6Fe_{17}(CN)_{48}]$ . Metallsalze bewirken mit löslichem Berlinerblau Niederschläge wie  $(Zn_3Fe)[Fe(CN)_6]_2$ .

Die dem löslichen Blau entsprechende Ammoniumverbindung  $[NH_4CN.Fe(CN)_2.Fe(CN)_3] + 1\frac{1}{2}H_2O$  ist viel beständiger und wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol nicht gefällt. — Aus den Eigenschaften des löslichen Berlinerblau erklärt sich der Umstand, dass man aus gelbem Blutlaugensalz und Eisensalzen sowohl Berlinerblau als Turnbull's Blau darstellen kann. Für den letzteren Fall hat man:  $2[4KN.Fe(CN)_2] + FeCl_2 + 2FeCl_3 = 8KCl + 3Fe(CN)_2.2Fe(CN)_3$ .

**Berlinergrün**  $Fe_3(CN)_8 + 4H_2O$ . B. Beim Einleiten von überschüssigem Chlor in gelbes Blutlaugensalz (PELOUSE, *A. ch.* [2] 69, 40); bei längerem Kochen von löslichem Berlinerblau mit Salpetersäure (WILLIAMSON, *A.* 57, 232). Die Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und der Niederschlag wiederholt mit concentrirter  $HCl$  ausgekocht. — Grünes Pulver. Zerfällt mit Alkalien in Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz. Ist gegen Chlor und concentrirte Salzsäure beständiger als Berlinerblau.

**Weisser Rückstand von der Blausäurebereitung**  $[KN.Fe(CN)_2]_2 = [2KN.Fe(CN)_2].Fe(CN)_2$  (Derivat des gelben Blutlaugensalzes). B. Bei der Destillation von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure wird nur die Hälfte des Cyans im Blutlaugensalz als Blausäure erhalten (GEIGER; WILLIAMSON, *A.* 57, 227).  $2[4KN.Fe(CN)_2] + 3H_2SO_4 = 6HCN + [2KN.2Fe(CN)_2] + 3K_2SO_4$ . Derselbe Körper entsteht beim Kochen von Eisenblausäure mit Kaliumsulfat (ASCHOFF, *J.* 1861, 340).  $4HCN.Fe(CN)_2 + K_2SO_4 = 3HCN + [KN.Fe(CN)_2] + KHSO_4$ . Aber nicht beim Füllen von gelbem Blutlaugensalz mit Eisenvitriol; in diesem Falle erfolgt die Umsetzung:  $4[4KN.Fe(CN)_2] + 5FeSO_4 = 5K_2SO_4 + 3[2KN.3Fe(CN)_3]$  (ASCHOFF). Entsteht auch beim Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz, im Vakuum, bis zum Teigigwerden oder beim Eintropfen einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz in siedende Salmiaklösung (ETARD, BÉMONT, *J. pr.* [2] 31, 430). I.  $2[4KN.Fe(CN)_2] = 2[KN.Fe(CN)_2] + 6KCN$ . — II.  $2[4KN.Fe(CN)_2] + 6NH_4Cl = 2[KN.Fe(CN)_2] + 6NH_4CN + 6KCl$ . — Weisses Pulver, unlöslich in Wasser. Bläut sich an der Luft. Wird von Oxydationsmitteln ( $HNO_3$ ,  $Cl$ ) in lösliches Berlinerblau übergeführt. Zerfällt durch Aetzkali in Eisenoxydul und gelbes Salz.  $[2KN.Fe(CN)_2].Fe(CN)_2 + 2KHO = Fe(OH)_2 + 4KN.Fe(CN)_2$ . — Die dem weissen Rückstand analogen Verbindungen  $2[NH_4CN.Fe(CN)_2]$  und  $2[NaCN.Fe(CN)_2]$  erhält man beim Kochen von Eisenblausäure mit  $(NH_4)_2SO_4$  oder mit  $Na_2SO_4$  (ASCHOFF).

**Superferridecyanalkalium**  $KCN.Fe(CN)_4 + H_2O$ . B. Bei der Oxydation von rothem Blutlaugensalz mit  $KClO_3$  und  $HCl$  (SKRAUP, *A.* 189, 368; vgl. BONG, *Bl.* 23, 231). — D. In die erwärmte Lösung von 50 g rothem Blutlaugensalz und 4 g  $KClO_3$  gießt man 18 g Salzsäure (spec. Gew. = 1,196), die vorher mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt wurde. Das Gemenge bleibt 24 Stunden kalt stehen und wird dann in das gleiche Volumen starken Alkohols filtrirt. Man reinigt den Niederschlag durch wiederholtes Lösen in Wasser und Füllen mit Alkohol (SKRAUP). — Amorph. Dunkel-schwarz-violett. Reagirt neutral; riecht stark nach Cyan. Sehr hygroskopisch. In Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Sehr unbeständig. Wird selbst im Dunkeln bald grünlich-schwarz und löst sich dann in Wasser nicht mehr mit violetter, sondern mit grüner Farbe. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Eisenoxydhydrat und rothes Blutlaugensalz; beim Kochen mit Salzsäure entstehen Eisenchlorid und Berlinergrün. Kochende Kalilauge spaltet in Eisenoxyd, gelbes und rothes Blutlaugensalz und Kaliumcyanat. Beim Erwärmen mit Natriumnitritlösung oder mit Salpetersäure entsteht Nitoprussidalkalium. Natriumamalgam reducirt zu rothem, resp. gelbem Blutlaugensalz, unter Abscheidung von Eisenoxyd. Schwefelammonium fällt sofort Schwefeleisen.



*Charakteristische Reaktion.* Oxydfreier Eisenvitriol erzeugt einen bläulich grünen Niederschlag, der von Alkalien in Eisenoxyduloxyd und gelbes und rothes Blutlaugensalz zerlegt wird.

**Nitroprussidwasserstoff**  $C_6H_5FeO + H_2O = Fe(CN)_5NO.CN.H_2 + H_2O = Fe.(NO)_2(CN)_2.2HCN + Fe(CN)_5.2HCN + 2H_2O$ . *B.* Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gelbes oder rothes Blutlaugensalz; bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Eisenblausäure (PLAYFAIR, A. 74, 317).  $3HCN.Fe(CN)_5 + NO = Fe(NO)(CN)_5.H_2 + HCN$ . (Bei allen diesen Reaktionen geht das gelbe Salz erst in rothes über.) Beim Behandeln von rothem Salz mit  $NO_2$  (BUNGE, Z. 1866, 82), mit salpetriger Säure (HADOW, Z. 1866, 579) oder durch Kochen mit  $NaNO_2$  (PRUDHOMME, Bl. [3] 5, 95). Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf den Niederschlag, welchen KCN in Eisenvitriol bewirkt (STAEDELER, A. 151, 1). Aus den Nitrososulfureten des Eisens mit KCN oder mit  $Hg(CN)_2$  (ROUSSIN, A. 107, 124; PAVEL, B. 15, 2614). — Die freie Nitrosoprussidwasserstoffsäure erhält man aus dem Silbersalz mit HCl oder aus dem Baryumsalz mit  $H_2SO_4$ . Sie bildet dunkelrothe, äußerst zerfließliche Krystalle; löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Stark sauer. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Die Umwandlungen der Säure sind fast ausschließlich am Natriumsalz (s. d.) studirt.

**Salze:** PLAYFAIR. —  $(NH_4)_2Fe(CN)_5(NO)$  (bei 100°). Rhombische Krystalle. —  $[N(CH_3)_4]_2Fe(NO)(CN)_5 + \frac{1}{2}H_2O$ . Lange, rubinrothe Prismen (BERNHEIMER, J. 1880, 396). —  $[NC_2H_5]_2Fe(NO)(CN)_5 + H_2O$  (BERNHEIMER).

$Na_2Fe(CN)_5(NO) + 2H_2O$  (KID, A. 74, 340). *D.* Man erwärmt 4 Thle. zerriebenes, gelbes Blutlaugensalz mit  $5\frac{1}{2}$  Thln. käuflicher Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, so lange, bis die Lösung mit Eisenoxydulsalzen keinen blauen Niederschlag mehr giebt. Dann lässt man erkalten, filtrirt vom Salpeter ab und concentrirt das Filtrat, so lange noch  $KNO_3$  auskrystallisirt. Endlich wird mit Soda neutralisirt und die filtrirte Lösung verdunstet (OVERBECK, J. 1852, 438). — ROUSSIN (J. 1852, 438) befördert die Abscheidung des Salpeters durch Zusatz von Alkohol. — Man versetzt eine verdünnte Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Kaliumnitrit, Eisenchlorid und stark verdünnter Schwefelsäure. Nach mehrtägigem Stehen in der Kälte hält die Lösung weder Ferro-, noch Ferridcyansalz. Sie wird nahezu neutralisirt, filtrirt und mit Kupfersulfat gefällt (WEITH, A. 147, 337). [Rationeller wäre es, Eisenoxydulsalz zuzusetzen:  $5[4KCN.Fe(CN)_5] + FeSO_4 + 6NaNO_2 + 6H_2SO_4 = 6[K_2Fe(NO)(CN)_5] + 4K_2SO_4 + 3Na_2SO_4 + 6H_2O$  (BEILSTEIN).] Den Niederschlag von Nitrosoprussidkupfer zerlegt man durch Digeriren mit (höchstens der theoretischen Menge) verdünnter Natronlauge oder mit Sodalösung. — Rubinrothe, rhombische Prismen (RAMMELSBERG, J. 1852, 439). Spec. Gew. = 1,6896 bei 25° (CLARKE, J. 1877, 43); 1,713–1,731 (SCHRÖDER, B. 13, 1073). Löslich in  $2\frac{1}{2}$  Thln. Wasser von 16°. Zerfällt, bei vorsichtigem Erhitzen im Kohlensäurestrom, in Ferrocyanatium, Berlinerblau, Cyan und Stickoxyd (PAVEL, B. 16, 2613). Entwickelt, beim Glühen mit Natronkalk, Ammoniak. Zersetzt, sich beim Kochen mit Wasser und auch in der Kälte, namentlich im Sonnenlichte. Zerfällt, beim Kochen mit Natronlauge, in Eisenoxyd, Natriumnitrit und gelbes Blutlaugensalz. Das abgeschiedene Eisenoxydul wird von unzersetztem Nitroprussidsalz und Natriumnitrit zu Oxyd oxydirt (STAEDELER, A. 151, 17).  $12Fe(NO)(CN)_5Na_2 + 28NaOH = 10[4NaCN.Fe(CN)_5] + 2FeO + 12NaNO_2 + 14H_2O$ . Wird von Zinn oder Zinn- und Salzsäure nicht angegriffen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff werden Berlinerblau, Berlinergrün und Schwefel gefällt, während die Lösung gelbes Blutlaugensalz enthält. Kocht man die Flüssigkeit auf und filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten das Salz  $Fe_4(NO)_7S_3Na + 2H_2O$  aus (PAVEL).

$K_2Fe(NO)(CN)_5 + 2H_2O$ . Dunkelrothe, monokline Krystalle. Löslich in 1 Thl. Wasser von 16°. —  $K_2Fe(NO)(CN)_5 + 2KOH$ . Hellgelb; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. —  $Ca.Fe(NO)(CN)_5 + 4H_2O$ . —  $Ba.Fe(NO)(CN)_5 + 6H_2O$ . Quadratische Krystalle. Verliert bei 100°  $4H_2O$ . —  $Zn.Fe(NO)(CN)_5$ . Lachsarbiger Niederschlag. —  $Cd.Fe(NO)(CN)_5$ . Fleischfarbener Niederschlag; spec. Gew. = 2,06 bei 17° (NORTON, Am. 10, 222). —  $Hg_2Fe(NO)(CN)_5$ . Rother Niederschlag; spec. Gew. = 3,9 bei 17° (NORTON). —  $Cu.Fe(NO)(CN)_5 + 2H_2O$ . Blassgrüner Niederschlag, unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser. Wird am Lichte schiefergrau. —  $Ag_2Fe(NO)(CN)_5$ . Fleischfarbener Niederschlag, unlöslich in verdünnter Salpetersäure, löslich in  $NH_3$ . Zersetzt sich völlig beim Kochen mit Ammoniak.

Nitroprussidnatrium ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Alkalisulfide, indem es in einer Lösung der letztern eine prächtige purpurviolette Färbung erzeugt. Die Lösung wird aber bald roth, scheidet Eisenoxyd und Schwefel aus und hält dann Ferrocyanatium, Rhodannatrium und Natriumnitrit; gleichzeitig wird etwas Blausäure, Stickstoff und Ammoniak entwickelt. Aus einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium und Nitroprussidnatrium fällt Alkohol den blauen Körper:  $[2Na_2Fe(NO)(CN)_5] + Na_2S +$

$2H_2O$ . Derselbe färbt sich an der Luft rasch grün (P.). — Die Reaktion zwischen Alkalisulfiden und Nitroprussidnatrium kann auch zum Nachweis von freien Alkalien und Erden benutzt werden. Leitet man in eine Lösung von Alkali (1 Thl. in 20000 Thln. Wasser) einige Blasen  $H_2S$ , setzt dann Nitroprussidnatrium zu, so entsteht die violette Färbung. Alkalisch reagierende Salze (Soda, Borax, Natriumphosphat u. s. w.) geben mit  $H_2S$  und Nitroprussidnatrium dieselbe Reaktion; ebenso alkalisch reagierende organische Basen (Nikotin . . .) (OPPENHEIM, J. 1860, 236). — Eine konzentrierte Lösung von Schwefelcalcium wird durch Nitroprussidnatrium gefärbt, eine verdünnte aber nicht. Das Schwefelcalcium ist dann eben in Aetzkalk und  $H_2S$  zerfallen. Setzt man nun der Lösung einen Tropfen Alkali hinzu, so tritt die Färbung sofort ein (BÉCHAMP, Z. 1866, 382).

**Cyankobalt.** Nur die Doppelsalze des Cyanids  $Co(CN)_3$  sind beständig. Dieselben entsprechen vollkommen den Ferridcyanverbindungen. Versetzt man die Lösung eines Kobaltoxydulsalzes mit überschüssigem Cyankalium, so entsteht eine klare Lösung, die Kobaltcyanurecyankalium  $Co(CN)_3 \cdot (KCN)_x$  enthält. Die Lösung entwickelt in der Wärme Wasserstoff und hält nun Kobaltcyanidecyankalium.  $Co(CN)_3 + 4KCN + H_2O = Co(CN)_3 \cdot 3KCN + KHO + H$ . Aus einer Kobaltlösung fällt KCN fleischfarbenedes Kobaltcyanür  $Co(CN)_2 + H_2O$  (ZWENGER, A. 62, 166). Beim Erwärmen wird es, unter Wasserverlust, blau. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in KCN und in  $NH_3$ .

**Kobaltcyanurecyankalium**  $4KCN \cdot Co(CN)_3$  lässt sich nur isoliren, wenn man Kobaltnitratlösung mit wenig überschüssigem Cyankalium versetzt und die mit Eis gekühlte, rothe Lösung mit Alkohol fällt (DESCAMPS, Z. 1868, 592; Bl. 31, 51; A. ch. [5] 24, 193). Entsteht auch aus Kobaltcyanidecyankalium und Natriumamalgam. Das Salz ist roth, sehr zerfließlich, unlöslich in Alkohol und verändert sich an der Luft. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Kobaltcyanidecyankalium und Kobaltoxyd, noch rascher bei Zusatz von Cyankalium. Versetzt man eine konzentrierte Lösung von Kobaltnitrat mit viel Aetzkali und dann mit Cyankaliumnitrat, so hinterbleibt ein grünes Pulver  $Co(CN)_3 \cdot KCN$ , das in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Cyankalium löst (DESCAMPS).

**Kobaltidecyanwasserstoff**  $3HCN \cdot Co(CN)_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). D. Aus Kobaltidecyankupfer und  $H_2S$  (ZWENGER, A. 62, 157). — Kleine farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung. Zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, Salzsäure oder rauchender Salpetersäure. Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entweicht HCN.

**Kobaltidecyanide:** ZWENGER; WESELSKY, B. 2, 588; SCHULER, J. 1879, 325.

**Volumetrische Bestimmung der Kobaltidecyanalkalien.** Man versetzt die Lösung mit etwas  $K_2CrO_4$  und titirt mit Normalsilberlösung, bis der weißel, käsigel Niederschlag eine rothe Färbung annimmt (BRAUN, Z. 1866, 283).

$3NH_4CN \cdot Co(CN)_3 + \frac{1}{2}H_2O$  (Z.). —  $3N(CH_3)_4 \cdot CN + Co(CN)_3 + 6\frac{1}{2}H_2O$ . Hellgelbe Tafeln (CLAUS, MERCK, B. 16, 2744). —  $3NaCN \cdot Co(CN)_3 + 2H_2O$ . —  $(NH_4 \cdot CN \cdot 2NaCN) \cdot Co(CN)_3$  (W.). —  $3KCN \cdot Co(CN)_3$  (Z.). Plattgedrückte, achtseitige Säulen. Rhombische Krystalle, isomorph mit rothem Blutlaugensalz (HANDL, J. 1859, 276). Spec. Gew. = 1,906 (BOEDEKER, J. 1860, 17). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Kochen mit Kali oder mit Quecksilberoxyd. Aus der konzentrierten wässrigen Lösung fallen konzentrierte  $H_2SO_4$  oder  $HNO_3$  Kobaltidecyanwasserstoff. —  $NH_4CN \cdot Ca(CN)_2 \cdot Co(CN)_3 + 10H_2O$  (W.). —  $KCN \cdot Ca(CN)_2 \cdot Co(CN)_3 + 9H_2O$  (W.). —  $3Sr(CN)_2 \cdot 2Co(CN)_3 + 20H_2O$  (W.). —  $[NH_4 \cdot CN \cdot Sr(CN)_2] \cdot Co(CN)_3 + 10H_2O$  (W.). —  $KCN \cdot Sr(CN)_2 \cdot Co(CN)_3 + 9H_2O$  (W.). —  $3Ba(CN)_2 \cdot 2Co(CN)_3 + 22H_2O$  (Z.). —  $NH_4CN \cdot Ba(CN)_2 \cdot Co(CN)_3 + H_2O$  (W.). —  $LiCN \cdot Ba(CN)_2 \cdot Co(CN)_3 + 15H_2O$  (W.). —  $KCN \cdot Ba(CN)_2 \cdot Co(CN)_3 + 11H_2O$  (W.). —  $3Ba(CN)_2 \cdot 2Co(CN)_3 + Ba(OH)_2$  (W.). —  $3Ba(CN)_2 \cdot 2Co(CN)_3 + BaCl_2 + 16H_2O$  (W.). —  $Yt(CN)_3 \cdot Co(CN)_3 + 2H_2O$  (CLÈVE, HOGLUND, Bl. 18, 197). —  $3TiCN \cdot Co(CN)_3$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $0^\circ$  3,6 Thle.; bei  $9,5^\circ$  5,86 Thle.; bei  $19,5^\circ$  10,04 Thle. Salz (FRONMÜLLER, J. 1876, 317). —  $3Pb(CN)_2 \cdot 2Co(CN)_3 + 4H_2O$  (Z.). Leicht in Wasser lösliche Blättchen. Hält  $7H_2O$ . 1 Thl. Salz löst sich bei  $18^\circ$  in 1,77 Thln. Wasser (S.). —  $3Pb(CN)_2 \cdot 2Co(CN)_3 \cdot 6PbO + 3H_2O$  (ZWENGER). —  $3Pb(CN)_2 \cdot 2Co(CN)_3 \cdot 3Pb(OH)_2 + 11H_2O$ . Kleine Würfel (SCHULER). —  $3Pb(CN)_2 \cdot 2Co(CN)_3 \cdot Pb(NO_3)_2 + 12H_2O$  Nadeln; 1 Thl. Salz löst sich bei  $18^\circ$  in 16,91 Thln. Wasser (SCHULER). —  $NH_4 \cdot CN \cdot Pb(CN)_2 \cdot Co(CN)_3 + 3H_2O$ . Löslich bei  $19^\circ$  in 8,31 Thln. Wasser (SCHULER). —  $KCN \cdot Pb(CN)_2 \cdot Co(CN)_3 + 3H_2O$ . Löslich bei  $18^\circ$  in 6,74 Thln. Wasser (SCHULER). —  $Cr(CN)_3 \cdot 5NH_3 \cdot Co(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$  (CHRISTENSEN, J. pr. [2] 23, 51). — Luteochromkobaltidecyanid  $(6NH_3 \cdot Cr) \cdot Co(CN)_3$ . Gelbe Nadeln oder Prismen (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 30, 31). —  $Cr(CN)_3 \cdot Co(CN)_3 + 6NH_3$  (BRAUN, A. 125, 183). —  $3Co(CN)_2 \cdot 2Co(CN)_3 + 14H_2O$ . D. Durch Fällen von Kobaltsulfat mit Kobaltidecyankalium (Z.). — Hellrother Niederschlag, unlöslich in Wasser und Säuren. Gibt an konzentrierte Säuren Wasser ab und färbt sich dann blau. — Die-



selbe Verbindung entsteht beim Erhitzen von Kobaltidecyanwasserstoff mit mäßig verdünnter Schwefelsäure. Nur hält sie dann bloß  $12\text{H}_2\text{O}$  (Z.). —  $\text{Co}(\text{CN})_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{Co}(\text{CN})_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (GIBBS, GENTH, J. 1857, 232; CHRISTENSEN; JÖRGENSEN, J. pr. [2] 31, 89). —  $\text{Co}(\text{CN})_3 \cdot 6\text{NH}_3 \cdot \text{Co}(\text{CN})_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (GIBBS, GENTH, J. 1857, 236). Ist wasserfrei (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 35, 447). —  $3\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Co}(\text{CN})_3 + 12\text{H}_2\text{O}$  (Z.); —  $3\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Co}(\text{CN})_3 + 4\text{NH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Z.). —  $\text{Co}(\text{CN})_3 \cdot \text{Rh}(5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{CN})_3$ . Kleine, blassgelbe Krystalle, kaum löslich in Wasser (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 34, 406). —  $3\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Co}(\text{CN})_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Z.); —  $3\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Co}(\text{CN})_3 + 4\text{NH}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Z.); —  $3\text{AgCN} \cdot \text{Co}(\text{CN})_3$  (Z.). —  $3\text{AgCN} \cdot \text{Co}(\text{CN})_3 + \text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Z.).

**Cyannickel.** Das Nickel bildet nur Doppelverbindungen des Cyanürs  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ . Diese Doppelcyanide werden von Säuren, Quecksilberoxyd, sowie von Chlor oder Brom leicht zerlegt (Unterschied und Trennung des Nickels vom Kobalt). Säuren scheiden Nickelcyanür ab;  $\text{HgO}$  fällt ein Gemenge von  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  und  $\text{NiO}$ ; Chlor oder Brom fallen schwarzes Nickeloxyd.

**Nickelcyanür**  $\text{Ni}(\text{CN})_2 + x\text{H}_2\text{O}$  wird durch Füllen einer Nickellösung mit KCN erhalten. Es ist ein hellapfelgrüner Niederschlag, der nach dem Entwässern braun wird. Beim Erhitzen erglimmt Cyannickel und hinterläßt ein magnetisches Gemenge von Nickel und Kohlenstoffnickel (WÖHLER). Leicht löslich in KCN mit gelber Farbe.

$2\text{NaCN} \cdot \text{Ni}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  (RAMMELSBURG). —  $2\text{KCN} \cdot \text{Ni}(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Morgenrothe, monokline Prismen (RAMMELSBURG, J. 1853, 401). Spec. Gew. = 1,875 bei  $11^\circ$ ; = 1,871 bei  $14,5^\circ$  (CLARKE, J. 1877, 43). Krystallisirt auch mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (RAMMELSBURG, Berx. Jahresb. 18, 163). —  $\text{Sr}(\text{CN})_2 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (HANDL, J. 1859, 273). —  $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Monokline Krystalle (HANDL). Darstellung: WESELSKY, B. 2, 590.

**Cyanruthenium.** Entspricht dem Eisencyanür (CLAUS, J. 1855, 446).

**Ruthenicyanwasserstoff**  $4\text{HCN} \cdot \text{Ru}(\text{CN})_2$ . D. Beim Kochen des Kaliumdoppelsalzes (s. u.) mit Salzsäure und Aether. — Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Stark sauer. —  $4\text{KCN} \cdot \text{Ru}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Farblose, quadratische Tafeln. Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz; krystallisirt in allen Verhältnissen mit diesem Salz zusammen. Leicht löslich in Wasser. Entwickelt, beim Erhitzen mit Salzsäure, Blausäure und giebt nach längerer Zeit einen tief violettblauen Niederschlag. Chlor scheint eine Cyanidverbindung  $[3\text{KCN} \cdot \text{Ru}(\text{CN})_3]?$  zu bilden.

**Rhodiumcyanid**  $\text{Rh}(\text{CN})_3$ . B. Beim Kochen des Kaliumdoppelsalzes (s. u.) mit starker Essigsäure (MARTIUS, A. 117, 373). (Unterschied und Trennung des Rhodiums vom Iridium). — Carminrothes Pulver, löslich in KCN. —  $3\text{KCN} \cdot \text{Rh}(\text{CN})_3$ . D. Wie das Iridiumsalz (CLAUS, J. 1855, 445). — Monokline Krystalle. Wird von concentrirter Essigsäure zersetzt. Eine wässrige Lösung des Salzes giebt, mit wenig Essigsäure versetzt, eine vorübergehende, schwach rosenrothe Färbung (Unterschied vom Iridiumsalz). —  $\text{Co}(\text{CN})_3 \cdot \text{Rh}(5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})(\text{CN})_3$ . Kleine, blaßgelbe Krystalle, kaum löslich in Wasser (JÖRGENSEN, J. pr. [2] 34, 406).

**Palladiumcyanür**  $\text{Pd}(\text{CN})_2$ . Aus den Palladiumsalzen fällt  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  einen blass rosenrothen, flockigen Niederschlag, der sich beim Stehen, unter Entwicklung von HCN, heller färbt (BERZELIUS, P. 13, 461). (Unterschied und Trennung des Palladiums vom Platin). Derselbe ist unlöslich in Säuren, löslich in  $\text{NH}_3$ , KCN und in starker Blausäure. —  $\text{Pd}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Nadeln, leicht löslich in  $\text{NH}_3$  (FEHLING, A. 39, 119).

**Palladiumcyanwasserstoff** scheint nicht zu existiren. Aus dem Bleipalladiumcyanür wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  Schwefelpalladium gefällt; aus dem Baryumdoppelsalz fällt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Palladiumcyanür und ebenso aus dem Silbersalz, durch HCl, Chlorsilber und Palladiumcyanür (RÖSSLER, Z. 1866, 177).

$2\text{NH}_4\text{CN} \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2$  (?). Krystallpulver, löslich in heißem Wasser (CROFT, J. 1867, 332; vgl. RÖSSLER). —  $2\text{NaCN} \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Farblose, monokline Krystalle. —  $2\text{KCN} \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2$ . Krystallisirt mit  $\text{H}_2\text{O}$  in Blättchen und mit  $3\text{H}_2\text{O}$  in monoklinen Säulen (RAMMELSBURG, A. 28, 217). Löst sich am einfachsten darstellen durch Lösen von schwammigem Palladium in Cyankalium (RÖSSLER, Z. 1866, 178). Mineralsäuren fallen aus der wässrigen Lösung Palladiumcyanür.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt sogleich Schwefelpalladium. (Unterschied des Palladiums vom Platin). Zink scheidet metallisches Palladium aus. —  $\text{Mg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Große monokline Krystalle. Wird durch Behandeln des Kupfersalzes mit Barytwasser erhalten, oder aus Cyanpalladium,  $\text{BaCO}_3$  und Blausäure (WESELSKY, B. 2, 590). Isomorph mit dem entsprechenden Platinsalz. —  $\text{Hg}_2(\text{CN})_2 \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2$ . Weißer Niederschlag. —  $\text{Pb}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2$ . Weißer Niederschlag. —  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2$ . Himmelblauer Niederschlag.

**Iridiumcyanid.** Es sind nur Doppelverbindungen des Cyanids  $\text{Ir}(\text{CN})_2$  bekannt (CLAUS, J. 1855, 445. — MARTIUS, A. 117, 369).

**Iridiumcyanwasserstoff**  $3\text{HCN} \cdot \text{Ir}(\text{CN})_3$ . D. Aus dem Baryumsalz mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (M.). — Krystallisirt (aus Aether) in wasserfreien Krusten. Schwer löslich in Aether, leicht in

Wasser, sehr leicht in Alkohol. Wird bei  $300^\circ$  dunkelgrün, unter Entwicklung von HCN. — Starke Säure.

$3KCN.Ir(CN)_3$ . *D.* Man schmilzt zehn bis fünfzehn Minuten lang 1 Thl. Iridiumsalmiak mit  $1\frac{1}{2}$  Thl. KCN und löst die Schmelze in  $2\frac{1}{2}$  Thln. siedenden Wassers (CLAUS). — Farblose, rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Wasserfrei (WÖHLER, BOOTH, *P.* 31, 161; RAMMELSBERG, *P.* 42, 140). Sehr beständig gegen Säuren und Königswasser; wird, selbst beim Glühen im Chlor- oder Salzsäurestrom, nur theilweise zerlegt. —  $3Ba(CN)_2.2Ir(CN)_3 + 18H_2O$ . *D.* Das durch Schmelzen von (rohem) Iridiumsalmiak mit KCN erhaltene Produkt wird in möglichst wenig Wasser gelöst, in der filtrirten Lösung das freie Cyankalium durch HCl zerstört und dann mit  $CuSO_4$  gefällt. Man wäscht den Niederschlag aus und kocht ihn mit Barytlösung. Aus dem Filtrat krystallisirt zunächst Baryumplatincyranür und dann Baryumiridiumcyanür (Trennung des Pt vom Ir) (MARTIUS). — Große, lange rhombische Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. Sehr beständig.

**Cyanplatin. Platincyranür**  $Pt(CN)_2$ . *B.* Beim Glühen von Quecksilberplatincyranür (DÜBEREINER, *A.* 17, 252; QUADRAT, *A.* 63, 186); beim Erwärmen von Kaliumplatincyranür mit starker Schwefelsäure (KNOP, SCHNEIDERMAN, *Berz. Jahresh.* 27, 193). Beim Glühen einer neutralen Platinchlorürlösung mit  $Hg(CN)_2$  (RÖSSLER, *Z.* 1866, 177). — *D.* Man erhitzt Ammoniumplatincyranür auf  $300^\circ$  (SCHAFARIK, *J.* 1855, 444). — Gelb. Das frisch gefällte Cyanür löst sich in  $NH_3$ ; das erhitzte Cyanür ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löst sich aber in KCN.

**Platinblausäure**  $2HCN.Pt(CN)_2$  (bei  $100^\circ$ ). *D.* Aus Kupferplatincyranür und  $H_2S$  (QUADRAT). — Blauschwarze, krystallwasserhaltige Prismen (Q.). Zerfließlich. Krystallisirt auch mit  $5H_2O$  in zinnoberrothen Prismen mit blauen Flächenschiller (WESELSKY, *J.* 1856, 440). Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Zerfällt oberhalb  $100^\circ$  in HCN und Platincyranür.

Optische Eigenschaften der Platindoppelcyanüre: W. KÖNIG, *P.* (N. F.), 19, 491.

$Pt(CN)_2.2NH_3$ . *D.* Man fällt eine ammoniakalische Lösung von  $PtCl_2$  mit KCN (BUCKTON, *A.* 78, 330). — Gelblichweiße, mikroskopische Krystalle. Zerfällt mit Silberlösung in  $2AgCN.Pt(CN)_2$  und  $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ . —  $2NH_4CN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$  (KNOP, SCHNEIDERMAN). Krystallisirt mit  $2H_2O$  in gelben, mit  $1H_2O$  in farblosen Krystallen (SCHAFARIK). —  $2(NH_3O.HCN).Pt(CN)_2 + 2H_2O$ . Dunkelorange, prismatische, zerfließliche Krystalle (SCHOLZ, *M.* 1, 900). —  $NH_4CN.NH_3O.HCN.Pt(CN)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbe Prismen (SCHOLZ). —  $LiCN.NH_3O.HCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$ . Purpurrothe Krystalle mit smaragdgrünem Reflex (SCHOLZ). —  $2NH_3(CH_3)CN.Pt(CN)_2$  (DEBUS, *A.* 128, 205). —  $[NH_3(C_2H_5)_2(CN)]_2.Pt(CN)_2$ . Farblose, tetragonale Krystalle (SCHOLZ). —  $[NH(C_2H_5)_2.H(CN)]_2.Pt(CN)_2$ . Triklone Krystalle (SCHOLZ). —  $[N(C_2H_5)_3.H(CN)]_2.Pt(CN)_2$ . Monokline Krystalle. Schmelzp.:  $80^\circ$  (SCHOLZ). —  $2NaCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$  (SCHAFARIK; QUADRAT, *A.* 70, 302). Farblose Säulen oder Nadeln, ohne Flächenschimmer (WILM, *Z. a. Ch.* 4, 298). Liefert mit Chlor kein farbiges Additionsprodukt wie das Salz  $2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$  es liefert. —  $2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O$  (GMELIN'S Salz). — *B.* Beim Glühen von Platinschwamm mit KCN (GMELIN, *Gm.* 4, 438). — *D.* Man digerirt Platinchlorid oder besser Platinchlorür mit überschüssigem KCN. Man erwärmt Platinsalmiak mit KCN und etwas Aetzkali (MARTIUS, *A.* 117, 374). Platinschwamm löst sich in siedender Cyankaliumlösung unter Wasserstoffentwicklung (DEVILLE, DEBRAY, *J.* 1876, 299). — Bläsgelbe, rhombische Säulen. Spec. Gew. = 2,5241 bei  $13^\circ$ ; = 2,4548 bei  $16^\circ$  (CLARKE, *J.* 1877, 43). Optische Eigenschaften: HAIDINGER, *J.* 1847/48, 195; BÖTTGER, *J.* 1855, 192. — Das reine Salz ist farblos und fluorescirt; enthält es Natron beigemengt, so ist es grüngelb und fluorescirt nicht. Kaliumplatincyranür ist ein empfindliches Reagenz auf Natron (WILM, *B.* 21, 1440). Verbindet sich direkt mit Haloïden. Verhalten gegen organische Basen: SCHWARZENBACH, *J.* 1857, 602. —  $(KCN.NaCN).Pt(CN)_2 + 3H_2O$  (MARTIUS, *A.* 117, 375). — Rubidiumplatincyranür krystallisirt monoklin (DITSCHNEINER, *J.* 1865, 293).

$Mg(CN)_2.Pt(CN)_2 + 7H_2O$ . *D.* Kaliumplatincyranür wird mit  $MgSO_4$  zur Trockne verdunstet und der Rückstand in Aetheralkohol aufgenommen (QUADRAT, *A.* 63, 175; 70, 305). — Rothe tetragonale Prismen mit grünem Metallglanze. Wird bei  $35^\circ$  gelb und bei  $100^\circ$  farblos. Verliert erst bei  $200$ – $230^\circ$  alles Wasser. Hält bei  $150^\circ$  noch  $2H_2O$  (WERTHER, *J.* 1859, 274). Löslich in 3,4 Thln. Wasser von  $16^\circ$  (Q.); die Lösung ist farblos. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Wärmeleitungsfähigkeit: LANG, *J.* 1868, 58. Elektrisches Leitungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 536. Beim Verdunsten einer Lösung des Salzes in absolutem Alkohol im Exsiccator krystallisirt das Salz in gelben Tafeln mit  $5H_2O$  (WERTHER; WESELSKY, *J.* 1856, 442). Das bei  $150^\circ$  getrocknete Salz krystallisirt (aus absolutem Alkohol) in farblosen Nadeln mit  $2H_2O$  (WERTHER).

$2NH_4CN.Mg(CN)_2.2Pt(CN)_2 + 6H_2O$ . Rhombische Krystalle (SCHRÖTTER, DITSCHNEINER, *J.* 1865, 293). —  $2KCN.Mg(CN)_2.2Pt(CN)_2 + 7H_2O$  (HADOW, *J.* 1860, 227; vgl. RICHARD,



BERTRAND, *Bl.* 34, 630). —  $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (QUADRAT; SCHAFARIK). —  $\text{Sr}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (SCHAFARIK). —  $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Man vertheilt  $\text{BaCO}_3$  (3 Thle.) und Platinchlorür (2 Thle.) in (10 Thln.) Wasser, erhitzt nahe zum Sieden und leitet  $\text{HCN}$  ein (WESELSKY, *J.* 1856, 441). Statt Platinchlorür kann auch  $\text{PtCl}_4$  angewendet werden (WESELSKY, *J.* 1868, 313). — Citronengelbe, monokline (SCHABUS, *J.* 1850, 360) Prismen. Löslich in 33 Thln. Wasser von  $16^\circ$  (Q.). Farbenänderung beim Erhitzen: SCHORAS, *B.* 3, 14. — Rubidiumbaryumplatincyanür krystallisiert monoklin (DITSCHNEIDER, *J.* 1865, 293). —  $\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (KNOP, SCHNEIDERMANN). —  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2$  (MARTIUS, *A.* 117, 376). —  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (MARTIUS). —  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2$ . Farbloser Niederschlag (QUADRAT; SCHAFARIK). —  $5[\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2] \cdot \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Blauer Niederschlag (RAMMELSBURG, *J.* 1847/48, 484). —  $2\text{Yt}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{Pt}(\text{CN})_2 + 21\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, HOEGLUND, *Bl.* 18, 198). —  $2\text{La}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{Pt}(\text{CN})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$  (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 128; CLÈVE, *Bl.* 21, 198). —  $2\text{Sm}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{Pt}(\text{CN})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe, blauglänzende Prismen. Spec. Gew. = 2,744 (CLÈVE, *Bl.* 43, 166). —  $2\text{Ce}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{Pt}(\text{CN})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$  (CZUDNOWICZ, *J.* 1860, 126; LANGE, *J.* 1861, 147; JOLIN, *Bl.* 21, 535). —  $2\text{Er}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{Pt}(\text{CN})_2 + 21\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, HOEGLUND; CLÈVE, *J.* 1880, 305). —  $2\text{Ti}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2$ . Farblose, rhombische Krystalle (FRISWELL, *A.* 159, 386). —  $[2\text{Ti}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2] + \text{Ti}_2\text{CO}_3$ . Rothe, metallglänzende Prismen (FRISWELL; FRISWELL, GREENAWAY, *B.* 10, 1858; vgl. CARSTENJEN, *J.* 1867, 281). —  $\text{Th}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{Pt}(\text{CN})_2 + 16\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, *Bl.* 21, 118). —  $\text{Pb}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + x\text{H}_2\text{O}$  (MARTIUS, *A.* 117, 377). —  $2\text{Di}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{Pt}(\text{CN})_2 + 18\text{H}_2\text{O}$  (CLÈVE, *Bl.* 21, 248). —  $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3$  (KNOP, SCHNEIDERMANN). —  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (KNOP, SCHNEIDERMANN). —  $\text{Mg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + [\text{Mg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2] + 14\text{H}_2\text{O}$ . Orangerothe, äußerst lösliche Krystalle. Die wässrige Lösung ist farblos. Beim Trocknen färbt sich das Salz erst smaragdgrün, dann weiß und zuletzt (bei  $200^\circ$ ) citronengelb. —  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . Hellgrüner Niederschlag (QUADRAT; SCHAFARIK). —  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (KNOP, SCHNEIDERMANN). —  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (QUADRAT). —  $2\text{AgCN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3$  (KNOP, SCHNEIDERMANN). —  $2\text{AgCN} \cdot \text{Pd}(\text{CN})_2$ . Weiße Fällung.

**Haloidadditionsprodukte der Platindoppelcyanüre.** Die Platindoppelcyanüre nehmen direkt (zwei Atome) Chlor, Brom oder Jod auf (HADOW, *J.* 1860, 227; BLUMSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 207). Am glattesten erfolgt die Einwirkung des Jods. Durch Behandeln der Jodüre mit Brom oder Chlor erhält man die entsprechenden Chloride. Aus den Salzen lassen sich die freien Säuren gewinnen, d. h. die Additionsprodukte der Platinblausäure. Durch Kochen mit Alkalien oder Silberlösung und ebenso beim Behandeln mit Reduktionsmitteln ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Zn}$ ...) wird den Salzen das angelagerte Haloïd entzogen und also wieder Platindoppelcyanür gebildet.

**Salze:** HOLST, *Bl.* 22, 347. —  $\text{Cl}_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{HCN} + 4\text{H}_2\text{O}$  (H.). —  $\text{Br}_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\text{HCN} + x\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Aus dem Baryumsalz und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (B.). — Zerfließliche Tafeln; äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol. Löst Zink unter Wasserstoffentwicklung. —  $2\text{NH}_3 \cdot \text{CN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $2\text{NH}_4 \cdot \text{CN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2$ . —  $2\text{LiCN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2$ . —  $2\text{NaCN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2$ . —  $2\text{KCN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Große, farblose, trikline Krystalle (KNOP, SCHNEIDERMANN, *J. pr.* 37, 465). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $2\text{KCN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2$ . Gelbe Tafeln. —  $2\text{KCN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{J}_2$ . Blauviolette, tetragonale Krystalle. —  $\text{Be}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2$ . —  $\text{Mg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Mg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl}_2$ . —  $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Sr}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe, sehr leicht lösliche, tetragonale Krystalle. —  $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Isomorph mit der entsprechenden Chlorverbindung. —  $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{J}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . Dunkelblaue Krystalle. —  $\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . —  $2\text{Al}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2 + 22\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Pb}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Mn}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  (?). —  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Br}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ .

**Platincyanäthyl s. Propionitril  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CN}$ .**

**Platincyanidverbindungen.** Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Kaliumplatincyanür erhielt KNOP (*A.* 43, 112) ein sehr schön krystallisiertes rothes Salz, dem er die Formel  $2\text{KCN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  gab. Dasselbe ging, durch anhaltendes Behandeln mit Chlor, in das oben beschriebene Additionsprodukt  $2\text{KCN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl}_2$  über (KNOP, SCHNEIDERMANN, *A.* 64, 300). HADOW (*J.* 1860, 227) wies dann nach, dass die sogenannten Platincyanidsalze Chlor enthalten, und dass ihre Bildung ausgedrückt wird durch die Gleichung:  $6[2\text{KCN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2] + \text{Cl}_2 = 5[2\text{KCN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2] \cdot 2\text{KCN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cl}_2$ . Diese „Cyanide“ entstehen auch beim Zusammenbringen von Platindoppelcyanüren mit den Haloïdadditionsprodukten der Cyanüre. Sie sind stark gefärbt, zeigen einen kupferrothen Metallglanz und lösen sich leicht in Wasser, ohne die Lösung zu färben. Bei Gegenwart von Alkalien wirken sie bleichend; aus Jodkalium scheiden sie Jod aus (HADOW). Beim Behandeln mit Alkalien gehen die sogenannten Cyanidverbindungen wieder in Cyanürverbindungen über, durch einfachen Verlust von Chlor. Entstände  $2\text{KCN} \cdot \text{Pt}(\text{CN})_2$

aus  $2KCN.Pt(CN)_2$ , so müsste sich Cyan lostrennen und in der Kalilauge KCN und  $KCNO$  nachzuweisen sein, was nicht der Fall ist (HADOW). WESELSKY (*J.* 1856, 440) hat analoge „Cyanide“ wie KNO<sub>3</sub> dargestellt, dessen Formeln er adoptirte. WESELSKY stellte die „Cyanide“ dar durch Zusammenreiben der Doppelcyanüre mit Salpetersäure (spec. Gew. = 1,3). Die von HADOW angegebene Formel des KNO<sub>3</sub>-salzes ist  $[2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O]_6Cl_2 + 4H_2O$  (WILM. *B.* 19, 959; 21, 1434; 22, 1546). Nach WILM. entsteht dieses Salz auch bei der Einwirkung von HCl und  $H_2O_2$  auf Kaliumplatinocyanür und überhaupt bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln, in Gegenwart von Chlormetallen. Bei 100–120° entweichen  $18H_2O$ ; der Rest ( $4H_2O$ ) selbst nicht bei 250–270°. Kaltes Ammoniak zerlegt die Chlorverbindung, indem ein Salz  $KCN.Pt(CN)_2.NH_3$  (?) entsteht (WILM. *B.* 22, 1543). Beim Erwärmen mit  $NH_3$  bildet sich das Salz  $Pt(CN)_4.2NH_3$ , welches in größerer Menge aus  $2KCN.Pt(CN)_2.Cl_2 + NH_3$  entsteht (WILM.). Dasselbe bildet ein farbloses, glänzendes Krystallpulver. Das analoge Bromid  $[2KCN.Pt(CN)_2 + 3H_2O]_6Br_2$  bildet lange, dunkel metallglänzende Nadeln und Säulen (W., *B.* 21, 1441). Es verwirrt an der Luft und wird beim Entwässern weiß.

Unterwirft man reines, chlorfreies Kaliumplatinocyanür der Einwirkung von  $H_2O_2$ ,  $HNO_3$  oder der Elektrolyse (in concentrirter, wässriger Lösung und unter Anwendung von rauen, gebrauchten Platinelektroden), so erhält man das Salz  $K_4Pt_2(CN)_{16} + 6H_2O = 3[2KCN.Pt(CN)_2] + [KCN.Pt(CN)_2] + 6H_2O$  (WILM. *B.* 21, 1452). Dasselbe bildet braungelbe, nicht kupferglänzende, Nadeln. Aus KJ scheidet es Jod aus.

**Osmiumcyanür**  $Os(CN)_6$  (?). Entspricht dem Platinocyanür (CLAUS, *J.* 1855, 446; MARTIUS, *A.* 117, 361). *B.* Beim Erwärmen der Osmiumdoppelcyanüre mit konc. HCl fällt ein dunkelvioletter Niederschlag  $[Os(CN)_2]_2$  aus, der sehr beständig gegen Säuren ist.

**Osmiumcyanwasserstoff**  $2HCN.Os(CN)_6$ . *D.* Aus dem Kaliumsalz und concentrirter Salzsäure (M.). — Farblose, hexagonale Säulen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Starke Säure.

$4KCN.Os(CN)_6 + 3H_2O$ . *D.* Man löst 1 Thl.  $OsO_3$  in concentrirter Kalilauge auf, giebt  $1\frac{1}{4}$  Thl. KCN hinzu, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand gelinde, bis er weiß geworden ist. Das Produkt wird mit möglichst wenig kochendem Wasser ausgezogen (M.). — Feine, gelbe Krystallblättchen. Ist farblos, wenn es kein  $4KCN.Fe(CN)_6$  beigemengt enthält (CLAUS, *J.* 1861, 328). Isomorph mit gelbem Blutlaugensalz; krystallisirt mit diesem in jedem Verhältniss zusammen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Wird durch Chlor total zerlegt, ohne eine dem rothen Blutlaugensalz analoge Verbindung zu liefern. —  $2Ba(CN)_2.Os(CN)_6 + 6H_2O$ . *D.* Aus dem Eisensalze und Barytwasser (M.). — Röthlichgelbe, rhombische Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $[2KCN.Ba(CN)_2].Os(CN)_6 + 3H_2O$  (M.). —  $2Os(CN)_6.Fe(CN)_6$  (MARTIUS, *A.* 117, 368). —  $4Fe(CN)_6.3Os(CN)_6 + xH_2O$ . Kaliumosmiumcyanür giebt mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag, der beim Trocknen dunkel-tombakfarben wird.

**Cyankupfer.** Das dem Kupferoxyd entsprechende Cyanid  $Cu(CN)_2$  ist sehr unbeständig; schon bei gewöhnlicher Temperatur geht es in das Cyanür  $Cu_2(CN)_2$  über. Auch die Doppelcyanide des Cyanids  $Cu(CN)_2$  sind sehr unbeständig; dagegen sind Kupfercyanür  $Cu_2(CN)_2$  und dessen Doppelverbindungen sehr beständige Körper.

**Kupfercyanür**  $Cu_2(CN)_2$  entsteht sowohl beim Fällen von Kupferchlorür mit KCN, als auch durch Fällen einer mit  $SO_2$  versetzten Kupferoxydlösung. — Weißes Pulver, unlöslich in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren, löslich in KCN und  $NH_3$ ; die Lösungen sind farblos. Lässt sich in sehr glänzenden, farbenspielenden Krystallen (monokline Prismen: DAUBER, *A.* 74, 206) erhalten, durch Zerlegen von, in Wasser vertheilt, Bleikupfercyanür mit nicht überschüssigem Schwefelwasserstoff (WÖHLER, *A.* 78, 370). —  $Cu_2(CN)_2.NH_4.CN + 3NH_3$ . Blättchen, unlöslich in kaltem Wasser (FLEURENT, *B.* 25 [2] 103).

**Kupfercyanid.** Beim Fällen einer Kupferlösung mit KCN entsteht ein gelber Niederschlag  $Cu(CN)_2$  (?), der sofort Cyan abgiebt und in grünes Cyanürcyanid übergeht.

**Kupfercyanürcyanide.** 1.  $Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + 5H_2O$ . Der durch KCN aus Kupferoxydlösung gefällte gelbe Niederschlag wird beim Stehen grün und krystallinisch. Derselbe Körper entsteht durch Fällen von Kaliumkupfercyanür mit Kupferoxydlösung (RAMMELSBURG, *A.* 28, 217). — Grüne Krystallkörner. Verliert bei 100° Wasser und Cyan und wird weiß. Löst sich in  $NH_3$  mit blauer Farbe. — Durch Fällen einer verdünnten Kupferlösung mit wenig einer verdünnten Cyankaliumlösung erhielt DUFAU (*A.* 88, 278) einen grünen, krystallinischen Niederschlag von  $Cu(CN)_2.Cu_2(CN)_2 + H_2O$ . Derselbe Körper wurde erhalten beim Einleiten von HCN in, mit Wasser angerührtes Kupferoxydhydrat. LALLEMAND (*J.* 1864, 300) hält den auf letztere Art dargestellten Niederschlag für Cyanid (?)  $Cu(CN)_2$ . — 2.  $Cu(CN)_2.2Cu_2(CN)_2 + H_2O$ . Entsteht bei fast vollständiger



Fällung eines Kupferoxydsalzes mit Cyankaliumlösung von mittlerer Konzentration (DUFAY). — Olivengelbes, amorphes Pulver.

$\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . B. Durch Fällen von Kupferoxydlösung mit  $\text{NH}_4\text{CN}$  (DUFAY). — Amorph, grün. Aus der Lösung in schwachem Ammoniak krystallisiren grüne Nadeln:  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3$ , und aus der Lösung in gesättigtem Ammoniak blaue Nadeln oder Blättchen:  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 6\text{NH}_3$ . Nach BOUVEAULT (*Bl.* [3] 4, 641) sind die grünen Nadeln  $2\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 3\text{NH}_3$  (MILLS, *Z.* 1862, 545). —  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  (HILKENKAMP, *A.* 97, 218). —  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 4\text{NH}_3$  (HILKENKAMP). —  $\text{Cu}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 6\text{NH}_3$  (SCHIFF, BECCHI, *A.* 134, 33). —  $2\text{Cu}(\text{CN})_2 + \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Grüne Blätter (FLEURENT, *B.* 25 [2] 498). —  $\text{NH}_4\text{CN} + 2\text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 2\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Blaue Nadeln (FLEURENT). —  $\text{NH}_4\text{CN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2$  (LALLEMAND, *J.* 1864, 301). —  $2\text{NH}_4\text{CN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2$  (DUFAY). —  $\text{KCN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$  (SCHIFF, BECCHI, *A.* 138, 35). Monokline Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren unter Zersetzung. —  $2\text{KCN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2$ . Monokline Krystalle (RAMMELSBURG, *Berx. Jahresh.* 18, 165; und *J.* 1859, 273; LALLEMAND, *J.* 1864, 301). —  $6\text{KCN} \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2$  (RAMMELSBURG). Farblose Rhomboëder. —  $4\text{KCN} \cdot 3\text{Cu}_2(\text{CN})_2$  (RAMMELSBURG, *J.* 1847/48, 478). Aus der Lösung der Kaliumkupfercyanüre wird durch  $\text{H}_2\text{S}$  kein Schwefelkupfer gefällt (Unterschied und Trennung des Cadmiums vom Kupfer). Frisch gefälltes Schwefelkupfer löst sich in Cyankalium. —  $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + \text{H}_2\text{O}$  (WESELSKY, *B.* 2, 590). —  $2\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}_2(\text{CN})_2$  SCHÜLER, *A.* 87, 48). —  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot \text{Cu}(\text{CN})_2$  (SCHÜLER). — Beim Eintragen von  $\text{CuBr}_2$  in eine kochende Lösung von  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  scheidet sich ein lilafarbenes Salz  $2\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + \text{HgBr}_2$  aus (VARET, *Bl.* [3] 4, 384). Durch weiteres Kochen entsteht daraus das Salz  $8\text{Hg}(\text{CN})_2 + 4\text{Cu}_2(\text{CN})_2 + 3\text{HgBr}_2 - \text{Cu}_2(\text{CN})_2 + \text{HgJ}_2$  (V.). — Ferrocyankupfer s. S. 1421.

**Cyansilber**  $\text{AgCN}$ . Blausäure fällt aus Silberlösungen weißes, käsiges Cyansilber, das sich am Lichte nicht verändert (Unterschied von  $\text{AgCl}$ ). Wandelt sich, beim Kochen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , in Nadeln um (BLOXAM, *J.* 1884, 475). Spec. Gew. = 3,943 (GIESECKE, *J.* 1860, 17); = 3,988 (SCHRÖDER, *B.* 13, 1074). Bildungswärme: BERTHELOT, *A. ch.* [5] 29, 279. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich in  $\text{NH}_3$  und  $\text{KCN}$ . Die Lösung des Cyansilbers in Cyankalium wird nicht gefällt durch Alkalien oder Chloride. Beim Erhitzen entweicht nur die Hälfte des Cyans gasförmig, der Rest bleibt als Paracyan zurück (RAMMELSBURG, *J.* 1847/48, 485). Zerfällt mit  $\text{HCl}$  sofort in Blausäure und  $\text{AgCl}$ ; mit  $\text{H}_2\text{S}$  entstehen Blausäure und  $\text{Ag}_2\text{S}$  (vgl. BÉCHAMP, *J.* 1853, 680). Beim Kochen mit  $\text{NaCl}$  oder  $\text{HgCl}_2$  entsteht Chlorsilber und  $\text{NaCN}$ , resp.  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Geht, beim Erhitzen mit Schwefel, in Rhodansilber über.

$\text{AgCN} \cdot \text{NH}_3$ . Monokline Tafeln. Verliert an der Luft sehr schnell Ammoniak (WEITH, *Z.* 1869, 380). —  $\text{N}(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{CN} + \text{AgCN}$ . GroÙe Säulen. Schmilzt bei  $208^\circ$  unter beginnender Zersetzung. Aus der wässrigen Lösung wird durch verdünnte Salzsäure  $\text{AgCN}$  gefällt (CLAUS, MERCK, *B.* 16, 2743). —  $\text{NaCN} \cdot \text{AgCN}$ . Blätter, löslich in 5 Thln. Wasser von  $20^\circ$  und in 24 Thln. Alkohol (von  $85\%$ ) bei  $20^\circ$  (BAUP, *J.* 1858, 234). —  $\text{KCN} \cdot \text{AgCN}$ . Regelmäßige Oktaëder (RAMMELSBURG, *P.* 38, 376); rhomboëdrisch-hemiëdrische Krystalle (FOCK, *J.* 1882, 372). Löslich in 4 Thln. Wasser bei  $20^\circ$  und in 25 Thln. Alkohol (von  $85\%$ ) bei  $20^\circ$  (BAUP). Wird durch Mineralsäuren zersetzt (GLASSFORD, NAPIER, *Berx. Jahresh.* 25, 294). —  $\text{NaCN} \cdot 2\text{KCN} \cdot 3\text{AgCN}$ . Kurze rhomboëdale Prismen, löslich in 4,4 Thln. Wasser von  $15^\circ$  und in 22 Thln. Alkohol von  $17^\circ$  (BAUP). —  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgSO}_4 \cdot 2\text{AgCN} + \text{H}_2\text{O}$  (GEUTHER, *A.* 106, 242). —  $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{AgCN}$  (WÖHLER, *P.* 1, 234). —  $2\text{AgNO}_3 \cdot \text{AgCN}$  (BLOXAM, *J.* 1883, 472; 1884, 475). — Ferro- und Ferriycyansilber s. S. 1422 u. 1424.

**Cyansilber** — **Cyansulfine**. Siehe S. 356, 358.

**Cyangold**. Goldcyanür  $\text{AuCN}$ . D. Man erwärmt Kaliumgoldcyanür mit Salzsäure, verdunstet zur Trockene und wäscht den Rückstand mit Wasser (HIMLY, *A.* 42, 157). — Citronengelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in  $\text{KCN}$  und  $\text{NH}_3$ . Zerfällt beim Glühen in Gold und Cyan. Unlöslich in Mineralsäuren; wird von Säuren nicht zersetzt. Wird von  $\text{H}_2\text{S}$  nicht verändert. Löst sich allmählich in Schwefelammonium; aus der Lösung fallen Säuren Schwefelgold.

Doppelcyanüre: HIMLY, LINDBOM, *Bl.* 29, 416. —  $\text{NH}_4\text{CN} \cdot \text{AuCN}$  (H.; L.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{NaCN} \cdot \text{AuCN}$  (L.). —  $\text{KCN} \cdot \text{AuCN}$ . D. Man löst Knallgold in  $\text{KCN}$  (H.). Fein vertheiltes Gold löst sich beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung (L.). — Farblose rhombische Oktaëder. Löslich in 7 Thln. kaltem und  $\frac{1}{2}$  Thle. siedendem Wasser (H.). Sehr wenig löslich in Alkohol. Säuren fallen in der Kälte langsam, rascher beim Erhitzen, Cyangold. Erst beim Abdampfen ist die Zerlegung eine vollständige. Auch beim Erwärmen mit  $\text{HgCl}_2$  fällt  $\text{AuCN}$  aus. —  $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{AuCN} + 3\text{H}_2\text{O}$  (L.). —  $\text{Sr}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{AuCN} + 3\text{H}_2\text{O}$  (L.). —  $\text{Ba}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{AuCN} + 2\text{H}_2\text{O}$  (L.). —  $\text{Zn}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{AuCN}$  (L.). —  $\text{Cd}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{AuCN}$  (L.). —  $\text{Co}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{AuCN}$  (L.).

**Goldecyanid**  $Au(CN)_3 + 3H_2O$  (?) oder vielmehr  $Au(CN)_3 \cdot HCN + 1\frac{1}{2}H_2O$ . *D.* Aus dem Kaliumdoppelcyanid mit  $2HfLSiFl_4$  oder aus dem Silberdoppelsalz mit  $HCl$  (HIMLI, *A.* 42, 337). — GroÙe farblose Blätter oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmilzt bei  $50^\circ$ . Entwickelt in der Wärme Wasser und Blausäure.

$NH_4CN \cdot Au(CN)_3 + H_2O$  (H.). —  $KCN \cdot Au(CN)_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . *D.* Man trägt völlig neutrale Goldchloridlösung in  $KCN$  ein (H.). — GroÙe, farblose Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in Alkohol. Chlor und Brom wirken nicht ein, aber mit Jod entsteht  $KCN \cdot AuCNJ_2$  (LINDBOM, *Bl.* 29, 416). Verliert alles Wasser erst bei  $200^\circ$ ; zerfällt bei weiterem Erhitzen in Cyan und  $KCN \cdot AuCN$ . Giebt mit Silberlösung einen käsigen, farblosen Niederschlag  $[AgCN \cdot Au(CN)_3]$  (?). —  $Co(CN)_2 \cdot 2Au(CN)_3 + 9H_2O$  (LINDBOM).

Additionsprodukte der Goldecyanürdoppelsalze. Kaliumgoldecyanür löst Jod unter Bildung von  $KCN \cdot AuCN \cdot J_2$ . Chlor und Brom zerlegen das Additionsprodukt unter Bildung der analogen Verbindungen  $KCN \cdot AuCN \cdot Cl_2$ , —  $KCN \cdot AuCN \cdot Br_2$  (BLONSTRAND, *J. pr.* [2] 3, 213). — Salze: LINDBOM, *Bl.* 29, 416. —  $NaCN \cdot AuCN \cdot Br_2 + 2H_2O$ . —  $KCN \cdot AuCN \cdot Cl_2 + H_2O$ . —  $KCN \cdot AuCN \cdot Br_2 + 3H_2O$ . —  $KCN \cdot AuCN \cdot J_2 + H_2O$ . —  $Ca(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot Br_2) + 10H_2O$ . —  $Ca(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot J_2) + 10H_2O$ . —  $Sr(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot Cl_2) + 8H_2O$ . —  $Sr(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot Br_2) + xH_2O$ . —  $Sr(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot J_2) + 10H_2O$ . —  $Ba(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot Cl_2) + 8H_2O$ . —  $Ba(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot Br_2) + 10H_2O$ . —  $Ba(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot J_2) + 10H_2O$ . —  $Zn(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot Cl_2) + 7H_2O$ . —  $Zn(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot Br_2) + 8H_2O$ . —  $Cd(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot Br_2) + 6H_2O$ . —  $Co(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot Br_2) + 9H_2O$ . —  $Co(CN)_2 \cdot 2(AuCN \cdot J_2) + 10H_2O$ .

#### Substitutionsprodukte der Blausäure (Haloidverbindungen des Cyans).

**Chloreycan** (gasförmiges)  $CNCl$ . *B.* Bei der Einwirkung von Chlor auf wässrige Blausäure (BERTHOLLET; GAY-LUSSAC) oder auf Cyanquecksilber (SERULLAS, *Berx. Jahresh.* 8, 89; 12, 79). Freies Cyan verbindet sich, selbst im Sonnenlicht, nicht mit Chlor. — *D.* Man sättigt eine gesättigte, wässrige Lösung von Cyanquecksilber, zu der man überschüssiges Cyanquecksilber gefügt hat, mit Chlor, lässt verschlossen und im Dunkeln stehen, bis das Chlor verschwunden ist, entfernt durch Schütteln mit Quecksilber etwa noch vorhandenes Chlor und erwärmt dann die Lösung (WÖHLER, *A.* 73, 220). Bei dieser Operation sollen zuweilen Explosionen vorkommen (WEITH, *B.* 7, 1745). Es erscheint daher gerathener, Chlor in, durch Eis und Kochsalz gekühlte, wässrige Blausäure (von 16%) einzuleiten (GAUTHIER, *A.* 141, 122). — Leicht kondensirbares Gas von heftigem, zu Thränen reizendem Geruche. Tension des Dampfes: REGNAULT, *J.* 1863, 65 und 67. Erstarrt bei  $-5$  bis  $-6^\circ$  (WÜRTZ, *A.* 79, 284) und siedet bei  $+15,5^\circ$  (WÜRTZ; SALET, *A.* 136, 144),  $+12,66^\circ$  (REGNAULT, *J.* 1863, 70). Dampfdichte = 2,13 (SALET). Bildungswärme des Chloreycans: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114. Wandelt sich, bei längerem Aufbewahren, theilweise in Cyanurchlorid ( $CNCl_2$ ) um. 1 Vol. Wasser löst 25 Vol. Chloreycan; die Lösung wird nicht durch  $AgNO_3$  gefällt. 1 Vol. Aether löst 50 Vol., 1 Vol. Alkohol 100 Vol. Chloreycan. Die alkoholische Lösung zersetzt sich bald und hält dann Kohlensäureester (?) und Carbaminsäureester. Löst sich in Kalilauge unter Bildung von Chloralkalium und Kaliumcyanat. Mit Natriumäthylat entsteht Cyanätholin  $CN \cdot OC_2H_5$ . Mit  $NH_3$  (in ätherischer Lösung) bildet Chloreycan Salmiak und Cyanamid. Chloreycan verbindet sich mit einigen Metallchloriden. Eine Verbindung  $2CNCl \cdot CNH$  (WÜRTZ, *A.* 79, 281) existirt nicht (NAUMANN; VOGT, *A.* 155, 170). Verhalten von  $CNCl$  gegen  $NH_3 \cdot O \cdot HCl$ ,  $PH_4J$ , Harnstoff u. s. w.: TRAUBE, *B.* 18, 462.

$BCl_3 \cdot CNCl$ . *D.* Durch Einleiten von  $CNCl$  in  $BCl_3$  (MARTIUS, *A.* 109, 79). — Kleine Prismen. Wird von Wasser heftig zerlegt in  $HCl$ ,  $CNCl$  und  $B(OH)_3$ . Sublimirt nicht unzersetzt. —  $TiCl_4 \cdot CNCl$ . Citronengelbe Krystalle. Sublimirbar. Raucht sehr stark an der Luft. Wird von Wasser heftig zersetzt unter Abscheidung von  $CNCl$ . Giebt mit Ammoniakgas eine tief-orangerothe Verbindung (WÖHLER, *A.* 73, 220). —  $SbCl_5 \cdot CNCl$  (?) (KLEIN, *A.* 74, 84). — Verbindung mit Aethylecyanid: s. Propionitril.

**Cyanurchlorid** ( $CNCl_2$ ). *B.* Bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf wasserfreie Blausäure an der Sonne (SERULLAS, *Berx. Jahresh.* 9, 84). Aus Cyanursäure und  $PCl_5$  (BEILSTEIN, *A.* 116, 357). Beim Einleiten von Chlor in Methylrhodanid (CAHOURS, *A.* 61, 96). — *D.* Man leitet 35 g wasserfreie Blausäure (aus 500 g gelbem Blutlaugensalz) in 325 g trockenes Chloroform und dann, unter Kühlung mit  $NaCl$  und Eis, trockenes Chlor, lässt zwölf Stunden stehen, kocht hierauf am Kühler und destillirt die vom ungelösten  $2CNH_3 \cdot HCl$  abgessene Chloroformlösung (KLASON, *J. pr.* [2] 34, 154). Vortheilhafter ist es, erst das Chlor in das Chloroform zu leiten und dann  $CNH$  und  $Cl$ , wobei das Chlor stets im Ueberschusse zu halten ist (FRIES, *B.* 19, 2056). Man leitet Chlor in Methylrhodanid (JAMES, *Soc.* 51, 269). — Monokline Krystalle (FOCK, *B.* 19, 2063) (aus Aether). Schmelzp.:  $145^\circ$  (GAUTHIER, *A.* 141, 124). Siedep.:  $190^\circ$  (SERULLAS). Spec. Gew. = 1,32 (S.). Dampfdichte = 6,35 (BINEAU, *Berx. Jahresh.* 19, 195). Riecht heftig



nach Mäuscecrementen. Sehr giftig. Reichlich löslich in  $\text{CHCl}_3$ ; unzersetzt löslich in warmem absoluten Aether und in Eisessig. Wird von kaltem Wasser sehr langsam zerlegt, rascher durch Alkalien, dabei in  $\text{HCl}$  und Cyanursäure zerfallend. Mit  $\text{NH}_3$  entsteht erst Chlorcyanamid und dann Melamin. Ebenso erhält man mit Methylamin erst das Chlorid  $(\text{CN})_3(\text{NH} \cdot \text{CH}_3)_2 \cdot \text{Cl}$  und dann Trimethylmelamin. Löst sich in  $\text{KHS}$  unter Bildung von Trithiocyanursäure. Löst sich leicht und unzersetzt in Aether. Alkohole setzen sich mit Cyanurchlorid um in Cyanursäure und Alkylchloride; ebenso erhält man mit Phenol Chlorbenzol. Cyanurchlorid wirkt auf wasserfreies Natriumacetat bei  $100^\circ$  nach der Gleichung  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3 + 3\text{Na} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl} + (\text{CNO} \cdot \text{Na})_3$  (SENIER, *B.* 19, 310). Ebenso wirkt Cyanurchlorid auf Natriumbenzoat und Natriumformiat (S.).  $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3 + 3\text{Na} \cdot \text{CHO} = (\text{CNO} \cdot \text{Na})_3 + 3\text{CHO} \cdot \text{Cl} (= 3\text{CO} + 3\text{HCl})$ . Auf Silberacetat wirkt Cyanurchlorid nicht ein.

**Bromcyan CNBr.** *B.* Wie bei Chlorcyan (SERULLAS, *Berx. Jahresb.* 8, 94; LANGLOIS, *A. Spl.* 1, 384). — *D.* Man trägt KCN in Brom ein (SCHOLL, *Privatmith.*). — Nadeln oder Würfel von heftigem Geruche. Schmelzp.:  $52^\circ$ ; Siedep.:  $61,3^\circ$  bei 750 mm (MULDER, *R.* 4, 151). Liefert mit Alkohol: Urethan,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{CO}_2$  u. a. Körper (MULDER, *R.* 5, 65). Verhalten des Bromcyans in der Hitze: MULDER, *R.* 5, 85. Bildungswärme: BERTHELOT, *J.* 1871, 80.

**Cyanurbromid  $(\text{CNBr})_3$ .** *B.* Aus wasserfreier Blausäure und Brom (PONOMAREW, *B.* 18, 3261; vgl. SERULLAS, *P.* 14, 446). Beim Erhitzen von Bromcyan für sich oder mit absolutem Aether auf  $130$ – $140^\circ$  (EGHIS, *B.* 2, 149). Völlig reines Bromcyan polymerisirt sich nicht, versetzt man aber eine ätherische Lösung von CNBr mit Brom, oder besser, leitet man in eine solche Bromwasserstoffgas, so fällt Cyanurbromid aus (PONOMAREW). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. trockenes, rothes Blutlaugensalz mit 6 Thln. Brom fünf bis sechs Stunden lang auf  $220^\circ$  (MERZ, WEITH, *B.* 16, 2894). Mit (1 Thl.) entwässertem, gelbem Blutlaugensalz und (10 Thln.) Brom wird (bei acht- bis zehnstündigem Erhitzen auf  $200$ – $220^\circ$ ) weniger Cyanurbromid erhalten (M., W.). — Amorphes, weißes Pulver. Schmilzt über  $300^\circ$ . Nicht unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Benzol und absolutem Alkohol, kaum löslich in wasserfreiem Aether. Unlöslich in kaltem Wasser; zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol, in HBr und Cyanursäure. Beim Erhitzen mit Essigsäure auf  $140^\circ$  entstehen Acetylbromid und Cyanursäure. Sehr giftig.

**Jodecyan CNJ.** *V.* Kommt zuweilen im käuflichen Jod vor (SCANLAN u. A., *J.* 1847/48, 380; 1849, 251; 1871, 224). — *D.* Man übergießt 1 Thl. fein geriebenes Cyanquecksilber mit einer Lösung von 2 Thln. Jod in Aether (LINNEMANN, *A.* 120, 36; vgl. SEUBERT, POLLARD, *B.* 23, 1063). — Lange, farblose Nadeln. Krystallisirt (aus Aether oder absolutem Alkohol) in kleinen vierseitigen Tafeln (HERZOG, *J.* 1850, 354). Schmelzp.:  $146,5^\circ$  (S., P.). Riecht stechend. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol und noch leichter in Aether. Diese Lösungen werden durch Silberlösung nicht gefällt (WÖHLER, *Berx. Jahresb.* 2, 75; SERULLAS, *Berx. Jahresb.* 5, 66). Bildungswärme des Jodecyans: BERTHELOT, *J.* 1871, 79; 1874, 114. Setzt sich, mit einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl, um in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  und  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  (CALMELS, *Bl.* 43, 82). Mit Aluminiumäthyl entstehen  $\text{AlJ}_3$  und Aethylcyanid. Liefert mit Zink  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  und dann  $\text{ZnJ}_2$  (CALMELS). Löst sich in Kalilauge unter Bildung von KCN, KJ und  $\text{KJO}_3$ . Mit wässrigem Schwefelwasserstoff tritt Umsetzung in Schwefel, HJ und HCN ein. Löst sich in Alkalisulfiten unter Bildung von HCN und HJ (STRECKER, *A.* 148, 95).  $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{CNJ} + \text{H}_2\text{O} = \text{HJ} + \text{CNH} + \text{K}_2\text{SO}_4$ . Wird von HJ, schon in der Kälte, zerlegt (E. MEYER, *J. pr.* [2] 36, 298).  $\text{CNJ} + \text{HJ} = \text{CNH} + \text{J}_2$ . Bei Gegenwart von überschüssiger Blausäure ist aber die entgegengesetzte Reaktion möglich:  $\text{CNH} + \text{J}_2 = \text{CNJ} + \text{HJ}$ . Durch wenig  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  u. s. w. wird aus Jodecyan Jod abgeschieden.  $\text{CNJ} + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CNH} + \text{HJ} + \text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CNJ} + \text{HJ} = \text{CNH} + \text{J}_2$ . Verhalten von CNJ gegen  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (quantitative Bestimmung von CNJ in Jod): MEINEKE, *Z. a. Ch.* 2, 157, 168. Sehr giftig.

$\text{KJ} \cdot 4\text{CNJ} + 4\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Beim Eintragen von (2 At.) Jod in eine Lösung von (1 Mol. = 1 Thl.) KCN in (2 Thln.) Wasser scheiden sich lange, farblose, primatische Nadeln ab (LANGLOIS, *A. ch.* [3] 60, 220). Dieselben sind sehr unbeständig und geben an Wasser — KJ, an Aether — CNJ ab. Schmelzp.:  $90^\circ$ . Beim Verdunsten der ätherischen Lösung an der Luft bilden sich dickere Krystalle:  $\text{KJ} \cdot 4\text{CNJ} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Diese Krystalle entwickeln bei  $95^\circ$  Jodecyan und schmelzen dann bei  $120$ – $130^\circ$ .

**Cyanurjodid  $(\text{CNJ})_3$ .** *B.* Aus Cyanurchlorid und Jodwasserstoffsäure (von  $57\%$ ), in der Kälte (KLASON, *J. pr.* [2] 34, 157). — Dunkelbraunes, unlösliches Pulver. Zerfällt oberhalb  $200^\circ$  glatt in Paracyan und Jod. Wird von kaltem Wasser nicht zersetzt; bei  $125^\circ$  entstehen HJ und Cyanursäure.

**Cyanurchlorodijodid  $(\text{CN})_2\text{ClJ}_2$ .** *B.* Entsteht, neben Cyanurjodid, aus Cyanurchlorid und HJ (KLASON, *J. pr.* [2] 34, 160). — Sublimirt, ohne zu schmelzen, in weißen

Krystallen, dabei theilweise sich zersetzend. Wird von Wasser bei  $125^\circ$  in Cyanursäure,  $HCl$  und  $HJ$  zerlegt.

**Cyanamid**  $CN.NH_2 = C(NH)_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Ammoniaklösung (CLOËZ, CANNIZZARO, *A.* 78, 229).  $CNCl + 2NH_3 = CN.NH_2 + NH_4Cl$ . Beim Ueberleiten von  $CO_2$  über erhitztes Natriumamid (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 93). Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema: 1.  $NaNH_2 + CO_2 = NH_2.CO.ONa$ . — 2.  $NH_2.CO_2Na = NCONa + H_2O$ . — 3.  $NCONa + NaNH_2 = CN.NNa + H_2O$  (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 203). Beim Erwärmen von Harnstoff (oder auch kohlen-saurem oder carbaminsaurem Ammoniak) mit Natrium (FENTON, *Soc.* 41, 262).  $CO(NH_2)_2 + Na = CN.NH_2 + H + NaOH$ . Beim Glühen von Harnstoff mit wasserfreiem Kalk (EMICH, *M.* 10, 332).  $3CH_4N_2O + 3CaO = CaCN_2 + 2CaCO_3 + 4NH_3$ . Beim Entschwefeln von Thioharnstoff mit  $HgO$  (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 25; vgl. BAUMANN, *B.* 6, 1371).  $CS(NH_2)_2 + H_2S = CN_2H_2$ . Wie Quecksilberoxyd wirken auch  $HgCl_2$ ,  $PbO_2$ , Bleiessig und unterchlorige Säure auf Thioharnstoff ein (MULDER, SMIT, *B.* 7, 1636). Beim Kochen von Nitrosoguanidin mit Wasser (THIELE, *A.* 273, 136).  $CH_3(NO)N_3 = CH_3N_2 + N_2 + H_2O$ . — *D.* Man trägt portionsweise frisch gefälltes, feuchtes Quecksilberoxyd (erhalten durch Fällen einer siedenden Sublimatlösung mit Natronlauge, Kochen des Niederschlages mit überschüssigem Natron und sorgfältiges Auskochen desselben mit Wasser) in eine kaltbereitete, nicht ganz gesättigte, wässrige Lösung von Thioharnstoff ein. Ueberschüssiges Quecksilberoxyd ist zu vermeiden, weil sonst das unlösliche Quecksilbersalz des Cyanamids entsteht (ENGEL, *Bl.* 24, 273). Sobald ein Tropfen der Flüssigkeit mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag von Schwefelsilber mehr giebt (Abwesenheit von Thioharnstoff) wird filtrirt, das Filtrat möglichst rasch auf ein kleines Volumen eingedampft und dann im Vakuum über  $H_2SO_4$  eingetrocknet. Den Rückstand nimmt man in Aether auf; Dicyandiamin bleibt hierbei ungelöst (VOLHARD; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 298). PRÄTORIUS, (*J. pr.* [2] 21, 131) findet es vortheilhafter, das Cyanamid durch Entschwefeln des Thioharnstoffes mit  $HgO$  in absolut-alkoholischer Lösung darzustellen nach BAUMANN (*B.* 6, 1376). Ausbeute 36–38% von Thioharnstoff. Reiner Thioharnstoff wird durch  $HgO$  nur unvollständig entschwefelt, ist demselben aber eine kleine Menge Ammoniumrhodanid beigemengt, so erfolgt die Entschwefelung vollständig (TRAUBE, *B.* 18, 461). — Die bei der Darstellung von Thioharnstoff erhaltenen Rückstände werden erhitzt, bis schwefelfreies Melam zurückbleibt. Gleiche Theile dieses Melams und gebrannter Kalk ( $CaO$ ) werden innig gemischt und zum hellen Rothglühen erhitzt. Die Masse wird in kaltes Wasser eingetragen, die wässrige Lösung mit  $CO_2$  gesättigt, zum Sieden erhitzt und nach dem Filtriren rasch auf dem Wasserbade eingedampft (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 79). Man glüht ein inniges Gemenge von 1 Thl. Harnstoff und 4 Thln. wasserfreiem  $CaO$  (EMICH, *M.* 10, 332), löst das Produkt in Wasser, fällt die Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung und zerlegt den Niederschlag durch  $H_2S$ .

Verhalten des Cyanamids: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 301; PRÄTORIUS, *J. pr.* [2] 21, 129.

Farblose Krystalle. Schmelzp.:  $40^\circ$ . Mit Wasserdämpfen flüchtig (PELLIZZARI, *G.* 21, 332). Bleibt, beim Verdunsten der Lösungen, flüssig zurück, erstarrt aber beim Berühren mit einem spitzen Körper. Zerfließlich; in Wasser äußerst leicht löslich; sehr leicht in Alkohol und Aether; wenig löslich in  $CS_2$ ,  $CHCl_3$ , Benzol. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt, geht Cyanamid, unter heftiger Reaktion, zunächst in das polymere Dicyandiamid über, welches aber hierbei zum Theil gleich weiter in  $NH_3$  und Melam zerfällt (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Cyanamid geht auch bei längerem Aufbewahren in Dicyandiamid über; die Umwandlung erfolgt augenblicklich, wenn man eine mit  $NH_3$  versetzte, ammoniakalische Cyanamidlösung abdampft. Durch Erwärmen von Cyanamid mit Phenol und absolutem Alkohol wird ebenfalls Dicyandiamid erhalten. Setzt man einer ätherischen Cyanamidlösung etwas Salpetersäure zu, so scheidet sich salpetersaurer Harnstoff aus. Cyanamid erhitzt sich mit 50procentiger Schwefelsäure und geht dabei größtentheils in Harnstoff über; zugleich entstehen Ammelid und Ammoniak. Ähnlich wirkt Phosphorsäure (BAUMANN, *B.* 6, 1373). Beim Erwärmen mit Alkohol und Salicylsäure wird auch Harnstoff gebildet und daneben Salicylsäureester. Ebenso, nur langsamer, wirkt Milchsäure. Koncentrirte Ameisensäure erzeugt Harnstoff und  $CO$ . Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf  $180^\circ$  entsteht viel Kaliumcyanat (EMICH, *M.* 10, 333). — Mit Haloölsäuren verbindet sich Cyanamid direkt. Cyanamid verbindet sich mit freiem Schwefelwasserstoff langsam, rascher mit gelbem Schwefelammonium zu Thioharnstoff. Thioharnstoff wird auch gebildet beim Vermischen von Cyanamid mit Thiacetsäure und Alkohol. Cyanamid liefert, bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure, Ammoniak und Methylamin.  $CN.NH_2 + H_2 = CNH + NH_3$  und  $CNH + H_2 = CH_3.NH_2$ . Beim Erwärmen von Cyanamid mit Kaliumnitritlösung tritt heftige Reaktion ein, und es entstehen  $CO_2$ , Stickstoff und Dicyandiamid.  $4CN.NH_2 + 4KNO_2 = 2K_2CO_3 + 8N + (CN.NH_2)_2$



+ 2H<sub>2</sub>O. Mit Silbernitrit erhält man AgCN und Cyanamidsilber.  $3\text{CN.NH}_2 + 4\text{AgNO}_2 = \text{CN.Na}_2 + \text{AgCN} + \text{AgNO}_3 + \text{CO}_2 + 6\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Im Cyanamid können beide Wasserstoffatome durch Metalle vertreten werden, ebenso durch Alkohol- und Säureradikale. Natriumcyanamid absorbiert, in wässriger Lösung, CO<sub>2</sub> und bildet cyanamidkohlen-saures Salz. Aus Natriumcyanamid und Chlorameisenester entsteht Cyanamidodihydrokohlensäureester  $\text{CN.N(CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5)_2$ . Mit Chloressigester entsteht, unter diesen Umständen, Melidoessigsäureester  $[\text{N}_3\text{H}_5(\text{CN})_3]\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Cyanamid verbindet sich mit den Aminosäuren C<sub>n</sub>H<sub>n+1</sub>NO<sub>2</sub> direkt, namentlich bei Gegenwart von etwas Ammoniak; aus Cyanamid und Methylglycin CH<sub>3</sub>NH.CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H resultiert Kreatin. Beim Erhitzen von Cyanamid mit Oxaläther entsteht ein Formomelamin C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CHO)N<sub>6</sub> genannter Körper. Cyanamid vereinigt sich, in höherer Temperatur, mit Salmiak zu salzsau-rem Guanidin; mit salzsau-rem Hydroxylamin zu salzsau-rem Oxyguanidin. Erhitzt man Cyanamid mit Rhodanammonium, so erhält man rhodanwasserstoffsau-eres Guanidin. Cyanamid verbindet sich direkt mit Cyan zu einem gelblichen, amorphen Pulver (HORMANN, *J.* 1861, 530). Mit Kaliumcyanat entsteht amidodicyansaures Kalium K.C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O. Natriumcyanamid verbindet sich mit Alkylcarbonimiden und Senfölen zu Derivaten der Amidodicyansäure.  $\text{CN.NH.Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{.N.CO} = \text{CN.NNa.CO.NH.C}_2\text{H}_5$ . In den analogen Thioderivaten z. B.  $\text{CN.NNa.CS.NH.C}_2\text{H}_5$  kann das Natrium (vermittelt Alkyljodiden) gegen Alkyle ausgewechselt werden. Mit Alloxantin verbindet sich Cyanamid zu Isoharnsäure. Cyanamid vereinigt sich mit Guanidin zu Diguamid C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>6</sub>. Cyanamid verbindet sich direkt mit Chloral; ebenso mit Aldehyd, aber unter Wasseraustritt.

Metallsalze des Cyanamids: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 307. Die Cyanate der Erden und vieler anderen Metalle zerfallen, beim Schmelzen, in Cyanamidsalze und CO<sub>2</sub> (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 16, 205).  $\text{Ca(CNO)}_2 = \text{CO}_2 + \text{Ca.NCN}$ . Beim Glühen von (reinem) Cyanbaryum im Stickstoffstrome entsteht etwas Cyanamidbaryum.  $\text{Ba(CN)}_2 + \text{N} = \text{Ba.NCN} + \text{CN}$ . Auch beim Glühen von Cyankalium mit Aetznatron ( $2\text{KCN} + 4\text{NaOH} = \text{K}_2\text{CN}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2$ ) oder von Kaliumcyanat mit Aetznatron ( $2\text{KCNO} + 2\text{NaOH} = \text{K}_2\text{CN}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) entstehen etwas Cyanamidsalze (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 83). Beim Schmelzen von Natriumamid mit Natriumcyanat entsteht Dinatriumcyanamid (DRECHSEL).  $\text{CNONa} + \text{NaNH}_2 = \text{CN.NNa} + \text{H}_2\text{O}$ . Durch wässrige Alkalien oder Erden kann nur 1 Wasserstoffatom des Cyanamids vertreten werden; die Dimetallsalze können nur auf trockenem Wege bereitet werden und verlieren beim Lösen in Wasser sofort die Hälfte des Metalls. Durch schwere Metalle werden aber vorzugsweise beide Wasserstoffatome im Cyanamid vertreten.

CN.NHNa. D. Durch Eingießen einer Lösung von Cyanamid in absolutem Alkohol in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol. — Feines Krystallpulver, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether. Zieht an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit und CO<sub>2</sub> an. Zerfällt beim Schmelzen in Cyannatrium, NH<sub>3</sub> und Stickstoff. — Na<sub>2</sub>.CN<sub>2</sub>. B. Aus Natriumamid und Natriumcyanat (s. oben); beim Schmelzen von Natriumcyanamid mit Natriumamid.  $\text{Na.NHCN} + \text{Na.NH}_2 = \text{Na}_2\text{.CN}_2 + \text{NH}_3$  (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 90). Giebt, beim Schmelzen mit Kohle, Cyannatrium.  $\text{Na}_2\text{.CN}_2 + \text{C} = 2\text{NaCN}$ . — NaK.CN<sub>2</sub>. B. Beim Ueberleiten von Natriumdampf und Stickstoff über glühendes Cyankalium (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 21, 81).  $\text{KCN} + \text{Na} + \text{N} = \text{NaK.CN}_2$ . — Ca.CN<sub>2</sub>. B. Durch Schmelzen von Calciumcyanat (D.); durch Glühen von Melam mit Aetzkalk (G. MEYER, *J. pr.* [2] 18, 425). — Sehr beständig in der Hitze, zerfällt aber mit Wasser sofort in das einbasische Salz.  $2\text{Ca(CN)}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(CN.NH)}_2 + \text{Ca(OH)}_2$ . Das Salz Ca(CN.NH)<sub>2</sub> entsteht auch durch Auflösen von Kalkmilch in Cyanamid. — Bei längerem Stehen einer konzentrierten wässrigen Lösung von Calciumcyanamid scheiden sich glänzende Nadeln des Salzes  $\text{CN.N(Ca.OH)}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  aus. Das Salz ist in Wasser schwer löslich (MEYER). — Hg.CN<sub>2</sub>. Weißer Niederschlag (erhalten aus Cyanamid, HgCl<sub>2</sub> und Kalilauge) (ENGEL, *Bl.* 24, 273). Löslich in verdünnter Salzsäure. — Pb.CN<sub>2</sub>. Cyanamid erzeugt in einer mit NH<sub>3</sub> versetzten Bleizuckerlösung einen blassgelben, amorphen Niederschlag, der sehr rasch citronengelb und krystallinisch wird. Leicht löslich in verdünnten Säuren. — Cu.CN<sub>2</sub>. Braunschwarzer Niederschlag (ENGEL). — Ag<sub>2</sub>.CN<sub>2</sub>. Amorpher, hochgelber Niederschlag. Leicht löslich in verdünnter Salpetersäure, fast unlöslich in verdünntem Ammoniak. Verpufft beim Erhitzen (BEILSTEIN, GEUTHNER, A. 108, 99). Löst sich beim Kochen mit Ammoniak und krystallisiert beim Erkalten in mikroskopischen, gelben Nadeln; dabei entsteht zugleich Dicyandiamid.

Verbindungen des Cyanamids mit Säuren: DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 815; MULDER, *B.* 7, 1634. — CN.NH<sub>2</sub>.2HCl. D. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von Cyanamid in absolutem Aether. — Krystallpulver. Aeusserst leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absolutem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Wird nicht durch Wasser zersetzt. Verbindet sich nicht mit PtCl<sub>4</sub> oder AuCl<sub>3</sub>. — Die alko-

holische Lösung der Verbindung nimmt Quecksilberoxyd auf, und beim Verdampfen krystallisiert die Verbindung  $CN.NH_2.HgCl_2 + 3H_2O$ . Dieselbe ist in Wasser leicht löslich (DRECHSEL). —  $CN.NH_2.2HBr$  (D.).

Alkylderivate des Cyanamids. *B.* Beim Einleiten von Chloreyan in eine ätherische Lösung von Methyl-, Aethylamin u. s. w. entstehen Methyl-, Aethylcyanamid u. s. w. (CLOËZ, CANNIZZARO, A. 90, 95). Beim Entschwefeln von alkylirten Thioharnstoffen mit  $Pb(OH)_2.HgO$  (HOFMANN, B. 3, 264).  $CH_3.NH.CS.NH_2$  —  $H_2S = (CH_3)NH.CN$ . Die alkylirten Cyanamide sind neutrale, syrupartige Körper, die sich nicht mit  $HCl$  und  $PtCl_4$  verbinden. Bei wiederholtem Eindampfen ihrer wässerigen Lösung gehen sie, durch Verdreifachung des Moleküls, in alkylirte Melamine über (vgl. BAUMANN, B. 6, 1372).

**Methylcyanamid**  $CN.NH(CH_3)$  geht, in wässriger Lösung, rasch in Trimethylmelamin über. In trockner Luft hält es sich einige Monate unverändert (BAUMANN, B. 6, 1372).

**Diäthylcyanamid**  $C_5H_{10}N_2 = CN.N(C_2H_5)_2$ . Aethylcyanamid zerfällt beim Destilliren in Diäthylcyanamid und eine krystallisirte Base  $C_4H_8N_4$  (Aethylidicyandiamid?) (CLOËZ, CANNIZZARO). Diäthylcyanamid entsteht auch aus Cyanamidsilber und Aethyljodid (R. SCHIFF, FILETI, B. 10, 428). — Flüssig. Siedep.:  $186^\circ$  (S., F.);  $190^\circ$  (CL., C.). Zerfällt, beim Behandeln mit Salzsäure, in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Diäthylamin.

**Dipropylcyanamid**  $C_7H_{14}N_2 = CN.N(C_3H_7)_2$ . Siedep.:  $220^\circ$ ;  $140^\circ$  bei 18 mm; spec. Gew. = 0,88 bei  $0^\circ$  (BERG, B. 26 [2] 188). Siedep.:  $107^\circ$  bei 21 mm (CHANCEL, Bl. [3] 9, 239).

**Dipropylcarbodiimid**  $C_5H_8N_2 = C(N.C_3H_7)_2$ . *B.* Durch Kochen von ab-Dipropylthioharnstoff mit gelbem  $HgO$  (und Benzol) (CHANCEL, Bl. [3] 9, 239). — Bleibt bei  $-50^\circ$  flüssig. Siedep.:  $171^\circ$ ;  $80^\circ$  bei 28 mm; spec. Gew. = 0,86 bei  $0^\circ$ .

**Diisobutylcyanamid**  $C_9H_{18}N_2 = CN.N[CH_2.CH(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus Diisobutylchloramin ( $C_4H_9N$ ) und KCN (BERG, Bl. [3] 7, 548). — Erstarrt bei  $-23^\circ$  krystallinisch. Siedet im Vakuum bei  $116-117^\circ$ . Wird von  $HCl$  bei  $130^\circ$  in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Diisobutylamin zerlegt.

**Diisoamylcyanamid**  $C_{11}H_{22}N_2 = CN.N[CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus  $(C_6H_{11})_2.NCl$  und KCN (BERG, Bl. [3] 7, 547). — Wird bei  $-50^\circ$  fest. Siedep.:  $144^\circ$  bei 20 mm.

**Allylcyanamid (Sinamin)**  $C_4H_6N_2 = CN.NH.CH_2.CH=CH_2$  [oder  $(CN.NH.C_3H_5)_2$ ?]. *B.* Beim Erwärmen von Allylthioharnstoff mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat im Wasserbade (WILL, A. 52, 15; vgl. ROBIQUET, BUSSY, J. pr. 19, 234). Das Produkt der Reaktion ist ein dicker Syrup, aus welchem sich, bei mehrmonatlichem Stehen, Krystalle ausscheiden. — *D.* Man schüttelt eine wässrige Lösung von Allylthioharnstoff mit  $HgO$ , bis die Flüssigkeit eine ammoniakalische Silberlösung nicht mehr schwärzt (ANDREASCH, M. 2, 780). — Krystallisiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser ( $2C_4H_6N_2 + H_2O$ ) in monoklinen, vierseitigen Säulen. Schmilzt bei  $100^\circ$  unter Verlust des Krystallwassers. Reagiert stark alkalisch. Fällt Metalloxyde, treibt das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Verbindet sich mit Oxalsäure zu einem schwer krystallisirenden Salze; mit anderen Säuren konnten keine festen Salze erhalten werden. —  $C_4H_6N_2.HgCl_2$ . Niederschlag. —  $2C_4H_6N_2.PtCl_4$ . Gelblich weißer, flockiger Niederschlag.

**Aethylallylcyanamid**  $C_6H_{10}N_2 = CN.N(C_2H_5)(C_2H_5)$  oder  $(CN.NC_2H_5.C_3H_5)_2$  (?). *B.* Beim Erwärmen von ab-Aethylallylthioharnstoff mit Bleioxydhydrat und Kalilauge (HINTERBERGER, A. 83, 348). — Nadeln (aus Aether). Schmelzp.:  $100^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Reagiert alkalisch. Schmeckt sehr bitter. —  $2C_6H_{10}N_2.3HgCl_2$ . Weißer, flockiger Niederschlag. —  $(C_6H_{10}N_2.HCl)_2.PtCl_4$ .

Säurederivate des Cyanamids: MERTENS, J. pr. [2] 17, 1. Elektrisches Leitungsvermögen (AffinitätsgröÙe) der Derivate des Cyanamids: BADER, Ph. Ch. 6, 304. **Aethylsulfocyanaminsäure**  $C_3H_5N_2SO_2 = C_3H_5.SO_2.NH.CN$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von (6 g) Aethylsulfonsäurechlorid in ein Gemisch aus (6 g) Natriumcyanamid, Aceton und absol. Alkohol (HEBENSTREIT, J. pr. [2] 41, 115). — Säulen (aus Wasser). Schmelzp.:  $134^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Alkohol, unlöslich in Aether. —  $Na.C_3H_5N_2SO_2 + H_2O$ . Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.:  $88^\circ$ . —  $Ag.A$ . Lange Säulen. Schmelzp.:  $85^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser.

**Acetylcyanamid**  $C_5H_4N_2O = CN.NH(C_2H_5O)$ . *B.* Acetylchlorid wirkt äußerst heftig auf Cyanamid ein; lässt man beide Körper in ätherischer Auflösung auf einander wirken, so erhält man ein Gemenge von salzsaurem Acetylcyanamid und salzsaurem Cyanamid (DRECHSEL, J. pr. [2] 11, 344). Aus Natriumcyanamid und Essigsäureanhydrid entsteht Natriumacetylcyanamid. Man fällt das Gemenge beider Körper mit Silberlösung und zerlegt das Silberacetylcyanamid mit  $H_2S$  (MERTENS, J. pr. [2] 17, 7). — Stark saurer Syrup,



leicht löslich in Wasser, Alkohol,  $\text{CHCl}_3$ , Aether, unlöslich in Benzol. Wandelt, sich beim Erhitzen, explosionsartig in eine feste Masse um.

Salze: MERTENS. —  $\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N.CN}$ . Wird aus dem Silbersalz und  $\text{NaCl}$  rein erhalten. — Sehr hygroskopisches Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, unlöslich in Aether. Entwickelt beim Erhitzen Acetonitril und hinterlässt Natriumcyanat. —  $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N.CN}$ . *D.* Man übergießt 73 g vollkommen trockenes Natriumcyanamid mit 700 ccm absolutem Aether, erhitzt zum Kochen und setzt allmählich 58 g, mit dem gleichen Volum Aether verdünntes, Essigsäureanhydrid hinzu. Man digerirt drei bis vier Stunden lang, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn anhaltend (um freies Cyanamid zu entfernen) mit Aether, löst ihn dann in Wasser und fällt mit  $\text{AgNO}_3$ . Den Silberniederschlag befreit man vom beigemengten Silbercyanamid durch wiederholtes Lösen in  $\text{NH}_3$  und Neutralisiren der Lösung mit  $\text{HNO}_3$ . — Weißer, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in  $\text{NH}_3$  und (unter Zersetzung) in Salpetersäure. Entwickelt beim Erhitzen Acetonitril, verpufft aber nicht.

Diäcetylcyanamid  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CN.N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ . *D.* Silberacetylcyanamid wird mit absolutem Aether übergossen und mit salzsäurefreiem Acetylchlorid digerirt. Aus Kupfercyanamid und Acetylchlorid wird nur Acetylharnstoff erhalten (MERTENS). — Rhombische Tafeln (aus Aether). Zersetzt sich bei  $65^\circ$ . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether.

Butyrylcyanamid  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2\text{O} = \text{CN.NH}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})$ . *D.* Man stellt aus Natriumcyanamid, Buttersäureanhydrid und Aether Natriumbutyrylcyanamid dar und fällt mit Silberlösung. —  $\text{Na.C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$ . Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Aether. —  $\text{Ag.C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}$ . Undeutlich krystallinisches Pulver, leicht löslich in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HNO}_3$ .

Isovalerylcyanamid  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} = \text{CN.NH}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O})$ . *D.* Wie bei Acetylcyanamid. — Stark saurer Syrup, löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Wird beim Erhitzen unter explosionsartigem Geräusch fest. —  $\text{Ag.C}_5\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$ . Weißer, undeutlich krystallinischer Körper.

Cyanamidokohlensäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CN.NH.CO}_2\text{H}$ . Die Alkali- und Erdsalze des Cyanamids absorbiren direkt  $\text{CO}_2$  (G. MEYER, *J. pr.* [2] 18, 419).  $2\text{CN.NHNa} + \text{CO}_2 = \text{CN.NNa.CO}_2\text{Na} + \text{CN.NH}_2$ . Die freie Cyanamidokohlensäure existirt nicht; sie wird schon durch Essigsäure aus ihren Salzen ausgetrieben, zerfällt aber im Momente des Freiwerdens sofort in  $\text{CO}_2$  und Cyanamid.

Es sind nur zweibasische Salze  $\text{M}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$  bekannt. Salze der schweren Metalle scheinen nicht zu existiren. Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit  $\text{AgNO}_3$  einen Niederschlag von Cyanamidsilber:  $\text{K}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{AgNO}_3 = \text{CN.NAg}_2 + 2\text{KNO}_3 + \text{CO}_2$ . Mit Bleiessig erhält man einen Niederschlag von Bleicarbonat, während Cyanamid in Lösung geht. —  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . *D.* Man leitet  $\text{CO}_2$  in eine siedende, alkoholische Lösung von Natriumcyanamid. — Amorphes Pulver, leicht löslich in Wasser und daraus durch absoluten Alkohol in öligen Tropfen fällbar. Geht beim Schmelzen in das isomere Natriumcyanat über. Es gelingt nicht, ein Mononatriumsalz  $\text{CN.NH.CO}_2\text{Na}$  darzustellen. —  $\text{K}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Amorph. Wird aus der wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol ölig gefällt. —  $\text{Ca.C}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln. Die wässerige Lösung zersetzt sich schon bei 40 bis  $50^\circ$  sehr schnell in Cyanamid und  $\text{CaCO}_3$ . 1 Thl. löst sich in 73 Thln. siebenprocentigen Ammoniaks bei  $18^\circ$ . Verliert bei  $130^\circ$  nur  $4\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Sr.C}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2\frac{1}{4} (?) \text{H}_2\text{O}$ . Körniges Pulver, in Wasser schwerer löslich als das Calciumsalz. —  $\text{Ba.C}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Körnig-krystallinischer Niederschlag.

Äthylester  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CN.NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Lässt sich nicht aus dem Kaliumsalz und Äthyljodid darstellen (MEYER). Cyanamidodikohlensäureester  $\text{CN.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$  liefert, beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge, Kaliumcyanamidokohlensäureester (BAESSLER, *J. pr.* [2] 16, 146).  $\text{CN.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 3\text{KOH} = \text{CN.NK}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$ . Aus dem Kalisalz wird durch verdünnte Säure der freie Ester abgeschieden. — Stark saurer Syrup. Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Zerfällt, längere Zeit mit Wasser gekocht, in  $\text{CO}_2$ , Alkohol und Cyanamid. Polymerisirt sich sehr leicht durch Stehen, namentlich an der Sonne und sehr heftig beim Destilliren. Verbindet sich sehr lebhaft mit Basen.

Leitet man Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Esters, so scheidet sich die Verbindung  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2.2\text{HCl}$  aus. Dieselbe bildet ein zerfließliches Krystallpulver, löst sich äußerst leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, fast gar nicht in Aether. Erhitzt man die Verbindung längere Zeit mit Wasser, so geht sie in Allophansäureester über.  $\text{CN.NH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5).2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{CO.NH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{HCl}$ .

$\text{Na.C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Cyanamidodikohlensäureester mit Natriumäthylat auf  $150^\circ$  (BAESSLER).  $\text{CN.N}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} = \text{CN.NNa}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .

$CO_2Na + (C_2H_5)_2O$ . — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzpz.:  $241^\circ$ . Aeußerst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Zerfällt beim Erhitzen in Natriumcyanat und Aethylcarbonimid. —  $K.C_4H_5N_2O_2$ . Nadeln. Schmelzpz.:  $199^\circ$ . —  $OH.Cu.C_4H_5N_2O_2$ . Saftgrüner, krystallinischer Niederschlag. Entsteht beim Fällen des Natriumsalzes mit Kupferacetat. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und in  $NH_3$ . —  $Ag.C_4H_5N_2O_2$ . Weißer, käsiger Niederschlag.

**Diäthylester**  $C_6H_{10}N_2O_2 = CN.N(C_2H_5).CO_2.C_2H_5$ . *B.* Aus dem Kaliumsalz und Aethyljodid bei  $150^\circ$  (BAESSLER). — Flüssig. Siedet unzersetzt bei  $213^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser, in jedem Verhältniss mischbar mit Alkohol und Aether. Sehr beständig.

**Cyanamidodikohlensäureäthylester**  $C_7H_{10}N_2O_4 = CN.N(CO_2.C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Natriumcyanamid und Chlorameisenester (BAESSLER, *J. pr.* [2] 16, 134). Hierbei entsteht zunächst Cyanamidokohlensäureester.  $CN.NHNa + ClCO_2.C_2H_5 = CN.NH.CO_2.C_2H_5 + NaCl$ . Dieser Ester wirkt auf trockenes Natriumcyanamid heftig ein:  $CN.NH.CO_2.C_2H_5 + CN.NHNa = CN.NNaCO_2.C_2H_5 + CN.NH_2$ . Auf Natriumcyanamidokohlensäureester wirkt nun der Chlorameisenester langsam ein:  $CN.N.NaCO_2.C_2H_5 + ClCO_2.C_2H_5 = CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + NaCl$ . — *D.* Man übergießt 150 g völlig trockenes Natriumcyanamid mit 500 g absolutem Aether und giebt allmählich 254 g Chlorameisenester hinzu. Ist die lebhaft e Einwirkung vorüber, so digerirt man das Gemenge (acht bis zwölf Tage lang), bis der Geruch nach Chlorameisenester verschwunden ist. Dann wird filtrirt, der Rückstand anhaltend mit Aether ausgezogen, die ätherischen Flüssigkeiten abdestillirt und der Rückstand anhaltend mit Wasser von  $35-40^\circ$  ausgeschüttelt. Man bringt nun den Ester durch Eis zum Erstarren, trocknet ihn über Schwefelsäure und krystallisirt ihn aus Aether um. — Lange seideglänzende Prismen. Schmelzpz.:  $32,8^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Benzol, weniger in  $CS_2$ . Zerfällt beim Destilliren in  $CO_2$ ,  $C_2H_5.N.CO$  und Cyanuräther. Entwickelt mit Wasser, schon bei  $50^\circ$ , Kohlensäure. Erhitzt man zum Kochen, so tritt zunächst Salzung in  $CO_2$ , Alkohol und Cyanamidokohlensäureester ein.  $CN.N(CO_2.C_2H_5)_2 + H_2O = CN.NH(CO_2.C_2H_5) + CO_2 + C_2H_5O$ ; der Ester zersetzt sich dann weiter in  $CO_2$ , Alkohol und Cyanamid. Von Natriumäthylat oder alkoholischer Kalilauge wird der Ester in die Alkalisalze des Cyanamidokohlensäureesters übergeführt. Alkoholisches Ammoniak spaltet den Ester rasch in Cyanamidokohlensäureester und Urethan (?).

**Laktocyanamid**  $C_4H_6N_2O_2 = CH_3.CH(OH).CO.NH.CN$ . *B.* Man versetzt eine concentrirte alkoholische Lösung von (16 g) Kaliumcyanamid mit (29 g) Laktid  $C_3H_4O_2$ , digerirt bei  $100^\circ$ , sättigt die Lösung mit  $CO_2$  und verdampft das (mehrmals mit Wasser geschüttelte) Filtrat vom  $K_2CO_3$  bei  $100^\circ$  (MERTENS, *J. pr.* [2] 17, 31). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzpz.:  $212^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol, fast unlöslich in Aether. —  $Ag.C_4H_5N_2O_2$ . Weißer, käsiger Niederschlag, unlöslich in  $NH_3$ , löslich in  $HNO_3$ .

**Succinyaminsäure**  $C_6H_6N_2O_3 = CO_2H.C_2H_4.CO.NH.CN$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Vermischen von Bernsteinsäureanhydrid mit Kaliumcyanamid (MOELLER, *J. pr.* [2] 22, 193).  $C_4H_4O_3 + CN.NHK = K.C_6H_5N_2O_3$ . Die freie Säure gewinnt man durch Zerlegen des, in absolutem Aether vertheilten, Silbersalzes mit  $H_2S$ . — Lancettförmige Blätter. Schmelzpz.:  $128^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether, äußerst leicht in Wasser. Zersetzt sich in wässriger Lösung, namentlich in Gegenwart von Säuren, rasch in Cyanamid und Bernsteinsäure. Starke zweibasische Säure. Die neutralen Salze der schweren Metalle sind in Wasser unlöslich, jene der Alkalien und Erden in Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol.

$Na_2.C_6H_5N_2O_3 + 5H_2O$ . Schwertförmige Blätter. —  $K_2.C_6H_5N_2O_3 + H_2O$ . *D.* Man vermischt die wässrigen Lösungen von 8 Thln. KOH und 3 Thln. Cyanamid und giebt, unter Kühlung, allmählich 7,2 Theile. Bernsteinsäureanhydrid hinzu. Die Lösung wird mit Alkohol bis zur Trübung versetzt und das nach einigen Tagen abgeschiedene Salz abfiltrirt. — Rhombische Tafeln; leicht löslich in Wasser. —  $Ca.C_6H_5N_2O_3 + 4H_2O$ . Lange, lancettförmige Blätter. —  $Ba.C_6H_5N_2O_3 + 2H_2O$ . *D.* Man trägt 50 g Bernsteinsäureanhydrid in eine wässrige Lösung von 21 g Cyanamid ein, gießt concentrirtes Barytwasser bis zur alkalischen Lösung hinzu, kocht auf und filtrirt nach dem Erkalten. Aus dem Filtrat wird, durch Alkohol, succinyaminsaures Salz gefällt. — Rhombische Blättchen. Die wässrige Lösung zersetzt sich rasch beim Erwärmen in Cyanamid und Baryumsuccinat. —  $Ag.C_6H_5N_2O_3$ . Wird durch Fällen der freien Säuren mit Silbernitrat in kleinen rhombischen Prismen erhalten. —  $Ag_2.C_6H_5N_2O_3$ . Flockiger, weißer Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird. Leicht löslich in Ammoniak.

**Succinyanimid**  $C_6H_4N_2O_2 = C_6H_4O_2.N.CN$ . *B.* Beim Erwärmen von Succinylchlorid mit einer Lösung von Cyanamid in absolutem Aether (MOELLER, *J. pr.* [2] 22, 207).



Man verdunstet den Aether, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol um. — Dünne Blätter. Schmilzt bei 138° unter Bräunung. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in heissem Aceton. Geht beim Erwärmen mit Wasser in Succinyaminsäure über; beim Erhitzen mit Alkohol wird Succinyaminsäureester gebildet. Verbindet sich, beim Schmelzen mit Cyanamid, zu Succinyamid.

**Succinyamid**  $C_6H_6N_2O_2 + 2H_2O = C_2H_4(CO.NH.CN)_2 + 2H_2O$ . *B.* Die Natriumverbindung des Succinyamids entsteht, neben Succinyaminsäure, beim Erwärmen von Bernsteinsäureester mit Cyanamid und Natriumäthylat.  $[C_4H_4O_4(C_2H_5)_2 + 2CN.NHNa = C_6H_4O_2(N.CNNa)_2 + 2C_2H_5.OH]$  und beim Behandeln von, in absolutem Aether suspendirtem, Natriumcyanamid mit Succinylchlorid (MOELLER, *J. pr.* [2] 22, 214). Das freie Succinyamid gewinnt man durch Zerlegen des, in Alkohol suspendirten, Silbersalzes mit  $H_2S$ . — Monokline Krystalle, die rasch das Krystallwasser verlieren und dann bei 104 bis 105° schmelzen. Das wasserfreie Succinyamid löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, gar nicht in  $CHCl_3$  und Aether. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Bernsteinsäure und Cyanamid. Polymerisirt sich beim Kochen mit Alkohol (?).

$Ag_2.C_6H_4N_4O_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . *D.* Das rohe Succinyamidnatrium wird in Wasser gelöst, mit  $AgNO_3$  gefällt und der Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Dadurch bleibt Succinyamidsilber unlöslich, während succinyaminsaures Salz in Lösung geht. — Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak.

**Cyanamid und Aldehyde. Aldehydcyanamid (Triäthylidenmelamin)**  $C_6H_{12}N_6O = (CH_3.CH)_3N_3(CN)_3.H_2O$ . Aldehyd löst Cyanamid und verwandelt sich mit demselben in 24 Stunden in einen harzigen Körper, der in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol löst (KNOP, *A.* 131, 253). Die alkoholische Lösung der Substanz wird durch Anilin,  $CHCl_3$  oder  $C_6H_6$  blätterig gefällt. In  $CS_2$  ist der Körper unlöslich, besitzt aber denselben Brechungscoefficienten wie  $CS_2$  und kann daher nicht darin wahrgenommen werden.

**Cyanamidchloral**  $(C_2HCl_3O + CN.NH_2)_x$ . Cyanamid vereinigt sich heftig mit Chloral (R. SCHIFF, FILETI, *B.* 10, 426). — Scheidet sich aus den Lösungen als klebriges, an der Luft erhärtendes Harz ab. Ziemlich löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ . Bräunt sich bei 210° unter Zersetzung.

**Dicyanamid**  $C_2HN_3 = NH(CN)_2$ . Nicht im freien Zustande bekannt. Erhitzt man Cyanamid mit Bromcyan auf 100° und löst das Produkt in Wasser, so resultirt Melanurensäure  $C_3H_4N_4O_2$  (CECH, DEHMEI, *B.* 11, 249).

**Kaliumsalz**  $K.C_2N_3$  (?). Beim Behandeln von Paracyan mit Kalilauge: beim Einleiten von Cyanchlorid in concentrirte Kalilauge; beim Schmelzen von Paracyan mit Cyankalium (BANKOW, *B.* 4, 254). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. KCN mit 2 Thln.  $Hg(CN)_2$  allmählich bis zur deutlichen Rothglut, zieht die Schmelze mit Alkohol (von 90%) aus und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Lösen im Wasser und Füllen mit Alkohol (BANKOW, *B.* 13, 2201). — Lange, dünne Nadeln. Giebt mit  $AgNO_3$  einen weissen, lichtbeständigen Niederschlag  $Ag.C_2N_3$ , der sich etwas in kochendem Wasser löst und sich beim Erhitzen aufbläht wie Quecksilberrhodanid.



*NH* (?). *B.* Cyanamid geht, bei längerem Aufbewahren oder beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung (BEILSTEIN, GEUTHER, *A.* 108, 99; 123, 241), namentlich nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak (HAAG, *A.* 122, 22), in Dicyandiamid über. Ebenso wirken verdünnte, feste Alkalien in der Wärme oder concentrirte Alkalien in der Kälte (BAUMANN, *B.* 6, 1373). — Trimetrische (NEUFVILLE, *B.* 24, 902) Blättchen oder dünne Tafeln. Schmelzp.: 205°. Zerfällt beim Erhitzen in  $NH_3$  und Melamin (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Aether (Unterschied und Trennung von Cyanamid). Geht, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, in Dicyandiamidin  $C_2H_6N_4O$  über. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser auf 160–170°, in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Melanurensäure  $C_3H_4N_4O_2$ . Diese Säure entsteht auch beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Ammoniumcarbonatlösung auf 120°. Verbindet sich mit  $NH_4Cl$  bei 105° zu salzsaurem Diguanid  $C_4H_8N_6.HCl$ . Beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Salmiaklösung auf 150° entsteht salzsaures Guanidin (RATKE, *B.* 18, 3107).  $C_2H_4N_4 + 2H_2O = CH_2N_3 + CO_2 + NH_3$ . Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in  $NH_3$  und Dicyanamidosäure  $C_2H_3N_3O$ . Mit  $Zn + HCl$  liefert Dicyandiamid:  $NH_3$  und Methylamin. Nimmt direkt kein Brom auf (MULDER, *R.* 1, 200). Verbindet sich mit Piperidin zu Piperylbiguanid  $C_7H_{15}N_5$ . Dicyandiamid verbindet sich langsam mit  $H_2S$  zu Guanylthioharnstoff. Wendet man Schwefelammonium an, so entstehen daneben  $NH_4.SCN$  und Thioharnstoff.

Verbindet sich mit Rhodanwasserstoff zu Thioammelin. Beim Erhitzen mit  $CS_2$  und etwas Weingeist auf  $150^\circ$  entstehen:  $CO_2$ ,  $H_2S$ , Guanidintriodanid, Thioammelin und eine kleine Menge einer Säure, deren Baryumsalz  $Ba(C_3H_3N_4SO)_2 + H_2O$  äußerst schwer lösliche, lange Nadeln bildet (RATHEKE, *B.* 20, 1064). Beim Erhitzen mit Harnstoff oder mit Cyanursäure wird Ammelin  $C_3H_6N_6O$  gebildet. Beim Erhitzen mit Guanidincarbonat auf  $160^\circ$  entstehen Melamin  $C_3H_6N_6$ ,  $CO_2$  und  $NH_3$ . Mit Urethan oder  $KCNO$  entsteht bei  $200^\circ$  Ammelin.

$Na.C_2H_5N_4$ . D. Man versetzt eine Lösung von Dicyandiamid in absolutem Alkohol mit einer Lösung von Natriumäthylat in absolutem Alkohol (BAMBERGER, *B.* 16, 1461). — Krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird von feuchter Kohlensäure zersetzt. —  $C_2H_4N_4.AgNO_3$ . Dicyandiamid scheidet, beim Versetzen mit  $AgNO_3$ , glänzende Nadeln dieser Verbindung aus. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem, sehr wenig löslich in Salpetersäure (HAAG). — Versetzt man die wässrige Lösung mit etwas  $NH_3$ , so wird die Silberverbindung  $Ag.C_2H_3N_4$  als ein farbloser, krystallinischer Niederschlag gefällt, der sich in überschüssigem Ammoniak löst.

Aethylidicyandiamid  $C_4H_8N_4 = C_2H_3(C_2H_5)N_4$  (?). B. Bei der Destillation von Aethylcyanamid (CLÖTZ, CANNIZZARO, *A.* 90, 96). — Fest; destilliert unzersetzt über  $300^\circ$ .

Dicyandiamidin (Guanylharnstoff, Biuretamidin)  $C_2H_6N_4O = NH:C(NH_2).NH.CO.NH_2$ . B. Beim Eindampfen einer Lösung von Dicyandiamid in verdünnten Mineralsäuren hinterbleibt ein Salz des Dicyandiamidins (HAAG, *A.* 122, 25).  $(CN.NH_2)_2.H_2SO_4 + H_2O = C_2H_6N_4O.H_2SO_4$ . Entsteht auch bei der Einwirkung verdünnter Säuren ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) auf Cyanamid, insofern dieses zunächst in Dicyandiamid übergeht (BAUMANN, *B.* 6, 1374). Bei Zusammenschmelzen von Harnstoff mit einem Guanidinsalz (BAUMANN, *B.* 7, 446).  $CO(NH_2)_2 + CH_5N_3 = C_2H_6N_4O + NH_3$ . Beim Erhitzen von trockenem salzsaurem Guanidin mit Kaliumcyanat auf  $180^\circ$  oder besser durch Erhitzen von Urethan mit Guanidincarbonat auf  $145-150^\circ$  (BAMBERGER, *B.* 20, 69). Beim Erhitzen von amidodicyansaurem Silber mit Salmiak und Wasser auf  $130-140^\circ$  (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 10, 88). Entsteht in sehr geringer Menge beim Erhitzen von Guanidincarbonat mit Cyanursäure auf  $150-160^\circ$  (SM., FR.). — D. Man erhitzt 1 Thl. Guanidincarbonat mit 2—2½ Thln. Harnstoff auf  $150-160^\circ$ , löst das Produkt in Wasser und fällt, durch Kupfervitriol und Natronlauge, das Kupfersalz der Base. Das Kupfersalz zerlegt man durch  $H_2S$  (BAUMANN, *B.* 7, 1766). — Krystalle; stark kaustisch. Zieht begierig  $CO_2$  an. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BAUMANN, *B.* 7, 1771). Wird von dem Gemenge von Kaliumchlorat und Salzsäure zu Guanidin oxydirt. Zerfällt, beim Digeriren mit Barytwasser, in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Harnstoff (B.). Liefert, beim Erhitzen mit  $H_2S$ , Guanylthioharnstoff.

Salze: HAAG. —  $Cu(C_2H_5N_4O)_2$ . Versetzt man die Lösung eines Dicyandiamidinsalzes mit Kupfervitriol und Natronlauge, so scheiden sich bald rosenrothe Nadelchen der Kupferverbindung aus (charakteristische Reaktion auf Dicyandiamidin). Fast unlöslich in kaltem Wasser. —  $C_2H_6N_4O.HCl + \frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen, leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $(C_2H_6N_4O.HCl)_2.PtCl_6$ . Kleine gelbrothe Krystalle. —  $C_2H_6N_4O.HNO_3$ . —  $(C_2H_6N_4O)_2.H_2SO_4 + 2H_2O$ . Lange Nadeln. — Das neutrale Carbonat konnte nicht rein erhalten werden; beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung zerfällt es in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Guanidincarbonat (BAUMANN, *B.* 7, 1768). Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und reagirt stark alkalisch. Das Dicarbonat  $C_2H_6N_4O.H_2CO_3$  wird erhalten durch Einleiten von  $CO_2$  in die Lösung des neutralen Salzes (B.). — Krystallpulver: 1 Thl. löst sich in 150 Thln. Wasser von  $18^\circ$ . Fängt schon unter  $50^\circ$  an, sich zu zersetzen. — Oxalat  $(C_2H_6N_4O)_2.C_2H_2O_4$ .

Thiodicyandiamidin (Guanylthioharnstoff)  $C_2H_6N_4S = NH:C(NH_2).NH.CS.NH_2$ . B. Bei mehrtägigem Erhitzen von Dicyandiamid mit gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser auf  $60-70^\circ$  (BAMBERGER, *B.* 16, 1460).  $C_2H_4N_4 + H_2S = C_2H_6N_4S$ . Beim Erhitzen von Guanylharnstoff mit wässrigem Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen von  $CSCl_2$  mit Thioharnstoff auf  $100-110^\circ$ .  $2CS(NH_2)_2 + CScI_2 = C_2H_6N_4S + H_2S + CScI_2 = C_2H_6N_4S + CS_2 + 2HCl$ . Entsteht auch, in kleiner Menge, beim Erhitzen von (3 Mol.) Thioharnstoff mit (1 Mol.)  $PCl_5$  auf  $100^\circ$  (RATHEKE, *B.* 11, 962). — Die freie Base wird aus dem Oxalat mit Baryt erhalten. Sie bildet kleine, monokline Krystalle (aus Wasser). Mäßig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. Die Lösungen reagieren stark alkalisch. Geht, beim Erhitzen über  $100^\circ$ , in das isomere Rhodanwasserstoffguanidin über.  $NH:C(NH_2).NH.CS.NH_2 = NH.C(NH_2).HCNS$ . Die wässrige Lösung der Base oder ihrer Salze giebt mit Silberlösung einen Niederschlag von Schwefelsilber. Thiodicyandiamidin zerfällt bei dieser charakteristischen Reaktion (namentlich unter Anwendung von ammoniakalischer Silberlösung) quantitativ in  $H_2S$  und Dicyandiamid. —  $C_2H_6N_4S.HCl$ . Rhombische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt sauer. Giebt



mit  $\text{PtCl}_4$  einen amorphen Niederschlag. — Oxalat ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{S}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Kleine Krystallkörner, schwer löslich in kaltem Wasser. Reagirt sauer.

**Amidodicyansaure (Carbamincyanid)**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O} = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN} = \text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} : \text{NH}$ . *B.* Beim Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O} + \text{NH}_3$ ; durch Stehenlassen einer Lösung von Kaliumcyanat mit Cyanamid:  $\text{KCNO} + \text{CN} \cdot \text{NH}_2 = \text{K} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$  (F. HALLWACHS, *A.* 153, 295). — *D.* Man löst 1 Thl. Cyanamid und 2 Thle. Kaliumcyanat in Wasser, lässt 24 Stunden stehen, dann zerstört man, durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure, das freie Cyanat und fällt mit  $\text{AgNO}_3$  amidodicyansaures Silber. — Die freie Säure krystallisirt in Nadeln. Sie zerlegt Carbonate. Fängt schon bei  $100^\circ$  an, sich zu zersetzen. Beim Erwärmen mit wässriger Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) auf  $60-70^\circ$  geht sie in Biuret über (BAUMANN, *B.* 8, 709).  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ . Liefert, beim Kochen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , Thiobiuret  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{SO}$ . Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Salmiaklösung auf  $140^\circ$  entsteht Dicyandiamidin  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4$ . Beim Erhitzen des Kaliumsalzes mit alkoholischer Kalilauge erfolgt Spaltung in Cyansaure und Cyanamid (EMICH, *M.* 10, 343).

$\text{Na} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ . —  $\text{K} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ . Rinden. —  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Äußerst leicht löslich in Wasser, wenig löslich in heissem absoluten Alkohol. —  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . GroÙe, himmelblaue Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die wässrige Lösung scheidet beim Kochen ein dunkelgrünes Pulver  $\text{Cu} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  aus, das sich nicht in Wasser und nur schwer in kalter Essigsäure löst. (Charakteristische Reaktion). —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$ . Farbloses, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht in  $\text{NH}_3$ . Scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung in kleinen Nadeln aus.

**Aethylcarbamincyanid**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O} = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid mit Aethylcarbanonimid (WUNDERLICH, *B.* 19, 449). — Das Natriumsalz ist in Alkohol wenig löslich. Säuren fällen daraus das Aethylcarbamincyanid, das beim Erwärmen mit Wasser, unter Abspaltung von Cyanamid, zerfällt. —  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Grünes Krystallpulver (HECHT, *B.* 25, 820). —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ .

**Allylcarbamincyanid**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O} = \text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ . —  $\text{Na} \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ . *D.* Wie beim Natriumsalze des Aethylcarbamincyanids (HECHT, *B.* 25, 821). — Amorph. Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $246^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol. —  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{O} \cdot \text{Cu} \cdot \text{OH}$ . Grüner Niederschlag.

**Thiocarbamincyanid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{S} = \text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ . Die Natriumverbindungen der Alkylderivate des Thiocarbamincyanids fallen aus beim Versetzen der alkoholischen Lösung von Natriumcyanamid mit Senfölen (WUNDERLICH, *B.* 19, 449). — Die Natriumverbindungen krystallisiren und geben mit  $\text{CuSO}_4$  weiße, flockige Niederschläge. Die alkylirten Thiocarbamincyanide liefern, beim Kochen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , alkylirte Dithiobiurete. WUNDERLICH stellte die folgenden Verbindungen dar:  $\text{NH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CS} \cdot \text{N} \cdot \text{Na} \cdot \text{CN}$  — liefert mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  den bei  $106^\circ$  schmelzenden Ester  $\text{NH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ ; —  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CS} \cdot \text{N} \cdot \text{Na} \cdot \text{CN}$  — liefert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  den bei  $162^\circ$  schmelzenden Ester  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ ; —  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CS} \cdot \text{N} \cdot \text{Na} \cdot \text{CN}$  — liefert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  den bei  $110^\circ$  schmelzenden Ester  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ .

**Methylthiocarbaminmethylecyanid**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{S} = \text{NH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ . *B.* Man vermicht vorsichtig gleiche Moleküle Methylsenföl und Natriumcyanamid (in alkoholischer Lösung) und verdampft das Gemisch mit 1 Mol.  $\text{CH}_3\text{J}$  zur Trockne (HECHT, *B.* 23, 1658). — Perlmutterglänzende Blätter (aus Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei  $194-195^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in  $\text{CHCl}_3$ , sehr schwer in Aether,  $\text{CS}_2$  und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**Aethylthiocarbaminäthylecyanid**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S} = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ . *B.* Aus Aethylthiocarbaminnatriumcyanid und Aethyljodid, in alkoholischer Lösung (HECHT, *B.* 23, 1660). — Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.:  $98,2^\circ$ .

**Propylthiocarbaminmethylecyanid**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S} = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ . *B.* Aus Propylthiocarbaminnatriumcyanid und Methyljodid (HECHT, *B.* 23, 1662). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.:  $115^\circ$ .

**Methylthiocarbaminpropylecyanid**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{S} = \text{NH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CS} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ . *B.* Aus (1 Mol.) Methylthiocarbaminnatriumcyanid (dargestellt aus Methylsenföl und Natriumcyanamid) und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (HECHT, *B.* 23, 1659). — GroÙe, glänzende Blätter oder Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $90,5^\circ$ . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Ligroin, ziemlich schwer in Aether und  $\text{CS}_2$ , leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, äußerst leicht in  $\text{CHCl}_3$  und Aceton.

**Aethylthiocarbaminpropyleyamid**  $C_7H_{13}N_3S = NH(C_2H_5).CS.N(C_3H_7).CN$ . *B.* Aus Aethylthiocarbaminnatriumcyamid und Propyljodid (HECHT, *B.* 23, 1660). — Feine Nadeln oder Blättchen. Schmelzp.: 74,7°.

**Propylthiocarbaminäthyleyamid**  $C_7H_{13}N_3S = NH(C_2H_7).CS.N(C_3H_5).CN$ . *B.* Aus Propylthiocarbaminnatriumcyamid und Aethyljodid (HECHT, *B.* 23, 1662). — Undeutliche Blättchen (aus heissem Wasser). Schmelzp.: 56°.

**Propylthiocarbaminpropyleyamid**  $C_8H_{15}N_3S = NH(C_3H_7).CS.N(C_3H_7).CN$ . Krystallpulver, aus feinen Nadeln bestehend (aus Wasser). Schmelzp.: 56° (HECHT, *B.* 23, 1662).

**Methylthiocarbaminallyleyamid**  $C_6H_9N_3S = NH(CH_3).CS.N(C_3H_5).CN$ . *B.* Aus Methylthiocarbaminnatriumcyamid und Allyljodid (HECHT, *B.* 23, 1659). — Lange, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 77,5°.

**Aethylthiocarbaminallyleyamid**  $C_7H_{11}N_3S = NH(C_2H_5).CS.N(C_3H_5).CN$ . *B.* Aus Aethylthiocarbaminnatriumcyamid und Allyljodid (HECHT, *B.* 23, 1661). — Perlmutterglänzende Blättchen. Schmelzp.: 81,2°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Aether,  $CS_2$  und Benzol, sehr leicht in Eisessig,  $CHCl_3$  und Aceton.

**Allylthiocarbaminäthyleyamid**  $C_7H_{11}N_3S = NH(C_2H_5).CS.N(C_2H_5).CN$ . *B.* Aus Allylthiocarbaminnatriumcyamid mit Aethyljodid (HECHT, *B.* 23, 1663). — Feine Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 63,2°.

**Propylthiocarbaminallyleyamid**  $C_8H_{13}N_3S = NH(C_3H_7).CS.N(C_3H_5).CN$ . *B.* Aus Propylthiocarbaminnatriumcyamid und Allyljodid (HECHT, *B.* 23, 1662). — Krystallmasse (aus Wasser). Schmelzp.: 50,5°.

**Allylthiocarbaminpropyleyamid**  $C_8H_{15}N_3S = NH(C_3H_5).CS.N(C_3H_7).CN$ . *B.* Aus Allylthiocarbaminnatriumcyamid und Propyljodid (HECHT, *B.* 23, 1663). — Feine, glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.: 57,3°.

**Allylthiocarbaminallyleyamid**  $C_8H_{11}N_3S = NH(C_3H_5).CS.N(C_3H_5).CN$ . *B.* Aus Allylthiocarbaminnatriumcyamid mit Allyljodid (HECHT, *B.* 23, 1663). — Feine Nadeln. Schmelzp.: 52,4°.

**Melamin (Cyanuramid, Triguanid, Triurettriamidin)**  $C_3H_6N_6 = (CN.NH_2)_3$   
 $= NH:C \begin{smallmatrix} \diagup N:C(NH_2) \\ \diagdown N:C(NH_2) \end{smallmatrix} NH = NH:C \begin{smallmatrix} \diagup NH.C(NH) \\ \diagdown NHC(NH) \end{smallmatrix} NH$  (?). Beim Erhitzen von Rhodan-  
 ammonium (LIEBIG, *A.* 10, 18; 53, 342; vgl. VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 29) entsteht Rhodan-  
 wasserstoffmelamin (CLAUS, *B.* 19, 1915). Entsteht nicht aus Melam durch KOH oder  
 $H_2SO_4$ , sondern ist im rohen Melam bereits enthalten. Beim Erhitzen von Melam mit  
 $NH_3$  (von 30%) auf 150° entstehen Melamin und Ammelin (RATHEE, *B.* 23, 1675). Beim  
 Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit konzentriertem Ammoniak auf 160° entsteht Rhodan-  
 melamin (PONOMAREW, *Z.* 8, 215). Dasselbe Salz erhält man bei raschem Erhitzen von  
 Rhodan ammonium auf 260° (CLAUS, *B.* 9, 1915). Cyanamid wandelt sich beim Erhitzen  
 in Dicyandiamid um. Erhitzt man Letzteres stärker, so entwickelt es  $NH_3$  und bildet  
 Melam und Melamin (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 331). Die alkylirten Cyanamide wandeln  
 sich dagegen vorzugsweise leicht in die dreifachen Kondensationsprodukte (alkylirte Mel-  
 amine) um (HOFMANN, *B.* 3, 266). Beim Erhitzen von Guanidincarbonat mit gleich viel  
 Phenol und etwas Wasser zuerst auf 100° und dann auf 160° (im offenen Kolben) ent-  
 steht Melamin (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 235). Entsteht, neben Melam, beim Erhitzen von  
 Guanidincarbonat für sich auf 180–190° oder mit Dicyandiamid auf 160° (SMOLKA, FRIED-  
 REICH, *M.* 10, 91). I.  $3CH_3N_3 = C_3H_6N_6 + 3NH_3$ . — II.  $CH_3N_3 + C_2H_5N_4 = C_3H_6N_6 +$   
 $NH_3$ . Cyanmelamin (S. 1164) zerfällt, beim Erwärmen mit Salzsäure, in HCN und Mel-  
 amin (BYK, *J. pr.* [2] 20, 346).  $C_7H_{15}N_{13}O = 2C_3H_6N_6 + CNH + H_2O$ . Beim Erhitzen  
 von Trithiocyanursäuretrimethylester mit konzentriertem, wässrigem Ammoniak auf 180°  
 (HOFMANN, *B.* 18, 2759). Aus Cyanurchlorid und konzentriertem, wässrigem Ammoniak  
 bei 100° (Darstellung von Melamin) (CLAËSSON, *B.* 18 [2] 498; HOFMANN, *B.* 18, 2765). —  
*D.* Man kocht 6–7 Stunden lang 20 g rohes Melam mit 100 g KOH und 1 l Wasser,  
 filtrirt vom unzersetzten Melam ab und verdampft das Filtrat (CLAUS, *A.* 179, 121). —  
 Man erwärmt eine halbe Stunde lang 1 Thl. Melam mit 6 Thln. Vitriolöl auf dem  
 Wasserbade und fällt die filtrirte Lösung mit Alkohol. Den Niederschlag kocht man mit  
 Wasser; dann krystallisirt, beim Erkalten der abfiltrirten Lösung, Melaminsulfat (JÄGER,  
*B.* 9, 1554). — Monokline Prismen (WEIBULL, *J. pr.* [2] 33, 292). Schwer löslich in  
 kaltem Wasser, leicht in heissem. Schwer löslich in kochendem, absolutem Alkohol,  
 ziemlich leicht in heissem, konzentriertem Glycerin. Lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen  
 sublimiren; entwickelt bei stärkerem Erhitzen  $NH_3$  und hinterlässt Mellon. Zerfällt, beim  
 Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure oder Schwefelsäure, in  $NH_3$  und Ammelid. Ver-  
 wandelt sich, bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salpetersäure, erst in Ammelin,  
 dann in Ammelid und zuletzt in Cyanursäure (KNAPP, *A.* 21, 256). Bildet beim Schmelzen



mit Aetzkali Kaliumcyanat und Mellonkalium. Aethylbromid wirkt bei 105° nicht auf Melamin ein; erhitzt man Melamin mit Aethylbromid (oder Aethyljodid) und Wasser auf 105°, so bildet sich Bromwasserstoffmelamin und Alkohol. — Kräftige, einsäurige Base; fällt  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MnO}$  u. s. w. aus ihren Salzen.

Salze: LIEBIG, *A.* 10, 21. —  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\cdot\text{HCl}$  (LIEBIG, *A.* 26, 187). Nadeln. Hält  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; unlöslich in Alkohol (BYK, *J. pr.* [2] 20, 345). —  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\cdot\text{HCl})_3\cdot\text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . *D.* Man rührt Melamin mit konzentrierter Salzsäure zum Brei an und löst diesen in sehr starker Platinchloridlösung (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 293; HOFMANN, *B.* 18, 2760). — Dicke, sechsseitige Prismen (aus heißer, konzentrierter Platinchloridlösung). —  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$  (?). Dünne, feine Nadeln (HOFMANN). —  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $+ 3\text{H}_2\text{O}$  (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 13, 332). Feine, kurze Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Hält  $2\text{H}_2\text{O}$  (JÄGER, *B.* 9, 1555) und, nach dem Trocknen bei 130–140°,  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (BYK). —  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ . Kurze, rhombische Prismen; geht beim Lösen in Wasser in das neutrale Salz über (NENCKI, *J. pr.* [2] 17, 237). — Oxalat  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Schwer löslich in Wasser.

Rhodanwasserstoffmelamin  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\cdot\text{CNSH}$ . Entsteht bei raschem Erhitzen von Rhodanammonium auf 250°, bis die Masse fest wird (CLAUS, *B.* 9, 1915). Dasselbe Salz bildet sich beim Erhitzen von 4 g Pseudoschwefelcyan mit 45 cc starkem Ammoniak auf 160° (PONOMAREW, *Ж.* 8, 215). — Prismatische Krystalle. Löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Wenig löslich in kaltem Wasser.

Melaminsilbernitrat  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\cdot\text{AgNO}_3$ . Krystallinischer Niederschlag (LIEBIG). Löslich in kochendem Wasser und in  $\text{NH}_3$  (BYK, *J. pr.* [2] 20, 343). Kocht man den Niederschlag mit überschüssiger, konzentrierter Silberlösung, so löst er sich auf, und beim Erkalten krystallisiert die Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\cdot 2\text{AgNO}_3$  in Nadeln (ZIMMERMANN, *B.* 9, 289). Dieses Disilbernitrat wandelt sich, beim Uebergießen mit  $\text{NH}_3$ , in ein amorphes Pulver  $\text{C}_3\text{H}_6\text{Ag}_2\text{N}_6$  um (ZIMMERMANN).

Alkylderivate des Melamins. Vom Melamin leiten sich zwei Reihen isomerer Alkylderivate ab. Die eine Reihe — jene der normalen Derivate — entsteht beim Erhitzen von Trithiocyanursäureestern oder von Cyanurchlorid mit Basen.  $(\text{CN}\cdot\text{SCH}_3)_3 + 3\text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = (\text{CN}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3)_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{SH}$ . Es sind krystallisierte Körper, die sich mit Säuren verbinden und, beim Erhitzen mit Salzsäure, in Cyanursäure und Basen zerfallen.  $(\text{CN}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{CN}\cdot\text{OH})_3 + 3\text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . Dass diesen Derivaten nicht etwa die Formel  $(\text{NH}\cdot\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_3$  zukommt, folgt daraus, dass auch sekundäre Basen, in gleicher Weise, auf Cyanurchlorid oder Thiocyanursäureester einwirken.  $(\text{CN}\cdot\text{Cl})_3 + 3\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = [\text{CN}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 + 3\text{HCl}$ . Von Salzsäure wird dieses Hexaäthylmelamin in Cyanursäure und Diäthylamin zerlegt.  $[\text{CN}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{CN}\cdot\text{OH})_3 + 3\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Wollte man dem Hexaäthylmelamin die Formel  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{C}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3$  geben, so müsste dasselbe, bei der Spaltung durch Wasser, in Cyanursäure und Äthylamin zerfallen, was nicht der Fall ist.  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{C}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3 + 6\text{H}_2\text{O} = (\text{CN}\cdot\text{OH})_3 + 3\text{NH}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + 3\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ .

Die andere Reihe — jene der Isoderivate — entsteht durch Abdampfen der Lösungen von alkyltem Cyanamid.  $3\text{CN}\cdot\text{NH}(\text{CH}_3) = [\text{CN}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}]_3$ . Auch diese Derivate krystallisieren, zerfallen aber, beim Behandeln mit Säure, in  $\text{NH}_3$  und Cyanursäureester.  $[\text{CN}(\text{CH}_3)\cdot\text{NH}]_3 + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{CNO}\cdot\text{CH}_3)_3 + 3\text{NH}_3$ .

Dimethylmelamin  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_6 = (\text{CN})_3(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)_2\cdot\text{NH}_2$ . *B.* Aus Dimethylamminchlorid und wässerigem Ammoniak bei 150° (HOFMANN, *B.* 18, 2768). — Krystallinisch. Löslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren.

Trimethylmelamin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6 = [\text{CN}\cdot\text{NH}(\text{CH}_3)]_3$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit wässriger Methylaminlösung (von 33%) auf 180° (HOFMANN, *B.* 18, 2763). Bei mehrstündigem Erhitzen des Chlorids  $(\text{CN})_3(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)_3\text{Cl}$  mit einer Lösung von Methylamin in Holzgeist auf 100° (KLASON, *B.* 18 [2] 498; HOFMANN, *B.* 18, 2767). — *D.* Man leitet Methylamin in eine ätherische Lösung von Cyanurchlorid und erhitzt das gefällte Chloreyanurdimethyldiamin mit Methylamin (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 293). — Schmelzp.: 115° (KL.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, in Natronlauge weniger als in Wasser. Verändert sich nicht bei 200°. Wird von Salzsäure bei 100° nicht verändert; bei 150° erfolgt Spaltung in Methylamin und Cyanursäure. —  $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6\cdot\text{HCl})_3\cdot\text{PtCl}_4$ . Prismen. —  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6\cdot 2\text{HCl}\cdot\text{PtCl}_4$ . Lange Nadeln. In Wasser viel leichter löslich als das vorhergehende Platinsalz.

Isotrimethylmelamin  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = (\text{CN}\cdot\text{CH}_3)_3(\text{NH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  (?). *B.* Methylcyanamid geht, beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, rasch in Isotrimethylmelamin über (HOFMANN, *B.* 3, 264; 18, 2784). — Nadeln. Schmelzp.: 179°. Sublimiert schon wenig oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Reagiert alkalisch. Salzsäure erzeugt zunächst Dimethylmelanurensäure und dann  $\text{NH}_3$  und

Cyanursäuretrimethylester (Schmelzp.:  $177^\circ$ ). —  $C_6H_{12}N_6 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Blättchen, sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (H.). Hält  $3H_2O$ , die bei  $100^\circ$  entweichen (BAUMANN, B. 6, 1372). —  $C_6H_{12}N_6 \cdot 2HCl \cdot AuCl_3$ . Nadeln (H.).

**Hexamethylmelamin**  $C_6H_{18}N_6 = [CN.N(CH_3)_2]_3$ . B. Beim Zusammenschmelzen von je 5 g salzsaurem Dimethylamin und Cyanurchlorid (HOFMANN, B. 18, 2773). Sowie die Entwicklung von HCl aufhört, löst man das Produkt in siedendem Wasser, fällt die filtrirte Lösung mit Natron und krystallisirt den Niederschlag aus Alkohol um. Entsteht auch beim Schmelzen von Cyanurchlorid mit salzsaurem Trimethylamin (HOFMANN).  $(CN.Cl)_3 + 3N(CH_3)_3 = C_6H_{18}N_6 + 3CH_3Cl$ . — Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $171$  bis  $172^\circ$ . Wird von HCl bei  $200^\circ$  zerlegt in Dimethylamin und Cyanursäure. Verbindet sich mit Säuren. —  $(C_6H_{18}N_6.HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Lange, dünne Nadeln. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol.

**Triäthylmelamin**  $C_6H_{18}N_6 = [CN.NH(C_2H_5)]_3$ . B. Aus Trithiocyanursäuretrimethylester oder besser aus Cyanurchlorid und alkoholischem Aethylamin bei  $100^\circ$  (HOFMANN, B. 18, 2775; KLASON, J. pr. [2] 33, 294). — Nadeln (aus Wasser); Prismen (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $73-74^\circ$ . Außerst leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in siedendem Wasser. Löslich in Benzol. —  $(C_6H_{18}N_6.HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Schwer lösliche, lange, feine Nadeln. —  $C_6H_{18}N_6 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$  (KL.). —  $2C_6H_{18}N_6 + AgNO_3$ . Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Fällen einer Lösung von Triäthylmelamin in verdünntem Alkohol mit  $AgNO_3$ . Krystallisirt (aus heissem Wasser) in feinen Nadeln.

**Isotriäthylmelamin**  $(CN.C_2H_5)_3(NH)_3 + 4H_2O$ . B. Bei mehrmaligem Eindampfen einer wässrigen Lösung von Aethylcyanamid auf dem Wasserbade (HOFMANN, B. 2, 602). — D. Man trägt  $HgO$  in die Lösung von Aethylthioharnstoff in absolutem Alkohol ein und verdunstet die filtrirte Lösung (HOFMANN, B. 18, 2788). — Krystallisirt, aus Wasser, mit  $4H_2O$  in Nadeln. Sehr löslich in Wasser und Alkohol. Reagirt alkalisch. Geht, beim Aufkochen mit Salzsäure, in Triäthylmelamin  $C_6H_{18}(C_2H_5)_3N_6O$  über und zerfällt, beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, in  $NH_3$  und Cyanurester  $(CN)_3(OC_2H_5)_3$  (Schmelzp.:  $95^\circ$ ) (HOFMANN, B. 3, 266). —  $C_6H_{18}N_6 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Leicht löslich in Wasser. —  $C_6H_{18}N_6 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$  (bei  $100^\circ$ ). Rhombische Krystalle.

**Hexaäthylmelamin**  $C_{15}H_{30}N_6 = [CN.N(C_2H_5)_2]_3$ . B. Beim Eintröpfeln von Diäthylamin auf stark abgekühltes Cyanurchlorid (HOFMANN, B. 18, 2778). — Flüssig. Löslich in Alkohol und Salzsäure. Wird von Salzsäure, bei  $150^\circ$ , zerlegt in Diäthylamin und Cyanursäure. —  $(C_{15}H_{30}N_6.HCl)_2 \cdot PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Derbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. —  $C_{15}H_{30}N_6.HCl \cdot AuCl_3$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

**Isotrisoamylmelamin**  $C_{18}H_{36}N_6 = (CN.NH.C_5H_{11})_3$ . Zäher, stark alkalischer Syrup, unlöslich in Wasser (HOFMANN, B. 3, 264). —  $C_{18}H_{36}N_6 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ .

**Triäthylidenmelamin**  $C_9N_6(C_2H_5)_3$ . B. Aus Aldehyd und Cyanamid s. S. 1440.

**Formomelamin** (?)  $C_4H_6N_6O = C_3H_5(CHO)N_6$ . B. Beim Erhitzen von Oxaläther mit Cyanamid auf  $110-120^\circ$  (MULDER, B. 7, 1631). — Schwach gelb gefärbt. Unlöslich in Wasser.

**Melidoessigsäure**  $C_5H_8N_6O_2 = (CN)_3N_3H_5 \cdot CH_3 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Cyanamid mit Chloressigsäureester und Natriumäthylat (DRECHSEL, J. pr. [2] 11, 332).  $2CN.NH_2 + CN.NHNa + CH_3Cl \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 + C_2H_5O \cdot Na = (CN)_3 \cdot N_3H_5 \cdot CH_3 \cdot CO_2Na + NaCl + C_2H_5O \cdot C_2H_5$ . — D. Die Lösung von 5 g Natrium in absolutem Alkohol wird mit der Lösung von 10 g Cyanamid in 20 ccm absolutem Alkohol versetzt und dann mit dem gleichen Volumen wasserfreien Aethers vermischt. Man gießt die Flüssigkeit vom Niederschlag ab und giebt zu Letzterem eine Mischung von 15 g Chloressigester und 5 g Cyanamid in 10 ccm Alkohol. Das Gemenge wird einige Stunden im Wasserbade erhitzt, dann in Wasser und etwas Natronlauge gelöst und die filtrirte Lösung mit Essigsäure gefällt. Den Niederschlag löst man in möglichst wenig siedendem Wasser und vermischt die Lösung mit dem gleichen Volum concentrirter Salzsäure. Hierdurch wird salzsaure Melidoessigsäure gefällt. — Melidoessigsäure wird aus der salzsauren Lösung, in der Kälte durch  $NH_3$ , als amorpher Niederschlag gefällt; bei Siedehitze ist die Fällung krystallinisch. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol und Aether. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; ziemlich löslich in kochendem und darans in Blättchen oder Täfelchen, bei sehr langsamem Erkalten, in Nadeln krystallisirend. Leicht löslich in festen Alkalien, Barytwasser und Mineralsäuren, nicht löslich in  $NH_3$  und Essigsäure. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in  $NH_3$  und Ammelidoessigsäure  $C_5H_5N_4O_4$ . Beim Erhitzen mit konc. HCl auf  $180^\circ$  entsteht Cyanuroessigsäure  $C_5H_5N_3O_6$ . Verbindet sich mit Basen, Säuren und Salzen.

Das Kalisalz ist krystallinisch, leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in concentrirter Kalilauge. Zieht äußerst rasch Kohlensäure an. —



$C_5H_5N_6O_2 \cdot HCl$  Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Fast unlöslich in konzentrierter Salzsäure. —  $C_5H_5N_6O_2 \cdot HNO_3 + H_2O$ . Rautenförmige Täfelchen. Leicht löslich in heißem Wasser. —  $C_5H_5N_6O_2 \cdot AgNO_3 + H_2O$ . Feine Nadelchen, kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. —  $(C_5H_5N_6O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 4H_2O$ . Große, dicke, prismatische Krystalle.

**Ammelidoessigsäure**  $C_5H_5N_4O_4 = (OH)_2(CN)_3(NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man kocht je 1 g Melidoessigsäure mit 30 cem gesättigter Aetzbaryltösung und 4 g krystallisiertem Barythydrat (KRÜGER, *J. pr.* [2] 42, 476).  $C_5H_5N_4O_2 + 2H_2O = C_5H_5N_4O_4 + 2NH_3$ . Man entfernt den Baryt durch  $H_2SO_4$ . — Täfelchen. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $NH_4 \cdot C_5H_5N_4O_4 + 2H_2O$ . —  $Na \cdot \bar{A} + 2H_2O$ . —  $K \cdot \bar{A} + 2H_2O$ . —  $Ca \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$ . —  $Sr \cdot \bar{A}_2 + 4H_2O$ . Täfelchen. —  $Ba \cdot \bar{A}_2 + 8H_2O$ . Täfelchen. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem. —  $Pb \cdot \bar{A}_2$ . Unlösliche Kryställchen. —  $Cu \cdot \bar{A}_2 + 6H_2O$ . Hellblaue Täfelchen. Unlöslich in kaltem Wasser.

**Cyanuroessigsäure**  $C_5H_5N_3O_6 + H_2O = (OH)_2(CN)_3(O) \cdot CH_2 \cdot CO_2H + H_2O$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Melidoessigsäure mit konc.  $HCl$  auf  $180^\circ$  (KRÜGER, *J. pr.* [2] 42, 487).  $C_5H_5N_3O_2 + 3H_2O = C_5H_5N_3O_6 + 3NH_3$ . Man löst die ausgeschiedene Säure in absolutem Alkohol, verdunstet die Lösung zur Trockne und krystallisiert den Rückstand wiederholt aus Wasser um. Entsteht auch bei mehrstündigem Kochen von 3 g Chloressigsäure mit 4 g Cyanursäure, 5,1 g  $NaOH$  und etwas Wasser (Kr.). — Prismen und Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. —  $K \cdot \bar{A} + H_2O$ . Säulen, leicht löslich in Wasser. —  $Cu \cdot \bar{A}_2 + 2H_2O$ . Schwachblaue Tafeln. —  $Ag \cdot \bar{A} + H_2O$ . Flockiger Niederschlag, der durch Kochen krystallinisch wird.

**Aethylester**  $C_7H_9N_3O_5 = C_5H_4N_3O_5 \cdot C_2H_5$ . Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.:  $208^\circ$  (KRÜGER). Liefert ein Silbersalz.

**Cyanmelamidin**  $C_7H_{15}N_{13}O$  s. S. 1164.

**Melam**  $C_6H_6N_{11}$ . *B.* Beim Erhitzen von Rhodanammonium (LIEBIG, *A.* 10, 10).  $16NH_4 \cdot SCN = 2C_6H_6N_{11} + 5(NH_4)_2S + 4CS_2 + 3H_2S$ . Man erhält um so mehr Melam, je rascher und je höher das Rhodanammonium erhitzt wird. Man erhitzt dasselbe in einer Retorte (im Metallbade) auf  $300^\circ$ , solange noch Dämpfe entweichen (CLAUS, *A.* 179, 118). Das Rohprodukt enthält Melamrhodanid und Melem. Man kocht es mit Wasser aus und behandelt es dann mit verdünnter, kalter Kalilauge. Das Ungelöste kocht man mit großen Mengen sehr verdünnter Salzsäure und fällt die Lösung mit überschüssigem Kali (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 286) — Körniges Pulver, unlöslich in Wasser. Etwas löslich in Säuren. Indifferent. Zerfällt beim Erhitzen in  $NH_3$  und Mellon. Löst sich in kochender, mäßig starker Kalilauge und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. (Reinigen des Melams.) Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge oder Säuren, in  $NH_3$  und Ammelin; mit  $NH_3$  entstehen bei  $150^\circ$ , Ammelin und Melamin. Beim Schmelzen mit Kali liefert Melam Kaliumcyanat. Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure werden  $NH_3$  und Ammelin gebildet. Beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure entsteht Cyanursäure.

**Melem**  $C_6H_6N_{10} = NH_2 \cdot (CN)_3 \cdot (NH)_2 \cdot (CN)_3 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von  $NH_4 \cdot SCN$  auf  $260^\circ$  (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 287). — *D.* Man digerirt das rohe Melam (s. d.) (1 Thl.) mit 4 Thln.  $KOH$  und 80 Thln.  $H_2O$  24 Stunden lang auf dem Wasserbade, wobei Melem fast unangegriffen bleibt, Melam aber in Ammelin übergeht (KLASON). — Zerfällt, beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge, in  $NH_3$  und Ammelid.

**Ammelin (Triuretdiamidin)** (vgl. Diamidocyanursäure)  $C_8H_5N_5O = (CN)_3 \cdot (NH)_2$ .  $OH = NH : C \begin{pmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot C(NH) \end{pmatrix} NH$ . *B.* Bei anhaltendem Kochen von Melam mit konzentrierter Kalilauge oder mit Salzsäure (LIEBIG, *A.* 10, 24; KLASON, *J. pr.* [2] 33, 286).  $C_6H_6N_{11} + 2H_2O = 2C_8H_5N_5O + NH_3$ . Beim Kochen von Chloreycanuridamid mit Alkalien; beim Behandeln von Thioammelin mit  $KMnO_4$ ; beim Kochen von Diamidocyanurester oder von Diamidothiocyaneurester mit  $HCl$  (KLASON). Beim Erhitzen von Dicyandiamid mit Harnstoff oder mit Cyanursäure (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 9, 701) oder mit Urethan oder  $KCON$  (BAMBERGER, *B.* 23, 1858; SM., *Fr.*, *M.* 11, 42).  $C_6H_4N_4 + CH_3N_3O = C_8H_5N_5O + NH_3$ . Beim Erhitzen von Diguandinsulfat mit Harnstoff auf  $150$ – $160^\circ$  oder mit Urethan auf  $190^\circ$  (SM., *Fr.*, *M.* 10, 95; 11, 45).  $C_3H_7N_5 + CH_4N_3O = C_8H_5N_5O + 2NH_3$ . — Mikroskopische, baumförmig verwachsene Nadeln. 1 Thl. löst sich bei  $23^\circ$  in 4677 Thln. und bei  $100^\circ$  in 1260 Thln. Wasser (SM., *Fr.*). Unlöslich in Alkohol und Aether; löslich in Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Löst sich in warmer Sodaauslösung, fällt aber, beim Abkühlen, fast völlig wieder aus (Unterschied und Trennung von Melanurensäure). Löslich in  $NH_3$ . Löslich in Kalilauge und daraus durch Essigsäure oder Ammoniaksalze fällbar. Zerfällt beim Erhitzen in  $NH_3$  und Mellon. Spaltet sich, beim

Lösen in warmem Vitriolöl, in  $NH_3$  und Melanurensäure. Geht, bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure, in  $NH_3$  und Ammelid und zuletzt in Cyanursäure über (KNAPP, A. 21, 255). Verbindet sich mit Mineralsäuren; die Salze werden aber durch Wasser theilweise zersetzt, unter Abscheidung von Ammelin. —  $C_3H_5N_5O \cdot HCl$ . Kleine Prismen; sehr schwer löslich in Wasser (KL.). —  $(C_3H_5N_5O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Ziemlich schwer lösliche Nadeln (RATHKE, B. 20, 1063). —  $C_3H_5N_5O \cdot HNO_3$ . Lange, quadratische Säulen (L.); Nadeln (BYK, J. pr. [2] 20, 347). —  $C_3H_5N_5O \cdot AgNO_3$ . Krystallinischer Niederschlag. Die Lösung des Ammelins in konzentriertem Ammoniak giebt mit  $AgNO_3$  einen pulverigen Niederschlag  $C_3H_5N_5O \cdot Ag \cdot OH$  (LAURENT, GERHARDT, Berz. Jahresb. 27, 72; BYK). Leicht löslich in Ammoniak). —  $2C_3H_5N_5O + H_2SO_4 + H_2O$ . Pulver (SMOLKA, FRIEDREICH). —  $2C_3H_5N_5O + H_2CrO_4 + 2H_2O$ . Gelbes Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser (SM., FR.). — Oxalat  $2C_3H_5N_5O + C_2H_2O_4$ . Niederschlag (SM., FR.).

**Dimethylammelid**  $C_5H_9N_5O = (CN)_3(NH \cdot CH_3)_2 \cdot OH$  (vgl. Dimethylamidocyanursäure). B. Beim Abdampfen von Dimethylammelinchlorid mit verdünnten Säuren oder beim Erhitzen desselben mit Wasser auf  $200^\circ$  (HOFMANN, B. 18, 2770). Man fällt die Lösung mit  $NH_3$ . — Undeutlich krystallinischer Niederschlag. Verkohlt oberhalb  $250^\circ$ , ohne zu schmelzen. Kaum löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, löslich in Natron. Verbindet sich mit Basen und Säuren. —  $(C_5H_9N_5O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Lange, schwer lösliche Nadeln.

**Aethylammelid** (Diamidocyanursäureäthylester)  $C_6H_9N_5O = C_3H_4N_5O(C_2H_5)_2$ . B. Entsteht bei etwas längerer Einwirkung von  $NH_3$  auf Cyanätholin (HOFMANN, OLSHAUSEN, B. 3, 275). — Krystalle. Schmelzp.:  $190-200^\circ$ . In Alkohol weit schwerer löslich als Amidocyanursäurediäthylester. Giebt mit  $AgNO_3$  eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung.

**Diäthylammelid**  $C_7H_{13}N_5O = C_3H_3N_5O(C_2H_5)_3$ . B. Aus Cyanurchlorid und Aethylamin und Behandeln des Produktes mit  $HCl$  (HOFMANN, B. 18, 2776). —  $(C_7H_{13}N_5O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ .

**Triäthylammelid**  $C_9H_{17}N_5O = C_3H_2N_5O(C_2H_5)_4$ . B. Beim Aufkochen von Triäthylammelid mit Salzsäure (HOFMANN, B. 2, 604). — Syrup. —  $(C_9H_{17}N_5O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Vierseitige Prismen, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

**Diamidocyanursäure**  $C_3H_5N_5O = (NH_2)_2(CN)_3 \cdot OH$ . B. Bei sechs- bis achtstündigem Erhitzen von polymerem Trichloracetnitril mit wässrigem Ammoniak auf  $120^\circ$  (WEDDIGE, J. pr. [2] 33, 86).  $(CCl_3 \cdot CN)_3 + 2NH_3 + H_2O = C_3H_5N_5O + 3CHCl_3$ . Versetzt man die Lösung von Diamidoperechloromethylcyanidin (aus polymerem Trichloracetnitril und  $NH_3$  bereitet) in  $HCl$  mit  $NH_3$ , so entsteht ebenfalls Diamidocyanursäure (WEDDIGE).  $(CN)_3(NH_2)_2 \cdot CCl_3 + H_2O = C_3H_5N_5O + 3CHCl_3$ . — Kleine Nadeln. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. Löst sich in Natronlauge und in Säuren. Verhält sich ganz wie Ammelin und unterscheidet sich von diesem nur durch seine krystallinische Struktur. —  $(C_3H_5N_5O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Lange, gelbe Prismen.

**Aethylester**  $C_5H_9N_5O = (NH_2)_2 \cdot C_3N_5O \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus Amidocyanursäurediäthylester und konc.  $NH_3$  (HOFMANN, B. 19, 2080). — Krystalle. Schmelzp.  $190-200^\circ$ . —  $(C_5H_9N_5O \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Krystallinisch. Wird durch Wasser sofort zersetzt.

**Dimethylamidocyanursäure**  $C_5H_9N_5O = (CN)_3(NH \cdot CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen von polymerem Trichloracetnitril mit wässrigem Methylamin auf  $120^\circ$  (WEDDIGE, J. pr. [2] 33, 89).  $(CN \cdot CCl_3)_3 + 2NH_2 \cdot CH_3 + H_2O = C_5H_9N_5O + 3CHCl_3$ .

Identisch mit Dimethylammelid (?) (s. o.).

**Chlorid** (Chlorocyanamid, Chloreyanurdiamid)  $C_3H_4ClN_5 = (CN)_3(NH_2)_2 \cdot Cl$ . B. Bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Cyanurchlorid (LIEBIG, A. 10, 43; LAURENT, GERHARDT, A. ch. [2] 19, 90; 20, 98).  $C_3N_3Cl_3 + 4NH_3 = C_3H_4ClN_5 + 2NH_4Cl$ . — Pulver, wenig löslich in heißem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen in  $HCl$ ,  $NH_4Cl$  und Mellon. Löst sich beim Erwärmen in verdünnter Kalilauge, dabei in  $HCl$  und Ammelin  $C_3H_5N_5O$  zerfallend. Wird von  $NH_3$ , bei  $100^\circ$ , in Melamin umgewandelt. Mit KHS entsteht Thioammelid.

**Chlorid**  $C_5H_8N_5Cl = (CN)_3(NH \cdot CH_3)_2 \cdot Cl$ . B. Beim Uebergießen von Cyanurchlorid mit einer Lösung von Methylamin in Holzgeist (HOFMANN, B. 18, 2766; vgl. CLAËSSON, B. 18 [2] 498). — Nadeln. Schmilzt bei  $241^\circ$  unter Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löst sich nicht ganz unzersetzt in siedendem Eisessig. Liefert mit Ammoniak Dimethylmelamin und mit Methylamin bei  $100^\circ$  Trimethylmelamin. Zerfällt, beim Abdampfen mit  $HCl$  oder beim Erhitzen mit Wasser auf  $200^\circ$ , in  $HCl$  und Dimethylammelid. Mit Natriummethylat entsteht Dimethylammelidmethyläther.

**Chlorid**  $C_5H_7ClN_4O = (CN)_3(NH \cdot CH_3)(OCH_3) \cdot Cl$ . B. Entsteht, neben dem Chlorid  $C_5H_8N_5Cl$ , aus Cyanurchlorid und Methylamin, gelöst in Holzgeist (HOFMANN, B. 18, 2771).  $(CNCl)_3 + NH_2 \cdot CH_3 + CH_3 \cdot OH = C_5H_7ClN_4O + 2HCl$ . Man verdampft das Filtrat vom



Chlorid  $C_5H_5N_5Cl$ , wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser und krystallisiert ihn aus heissem Wasser um. — Nadeln. Schmelzp.:  $155^\circ$ . Löslich in Alkohol und Aether. Verbindet sich mit Säuren. Zersetzt sich beim Aufkochen mit Salzsäure.

**Thioammelin (Diaminothiocyansäure)**  $C_3H_5N_5S = SH.C \begin{smallmatrix} \diagup N.C(NH_2) \\ \diagdown NH.C(NH) \end{smallmatrix} N = (CN)_3(NH_2)_2.SH$ . *B.* Bei dreistündigem Erhitzen von je 6–7 g Pseudoschwefelcyan mit 40 cm konzentriertem, wässrigem Ammoniak auf  $100^\circ$  (PONOMAREW, *Ж.* 8, 217).  $C_3N_3HS_3 + 4NH_3 = C_3H_5N_5S + (NH_4)_2S_2$ . Den Röhreninhalt kocht man mit Wasser, bis alles Schwefelammonium verjagt ist, filtriert und dampft das Filtrat ein. Der ausgeschiedene Körper wird mit kaltem Wasser gewaschen, in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Essigsäure ausgefällt. Thioammelinrhodanid entsteht beim Verdampfen von Dicyandiamid mit (2 Mol.) Rhodanammonium und (2 Mol. verd.)  $HCl$  (RATKE, *B.* 18, 3106; 20, 1059).  $C_2H_4N_4 + CNSH = C_3H_5N_5S$ . Beim Behandeln von Chloreyanurdiamid mit einer konzentrierten Lösung von KHS (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 296). Man löst das Produkt in  $NH_3$  und fällt mit Essigsäure. — Feine Nadeln (aus Wasser). 1 Thl. löst sich in 145 Thln. (P.), in 310 Thln. siedenden Wassers (KLASON). Leicht löslich in Natronlauge und Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure. Verbindet sich mit Mineralsäuren. Zerfällt, beim Erhitzen mit festem Aetzkali, in  $NH_3$ , Kaliumcyanat und Rhodankalium. Beim Erhitzen mit konzentriertem Ammoniak auf  $200^\circ$  entstehen Melamin und Schwefelammonium.  $C_3H_5N_5S + 3NH_3 = C_3H_6N_6 + (NH_4)_2S$ . Konzentrierte Salpetersäure und  $KMnO_4$  erzeugen, schon in der Kälte, Ammelin  $C_3H_5N_5O_3$ ; dieselbe Zerlegung bewirkt Natronlauge nach längerem Kochen. Bromwasser oxydirt zu Dithioammelin  $C_6H_8N_{10}S_2$ . Beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $150$ – $160^\circ$  treten  $H_2S$ ,  $NH_3$  und Cyansäure auf. Beim Erhitzen mit Aethylbromid und Alkohol auf  $110^\circ$  entstehen Merkaptan und Ammelin  $C_3H_5N_5O$ . Mit Aethylenbromid und Alkohol entsteht bei  $110^\circ$  Bromäthylthioammelin. — Eine ammoniakalische Silberlösung giebt mit überschüssiger, ammoniakalischer Thioammelinlösung einen flockigen Niederschlag  $C_3H_4N_5S.Ag$ . Bei überschüssiger Silberlösung entsteht ein pulveriger Niederschlag  $C_3H_5N_5S.Ag_2$  (P.) —  $C_3H_5N_5S.HCl$ . Feine Prismen (KL.) —  $(C_3H_5N_5S)_2.H_2SO_4 + 3H_2O$ . Glänzende Blättchen. Außerst schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem (RATKE, *B.* 20, 1061). — Oxalat  $(C_3H_5N_5S)_2.C_2H_2O_4$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in kochendem (RATKE).

**Methylester**  $C_4H_5N_5S = C_3H_4N_5SCH_3$ . *B.* Bei fünfständigem Erhitzen von Tri-thiocyanursäuretrimethylester mit starkem, alkoholischem Ammoniak auf  $160^\circ$  (HOFMANN, *B.* 18, 2757). Man kocht die ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser aus, wobei Dithiomelanurensäuredimethylester ungelöst bleibt. Aus der wässrigen Lösung scheidet sich Thioammelinmethylester aus, den man aus Alkohol umkrystallisiert. — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $268^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, leicht in Salzsäure. Wird, bei längerem Kochen mit Salzsäure, zerlegt in  $CH_3.SH$ ,  $NH_3$  und Cyansäure. —  $(C_4H_5N_5S)_2.PtCl_4$ . Nadeln.

**Aethylester**  $C_5H_7N_5S = C_3H_4N_5S.C_2H_5$ . *B.* Siehe Dithiomelanurensäurediäthylester (S. 1451) (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 299). — Prismen oder Nadeln. Schmelzp.:  $165^\circ$ . Verbindet sich mit Säuren, wird aber durch Säuren leicht in  $C_2H_5.SH$  und Ammelin zerlegt.

**Bromäthylester (Aethylenesterhydrobromid)**  $C_5H_5BrN_5S = BrCH_2.CH_2S.C_3H_4N_5 = C_2H_4S.C \begin{smallmatrix} \diagup N.C(NH_2) \\ \diagdown N.C(NH) \end{smallmatrix} N.HBr$ . *B.* Beim Erhitzen von Thioammelin mit Aethylenbromid und etwas Weingeist auf  $110$ – $120^\circ$  (RATKE, *B.* 20, 1063). — Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. Giebt an  $AgNO_3$  sofort alles Brom als  $AgBr$  ab. Liefert ein schwer lösliches Perbromid, das in orangefarbenen Nadeln krystallisiert. Wird von verd.  $HNO_3$  zu Taurodiammelin  $C_{10}H_{15}N_9S_2O_8$  (s. u.) oxydirt. Beim Einleiten von Chlor in die Lösung des entsprechenden Chloräthylesters  $C_5H_5ClN_5S$  entstehen Tauroammelinanhydrid  $C_6H_7N_5SO_3$  (s. u.) und wenig Taurodiammelin.

**Isomylester**  $C_8H_{15}N_5S = C_3H_4N_5S.C_5H_{11}$ . Krystalle. Schmelzp.:  $178^\circ$  (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 300).

**Tauroammelin**  $C_6H_7N_5SO_3$ . Anhydrid  $C_6H_7N_5SO_3 = OH.C \begin{smallmatrix} \diagup N.C(NH_2) \\ \diagdown N.C(N) \end{smallmatrix} N$ . Beim

Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von Thioammelinchloräthylester  $C_5H_5ClN_5S$  (dargestellt aus dem Bromäthylester  $C_5H_5BrN_5S$  und  $AgCl$ ) (RATKE, *B.* 21, 875). — Krystallschuppen. Fast unlöslich in Wasser. Reagirt sauer. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch Säuren gefällt.

**Taurodiammeln**  $C_{10}H_{15}N_9S_2O_8$ . *B.* Beim Erwärmen des Thioammelnbromäthylesters  $C_5H_8BrN_4S$  (s. S. 1448) mit verd.  $HNO_3$  (RATHKE, *B.* 21, 875). — Feine Prismen (aus Wasser). Bräunt sich bei  $270^\circ$ . Schmilzt noch nicht bei  $290^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Reagirt sauer. Wird durch Kochen mit Alkalien zerlegt in  $NH_3$  und Tauroammeliid.

**Tauroammeliid**  $C_5H_8N_4SO_5 = OH.C \begin{smallmatrix} \diagup N.C(NH_2) \\ \diagdown N-CO \end{smallmatrix} N$ . *B.* Bei einstündigem Kochen  $C_5H_8N_4SO_5H$

von Taurodiammeln mit Barytwasser (RATHKE, *B.* 21, 876).  $C_{10}H_{15}N_9S_2O_8 + 2H_2O = 2C_5H_8N_4SO_5 + NH_3$ . Man entfernt den gelösten Baryt durch kohlensaures  $NH_3$ , verdunstet die Lösung zur Trockne und zerlegt den Rückstand durch  $HCl$ . — Ziemlich schwer lösliche Krystalle. Schmilzt bei  $265-270^\circ$  unter Gasentwicklung. Giebt mit  $CuSO_4$  und  $NH_3$  einen amethystfarbenen Niederschlag (wie Cyanursäure).

**Thiodimethylammelnmethylester**  $C_6H_{11}N_5S = [N(CH_3)]_2C_3H_2N_3SCH_3$ . *B.* Siehe Dithiomethylmelanurensäuredimethylester S. 1451 (HOFMANN, *B.* 18, 2762). Das saure Filtrat von der Darstellung des Dithiomethylmelanuresters wird mit  $NH_3$  neutralisirt und abgedampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und in Salzsäure von  $\frac{1}{2}\%$  gelöst. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $144^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in Aether. Wird von Salzsäure bei  $200^\circ$  zerlegt in  $CH_3SH$ , Methylamin und Cyanursäure. — Die Salze sind meist sehr löslich.

**Thiodiäthylammelnmethylester**  $C_8H_{15}N_5S = (CN)_3(NH.C_2H_5)_2SCH_3$ . *B.* Aus Tri-thiocyanursäuretrimethylester und alkoholischem Aethylamin bei  $140^\circ$  (HOFMANN, *B.* 18, 2775). Man verdunstet das Produkt, kocht den Rückstand mit viel Wasser aus und löst das Ungelöste in  $\frac{1}{2}$ procentiger Salzsäure. Die Lösung wird mit  $NH_3$  neutralisirt und eingedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen und dann in Alkohol gelöst. — Nadeln. Schmelzp.:  $83-84^\circ$ . Verbindet sich mit Säuren.

**Dithioammeliid**  $C_6H_8N_{10}S_2 = (NH_2)_2.C_3N_3.S.S.C_3N_3(NH_2)_2$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von Thioammeln  $C_5H_5N_5S$  in verd. Bromwasserstoffsäure allmählich mit Bromwasser (RATHKE, *B.* 23, 1676). Aus Thioammeln, gelöst in verd. Schwefelsäure, und  $NaNO_2$  (RATHKE). — Krystallpulver. Löslich in Natron. Wird durch verd. Säuren in Ammeln und Thioammeln gespalten. Wird von Zinkstaub (und Natron) zu Thioammeln reducirt.

**Melanurensäure (Triuretamidin)** (vgl. Ammeliid)  $C_6H_4N_4O_2 = (CN)_3(NH_2)(OH)_2 = NH:C \begin{smallmatrix} \diagup NH.CO \\ \diagdown NH.CO \end{smallmatrix} NH$  (?). *B.* Beim Erwärmen von Melam oder Ammeln mit concentrirter Schwefelsäure (LIEBIG, *A.* 10, 30; GABRIEL, *B.* 8, 1166; JÄGER, *B.* 9, 1556). Beim Kochen von Melam mit Kalilauge oder Erwärmen desselben mit Vitriolöl auf  $150^\circ$ ; beim Behandeln von Thioammeliid mit  $KMnO_4$  (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 297). Bei gelindem Erhitzen der Ester der Amidocyanursäure oder Amidothiocyanursäure (KL.). Bei der langsamen Destillation von Harnstoff (LIEBIG, WÖHLER, *A.* 54, 371; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 93; DRECHSEL, *J. pr.* [2] 11, 289). Entsteht in kleiner Menge bei der Einwirkung von  $COCl_2$  auf  $NH_3$  (BOUCHARDET, *A.* 154, 355). Beim Erhitzen von Cyanamid mit Bromcyan auf  $100^\circ$  (CECH, DEHMEL, *B.* 11, 250). Bei sechs- bis achtestündigem Erhitzen von Dicyandiamid mit einer wässrigen Lösung von Ammoniumcarbonat auf  $120-130^\circ$  (BAMBERGER, *B.* 16, 1078, 1703).  $C_2H_4N_4 + CO_2 + NH_3 = C_3H_3N_3O_2.NH_4$ . Entsteht auch, aber in kleinerer Menge, beim Erhitzen von Dicyandiamid mit 12 Thln. Wasser auf  $160-170^\circ$  (BAMBERGER).  $3C_2H_4N_4 + 4H_2O = 2NH_3 + 2C_3H_3N_3O_2.NH_4$ . Beim Erhitzen von (1 Thl.) Guanidincarbonat mit 4 Thln. Harnstoff auf  $160-170^\circ$  (SMOLKA, FRIEDREICH, *M.* 10, 96). Beim Erhitzen von salzsaurem Dicyandiamidin mit Harnstoff auf  $180^\circ$  (SMOLKA, *M.* 11, 203).  $C_6H_8N_4O + CH_3N_2O = C_6H_4N_4O_2 + 2NH_3$ . — *D.* Man übergießt 109 g rohes Melam allmählich mit 300 g Vitriolöl und erwärmt die klar gewordene Lösung fünf Minuten lang auf etwa  $190^\circ$ , bis wieder starke Gasentwicklung eintritt. Dann lässt man erkalten und gießt das Gemisch vorsichtig in 1 l Wasser. Die nach 24 Stunden abgetrennten Krystalle von Melanurensäuresulfat saugt man ab und löst sie, nach dem Waschen, in kochendem Ammoniak. Beim Erkalten erhält man melanurensaures Ammoniak, das bei  $100^\circ$  alles  $NH_3$  verliert (STRIEGLER, *J. pr.* [2] 33, 163). — Pulver, aus mikroskopischen Prismen bestehend. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung von Cyansäure. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; sehr wenig löslich in siedendem Wasser und daraus, beim Erkalten, sich in mikroskopischen Prismen abscheidend. Leicht löslich in concentrirten Mineralsäuren und in Alkalien und aus diesen durch Säuren fällbar. Der Niederschlag löst sich in der überschüssigen (Mineral-) Säure, nicht aber in Essigsäure. Leicht löslich in  $NH_3$ ; löslich in warmer Sodaulösung. Wird von Chlor, Brom,  $HJ$ , Acetylchlorid nicht angegriffen. Mit  $KMnO_4$  entsteht, in



saurer Lösung, Cyanursäure. Zerfällt, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren, in  $\text{NH}_3$  und Cyanursäure. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oberhalb  $170^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ . Mit  $\text{PCl}_5$  entsteht Cyanurechlorid (STRIEGLER, *J. pr.* [2] 32, 128). Geht, beim Erhitzen in einem Strome feuchter Kohlensäure in Cyanamid über. Verbindet sich leicht mit Säuren, gut krystallisirte Salze bildend (GABRIEL, JÄGER).

Salze: STRIEGLER, *J. pr.* [2] 33, 165. —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallkörner, erhalten durch Auflösen von Melanurensäure in verdünntem  $\text{NH}_3$  oder durch längeres Stehen des Diammoniumsalzes in der Mutterlauge. Scheidet sich auch wasserfrei in mikroskopischen Blättchen des rhombischen Systems aus. —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Feine Nadeln des monoklinen Systems. Verliert an der Luft Wasser und  $\text{NH}_3$ . —  $\text{NaC}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Wird durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in die Lösung des Dinatriumsalzes erhalten. — Nadeln. Krystallisirt auch mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in glänzenden Blättchen. —  $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4$ . Nadeln. Wird durch Wasser sofort zersetzt. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4$ . Kugelige Aggregate von rhombischen Pyramiden. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{CaC}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4 + 8(?)\text{H}_2\text{O}$ . Prismen oder Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, fast unlöslich in Wasser. —  $\text{Ba}_2\text{A}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Wird durch Versetzen einer heißen, ammoniakalischen Lösung der Säure mit  $\text{BaCl}_2$  in seideglänzenden Prismen erhalten (BAMBERGER). Hält  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (STRIEGLER). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{PbC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Krystallpulver, erhalten durch Füllen des Baryumsalzes mit Bleizucker (B.). —  $\text{NiC}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (bei  $100^\circ$ ). Hellgrünes Pulver. —  $\text{CoC}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4$  (bei  $100^\circ$ ). Ultramarinblaues Pulver. —  $\text{CuC}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4$ . Hellgrünes Pulver. —  $\text{AgC}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krusten. —  $\text{AgC}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_2 + \text{AgNO}_3(?)$ . Flockiger Niederschlag, erhalten durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit ammoniakalischer Silberlösung (BAMBERGER). —  $\text{AgC}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2$ . B. Wird durch Füllen einer Lösung von Melanurensäure in konc.  $\text{NH}_3$  mit  $\text{AgNO}_3$  erhalten (LAURENT, GERHARDT). Wird beim Erhitzen krystallinisch; hält  $1\text{H}_2\text{O}$  (STRIEGLER). — Aus der Lösung von Melanurensäure in verdünnter Kalilauge wird durch  $\text{AgNO}_3$  ein Salz  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_2(?)$  gefällt (LIEBIG, *A.* 95, 266). —  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HCl}$ . Mikroskopische Nadeln. —  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2\cdot\text{HNO}_3$ . Glänzende Schuppen. —  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (STR.).

Ammelid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_3$ . B. Beim Erhitzen von salpetersaurem Ammelin, bis die anfangs breiig gewordene Masse wieder fest wird (LIEBIG, *A.* 10, 30; KNAPP, *A.* 21, 244). Dieses Produkt bildet ein weißes Pulver, das sich nicht in Wasser löst, aber leicht in Säuren und Kali, sehr wenig in  $\text{NH}_3$  (Melanurensäure löst sich leicht in  $\text{NH}_3$ . LIEBIG, *A.* 95, 266). Bei anhaltendem Kochen mit Säuren zerfällt es in  $\text{NH}_3$  und Cyanursäure. Das Ammelid giebt mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  keine krystallisirte Verbindung (KNAPP). Aus der salpetersauren Lösung werden gar keine oder undeutliche Krystalle erhalten (GABRIEL). (Unterschied von Melanurensäure). — Mit  $\text{AgNO}_3$  erhielt KNAPP Krystalle der Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_3\cdot 2\text{AgNO}_3$ . Durch  $\text{NH}_3$  wird daraus ein Niederschlag  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_3$  gefällt, der sich leicht in  $\text{NH}_3$  und in  $\text{HNO}_3$  löst.

Mellonkalium zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, zunächst in Cyamelursäure, deren Kaliumsalz auskrystallisirt, und in Ammelid, welches aus dem Filtrate vom cyamelursauren Kalium, durch Salmiak, ausgefällt werden kann (HENNEBERG, *A.* 73, 246; LIEBIG, *A.* 95, 269). Durch weiteres Kochen mit Kalilauge zerfällt das Ammelid in Melanurensäure und  $\text{NH}_3$ .  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2 + \text{NH}_3$ . Dieses Ammelid spaltet sich schliesslich in  $\text{NH}_3$  und Cyanursäure. Mit  $\text{AgNO}_3$  giebt es die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_3\cdot 2\text{AgNO}_3$ .

Ammelid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_3$  ist noch in folgenden Reaktionen beobachtet worden:

1. Beim Erhitzen von Isuretin  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  über den Schmelzpunkt (LOSSEN, SCHIFFER-DECKER, *A.* 166, 300). Das Präparat hatte die von LIEBIG angegebenen Eigenschaften. Bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure lieferte es Cyanursäure.

2. Beim Uebergießen von Cyanamid mit wenig Schwefelsäure von  $65\frac{0}{10}$  (BAUMANN, *B.* 6, 1373).  $6\text{CN}\cdot\text{NH}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_3 + 3(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ . Es wird nur ein kleiner Theil Cyanamid in Ammelid übergeführt. Wendet man überschüssige Schwefelsäure an, so entsteht überhaupt kein Ammelid, sondern Harnstoff und Dicyandiamid.

3. Durch Erhitzen von Harnstoff mit überschüssigem Jodcyan auf  $140\text{--}150^\circ$  erhielt POENSGEN (*A.* 128, 339) ein unlösliches, amorphes Pulver, das er für Cyanharnstoff  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$  erklärte. HALLWACHS (*A.* 153, 294) und besonders SCHMIDT (*J. pr.* [2] 5, 36) zeigten aber, dass Cyanharnstoff mit Ammelid identisch ist.  $3\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O} = \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_3$ . Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Kalilauge oder verdünnter Säure wird „Cyanharnstoff“ in Cyanursäure übergeführt.

4. Bei der Elektrolyse von konc. wässerigem Ammoniak, unter Anwendung von Gas-kohle-Elektroden (MILLOT, *Bl.* 46, 245).

Ammidel ist unreine Melanurensäure (?).

**Amidocyanursäuredimethylester (Melanurensäureester?)**  $C_5H_8N_4O_2 = (CH_3O)_2.C_3N_3(NH_2)$ . *B.* Wird als Nebenprodukt (durch die Gegenwart von Feuchtigkeit) bei der Darstellung von Cyanursäuretrimethylester erhalten und bildet sich auch bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf diesen (OLSHAUSEN, HOFMANN, *B.* 3, 273; HOFMANN, *B.* 19, 2072). — Rhombische Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $212^\circ$ . Geruch- und geschmacklos. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem; fast unlöslich in kaltem Aether. In kaltem Wasser viel schwerer löslich, in Salzsäure aber weit leichter als Cyanursäuretrimethylester. Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak werden Melamin, Holzgeist u. s. w. gebildet. —  $(C_5H_8N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Aether. —  $C_5H_8N_4O_2.AgNO_3$ . Schwer lösliche Nadeln.

**Trimethylmelanurensäure**  $C_6H_{10}N_4O_2 = (CN.CH_3)_3(NH)O_2$ . *B.* Beim Aufkochen von Isotrimethylmelamin mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 18, 2786). — Flüssig. Löslich in Wasser. —  $C_6H_{10}N_4O_2.HCl$ . Wird aus der alkoholischen Lösung, durch Aether, in Nadeln gefällt. —  $C_6H_{10}N_4O_2.HCl.AuCl_3$ . Schwer lösliche Nadeln.

**Amidocyanursäurediäthylester**  $C_7H_{12}N_4O_2 = (C_2H_5O)_2.C_3N_3(NH_2)$ . *B.* Entsteht beim Verarbeiten des Rohproduktes der Einwirkung von  $CNCl$  auf Natriumäthylat oder bei mehrstündigem Erhitzen von rohem Cyanätholin mit wässerigem Ammoniak im Rohr auf  $100^\circ$  (HOFMANN, OLSHAUSEN, *B.* 3, 274; HOFMANN, *B.* 19, 2079). — Prismen. Schmelzp.:  $97^\circ$ . Löslich in Wasser, Alkohol und in warmem Aether. Giebt mit  $NH_3$ , in der Kälte, Diamidocyanursäurediäthylester (s. S. 1447). — Die Verbindung  $C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$  krystallisiert unzersetzt aus Wasser in Nadeln. —  $2C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$ . Nadeln. Schmilzt gegen  $100^\circ$ . Geht, beim Umkrystallisiren aus Wasser, in die Verbindung  $C_7H_{12}N_4O_2.AgNO_3$  über, die bei  $175-177^\circ$  schmilzt.

**Triäthylmelanurensäure**  $C_9H_{16}N_4O_2 = (CN.C_2H_5)_3(NH)O_2$ . *B.* Beim Aufkochen von Isotriäthylmelamin mit Salzsäure (HOFMANN, *B.* 18, 2789). —  $(C_9H_{16}N_4O_2.HCl)_2.PtCl_4$ . Nadeln.

**Dithiomelanurensäure (Amidodithiocyanursäure)**  $C_3H_4N_4S_2 = NH_2(CN)_3(HS)_2$ . *B.* Beim Kochen von Pseudoschwefelcyan mit Kaliumsulfhydrat (JAMIESON, *A.* 59, 339).  $2C_3H_4N_4S_2 + 2H_2O = C_3H_4N_4S_2 + CO_2 + 2CNSH + S_2$ . Entsteht in sehr kleiner Menge beim Erhitzen von Pseudoschwefelcyan mit wässerigem Ammoniak auf  $100^\circ$ , neben Thioammelin (PONOMAREW, *Ж.* 8, 222). — *D.* Man erwärmt Pseudoschwefelcyan mit gesättigtem Ammoniumsulfhydrat, so lange noch  $H_2S$  entweicht, dann filtrirt man vom ausgeschiedenen Schwefel ab und concentrirt das Filtrat. Erst scheidet sich ein Krystallpulver ab, dann kleine Nadeln von Thiomelanurensäure. Letztere führt man, durch Kochen mit Wasser und  $BaCO_3$ , in das Baryumsalz über und zerlegt dieses durch Essigsäure (PONOMAREW). — Kleine Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser. 1 Thl. löst sich in 367 Thln. kochenden Wassers (P.). Viel leichter löslich in Rhodanammونیumlösung. Fast unlöslich in Alkohol und Aether. Geht, beim Erhitzen mit Säuren ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ), in Cyanursäure über.  $NH_2(CN)_3(HS)_2 + 3H_2O = C_3H_4N_4O_2 + NH_3 + 2H_2S$ . Beim Kochen mit Natronlauge wird Schwefelnatrium gebildet. Geht, bei längerem Erhitzen mit Ammoniak im Rohr, in Melamin  $C_3H_6N_6$  über. Entwickelt bei  $140-150^\circ$  Schwefelwasserstoff und hinterlässt bei stärkerem Erhitzen Mellon. Reagirt sauer; einbasische Säure, zerlegt Carbonate. —  $Na.C_3H_4N_4S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln (JAMIESON). —  $K.C_3H_4N_4S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Rhombische Prismen; äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (J.). Hält  $2H_2O$  (PONOMAREW). —  $Mg(C_3H_4N_4S_2)_2 + 6H_2O$ . Nadeln, leicht löslich in Wasser (J.). —  $Ca.A_2 + 2H_2O$  (P.). Triklone Krystalle (J.). —  $Sr.A_2 + 4H_2O$ . Tetragonale Tafeln (J.). —  $Ba.A_2 + 5H_2O$ . Nadeln (J.). Hält  $6H_2O$ ; monokline Krystalle, wenig löslich in kaltem Wasser (P.). —  $Ag.A$ . Voluminöser, flockiger Niederschlag, unlöslich in Wasser (J.). — Die übrigen Salze der schweren Metalle sind amorphe, unlösliche Niederschläge.

**Dimethylester**  $C_5H_8N_4S_2 = C_3H_2N_4(S.CH_3)_2$ . *B.* Bei fünfständigem Erwärmen von Trithiocyanursäure-Trimethylester mit starkem, alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$  (HOFMANN, *B.* 18, 2756). Die gebildeten Krystalle werden abfiltrirt, pulverisirt mit  $H_2O$  ausgekocht und in  $HCl$  gelöst. Man fällt die Lösung mit  $NH_3$  und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. — Rhombische Tafeln. Schmelzp.:  $200^\circ$ . Nicht ganz unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, ziemlich schwer in Salzsäure. Zerfällt, bei längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure, in  $CH_3SH$ ,  $NH_3$  und Cyanursäure. —  $C_5H_8N_4S_2.HCl.AuCl_3$ . Gelbe Nadeln. Sehr unbeständig.

**Diäthylester**  $C_7H_{12}N_4S_2 = C_3H_2N_4(S.C_2H_5)_2$ . *B.* Aus Trithiocyanursäuretriäthylester und alkoholischem  $NH_3$  bei  $180^\circ$  (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 298). Man verdunstet den



Alkohol und behandelt den Rückstand mit Aether, wobei Diamidothiocyansäureäthylester ungelöst bleibt. Man verdunstet die ätherische Lösung und behandelt den Rückstand mit alkoholischem  $\text{NH}_3$ , das unverändertes Trithiocyanurat entfernt. — Trimetrische Prismen (WEIBULL, *J. pr.* [2] 33, 299). Schmelzp.:  $112^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $\text{CS}_2$ , schwer in alkoholischem Ammoniak. Wird durch Säuren sehr leicht in Ammelid übergeführt. Verbindet sich mit Säuren.

**Diisoamylester.** Undeutliche Krystalle. Schmelzp.:  $82^\circ$  (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 300).

**Dithiomethylmelanurensäure-Dimethylester**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{S}_2 = (\text{CN})_3(\text{NH}.\text{CH}_3)(\text{SCH}_3)_2$ . B. Entsteht, neben Thiodimethylammelinnmethylester, beim Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit wässriger Methylaminlösung (von  $33\%$ ) auf  $100^\circ$  (HOFMANN, B. 18, 2761). Man verdampft das gebildete Methylmerkaptan, löst den Rückstand in wenig konzentrierter Salzsäure und fällt mit Wasser. — Nadeln oder Prismen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.:  $174\text{--}175^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether; wird aus der alkoholischen Lösung, durch Wasser, gefällt. Wird von Salzsäure, schon bei  $100^\circ$ , in  $\text{CH}_3\text{SH}$ , Methylamin und Cyansäure zerlegt. — Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind meist äußerst löslich.

**Dithioäthylmelanurensäure-Dimethylester**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2 = (\text{CN})_3(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5)(\text{SCH}_3)_2$ . B. Bei sechsstündigem Erhitzen von Trithiocyanursäuretrimethylester mit einer alkoholischen Äthylaminlösung auf  $100^\circ$  (HOFMANN, B. 18, 2774). Man löst die ausgeschiedenen Krystalle in wenig konzentrierter Salzsäure und fällt mit Wasser. — Glänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.:  $114^\circ$ . Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. —  $(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2.\text{HCl})_2.\text{PtCl}_4$ . Prismen.

**Dithioisoamylmelanurensäure-Dimethylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_2 = (\text{CN})_3(\text{NH}.\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{SCH}_3)_2$ . B. Aus Trithiocyanursäuretrimethylester und alkoholischem Isoamylamin bei  $100^\circ$  (HOFMANN, B. 18, 2778). — Seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.:  $96^\circ$ . Leicht löslich in Salzsäure; diese Lösung zersetzt sich schon in der Kälte.

**Thioprussiamsäuren.** B. Beim Erhitzen von Rhodanammium über die Temperatur hinaus, bei der Thioharnstoff gebildet wird (CLAUS, A. 179, 148). Hierbei entsteht zunächst Dithiodiprussiamsäure und dann ein Gemenge von Monothiodiprussiamsäure und dem sauren Ammoniaksalz der Dithiotriprussiamsäure. Alle drei Thioprussiamsäuren entwickeln bei  $300\text{--}400^\circ$   $\text{NH}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , Schwefel und hinterlassen Melam. Kalte konzentrierte Salzsäure führt sie in Melamin über; beim Erwärmen mit Salzsäure zerfallen sie in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und Cyansäure.

a. **Dithiodiprussiamsäure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_6\text{S}_2 = (\text{NH}_2)_2(\text{CN})_3.\text{NH}(\text{CN})_3(\text{HS})_2$ . D. Man erhitzt Rhodanammium in einer Schale, bis eine lebhaftere Dampfentwicklung erfolgt, und sich ein brauner, dichter, kleinblasiger Schaum bildet. Man setzt dann das Schmelzen nur noch kurze Zeit fort, lässt erkalten und übergießt mit dem 2–3fachen Volumen kalten Wassers. Die Hauptmasse (Rhodanammium und Thioharnstoff) löst sich; den Rückstand kocht man mit viel Wasser, filtrirt und dampft ein. Die ausgeschiedene Säure wird mit wässrigem Alkohol gewaschen (um  $\text{NH}_4\text{SCN}$  zu entfernen) und in 400 Thln. kochenden Wassers gelöst. Das Umkrystallisiren aus kochendem Wasser ist mehrere Male zu wiederholen. — Gelblichweißes Pulver, von undeutlich krystallinischer Struktur. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt sauer und giebt mit Metallsalzen Niederschläge.

b. **Monothiodiprussiamsäure**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_6\text{S} = (\text{NH}_2)_2(\text{CN})_3.\text{NH}(\text{CN})_3(\text{NH}_2).\text{HS}$ . D. Man schmilzt Rhodanammium in einer Schale auf offenem Feuer, bis die Entwicklung der Dämpfe, die nach dem Auftreten des dicken, braunen Schaumes längere Zeit stürmisch von staten geht, nachgelassen hat. Dann lässt man erkalten, wäscht mit kaltem Wasser und kocht den Rückstand wiederholt mit heissem Wasser aus. Aus den heiss bereiteten Auszügen scheidet sich, beim Koncentriren, zunächst etwas Dithiodiprussiamsäure aus. Man filtrirt, verdampft zur Trockne, entzieht dem Rückstande, durch kaltes Wasser, Rhodanammium und behandelt ihn dann mit Alkohol. Hierbei geht das dithiotriprussiamsäure Ammoniak in Lösung. — Im feuchten Zustande erscheint die Monothiodiprussiamsäure als eine gallertartige oder flockige Masse; nach dem Trocknen ist sie ein grauweißes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Die wässrige Lösung reagirt schwach sauer und giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (wie Rhodanwasserstoff). Eine konzentrierte heissgesättigte Lösung der Säure giebt mit Bleizucker eine Fällung, die sich auf Zusatz von etwas Wasser, beim Kochen, leicht löst. (Unterschied von Rhodanwasserstoff).

c. **Dithiotriprussiamsäures Ammoniak**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_8\text{S} = (\text{NH}_2)_2(\text{CN})_3.\text{NH}(\text{CN})_3(\text{NH}_2).\text{NH}(\text{CN})_3(\text{SH}).\text{NH}_4$ . B. Siehe Monothiodiprussiamsäure (CLAUS). — Krystallpulver (aus Wasser); kleine Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, fast gar nicht in kaltem Alkohol. Die wässrige

Lösung reagirt schwach sauer; sie giebt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung und mit Bleizucker, in concentrirter Lösung, einen in heißem Wasser vollkommen löslichen Niederschlag. Entwickelt mit Kalilauge, schon in der Kälte, Ammoniak. Die freie Säure ist noch nicht rein erhalten worden.

**Mellon**  $C_6H_3N_3 = [(CN)_2.NH]_3$ . *B.* Bei sehr gelindem Glühen von Pseudoschwefelcyan, Rhodanquecksilber, Rhodan ammonium, Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Chlorocyanamid, Cyanamid (LIEBIG, *A.* 10, 4; 50, 342; LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [2] 19, 85; VÖLCKEL, *P.* 61, 375). In den meisten (oder allen?) der oben angeführten Fälle entsteht zunächst Melam, und dieses zerfällt weiter in  $NH_3$  und Mellon.  $C_6H_3N_{11} = C_6H_3N_3 + 2NH_3$ . — *D.* Man erhitzt Chlorocyanamid, so lange noch  $HCl$  und  $NH_4Cl$  entweichen; man erhitzt Ammelin oder Ammelid, bis kein  $NH_3$  mehr entweicht. — Hellgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien. Zerfällt beim Glühen in Stickstoff, Cyan und Blausäure. Zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge, in  $NH_3$  und Mellonkalium. Liefert, beim Kochen mit Salpetersäure, Cyanilsäure  $C_3H_3N_3O_3$  und  $NH_3$ .

**Mellonwasserstoff** (Cyamellon)  $C_3H_3N_3 = (NH)_3(CN)_3N$ . *B.* Mellonkalium entsteht beim Kochen von Mellon mit Kalilauge:  $3C_6H_3N_3 + 6KHO = 2C_3K_3N_3 + NH_3 + 6H_2O$ . Beim Schmelzen von Rhodankalium mit Melam, Mellon,  $SbCl_3$  (LIEBIG).  $13KSCN = K_3.C_3N_3 + 5K_2S + 4CS_2$ . Reines Mellon giebt mit Kalilauge kein Mellonkalium; dieses entsteht aus Mellon nur in Gegenwart von Cyan (KLASON, *J. pr.* [2] 33, 289). — *D.* Man schmilzt in einer Porzellanschale 7 Thle.  $KCNS$  und gießt allmählich 3 Thle. frisch geschmolzenes Antimonchlorür ein. Die ausbrechende Flamme wird jedesmal durch Aufstülpn einer Schale erstickt. Die erhaltene rothbraune Masse zerreibt man und erhitzt sie, unter Umrühren, so lange in einem eisernen Tiegel, bis ein Theil des gebildeten Schwefelantimons sich in der breiartig erweichten Masse am Boden gesammelt hat. Dann kocht man die Masse mit Wasser aus, filtrirt, kocht das Filtrat mit etwas Bleioxydhydrat, filtrirt und lässt erkalten. Die Krystalle von Mellonkalium werden wiederholt aus Wasser umkrystallisirt (LIEBIG, *A.* 95, 271). — Man erhitzt Melam, bis die Gasentwicklung aufhört, und schmilzt den Rückstand mit Potasche. Das Produkt wird aus Wasser, unter Zusatz von etwas Essigsäure, umkrystallisirt (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 29). — Die freie Mellonwasserstoffsäure ist nur in wässriger Lösung bekannt. Diese Lösung reagirt stark sauer, zerlegt Carbonate, zersetzt sich aber beim Concentriren, selbst im Vakuum, unter Abscheidung von Flocken (LIEBIG, *A.* 95, 270). Kocht man Mellonkalium mit Kalilauge, so zerfällt es zunächst in Cyamelursäure, Ammelid und  $NH_3$ ; dann spaltet sich das Ammelid in  $NH_3$  und Melanurensäure und zuletzt in Cyanursäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird Mellonkalium in  $NH_4Cl$ ,  $KCl$  und Cyanursäure zerlegt. Mellonwasserstoff ist eine dreibasische Säure (LIEBIG, *A.* 95, 273).

$KH_2.C_3N_3$ . Kreideartiger Niederschlag, der erhalten wird durch Eingießen einer mäßig verdünnten Lösung des neutralen Salzes in warme, verdünnte Salzsäure. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem mit saurer Reaktion; leicht löslich in Kaliumacetat. —  $K_3.C_3N_3 + 3H_2O$ . *D.* Durch Vermischen einer warmgesättigten Lösung des neutralen Salzes mit dem gleichen Volum concentrirter Essigsäure. — Schief-rhombische Blättchen. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in neutrales und Monokaliumsalz. —  $K_3.C_3N_3 + 5H_2O$ . Sehr feine, seideglänzende Nadeln. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 2,67 Thle. trockenes Mellonkalium. Weit leichter löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Schmeckt sehr bitter. Entwickelt beim Erhitzen Stickstoff und Cyan und hinterlässt Cyankalium. —  $Ca_3(C_3N_3)_2 + 4H_2O$  (LIEBIG, *A.* 50, 362). —  $Ba_3(C_3N_3)_2 + 6H_2O$ . Dicker Niederschlag, löslich in viel heißem Wasser und daraus in kleinen Nadeln krystallisirend (*A.* 50, 362). —  $Cu_3(C_3N_3)_2 + 5H_2O$ . Grüner Niederschlag (*A.* 50, 363). —  $Ag_3.C_3N_3$ . Weißer Niederschlag. Hinterlässt beim Glühen ein Gemenge von Silber und Paracyan.

**Cyamelursäure**  $C_3H_3N_3O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O = NH.(CN)_3.O.(CN)_3(OH)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Mellonkalium zerfällt, bei längerem Kochen mit Kalilauge, in cyamelursäures Kalium und Ammoniak (HENNEBERG, *A.* 73, 235).  $2K_3.C_3N_3 + 3KHO + 6H_2O = 3K_3.C_3N_3O_3 + 5NH_3$ . — *D.* Man erhitzt Melam, so lange noch Gase entweichen, und löst den Rückstand in heißer, concentrirter Kalilauge (VOLHARD, *J. pr.* [2] 9, 30). — Die freie Säure kann durch Fällen des Kaliumsalzes mit Salzsäure erhalten werden. Sie bildet ein weißes Pulver, löslich in 420 Thln. Wasser von 17°. Geht, beim Kochen mit Salpetersäure, in Cyanursäure (oder Cyanilsäure?) über. Liefert, beim Erhitzen, Cyansäure. Cyanursäure und hinterlässt Mellon. Starke, dreibasische Säure, zerlegt Carbonate.

$K_3.C_3N_3O_3 + 3H_2O$  (LIEBIG, *A.* 95, 281). Lange Nadeln. Löslich in 7,4 Thln. Wasser von 18°, in 1–2 Thln. kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Reagirt stark alkalisch. —  $KH_2.C_3N_3O_3 + 2H_2O$ . Wird durch Versetzen des neutralen Salzes mit Essigsäure



erhalten. — Dünne Blättchen. Reagirt sauer. —  $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (bei  $120^\circ$ ). Krystallinischer Niederschlag. —  $\text{Ag}_3\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3$ . Käsiger, amorpher Niederschlag.

**2. Acetonitril (Methylcyanid, Aethannitril)**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} = \text{CH}_3\text{CN}$ . V. Im rohen Steinkohlentheerbenzol (VINCENT, DELACHANAL, *Bl.* 33, 405). — B. Beim Behandeln von Ammoniumacetat mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  (DUMAS, *A.* 64, 332) oder von Acetamid mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  und bei der Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit KCN (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 333; FRANKLAND, KOLBE, *A.* 65, 297). Cyanessigsäure zerfällt bei  $165^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Acetonitril (HOFF, *B.* 7, 1382). — D. Man destillirt ein Gemenge von 5 Mol. Acetamid und 1 Mol.  $\text{P}_2\text{S}_5$ , wächst das Produkt mit Natronlauge und digerirt mit  $\text{PbO}$  (HENRY, *A.* 152, 149). Beim Behandeln von Acetamid mit  $\text{PCl}_5$  entsteht ein Gemenge von Acetonitril und  $\text{PCl}_3$  (WALLACH, *A.* 184, 21). Man kocht einige Tage lang am Kühler Acetamid mit Eisessig (DEMARÇAY, *Bl.* 33, 456). Acetonitril kann mit Vortheil aus Rohbenzol gewonnen werden. Es ist darin mit Alkohol gemengt, von dem man es durch Behandeln mit viel  $\text{CaCl}_2$  und schließliche Rektifikation über  $\text{P}_2\text{O}_5$  befreit (VINCENT, DELACHANAL). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-41^\circ$  (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 173). Siedep.:  $81,6^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8052 bei  $0^\circ$ ; = 0,7891 bei  $15^\circ$  (V., D.). Siedep.:  $81,2-81,4^\circ$  bei 757,3 mm; spec. Gew. = 0,7157 bei  $81,2^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *B.* 19, 567; vgl. HENRY, *J.* 1887, 653). Molek.-Verbrennungswärme = 291,6 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 17, 112). Molekularbrechungsvermögen = 18,0 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Brennt mit pfirsichblüthrother Farbe. Mit Wasser mischbar; wird aus der wässrigen Lösung durch Salze abgeschieden. Beim Erhitzen mit Eisessig auf  $200^\circ$  entsteht Diacetamid, und beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid: Triacetamid. Verbindet sich leicht mit trockenem Brom- oder Jodwasserstoff, schwerer mit  $\text{HCl}$  (GAUTIER, *A.* 142, 291). Liefert, mit Natrium, Kyanmethin und  $\text{NaCN}$ . Beim Eintragen von Natrium in die ätherische Lösung entsteht Diacetanitril  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ . Beim Eintragen von festem Natriumäthylat in ein Gemisch aus Acetonitril, Oxaläther und absol. Aether entsteht das Natriumsalz des Cyanbrenztraubensäureäthylesters. — Spec. Gew. und Siedep. der Gemische von Acetonitril mit Holzgeist oder Weingeist: VINCENT, DELACHANAL. Das Gemenge aus 80% Holzgeist und 20% Acetonitril hat den niedrigsten Siedepunkt ( $63,7^\circ$ ); jenes aus 56% Weingeist und 44% Acetonitril: Siedep.:  $72,6^\circ$ .

*Verbindungen:* HENKE, *A.* 106, 281. —  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} \cdot 3\text{HBr}$ . Krystalle; sehr schwer löslich in Aether (GAUTIER). —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} \cdot 2\text{HBr}$ . Krystalle. Schmelzp.:  $47-50^\circ$ . Sublimirbar (ENGLER, *A.* 149, 306). —  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} \cdot 3\text{HJ}$ . Krystallinisch (G.). —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} \cdot \text{N} = \text{CH}_3\text{CN}$ .  $2\text{HJ} = \text{CH}_3\text{CJ}_2\text{NH}_2$ . B. Aus Acetonitril und stark gekühlter concentrirter  $\text{HJ}$  (BILTZ, *B.* 25, 2542). — Blättchen. —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$ . Krystalle. Schmelzp.:  $120^\circ$ . Raucht an der Luft (PATEIN, *B.* 24, [2] 734). —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} \cdot 2\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Wenig beständige Blättchen (HESSE, *A.* 110, 202). —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} \cdot 2\text{AlCl}_3$ . Krystallpulver. Zersetzt sich mit Wasser, unter Abscheidung von Acetonitril (GENVRESSE, *Bl.* 49, 341). —  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} \cdot \text{TiCl}_4$ . Sublimirbare Krystalle. —  $2\text{C}_2\text{H}_3\text{N} \cdot \text{SnCl}_4$ . Krystallinisch. —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} \cdot \text{SbCl}_5$ . Sublimirbare Krystalle. —  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} \cdot \text{AuCl}_3$ .

Acetonitril verbindet sich bei  $100^\circ$  mit Brom zu  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} \cdot \text{Br}_2 = \text{CH}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{CN} \cdot \text{HBr}$ . Die Verbindung krystallisirt in Säulen, sublimirt bei  $65^\circ$ . Zersetzt sich an feuchter Luft in  $\text{HBr}$ ,  $\text{NH}_3$ , Essigsäure und Dibromdiacetamid  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_2\text{BrO})_2$  (ENGLER, *A.* 133, 137; 142. 69).

**Diacetanitril (Iminoacetylmethylcyanid)**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2 = \text{CH}_3\text{C}(\text{NH})\text{CH}_2\text{CN}$ . B. Bei der Einwirkung von Natrium auf eine absolute ätherische Lösung von Acetonitril (HOLZWART, *J. pr.* [2] 39, 230). — D. Wie bei Dipropionitril (s. d.). — Lange Nadeln (aus Ligroin). Schmelzp.:  $52-53^\circ$ . Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, sehr schwer in Ligroin. Beim Kochen mit Wasser bilden sich der Körper  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ , Ammoniak und Blausäure. Mit Acetylchlorid entsteht, in ätherischer Lösung, ein gelber Niederschlag von  $(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$ , der durch Wasser zersetzt wird, unter Bildung des Körpers  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$ . Beim Eintragen von Natrium in die alkoholische Lösung von Diacetanitril entweichen  $\text{NH}_3$  und Aethylamin. Löst sich in Salzsäure (von 25%), dabei in  $\text{NH}_3$  und Cyanaceton zerfallend.  $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$  erzeugt Cyanacetoxim. Mit Phenylhydrazin entsteht Cyanacetonphenylhydrazon. Mit Oxaläther + Natriumäthylat entsteht Aethoxalyldiacetonitril (s. u.). —  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2 \cdot \text{Na}$ .

Säure  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Siehe Aethoxalyldiacetonitril (s. u.) (FLEISCHHAUER, *J. pr.* [2] 47, 391). Man verseift den Ester. —  $\text{Ag} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$ . Niederschlag; Nadelchen (aus heissem Wasser).

**Aethylester (Aethoxalyldiacetonitril)**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Eingießen von 2,4 g Diacetanitril in ein Gemisch aus 9 g Oxalester, 40 g absolutem Aether und 2 g frisch bereitetem, gepulvertem Natriumäthylat (FLEISCHHAUER,

*J. pr.* [2] 47, 391). Der abgesogene, mit absolutem Aether gewaschene Niederschlag wird durch (1 Mol.) verdünnter Essigsäure zerlegt. — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $93^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Benzol, in Säuren und Alkalien. Wird von Essigsäureanhydrid bei  $150^\circ$  nicht angegriffen. Konzentrierte  $HCl$  spaltet  $NH_3$  und Oxalsäure ab. Alkoholisches  $NH_3$  erzeugt einen pulverigen sublimirbaren Niederschlag  $C_6H_7N_3O_2$ .

**Verbindung**  $C_6H_7N_2O = CH_3.CO.C(CN):C(CH_3).CH_2.CN$  (?). *B.* Bei längerem Kochen von 1 Thl. Diacetonitril mit 10 Thln. Wasser (HOLTZWART, *J. pr.* [2] 39, 239).  $2C_6H_7N_2 + H_2O = C_6H_7N_2O + 2NH_3$ . — Nadeln (aus Wasser). Verkohlt oberhalb  $230^\circ$ . Liefert mit  $PCl_5$  den Körper  $C_4H_6N_2$ , der bei  $174-175^\circ$  schmilzt.

Identisch mit der Verbindung s. S. 1223.

**Substitutionsprodukte des Acetonitrils.** **Chloracetonitril**  $C_2H_2ClN = CH_2Cl.CN$ . *B.* Aus Chloracetamid und  $P_2O_5$  (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 732). — Stechend riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $123-124^\circ$ ; spec. Gew. = 1,204 bei  $11,2^\circ$ . Siedet nicht unzersetzt bei  $126-127^\circ$ ; spec. Gew. = 1,193 bei  $20^\circ$  (ENGLER, *B.* 6, 1003).

$C_2H_2ClN.2AlCl_3$ . Krystalle. Schmilzt gegen  $38^\circ$  (GENVRESSE, *Bl.* 49, 342). Sehr leicht löslich in Benzol. Wasser wirkt heftig ein und spaltet Dichloracetonitril ab.

**Dichloracetonitril**  $C_2HCl_2N = CHCl_2.CN$ . Flüssig. Siedep.:  $112-113^\circ$ ; spec. Gew. = 1,374 bei  $11,4^\circ$  (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 732). — Absorbirt trockenes Salzsäuregas unter Bildung eines sehr unbeständigen, in Nadeln krystallisirenden Additionsproduktes  $C_2HCl_2N.HCl$  (WEDDIGE, M. KÖRNER, *J. pr.* [2] 31, 176). Dasselbe schmilzt bei  $140-145^\circ$  unter Zersetzung und ist unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Eisessig (TSCHERWEN, *J. pr.* [2] 46, 148). Wird dasselbe, im Rohr, auf  $130-140^\circ$  erhitzt, so zerfällt es in  $HCl$  und ein polymeres Dichloracetonitril  $(C_2HCl_2N)_x$ , das, aus Alkohol, in diamantglänzenden Prismen krystallisirt, bei  $69-70^\circ$  schmilzt und sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, aber schwer in Wasser löst. —  $C_2HCl_2N.HBr$  (TSCHERWEN).

**Trichloracetonitril**  $C_2Cl_3N = CCl_3.CN$ . *B.* Aus Trichloracetamid und  $P_2O_5$  (BISSCHOPINCK, *B.* 6, 732). Durch Chloriren von Acetonitril in Gegenwart von Jod (BECKURTS, *B.* 9, 1594). — Flüssig; Siedep.:  $83-84^\circ$ ; spec. Gew. = 1,439 bei  $12,2^\circ$  (BISSCH.). Wird durch  $HBr$ -Gas leicht polymerisirt. Liefert mit Natriumalkoholaten, z. B. mit  $C_2H_5O.Na$ , zunächst das Nitril einer zweifach gechlorten Glykolsäure  $C_2H_5O.CCl_2.CN$ . Aus diesem entstehen dann, durch weitere Behandlung mit  $C_2H_5O.Na$ , unter Druck, die Nitrile  $(C_2H_5O)_2.CCl.CN$ , resp.  $(C_2H_5O)_3.C.CN$ . —  $C_2Cl_3N.2AlCl_3$ . Krystalle. Sehr wenig löslich in Benzol (GENVRESSE, *Bl.* 49, 343).

**Polymeres Nitril (Perchlortrimethylkyanidin)**  $(CCl_3.CN)_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. des polymeren Cyanameisensäureesters  $(CN.CO_2.C_2H_5)_x$  mit 2 Thln.  $PCl_5$  (1 Mol. auf 1 Mol.  $C_2H_5NO_2$ ) entsteht zunächst ein Cyanameisensäurechlorid. Wird das Rohprodukt mit dem gleichen Gewicht  $PCl_5$ , im Rohr, zwölf Stunden lang auf  $150-155^\circ$  erhitzt, so resultirt das Nitril  $(CCl_3.CN)_3$  (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 77). Entsteht leichter bei  $1\frac{1}{2}$  tägigem Stehen von Trichloracetonitril, das mit  $HBr$ -Gas gesättigt ist (TSCHERWEN, *J. pr.* [2] 46, 143). — Große Prismen (aus siedendem Alkohol). Schmelzp.:  $96^\circ$ . Unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Benzol. Zerfällt, beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak, in Chloroform und das Amid  $C_5H_7Cl_6N_4$ ; beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf  $110^\circ$  entstehen  $CHCl_3$  und das Amid  $C_4H_4Cl_3N_5$ . Mit wässrigem Ammoniak entsteht bei  $120^\circ$  Diamidocyanursäure  $C_5H_7N_5O$ . Ebenso erzeugt Methylamin die Derivate  $C_5H_7Cl_6N_4(CH_3)$ ,  $C_4H_4Cl_3N_5(CH_3)_2$  und  $C_3H_3N_5O(CH_3)_3$ . Kalilauge wirkt erst beim Kochen ein und erzeugt dann Chloroform und Cyanursäure. Verdünnte Salzsäure ist selbst bei  $170^\circ$  ohne Wirkung. Konzentrierte Salzsäure spaltet bei  $200^\circ$   $NH_3$  ab.

**Aminodimethylkyanidin**  $C_5H_7N_4 = (CN)_2(CH_3)_2.NH_2$ . *B.* Beim Eintragen von Zinkstaub in eine siedende, mit wenig  $NH_3$  versetzte Lösung von 10 g Aminoperchlor-dimethylkyanidin in 300 g absol. Alkohols (TSCHERWEN, *J. pr.* [2] 46, 147). — Sublimirt in glänzenden Nadelchen. Schmelzp.:  $170^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig. Unlöslich in Alkohol und Aether.

**Aminoperchlordinomethylkyanidin**  $C_5H_7Cl_6N_4 = NH_2.(CN)_3(CCl_3)_2$ . *B.* Beim Auflösen von polymerem Trichloracetonitril in alkoholischem Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 81).  $(CCl_3.CN)_3 + NH_3 = C_5H_7Cl_6N_4 + CHCl_3$ . Man verdunstet die Lösung, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Alkohol (von 98%) um. — Große, flache Prismen. Schmelzp.:  $165-166^\circ$ . Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Indifferent. Löst sich, beim Kochen mit Kali, unter Bildung von  $CHCl_3$  und Ammelid (?). Wird von konc.  $HCl$  bei  $100^\circ$  in  $NH_3$ ,  $CHCl_3$  und Dioxyperchlormethylkyanidin  $C_4H_4Cl_3N_5O_2$  zerlegt. Beim Behandeln mit Zinkstaub (und Alkohol) entsteht Aminodimethylkyanidin.



**Methylderivat**  $C_6H_4Cl_2N_4 = (NH.CH_3)_2(CN)_2(CCl_2)_2$ . *B.* Beim Verdunsten von polymerem Trichloracetonitril mit alkoholischem Methylamin (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 87). — Kleine Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 115—117°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol.

**Dioxyperchlormethylkyanidin**  $C_4H_2Cl_3N_3O_2 = (CN)_3CCl_2(OH)_2$ . *B.* Bei 12- bis 15stündigem Erhitzen, im Rohr auf 100°, von Aminoperchlordimethylkyanidin mit konc. HCl (TSCHERWEN, *J. pr.* [2] 46, 145).  $C_6H_2Cl_6N_4 + 2H_2O = C_4H_2Cl_3N_3O_2 + NH_3 + CHCl_3$ . — Nadeln. Schmelzp.: 152—153°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Eisessig. Unlöslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol.

**Diaminoperchlormethylkyanidin**  $C_4H_4Cl_3N_5 = (NH_2)_2(CN)_3CCl_3$ . *B.* Bei fünf- bis sechsständigem Erhitzen von polymerem Trichloracetonitril mit alkoholischem Ammoniak auf 105—110° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 82). Man verdunstet den Alkohol, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisiert ihn aus Alkohol um. — Krystallisiert (aus Alkohol) mit Alkohol in langen, diamantglänzenden, doppelten Pyramiden oder ohne Alkohol in kurzen, glänzenden, sechsseitigen Prismen. Schmelzp.: 235—236°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in kochendem. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol. Schwache Base. Beim Verdunsten des salzsauren Salzes mit wässrigem Ammoniak entsteht etwas Diamidocyanursäure. —  $C_4H_4Cl_3N_5.HCl + 2H_2O$ . Große, perlmutterglänzende Blätter.

**Methylderivat**  $C_6H_6Cl_3N_5 = (CN)_3(NH_2)(NH.CH_3).CCl_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Aminodiperchlormethylkyanidin mit alkoholischem Methylamin oder des Methylderivates  $C_6H_4Cl_6N_4$  mit alkoholischem Ammoniak auf 110° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 88). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 153—155°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser.

**Dimethylderivat**  $C_6H_8Cl_3N_5 = (CN)_3(NH.CH_3)_2.CCl_3$ . *B.* Durch Erhitzen von polymerem Trichloracetonitril mit alkoholischem Methylamin auf 110° (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 33, 88). — Krystalle (aus Benzol). Schmelzp.: 206—207°. Löslich in Alkohol und Benzol. Verbindet sich mit Säuren.

**Bromacetonitril**  $C_2H_2Br.N = CH_2Br.CN$ . *B.* Aus Jodacetonitril und Bromwasser (HENRY, *Bl.* 47, 400). — Siedep.: 148—150°; spec. Gew. = 1,771.

Brom vereinigt sich mit Acetonitril zu  $CH_3.CN.2Br = CH_2Br.CN.HBr$  (S. 1454). Löst man diese Verbindung in Alkohol und fügt Wasser hinzu, so scheiden sich, nach einiger Zeit, Nadeln des Amids  $(C_2H_2BrO)_2NH$  ab, das bei 98° schmilzt (ENGLER, *A.* 133, 137; 142, 69).

**Dibromacetonitril**  $C_2H_2Br_2.N = CHBr_2.CN$ . *B.* Eine wässrige Lösung von Cyansäure wird, durch Brom, zersetzt in  $CO_2$ ,  $NH_4Br$ ,  $CHBr_3$  und Dibromacetonitril (HOFF, *B.* 7, 1571). — Krystalle. Schmelzp.: 142°.

**Tribromacetonitril**  $C_2H_2Br_3.N = CBr_3.CN$ . *B.* Durch Destillation von Tribromacetamid mit  $P_2O_5$  (BROCHE, *J. pr.* [2] 47, 304). — Rothes Oel. Siedep.: 170°. Bei anhaltendem Einleiten von trockenem HCl-Gas entsteht trimolekulares Tribromacetonitril.

**Trimolekulares Tribromacetonitril**  $C_6Br_3N_3 = [CBr_3.CN]_3$ . *B.* Beim Stehen von, mit trockenem HCl-Gas gesättigtem, Tribromacetonitril (BROCHE, *J. pr.* [2] 47, 304). — Lange Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 129—130°.

**Jodacetonitril**  $C_2H_2J.N = CH_2J.CN$ . *B.* Aus Chloracetonitril und alkoholischem KJ (HENRY, *Bl.* 47, 400; SCHOLL, *Privatmitth.*). — Oel. Siedep.: 186—187°; spec. Gew. = 2,3065 (H.). Siedet nicht unzersetzt bei 182—184° bei 720 mm; 76—77° bei 12 mm (SCH.). Der Dampf reizt zu Thränen.

**Verbindung**  $C_4H_2N_4O_3 = \begin{matrix} CH_3.C \\ CH_3.C.O.N \end{matrix}$  (?). *B.* Entsteht, neben einem Körper  $C_3H_2N_2O$  (?), beim allmählichen Eintragen von 46 g  $AgNO_3$ , vermisch mit 46 g Sand, in ein erwärmtes Gemisch aus 50 g Jodacetonitril und 50 g Benzol (SCHOLL, *Privatmitth.*). Man verdunstet die abfiltrirte Lösung im Wasserbade und fraktioniert den Rückstand im Vakuum. — Dickes Oel. Siedep.: 160—162° bei 12 mm. Beim Erhitzen mit konc. HCl entstehen  $NH_4Cl$ , Oxalsäure und wenig  $NH_3.O.HCl$ . Mit alkoholischem Natron wird  $NaNO_2$  abgespalten. Bei langem Kochen mit Wasser entsteht ein Körper  $C_3H_2N_2O$  (?). (Schmelzp.: 72—73°).

**Oximidoacetonitril-Acetat**  $C_4H_4N_2O_3 = CN.CH.N.O.CO.CH_3$ . *B.* Beim Schmelzen des Diacetats der labilen Dioximidopropionsäure oder beim Erhitzen der stabilen Dioximidopropionsäure mit Essigsäureanhydrid (SÖDERBAUM, *B.* 25, 912). — Lange Nadeln. Schmelzp.: 46°.

**Knallsäure**  $C_2H_2N_2O_2 = \begin{matrix} C.N.OH \\ C.N.OH \end{matrix}$  (?) (LIEBIG, *A. ch.* [2] 24, 294). Der Ausgangspunkt der knallsauren Salze ist das Knallquecksilber  $C_2HgN_2O_2$ , das eine ausgedehnte

Anwendung findet. Lässt man auf, unter absolutem Aether befindliches, trockenes Knallquecksilber, trockenes Salzsäuregas einwirken, so entsteht wahrscheinlich die höchst unbeständige, freie Knallsäure. Dieselbe entwickelt mit Natronlauge  $NH_3$ . Schüttelt man die ätherische Lösung der freien Knallsäure mit Ammoniak, so resultieren Isofulminursäure, Fulminuramid u. a. Körper (EHRENBERG). Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus Knallnatrium freie Knallsäure aus, welche der Lösung durch Aether entzogen werden kann. Bleibt die saure Flüssigkeit aber nur zehn Minuten stehen, so ist die Knallsäure in Metafulminursäure und Isocyanilsäure zerfallen (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 481).

**Knallnatrium**  $Na_2C_2N_2O_2 + 2H_2O$ . D. Man behandelt, in Wasser vertheiltes, Knallquecksilber mit (2 At.) Natriumamalgam und verdunstet die resultierende Lösung auf Uhrgläsern über  $CaO$  und  $H_2SO_4$  (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 32, 231). — Glänzende Prismen, die durch Reiben oder Erhitzen äußerst heftig explodiren. Aeulserst leicht zersetzbar. Liefert bei der Oxydation durch  $H_2O_2$ :  $NH_3$ ,  $CO_2$  und  $HCN$ .

**Knallzink**  $Zn.C_2N_2O_2$ . B. 1 Thl. Knallquecksilber, 2 Thle. Zink und Wasser bleiben in der Kälte stehen. — Rhombische Tafeln (E. DAVY, *Berz. Jahresh.* 12, 120). —  $C_2ZnN_2O_2$ .  $C_2BaN_2O_2$ . B. Aus Knallzink und Barytwasser. Schwefelsäure fällt den Baryt aus, und in Lösung bleibt saures Knallzink ( $C_2HN_2O_2$ )Zn, das sich direkt mit Metalloxyden zu Doppelsalzen vereinigt (DAVY; FEHLING, *A.* 27, 130).

**Knallquecksilber**  $C_2HgN_2O_2$ . B. Beim Versetzen einer salpetersauren Quecksilberlösung mit Alkohol (HOWARD, *Gilbert's Ann.* 37, 75 [1800].  $C_2H_5OH + Hg(NO_3)_2 + N_2O_3 = C_2HgN_2O_2 + 2HNO_3 + 2H_2O$ . Die Zusammenstellung des Knallquecksilbers wurde von LIEBIG ermittelt. — D. Man löst 50 g Quecksilber in 600 g Salpetersäure (spec. Gew. = 1,4) und gießt die noch etwa  $70^\circ$  warme Lösung allmählich und unter Umschütteln in 550 g Alkohol (von 98,5%). Nach Beendigung der Reaktion fällt man mit 1 l Wasser (BECKMANN, *B.* 19, 993; LOBBY, *B.* 19, 1370. Das ausgeschiedene Knallquecksilber wird aus heissem Wasser umkrystallisirt (LIEBIG, *A.* 95, 284). Zur Reinigung kann man auch das Knallquecksilber in KCN lösen und die Lösung durch eine verdünnte Säure fällen (STEINER, *B.* 9, 787). — Krystallisirt (aus Alkohol) in mikroskopischen Oktaëdern, aus Wasser in Nadeln von der Formel  $C_2N_2HgO_2 + \frac{1}{2}H_2O$  (SCHISCHKOW, *A.* 97, 54). Spec. Gew. des wasserfreien Knallquecksilbers = 4,42 (BERTHELOT, VIEILLE, *A. ch.* [5] 21, 569). Sehr wenig in kaltem Wasser löslich, leichter in heissem. Explodirt durch Erhitzen, Reiben oder Schlagen und beim Uebergießen mit concentrirter Schwefelsäure. Beim Erhitzen im geschlossenen Raum erfolgt die Zersetzung nach der Gleichung:  $C_2N_2HgO_2 = Hg + N_2 + 2CO$ . 284 g (1 Mol.) des Salzes entwickelt hierbei 116,000 Cal. (bei konstantem Volumen) (BERTHELOT, VIEILLE). Kalilauge scheidet, beim Kochen, Quecksilberoxyd ab. Beim Kochen mit Wasser und Zink oder Kupfer wird Quecksilber gefällt und Knallzink oder Knallkupfer gebildet. Chlor zu, unter Wasser befindlichem, Knallquecksilber geleitet, erzeugt  $CNCl$ ,  $HgCl_2$ , Chlorpikrin (KEKULÉ, *A.* 101, 206) u. A. (HOLLEMAN, *R.* 10, 80); mit Brom erhält man Dibromnitroacetnitril. Beim Kochen mit  $KCl$ ,  $NH_4Cl$  oder  $NaCl$  entsteht fulminursaures Salz. Auch bei (achtstündigem) Kochen von Knallquecksilber mit Wasser entsteht fulminursaures Quecksilber, neben  $HgO$  und  $CO_2$ . Zerfällt durch Schwefelwasserstoff (und Wasser) nach der Gleichung:  $C_2N_2HgO_2 + 2H_2S = NH_4SCN + HgS + CO_2$  (KEKULÉ, *A.* 101, 209). Leitet man trocknen Schwefelwasserstoff zu, unter Aether befindlichem, Knallquecksilber, so entstehen  $HgS$ , das Amid der Nitrothioessigsäure  $CH_3(NO_2)$ ,  $CS.NH_2$  und daneben Oxalsäure und  $NH_4SCN$ . Knallkupfer, in Gegenwart von  $NH_3$ , mit  $H_2S$  behandelt, liefert Harnstoff und Rhodanammonium (GLADSTONE, *A.* 66, 1). Ammoniak löst bei  $30-35^\circ$  4 Thle. Knallquecksilber; bei  $60-70^\circ$  tritt Zerlegung in  $HgO$ , Harnstoff, Guanidin und Fulmitriguanurat ein. Beim Erhitzen mit  $NH_3$  auf  $70^\circ$  in Röhren entsteht daneben Fulmitetraguanurat. Alkoholisches Ammoniak bildet bei  $80^\circ$ , im Rohr, fulminursaures Salz und Ammoniumcarbonat (STEINER, *B.* 8, 520, 1177; 9, 781). Beim Eintragen von Knallquecksilber in concentrirte Salzsäure entweicht  $CO_2$ , aber nur wenig Blausäure, es wird Kalomel gefällt, und die Lösung hält 2 Mol. Hydroxylamin (STEINER, *B.* 16, 1484, 2419), aber kein Ammoniak (CARSTANJEN, EHRENBERG, *J. pr.* [2] 25, 232). Ebenso wirkt  $HBr$ . Kalte, wässrige Salzsäure wirkt glatt nach der Gleichung:  $C_2HgN_2O_2 + 2HCl + 4H_2O = 2CH_2O_2 + 2NH_3O + HgCl_2$  (DIVERS, KAWAKITA, *Soc.* 45, 17; EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 41). In concentrirter Jodwasserstoffsäure löst sich Knallquecksilber, unter Entwicklung von  $CO_2$ ; beim Verdunsten der Lösung scheidet sich Jod aus, und die Lösung hält Ammoniak. Verdünnte Schwefelsäure (1:5) wirkt erst in der Wärme ein und liefert dann  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $NH_2(OH)$ ,  $Hg_2SO_4$  und oxalsaures Quecksilberoxydul (EHRENBERG; CARSTANJEN). Nach DIVERS und KAWAKITA entsteht bei der Zersetzung von Knallquecksilber durch verdünnte Schwefelsäure keine Oxalsäure, auch nicht bei der Zersetzung des Knallquecksilbers durch  $H_2S$  (D., K., S., 47, 77). In concentrirter Blausäure löst sich Knallquecksilber reichlich und ohne Gasentwicklung; die Lösung liefert, beim Verdunsten,  $Hg(CN)_2$ . Wässrige Rhodanwasserstoffsäure wirkt auf Knallquecksilber nach der Gleichung:  $C_2HgN_2O_2$



+  $4\text{HSCN} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{CO}_2 + \text{Hg}(\text{SCN})_2 + 2\text{NH}_4\text{SCN}$  (EHRENBERG, *J. pr.* [2] 30, 62). Rhodanammonium wirkt auf Knallquecksilber dem Chlorammonium analog (EHRENBERG).  $2\text{C}_2\text{HgN}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{SCN} = \text{C}_8\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_8 + \text{Hg}(\text{SCN})_2 + \text{HgO} + \text{CO}_2 + 4\text{NH}_3$ . Benzoylchlorid erzeugt, schon in der Kälte, ab-Dibenzoylharnstoff (HOLLEMAN, *Rec.* 10, 70). Acetylchlorid wirkt lebhaft ein und erzeugt Acetylisoeyansäure,  $\text{HgCl}_2$ , wenig HCN, Acetylharnstoff und ab-Diacetylharnstoff (SCHOLL, *B.* 23, 3509). Mit Zn und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Sn und HCl oder Zinkstaub und  $\text{NH}_3$  tritt Zerlegung ein, unter Bildung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ . Natrium-analgam erzeugt Knallnatrium. Die Lösung des Einwirkungsproduktes von Natrium-analgam auf Knallquecksilber giebt, auf Zusatz eines Gemisches von Eisenoxydul- und Eisenoxydlösung, anfangs einen braunen Niederschlag. Die Lösung hält Eisen, wird aber durch  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  nicht gefällt; Eisenchlorid bewirkt darin eine intensiv violettrothe Färbung. Setzt man mehr FeO- und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Lösung zum ursprünglichen Produkt, so wird die Lösung dunkelviolettroth, scheidet dann ein dunkelbraunes Pulver aus, entwickelt  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  und enthält nun Nitroprussidnatrium (C., E.). Aethyljodid wirkt auf Knallquecksilber ein unter Bildung von  $\text{HgJ}_2$ . Beim Erhitzen von Knallquecksilber mit Aethylsulfid (oder  $\text{CS}_2$ ) und Wasser (oder Alkohol), im Rohr auf  $100^\circ$ , entstehen fulminursaures Ammoniak und Quecksilber, sowie  $\text{HgS}$ . Trägt man Knallquecksilber in eine warme concentrirte Lösung von Thioharnstoff ein, so entstehen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  und Harnstoff (SCHOL-VIEN). Anilin und Knallquecksilber siehe Anilin.

*Verbindungen des Knallquecksilbers* (STEINER, *B.* 9, 786).  $2\text{C}_2\text{HgN}_2\text{O}_2$ , KJ. Blättchen; in Wasser unlöslich (SCHISCHKOW). —  $\text{C}_2\text{HgN}_2\text{O}_2 + \text{KCN}$ . Nadeln, sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. Verdünnte Mineralsäuren füllen freies Knallquecksilber. —  $\text{C}_2\text{HgN}_2\text{O}_2 + \text{KSCN}$ . In kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen. Wird beim Umkrystallisiren aus heißem Wasser zum Theil in seine Komponenten zerlegt.

Doppelsalz mit Knallnatrium  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2 + \text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Entsteht durch Zusammenbringen der Komponenten oder bei der Einwirkung von (1 Atom) Natrium auf, in Wasser vertheiltes, Knallquecksilber (EHRENBERG). — Große Blätter. Leicht löslich in Wasser. Aus der wässrigen Lösung wird, durch wenig HCl, Knallquecksilber gefällt; die Lösung hält  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{O}$  und HCN.

*Verbindung*  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Hg}_2\text{N}_2\text{O}_8 = \text{C}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  (?). *B.* Entsteht, statt Knallquecksilber, wenn eine kalte Lösung von Quecksilbernitrat, die frei von salpetrigen Dämpfen ist, mit Alkohol erhitzt wird (COWPER, *Soc.* 39, 242). — *D.* 1 Thl. Quecksilber wird in 12 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,30) gelöst. Zu der nach einigen Tagen farblos gewordenen Lösung giebt man 12 Thle. Alkohol (spec. Gew. = 0,80) und erwärmt bis zum Erscheinen eines Niederschlages. Dann lässt man erkalten, filtrirt nach einigen Stunden und wäscht den Niederschlag mit Alkohol und hierauf mit Wasser. — Mikroskopische, sechsseitige Tafeln; bei langsamer Bildung, in der Kälte, entstehen federförmige Krystalle. Explodirt bei raschem Erhitzen bei  $129\text{--}130^\circ$ ; zersetzt sich ruhig bei sehr langsamem Erhitzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether. Sehr leicht löslich in HCl, aber unter Zersetzung; löst sich unzersetzt in heisser, verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure vom spec. Gew. = 1,42 und 4 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) und krystallisirt beim Erkalten aus. Scheidet, beim Behandeln mit wässrigem Schwefelwasserstoff,  $\text{HgS}$  und eine merkaptanartige Verbindung aus. Beim Zerlegen mit  $\text{H}_2\text{S}$ , in Gegenwart von absolutem Alkohol, wird nahezu reines Quecksilbersulfid gebildet, und ganz reines  $\text{HgS}$  fällt aus der salzsauren Lösung aus. Beim Digeriren mit (2 Mol.) Aetzkali geht Salpetersäure in Lösung, und es hinterbleibt ein Niederschlag  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 3\text{HgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , der etwa bei  $115\text{--}120^\circ$  Wasser zu verlieren anfängt, unter Schwärzung. Durch mehrthätiges Stehen mit einer Lösung von Kaliumoxalat wandelt sich der ursprüngliche Körper in eine Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{HgC}_2\text{O}_4$  um. Beim Erwärmen mit Alkohol und Salpetersäure liefert der Körper  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HgO} \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  Knallquecksilber.

*Knallsilber*  $\text{C}_2\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . *D.* 1 Thl. Silber wird in 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. = 1,36) gelöst und die Lösung in 20 Thln. Weingeist (85–90%) gegossen (*Grh.* 2, 348). — Kleine Nadeln, löslich in 36 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG, *Berz. Jahresb.* 4, 111), wenig in kaltem, leicht in Ammoniak. Noch explosiver als das Quecksilbersalz. Durch Chloralkalien wird nur die Hälfte des Silbers als  $\text{AgCl}$  gefällt, Salzsäure fällt jedoch alles Silber unter totaler Zerlegung des Knallsäuremoleküls (GAY-LUSSAC, LIEBIG, *A. ch.* [2] 25, 285). Beim Behandeln von Knallsilber mit rauchender Salzsäure zerfallen nur drei Viertel desselben in Hydroxylamin und Ameisensäure (DIVERS, KAWAKITA, *Soc.* 45, 15). Die Einwirkung ist eine heftige; gleichzeitig werden kleine Mengen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und HCN gebildet (D., K., *Soc.* 47, 69). Wendet man schwächere Salzsäure an, so entsteht so gut wie gar kein Ammoniak; gleichzeitig wird mehr  $\text{NH}_3\text{O}$  und Ameisensäure gebildet. —  $\text{C}_2\text{AgNaN}_2\text{O}_2$ . Kleine Blättchen. —  $\text{C}_2\text{AgKN}_2\text{O}_2$ . *D.* Durch Kochen von

Knallsilber mit (1 Mol.) KCl. — Weisse, längliche Blätter, löslich in 8 Thln. kochendem Wasser (LIEBIG). —  $C_2AgHN_3O_2$  fällt aus der wässerigen Lösung des Silberkaliumdoppelsalzes, auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure, pulverig nieder (LIEBIG).

**Fulminursäure (Isocyanursäure)**  $C_3H_3N_3O_3 = OH.N:C \begin{smallmatrix} \diagup O.C:NH \\ \diagdown O.C:NH \end{smallmatrix} = NH_2.CO.$

$CH(NO_2)_2CN$  (?). *B.* Beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlor- (oder Jod-)alkalien (SCHISCHKOW, *A.* 97, 53; 101, 213; LIEBIG, *A.* 95, 282). Beim Erhitzen von Knallquecksilber mit alkoholischem Ammoniak in Röhren auf  $80^\circ$  (STEINER, *B.* 9, 781). Bei der Einwirkung von KCl oder KJ auf Knallsilber entsteht kein fulminursaures Salz (SCHISCHKOW). Bei längerem Kochen von Knallquecksilber mit Wasser (EHRENBURG, *J. pr.* [2] 32, 98).

Die freie Fulminursäure erhält man aus dem Blei- oder Silbersalze mit  $H_2S$ , als eine undeutlich krystallinische, in Wasser und Alkohol lösliche Masse. Aus Alkohol krystallisirt sie in kleinen Prismen. Sie verpufft bei  $145^\circ$ , zerlegt kohlen saure Salze und zersetzt sich, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren, in  $NH_3$ ,  $CO_2$  und Oxalsäure. Ebenso, aber schwieriger, wirken Alkalien (STEINER, *B.* 5, 381). Beim Kochen von fulminursaurem Silber mit concentrirter Salzsäure spaltet sich ein Atom Stickstoff als Hydroxylamin ab (EHRENBURG, *J. pr.* [2] 32, 99). Beim Glühen mit Natronkalk entweichen nur zwei Drittel des Stickstoffs als  $NH_3$ . Liefert, mit Alkohol und HCl die Verbindung  $C_3H_5NO_5.C_2H_5$  (s. S. 1460). Bei der Einwirkung von Chlor auf, in Aether suspendirtes, Silberfulminurat entsteht Chlorfulminursäure; in derselben Weise entsteht mit Brom Bromfulminursäure. Chlorkalk bildet Chlorpikrin; mit Bromwasser erhält man Dibromnitroacetonitril. Schwefelsäure erzeugt Nitroacetonitril, Salpeterschwefelsäure: Trinitroacetonitril. Das Quecksilbersalz liefert mit Benzoylchlorid einen Körper, der beim Behandeln mit Wasser, unter  $CO_2$ -Entwicklung, in s-Dibenzoylharnstoff übergeht; das Kaliumsalz liefert mit  $C_6H_5.COCl$  bei  $100^\circ$  einen bei  $197^\circ$ , unter Zersetzung, schmelzenden Körper (HOLLEMAN, *B.* 23, 3001). Beim Erhitzen des Silbersalzes mit  $C_2H_5J$ , unter Druck, entstehen Fulminursäure-Aethylester und Fulminursäure-N-Aethyläther. Einbasische Säure.

Salze: STEINER. —  $NH_4.C_3H_3N_3O_3$ . *D.* 60—70 g feuchtes Knallquecksilber werden mit 700—800 cem  $H_2O$  und 60 cem einer kalt gesättigten Salmiaklösung gekocht. Man fällt dann mit Ammoniak aus, filtrirt und dampft ein (LIEBIG). — Monokline Prismen, in kaltem Wasser etwas löslicher als das Kaliumsalz, unlöslich in Alkohol. — Verbindungen mit Quecksilberrhodanid.  $2C_3H_3N_3O_3.NH_4 + 3Hg(SCN)_2$ . *B.* Beim Eintragen von Knallquecksilber in eine auf  $60^\circ$  erwärmte Lösung von 1 Thl. Rhodanammonium in 6 Thln. Wasser (EHRENBURG, *J. pr.* [2] 30, 64). Man filtrirt und verdunstet das Filtrat zum Syrup. — Krystalle. Schmelzp.:  $150^\circ$ . Krystallisirt man dieses Salz aus Wasser um, so bleibt Quecksilberrhodanid ungelöst, und aus der Lösung krystallisirt das bei  $161^\circ$  schmelzende Salz  $C_3H_3N_3O_3.NH_4 + Hg(SCN)_2$ . Auch dieses Salz zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser in  $Hg(SCN)_2$  und das bei  $156^\circ$  schmelzende Salz  $3C_3H_3N_3O_3.NH_4 + 2Hg(SCN)_2 = K.C_3H_3N_3O_3$ . *D.* In eine concentrirte kochende Lösung von 1 Thl. KCl werden allmählich 2 Thle. feuchtes Knallquecksilber eingetragen. Man filtrirt kochend heiss und zerlegt den beim Erkalten sich ausscheidenden Niederschlag durch  $H_2S$  (SCHISCHKOW). — Monokline Säulen, löslich in 10 Thln. kaltem Wasser. Unlöslich in Alkohol. Verpufft erst über  $225^\circ$ . —  $Mg(C_3H_3N_3O_3)_2 + 5H_2O$ . Nadeln. Löslich in Alkohol (Str.). —  $Ba(C_3H_3N_3O_3)_2 + 2H_2O$ . Monokline Prismen (L.). —  $Zn(C_3H_3N_3O_3)_2 + 5H_2O$ . Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und in warmem Alkohol (Str.). —  $Hg(C_3H_3N_3O_3)_2$ . Krystallpulver (Str.). —  $Hg(C_3H_3N_3O_3)_2.HgO$ . Unlöslich (Str.). —  $Pb(C_3H_3N_3O_3)_2 + 2H_2O$ . Lange, breite Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem (Str.). —  $Cu(C_3H_3N_3O_3)_2 + 4H_2O$ . Smaragdgrüne Rhomben (Str.). — Cuprammoniumsalz (charakteristisch)  $Cu(C_3H_3N_3O_3)_2.4NH_3$ . *B.* Beim Kochen von Fulminursäure mit ammoniakalischer Kupferlösung. — Dunkelblaue Prismen, sehr schwer löslich in Ammoniak, fast unlöslich in Wasser. —  $Ag.C_3H_3N_3O_3$ . Lange, sehr dünne, seidenglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem (L.).

**Aethylester**  $C_3H_7N_3O_3 = C_3H_3N_3O_3.C_2H_5$ . *B.* Entsteht, neben dem N-Aethyläther (SEIDEL, *B.* 25, 2756), aus dem Silbersalze und  $C_2H_5J$  bei  $85^\circ$ , im Rohre (SEIDEL, *B.* 25, 431). — Blätter. Schmelzp.:  $133^\circ$ . Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Aethyljodid, Lignoïn und Benzol, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Aceton. Bei längerem Kochen mit Wasser oder Alkohol entweicht Aldehyd, und es entsteht Desoxyfulminursäure  $C_3H_3N_3O_2$ .

**N-Aethyläther**  $C_5H_7N_3O_3 + H_2O = C_3H_3N_3O_3.C_2H_5 + H_2O$ . *B.* Entsteht, neben Fulminursäure-Aethylester, bei längerem Erhitzen, im Rohr, auf  $100^\circ$  von (10 g) fulminursaurem Silber mit (1 Mol.)  $C_2H_5J$  (SEIDEL, *B.* 25, 2756). Man krystallisirt das Produkt aus Wasser um. — Lange Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $155^\circ$ . Beim Erhitzen mit trockenem  $NH_3$  entsteht Fulminursäureamid.



**Fulminursäureamid**  $C_3H_4N_4O_3 = C_2H_2N_3O_2.CO.NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Fulminursäure-N-Aethyläther mit trockenem  $NH_3$ , gelöst in  $CHCl_3$  (SEIDEL, *B.* 25, 2757). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb  $250^\circ$ , unter Zersetzung. Löst sich in 330 Thln. siedenden Wassers. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

**Desoxyfulminursäure**  $C_6H_3N_3O_2 + H_2O$ . Beim Kochen von Fulminursäure-Aethyl-ester mit Wasser oder Alkohol (SEIDEL, *B.* 25, 432, 2757). — Nadeln. Die wasserfreie Säure schmilzt bei  $184^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Zerfällt, beim Erhitzen mit concentrirter  $HCl$ , auf  $120^\circ$  in  $CO_2$ ,  $NH_4Cl$  und  $NH_3O.HCl$ . —  $Ag.C_6H_3N_3O_2$ . Niederschlag.

**Ester**  $C_6H_{11}NO_5 = C_4H_7NO_5.C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von  $HCl$  in ein Gemenge von Kaliumfulminurat und Alkohol (EHRENBURG, *J. pr.* [2] 32, 106; vgl. SCHISCHKOW, *A.* 97, 61). Man destillirt die vom  $KCl$  abfiltrirte Lösung ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und destillirt ihn mit Wasserdämpfen. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. — Oel. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Nicht destillirbar. Etwas löslich in Wasser. Verbindet sich direkt mit  $NH_3$  und Alkoholen. Reducirt ammoniakalische Silberlösung, in der Wärme, mit Spiegelbildung. —  $C_6H_{11}NO_5.NH_3$ . *B.* Wird durch Versetzen einer ätherischen Lösung des Esters mit alkoholischem Ammoniak in Blättchen gefällt (EHRENBURG). Schmilzt bei  $152^\circ$  und verliert einige Grade darüber  $NH_3$ . Leicht löslich in Wasser. Säuren spalten in  $NH_3$  und den Ester  $C_4H_7NO_5.C_2H_5$ . — Verbindung mit Anilin  $C_6H_5NO_5.C_2H_5 + C_6H_5.NH_2$ . Mikroskopische Nadeln (aus Aether) (EHRENBURG, *J. pr.* [2] 32, 108). Schmelzp.:  $81^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Aether.

**Chlorfulminursäure**  $C_2H_2ClN_3O_3$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlor zu, unter trockenem Aether befindlichem, fulminursauem Silber (EHRENBURG, *J. pr.* [2] 32, 111). Man verdunstet die ätherische Lösung an der Luft und krystallisirt den Rückstand aus  $CHCl_3$  um. — Derbe Spiesse (aus  $CHCl_3$ ). Unlöslich in  $CS_2$ , Benzol und Ligroin; leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser. Durch Alkalien oder Säuren wird leicht  $HCl$  abgespalten. —  $Ag.C_2HClN_3O_3$ . Wird als krystallinischer Niederschlag erhalten beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der Säure mit (1 Mol.)  $AgNO_3$ . Wendet man überschüssige Silberlösung an, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag  $Ag_2.C_2ClN_3O_3$ .

**Bromfulminursäure**  $C_2H_2BrN_3O_3$ . *B.* Wie die Chlorfulminursäure (EHRENBURG, *J. pr.* [2] 32, 114). — Feine Blättchen (aus  $CHCl_3$ ). Unlöslich in  $CS_2$ , Benzol und Ligroin, etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Gegen Wasser beständiger als Chlorfulminursäure. —  $Ag.C_2HBrN_3O_3$ . Niederschlag.

**Isifulminursäure**  $C_3H_3N_3O_3$ . *B.* Entsteht, neben anderen Produkten, bei der Einwirkung von  $NH_3$  auf freie (?) Knallsäure (EHRENBURG, *J. pr.* [2] 30, 55). — *D.* Man leitet, bei  $0^\circ$ , trocknes Salzsäuregas über trocknes Knallquecksilber, das mit absolutem Aether überschichtet ist, und gießt dann die ätherische Lösung allmählich in überschüssiges wässeriges Ammoniak. Die wässrige Schicht wird abgehoben, filtrirt und an der Luft verdunstet. Hierbei scheidet sich Fulminuramid aus. Das Filtrat davon wird durch Kochen vom meisten  $NH_3$  befreit und nach dem Erkalten filtrirt. Auf dem Filter bleibt Knallquecksilber, das Filtrat übersättigt man mit verd.  $H_2SO_4$  und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Man verdunstet die ätherischen Auszüge und wäscht den Rückstand mit kaltem Aether, wodurch eine Säure entfernt wird, deren Ammoniaksalz  $C_3H_3N_3O_3.NH_4$  (?) krystallisirt, in Wasser leicht löslich ist und von Eisenchlorid tiefblutroth bis braunroth gefärbt wird. Die freie Isifulminursäure löst man in absolutem Alkohol und fällt aus der Lösung, durch absoluten Aether, Salmiak aus. Das Filtrat vom Salmiak wird verdunstet und die ausgeschiedene Säure durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol und Absaugen gereinigt. — Pulver. Verkohlt, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absolutem Alkohol. Giebt mit ammoniakalischer Kupferlösung keinen Niederschlag. —  $NH_4.A$ . Pulver. In Wasser äußerst leicht löslich, schwerer in Alkohol. —  $Ba.A_2$ . Kleine Tafeln. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ag.A$ . Amorpher Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in 100 Thln. kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln.

**Fulminuramid** (?)  $C_3H_4N_4O_2$ . *B.* und *D.* s. Isifulminursäure (EHRENBURG, *J. pr.* [2] 30, 48). Die ausgeschiedene Substanz wird aus heißem Wasser, unter Zusatz von etwas  $H_2SO_4$ , umkrystallisirt. — Sehr lange, feine Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. Löst sich leicht in Natronlauge; beim Kochen damit wird  $NH_3$  entwickelt. Lässt sich unzersetzt mit Salzsäure abdampfen. —  $(C_3H_4N_4O_2)_2.CuO.2NH_3$ . Hellblauer, pulveriger Niederschlag, erhalten durch Füllen einer heißen, wässrigen Lösung von Fulminuramid mit ammoniakalischer Kupferlösung. —  $(C_3H_4N_4O_2)_2.AgNO_3$ . Feine, lange Nadeln. Wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in heißem. Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech.

**Metafulminursäure (Isocyanursäure)**  $C_3H_3N_3O_3 + 3H_2O$ . *B.* Entsteht, neben Isocyanilsäure, beim Behandeln von Knallnatrium mit verd.  $H_2SO_4$  (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 464). — *D.* Man übergießt je 200 g Knallquecksilber mit 800 g  $H_2O$  und schüttelt mit Natriumamalgam, bis in der Lösung kein Hg mehr nachweisbar ist. Dann versetzt man je 250 ccm der wässrigen Lösung, unter Abkühlen, allmählich mit 500 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Thl.  $H_2SO_4$ , 5 Thle.  $H_2O$ ). Man schüttelt sofort mit Aether aus und verdunstet den ätherischen Auszug bei höchstens  $30^\circ$  im Luftstrom. Beim Erkalten krystallisiert Metafulminursäure aus, während Isocyanilsäure gelöst bleibt. — Nadeln. Schmelzp.:  $81^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in kaltem Wasser und Aether. Zersetzt sich, beim Aufbewahren, ziemlich bald unter Abgabe von HCN. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser; erhitzt man mit Wasser auf  $130^\circ$ , so entstehen blos  $CO_2$  und  $NH_3$ . Verliert über  $H_2SO_4$  sehr langsam das Krystallwasser, krystallisiert aber aus absolutem Aether wasserfrei aus. Die wasserfreie Säure explodiert äußerst heftig bei  $106^\circ$ ; sie löst sich leicht in Alkohol, aber schwer in Aether. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird Hydroxylamin abgespalten. Concentrirte Kalilauge scheidet rasch  $NH_3$  ab. Wandelt sich, bei mehrmonatlichem Stehen, in  $\beta$ -Isoufulminursäure um. — Salze: SCHOLVIEN. —  $NH_4.C_3H_2N_3O_3$ . Scheidet sich in kleinen, glänzenden Krystallen aus beim Stehen der wässrigen Lösung des Diammoniumsalzes. —  $(NH_4)_2.C_3HN_3O_3$ . Citronengelber, amorpher Niederschlag, erhalten durch Füllen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Ammoniak. Die wässrige Lösung des Salzes zersetzt sich rasch. — Methylaminsalz  $(NH_2.CH_3)_2.C_3H_3N_3O_3$ . Kleine, gelbe Nadeln. —  $K_3.C_3N_3O_3$ . Gelb. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Pb.C_3HN_3O_3 + H_2O$ . Citronengelber Niederschlag, erhalten durch Füllen einer wässrigen Lösung der Säure mit Bleizucker. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser. —  $Ag_2.C_3HN_3O_3 + H_2O$ . Zinnoberrother, gallertartiger Niederschlag, erhalten durch Füllen einer wässrigen Lösung der Säure mit  $AgNO_3$ . Wird beim Trocknen pulverig. Explodiert heftig beim Reiben und beim Erhitzen auf  $86^\circ$ .

$\beta$ -Isoufulminursäure  $C_3H_3N_3O_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . *B.* Bei längerem Aufbewahren der trockenen Metafulminursäure (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 474). Man wäscht das Produkt mit kaltem Wasser und krystallisiert es aus heissem Wasser um. — Kleine, glasglänzende Nadeln (aus Wasser). Schmilzt (wasserhaltig) bei  $188^\circ$ ; wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und schmilzt dann bei  $196^\circ$  unter Zersetzung. Löst sich bei  $10^\circ$  in 32 Thln. Wasser und bei  $15^\circ$  in 15,2 Thln. Alkohol (von 95%). — Salze: SCHOLVIEN. —  $NH_4.C_3H_2N_3O_3$ . Wird durch Verdampfen einer ammoniakalischen Lösung der Säure in Nadeln erhalten. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_3H_2N_3O_3)_2$ . Mikroskopische Tafeln. —  $Ag.C_3H_2N_3O_3$ . Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, krystallisiert aus heissem in kleinen Nadeln.

**Isocyanilsäure**  $CNHO$ . *B.* und *D.* siehe Metafulminursäure (SCHOLVIEN, *J. pr.* [2] 32, 476). Die ätherische Mutterlauge von der Darstellung der Metafulminursäure wird mit etwas Wasser versetzt und an der Luft verdunstet. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser gewaschen und wiederholt mit warmem Wasser (erst von  $50^\circ$ , dann von  $80^\circ$  und schliesslich von  $100^\circ$ ) ausgezogen. Die auskrystallisierte Säure wird aus heissem Wasser umkrystallisiert. — Glänzende Nadeln. Verpufft nicht beim Erhitzen. Löslich bei  $20^\circ$  in 400 Thln. Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Krystallisiert unverändert aus concentrirter Salzsäure. Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch  $AgNO_3$ ,  $CuSO_4$ , Bleizucker. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge färbt sich die Lösung intensiv rothviolett, und durch Alkohol wird ein rothviolettetes Salz niederschlagen, dass (in Wasser gelöst) mit Bleizucker einen hellrothvioletten Niederschlag  $Pb_5.C_5H_4N_4O_6$  liefert, der beim Erhitzen heftig explodiert.

**Nitroacetonitril**  $C_2H_3N_3O_2 = CH_3(NO_2).CN$ . *B.* Beim Erwärmen von fulminursäurem Ammoniak mit 5–6 Thln. Schwefelsäure entweicht leicht flüchtiges Nitroacetonitril, das krystallisiert, etwas über  $40^\circ$  schmilzt, in Wasser ölige Tropfen bildet und sich leicht in Alkohol löst (STEINER, *B.* 9, 782). — Bleibt das Gemenge von fulminursäurem Ammoniak und  $H_2SO_4$  längere Zeit stehen, so wird durch Wasser ein (polymeres) Nitroacetonitril gefällt. Dasselbe krystallisiert; ist unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol oder Aether, löslich in kochendem Wasser. Es wird von concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure unverändert gelöst. Reagirt sauer, schmilzt bei  $216^\circ$  unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, unter Entwicklung von  $NH_3$  und  $CO_2$ . Einbasische Säure. Aus der wässrigen Lösung fällt Quecksilbernitrat flockiges  $Hg(C_2HN_2O_2)_2$  (bei  $100^\circ$ ).

**Dinitroacetonitril**  $C_2HN_3O_4 = CH(NO_2)_2.CN$ . *B.* Bei der Reduktion einer ätherischen Lösung von Trinitroacetonitril mit trockenem  $H_2S$  entsteht das Ammoniaksalz des Dinitroacetonitrils (SCHISCHKOW, *A.* 101, 215; 119, 249; SCHISCHKOW, RÖSING, *A.* 104, 250).  $C(NO_2)_3.CN + 4H_2S = CH(NO_2)_2.CN.NH_3 + 2H_2O + S_4$ . Durch Versetzen mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether erhält man das freie Dinitroacetonitril als einen Syrup, aus



welchem sich nach und nach wasserhaltige Tafeln ausscheiden. Durch rauchende Salpetersäure geht es in Trinitroacetonitril über. Verbindet sich direkt mit Basen. —  $\text{CH}(\text{NO}_2)_2$ .  $\text{CN.NH}_3$ . Nadeln. Löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol. Es löst bei Kochhitze Silberoxyd und liefert Krystalle  $\text{C}_6\text{Ag}(\text{NO}_2)_2$ .  $\text{CN.NH}_3$ , die in kaltem Wasser wenig löslich sind. —  $\text{CK}(\text{NO}_2)_2$ .  $\text{CN}$  und  $\text{C}_6\text{Ag}(\text{NO}_2)_2$ .  $\text{CN}$  krystallisiren.

**Trinitroacetonitril**  $\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_6 = \text{C}(\text{NO}_2)_3$ .  $\text{CN}$ . *B.* Fulminursäures Natron wird in eine kalte Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eingetragen (SCHISCHKOW, *A. ch.* [3] 49, 310).  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{C}_2(\text{NO}_2)_3\text{N} + \text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . — Campherartige Masse, sehr flüchtig. Schmelzp.:  $41,5^\circ$ , explodirt bei raschem Erhitzen auf  $220^\circ$ . Wird durch Wasser, Alkohol und Alkalien zersetzt. Löst sich unverändert in Aether. Beim Kochen mit Wasser entsteht Nitroformammoniak.  $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ .  $\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CH}(\text{NO}_2)_2$ .  $\text{NH}_3$ . Wird von  $\text{H}_2\text{S}$  zu Dinitroacetonitril reducirt. Aus einer ammoniakalischen Lösung von Trinitroacetonitril fällt Silbernitrat  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_{10}\text{Ag}_2\text{O}_{13} = \text{C}(\text{NO}_2)_3$ .  $\text{CN.Ag}_2\text{O.2NH}_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ , das (aus heißem Wasser) in gelben Nadeln krystallisirt.

**Dibromnitroacetonitril**  $\text{C}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \begin{matrix} \text{BrC:N.O} \\ \text{BrC:N.O} \end{matrix}$ . *B.* Bei der Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber oder fulminursäure Salze (KEKULÉ, *A.* 105, 281). — *D.* Brom wird zu, unter Wasser befindlichem, Knallquecksilber gegossen und dann destillirt. — Krystallisirt, aus Alkohol oder Aether, worin es leicht löslich ist. Unlöslich in Wasser. Schmelzp.:  $50^\circ$ ; siedet nicht unzersetzt, kann aber mit Wasserdämpfen unzersetzt verflüchtigt werden. Unzersetzt löslich in rauch.  $\text{HNO}_3$ . Wird von konc.  $\text{HCl}$ , bei  $100^\circ$ , allmählich zersetzt unter Bildung von  $\text{HBr}$ , Oxalsäure,  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$  und wenig  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (SCHOLL, *Privatmitth.*).

**Dijodnitroacetonitril**  $\text{C}_2\text{J}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \begin{matrix} \text{JC:N.O} \\ \text{JC:N.O} \end{matrix}$ . *D.* Knallquecksilber wird mit Aether übergossen und Jod hinzugefügt (SELL, BIEDERMANN, *B.* 5, 89). — Krystallisirt aus Aether in monoklinen Prismen. Schmelzp.  $90-91^\circ$  (SCHOLL, *Privatmitth.*). Sehr leicht löslich in Aether, Benzol u. s. w. Mit Zinn und Salzsäure entstehen Blausäure und Methylamin.

**Fulmitriguanurat**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_9\text{O}_8$ . *B.* Beim Erhitzen von Knallquecksilber mit Ammoniak auf  $70^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr, neben Guanidin, Harnstoff und Fulmitetranganurat (STEINER, *B.* 8, 522; 9, 784). — Lange Nadeln, leicht löslich in warmem Wasser, schwer in kaltem, unlöslich in Alkohol. Zerfällt, mit verdünnter Salzsäure, bei  $150^\circ$  vollständig in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ . Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei  $120^\circ$   $\text{CO}_2$  und Guanidin. Koncentrirte Schwefelsäure liefert Nitroacetonitril. Reagirt neutral, verbindet sich aber mit Metalloxyden. —  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Ag}_2\text{N}_9\text{O}_8$ .

**Fulmitetranganurat**  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_{11}\text{O}_9 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_9\text{O}_8 + \text{CN.NH}_2$ . *B.* Aus Knallquecksilber und wässerigem Ammoniak bei  $60-70^\circ$ . Wird die ammoniakalische Lösung (vom  $\text{Hg}$  und  $\text{HgO}$ ) abfiltrirt und verdunstet, so scheidet sich zunächst ein Quecksilbersalz ab, aus dem durch  $\text{H}_2\text{S}$  amorphes Fulmitetranganurat gewonnen wird (STEINER, *B.* 8, 521). Das Filtrat vom Quecksilbersalz wird weiter verdunstet und dann mit  $\text{HCl}$  schwach angesäuert, wobei in kleinen Nadeln krystallisirtes Fulmitetranganurat erhalten wird. Dasselbe verhält sich gegen alkoholisches Ammoniak und Schwefelsäure wie Fulmitriguanurat.

**3. Propionitril (Aethylcyanid, Propannitril)**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5$ .  $\text{CN}$ . *B.* Beim Glühen von äthylschwefelsauren Baryum mit  $\text{KCN}$  (PELOUZE, *A.* 10, 249). Aus Propionsäureamid und  $\text{P}_2\text{O}_5$  (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, *A.* 64, 334). Aus  $\text{CNCl}$  und Zinkäthyl (GAL, *Z.* 1868, 252). Zinkäthyl absorbt direkt Cyan unter Bildung von Propionitril (FRANKLAND, GRAHAM, *Soc.* 37, 740).  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 4\text{CN} = 2\text{C}_2\text{H}_5$ .  $\text{CN} + \text{Zn}(\text{CN})_2$ . — *D.* Man erhitzt Aethyljodid mit reinem  $\text{KCN}$  und Alkohol auf  $180^\circ$ . Aethylchlorid, in dem dreifachen Gewicht Alkohol (85%) gelöst, wird mit  $\text{KCN}$  auf  $100-150^\circ$  erhitzt (ROSSI, *A.* 159, 79). — Die Destillation von 27 Thln.  $\text{KCN}$  mit 50 Thln. äthylschwefelsaurem Kalium liefert ein mit Alkohol verunreinigtes Propionitril. Man erhält, ausser  $\text{C}_2\text{H}_5$ .  $\text{CN}$ , eine bei  $79^\circ$  siedende Flüssigkeit  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N.3C}_2\text{H}_5\text{.OH}$ , welche nicht durch Wasser, Chlorcalciumlösung oder trockene  $\text{HCl}$  zerlegt wird. Sie verbindet sich direkt mit  $\text{CaCl}_2$ , und diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen wieder in  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N.C}_2\text{H}_5\text{O}$  (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 191). — Das rohe Propionitril wird destillirt; den über  $90^\circ$  siedenden Antheil versetzt man mit  $\frac{1}{3}$  des Gewichtes  $\text{P}_2\text{O}_5$  und destillirt nach eintägigem Stehen. Die Verbindung  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N.3C}_2\text{H}_5\text{O}$  wird mit konc. Kalilauge, dann 3-4 mal mit konc.  $\text{CaCl}_2$ -Lösung geschüttelt und dann mit festem  $\text{CaCl}_2$  versetzt. Man destillirt die abgegebene Flüssigkeit aus dem Chlorcalcium-Bade und versetzt das Destillat mit  $\frac{1}{3}$  des Gewichtes  $\text{P}_2\text{O}_5$  und destillirt nach einigen Tagen. Diese Behandlung wird nöthigenfalls wiederholt (BOUVEAULT, *thèse*, S. 8). — Aetherisch riechende Flüssigkeit, bleibt bei  $-68^\circ$  flüssig. Siedep.:  $97,08^\circ$  (kor.); spec. Gew.

= 0,80101 bei  $0^\circ$ ; = 0,79375 bei  $7,36^\circ/4^\circ$ ; Ausdehnungskoeffizient: THORPE, *Soc.* 37, 205. Spec. Gew. = 0,7998 bei  $4^\circ$  (GAUTIER). Siedep.:  $97-97,2^\circ$  bei 757,1 mm; spec. Gew. = 0,7015 bei  $97^\circ/4^\circ$  (R. SCHIFF, *B.* 19, 567). Molek.-Verbrennungswärme = 446,7 Cal (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 17, 112). In Wasser ziemlich leicht löslich und daraus durch  $CaCl_2$  abscheidbar. Chlor wirkt auf Propionitril ein und erzeugt 2,2-Dichlorpropionitril. Brom verbindet sich bei  $100^\circ$  direkt mit Propionitril zu dem krystallinischen, bei  $64^\circ$  schmelzenden Bromid  $C_3H_5.CN.Br_2 = C_2H_4.Br.CN.HBr$ . Die Verbindung zieht begierig Wasser an und zerfällt dabei in  $NH_4Br$  und Bis-Brompropionamid  $NH(C_2H_4.BrO)_2$  (ENGLER, *A.* 142, 65). Natrium erzeugt Kyanäthin; trägt man aber Natrium in eine ätherische Lösung von Propionitril ein, so entstehen  $NaCN$  und ein sehr unbeständiger Körper  $C_6H_4.NNa = CH_3.CHNa.CN$ , aus welchem Wasser Dipropionitril  $C_6H_{10}N_2$  abscheidet. Mit  $C_2H_5J$  liefert er Methyläthylacetonitril  $CH_3.CH(C_2H_5).CN$ . Wird jener Körper mit Propionitril auf  $150^\circ$  erhitzt, so resultirt Kyanäthin und nicht Dipropionitril. Durch Eintragen von Natrium in ein Gemisch von Propionitril, Chlorameisensäureester und Aether entsteht  $\alpha$ -Cyanpropionsäureester. Beim Erhitzen gleicher Moleküle Propionitril und Essigsäure auf  $200^\circ$  entsteht Diacetpropiondiamid. Wendet man überschüssige Essigsäure an, so erhält man Triacetodiamid und Propionsäure (GAUTIER, *A.* 150, 189). Salzsäures Aethylcyanid liefert mit Anilin die Base  $C_9H_{12}N_2$ ; mit Phenolnatrium entsteht eine Base  $C_9H_{11}NO(?)$  (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 74). —  $C_3H_5N.HCl = C_2H_5.CCl:NH(?)$  Bildet sich bei zweimonatlichem Stehen von, mit trockenem Salzsäuregas gesättigtem, Aethylcyanid. Klinorhombische(?) Krystalle. Schmelzp.:  $121^\circ$ . Kann aus siedendem Wasser umkrystallisiert werden (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 183). —  $C_3H_5N.2HBr$ . Schmelzp.:  $50-55^\circ$  (ENGLER, *A.* 149, 307). —  $C_3H_5J.N = C_2H_5.CN.2HJ = C_2H_5.CJ_2.NH_2$ . *B.* Aus Propionitril und stark gekühlter konz.  $HJ$  (BILTZ, *B.* 25, 2542). — Blättchen. —  $C_3H_5N.BCl_3$ . Rhombische Prismen (GAUTIER). —  $2C_3H_5N.TiCl_4$  (HENKE, *A.* 106, 280). —  $2C_3H_5N.SnCl_4$  (H.). —  $C_3H_5N.SbCl_5$  (H.). —  $2C_3H_5N.PtCl_4$ . —  $C_3H_5N.AuCl_3$  (H.). —  $C_3H_5N.CNCl$ . Flüssig, Siedep.:  $60-68^\circ$ ; wird durch Wasser zersetzt (HENKE).

**Ferrocyanäthyl**  $C_{14}H_{20}FeN_6 = (C_3H_5.CN)_4.Fe(CN)_2$ . *B.* Aus  $Ag_2Fe(CN)_6$  und  $C_2H_5J$ . (FREUND, *B.* 21, 935). — Scheidet sich (aus  $CHCl_3$ ) in chloroformhaltigen rhombischen Krystallen aus, die an der Luft rasch verwittern. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und  $CHCl_3$ . Unlöslich in Aether Lignoïn und  $CS_2$ . Zersetzt sich bei  $212-214^\circ$  unter Bildung von Aethylisonitril. Die wässrige Lösung giebt mit  $FeCl_3$  eine tief violette Färbung.

**Aethylcyanid-Platineyanür**  $2(C_2H_5.CN).Pt(CN)_2 + 2H_2O = (NH:CH.OC_2H_5)_2.Pt(CN)_2$ . *B.* Man leitet  $HCl$  in eine Lösung von  $2HCN.Pt(CN)_2$  in absolutem Alkohol (THAN, *A.* 107, 315). — Morgenrothe, rhombische Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, dabei in Alkohol und Platinblausäure zerfallend. Giebt mit trockenem  $NH_3$  Platineyanammonium (FREUND, *B.* 21, 937).

**Verbindung mit Aethylsulfid**  $S(C_2H_5)_2.C_3H_5(CN)$  s. S. 358.

**Cyanäthylehlorkohlenoxyd**  $C_2H_5.CN + CO.Cl_2$ . *B.* Aethylcyanid absorbiert  $COCl_2$  unter Wärmeentwicklung (HENKE, *A.* 106, 286). — Flüssig. Wird durch Wasser zersetzt.

**Cyanurtriäthyl**  $(C_2H_5.CN)_3$ . *B.* Beim Versetzen einer warmen alkoholischen Lösung von 100 g festem  $\alpha$ -Dichlorpropionitril mit 300 g granulirtem Zink und 80–90 ccm Eisessig (OTTO, VOIGT, *J. pr.* [2] 36, 87). Man verdunstet die alkoholische Lösung bei niedriger Temperatur, übersättigt dann mit Soda und schüttelt mit Aether aus. — Stark glasglänzende hexagonale Prismen. Schmelzp.:  $29^\circ$ ; Siedep.:  $193-195^\circ$ . Außerst leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Lignoïn, weit weniger in Wasser. Die wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen. Sehr leicht löslich in konc.  $HCl$ . Wird, schon beim Stehen mit konc.  $HCl$  in  $NH_3$  und Propionsäure zerlegt, liefert daher auch kein Platindoppelsalz. —  $C_6H_{15}N.HCl$  (OTTO, TRÜGER, *B.* 23, 767).

**Substitutionsprodukte des Propionitrils.** **2-( $\alpha$ )-Chlorpropionitril**  $C_3H_4ClN = CH_3.CHCl.CN$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlorpropionamid und  $P_2O_5$  (OTTO, BECKURTS, *B.* 9, 1592). — Die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedet unter geringer Zersetzung bei  $121-122^\circ$ .

**2,2-Dichlorpropionitril**  $C_3H_3Cl_2N = CH_3.CCl_2.CN$ . *B.* Beim Chloriren von Propionitril entsteht sofort das Dichlorpropionitril in zwei isomeren Formen  $C_3H_3Cl_2N$  und  $(C_2H_3Cl_2N)_2$  (OTTO, *A.* 116, 195; 132, 181). Auch bei Gegenwart von Jod oder Molybdänchlorid entsteht aus Propionitril sofort Dichlorpropionitril. Bei der Destillation geht flüssiges Dichlorpropionitril über, im Rückstande bleibt das feste.

a. Das **flüssige Dichlorpropionitril**  $C_3H_3Cl_2N$  siedet bei  $105^\circ$  (BECKURTS, OTTO, *B.* 9, 1593); spec. Gew. = 1,431 bei  $15^\circ$ . Unlöslich in Wasser. Mit Alkohol und Schwefelsäure giebt es Dichlorpropionsäureester, mit wässriger Schwefelsäure freie Dichlorpropionsäure. Beim Kochen mit Na oder K geht es zum Theil in das feste Nitril über (B., O.,



B. 10, 2040). Trocknes HCl-Gas erzeugt 2 polymere Dichlorpropionitrile  $(\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CN})_2$  und  $(\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CN})_3$ . Trocknes HBr-Gas erzeugt ein Additionsprodukt, das beim Erhitzen, im Rohr, auf  $100^\circ$  das Nitril  $(\text{CH}_3\text{CClBrCN})_2$  und bisweilen einen Körper  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_2\text{BrN}_2$  liefert.

b. **Dimolekulares 2,2-Dichlorpropionitril**  $(\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CN})_2$ . B. Entsteht, neben  $(\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CN})_3$ , beim Stehen von flüssigem 2,2-Dichlorpropionitril, das mit trockenem HCl-Gas gesättigt ist (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 355). — Glänzende monokline (BRUGNATELLI, *J. pr.* [2] 46, 360) Tafeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen  $130^\circ$ . Unlöslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Eisessig, Aceton und Benzol, sehr leicht löslich in kaltem Holzgeist und in Phenol. Wird von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (von 65%) bei  $170^\circ$  in 2,2-Dichlorpropionsäure übergeführt. Kaltes Wasser erzeugt 2-Dichlorpropionyloxypropionitril  $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH}, \text{CH}_3)\text{CN}$ . Beim Lösen in alkoholischem  $\text{NH}_3$  entsteht ein Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2$ ; mit trockenem  $\text{NH}_3$ -Gas (und Lignoïn) entsteht ein Körper  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2$ .

**Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{N}_2$** . B. Entsteht, neben  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , beim Eintragen von dimolekularem 2-Dichlorpropionitril in kaltes konc. alkoholisches  $\text{NH}_3$  (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 370). — Moschusartig riechende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $48^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w., unlöslich in Wasser. Wird beim Erhitzen mit verd. Natronlauge nicht verändert.

**Körper  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2$  (?)**. B. Man sättigt in Lignoïn vertheiltes dimolekulares 2,2-Dichlorpropionitril mit trockenem  $\text{NH}_3$ -Gas (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 371). — Oel. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 Vol. Wasser) entsteht  $\alpha$ -Chlorakrylsäure.

c. Das **feste Dichlorpropionitril**  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N})_2$  entsteht in um so größerer Menge, je niedriger die Temperatur beim Chloriren war (OTTO, VOIGT, *J. pr.* [2] 36, 79). Es krystallisiert (aus Alkohol) in monoklinen (KAHLBAUM, SHADWELL, *J. pr.* [2] 36, 97) Tafeln oder Säulen. Schmelzp.:  $73,5^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in 7,17 Thln. absolutem Alkohol bei  $26^\circ$ . Zersetzt sich beim Erhitzen, kann aber mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden. Beim Kochen mit wässriger Schwefelsäure geht es in 2,2-Dichlorpropionsäure über; mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht Dichlorpropionsäureester (BECKURTS, OTTO, B. 10, 263; OTTO, VOIGT). Mit alkoholischem  $\text{NH}_3$  entsteht, bei  $100^\circ$ , glatt 2,2-Dichlorpropionamid. Wird von Zink und Essigsäure in Cyanurtriäthyl  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{CN})_3$  umgewandelt; in Gegenwart größerer Mengen Essigsäure entsteht hierbei eine Base  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_2$ .

**$\alpha$ -Brompropionitril**  $\text{CH}_3\text{CHBrCN}$ . Propionitrilbromid  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}\cdot\text{Br}_2$  (S. 1463) ist als Brompropionitrilhydrobromid zu betrachten.

**2,2-Chlorbrompropionitril**  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{ClBrN})_2 = (\text{CH}_3\text{CClBrCN})_2$  (?). B. Man leitet trocknen HBr  $\frac{1}{2}$  Stunde lang in flüssiges 2,2-Dichlorpropionitril ein und erhitzt dann, im Rohr, auf  $100^\circ$  (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 375). — Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich, beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Außerst leicht löslich in Phenol und Holzgeist, unlöslich in Alkohol u. s. w. Kaltes Wasser erzeugt einen bei  $73^\circ$  schmelzenden Körper  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}_2$  (?).

**Körper  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_2\text{BrN}_2$** . B. Entsteht bisweilen beim Erhitzen von, mit HBr-Gas gesättigtem, flüssigem 2,2-Dichlorpropionitril auf  $100^\circ$  (TRÖGER, *J. pr.* [2] 46, 379). Man fällt mit Essigäther, filtrirt und fällt das Filtrat durch Aether. — Tafelartige Prismen. Schmelzp.:  $147-148^\circ$ . Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol.

**2-( $\alpha$ )-Aminopropionitril**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CN}$ . B. Versetzt man eine Mischung gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30 procentiger Lösung) mit Schwefelsäure (Verdünnung = 1:3) bis zur sauren Reaktion, so scheidet sich nach einigem Stehen, bei Ausschluss von Sonnenlicht, fast reines  $\alpha$ -Aminopropionitril ab (ERLENMEYER, PASSAVANT, A. 200, 121). — Flüssig. Sehr unbeständig; verliert rasch Ammoniak und geht in Iminopropionitril über. Verbindet sich mit Salzsäure. Das Platindoppelsalz zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Alanin. —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{HCl}$ . Krystallinischer Niederschlag, erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Nitrils. Giebt man zur wässrigen Lösung dieser Verbindung  $\text{PtCl}_4$  und verdunstet über Schwefelsäure, so werden Nadeln der Verbindung  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{HCl})_2\cdot\text{PtCl}_4$  erhalten.

**$\alpha$ -Iminopropionitril**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 = \text{NH}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CN}]_2$ . B. Entsteht bei längerem Stehen eines mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 Thle.  $\text{H}_2\text{O}$ ) bis zur sauren Reaktion versetzten Gemisches gleicher Moleküle Aldehydammoniak und Blausäure (in 30 procentiger Lösung). Hierbei bildet sich erst öliges  $\alpha$ -Aminopropionitril  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$ , das dann in nadelförmiges Iminopropionitril übergeht (PASSAVANT, ERLENMEYER, A. 200, 126).  $2\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3 + \text{NH}_3$ . — D. Gleiche Moleküle pulverisirtes Cyankalium und Aldehydammoniak werden mit wenig Wasser angerührt und das kalt gehaltene Gemisch mit (3 Mol.) concentrirter Salzsäure überstäubt. Man gießt vom Chlorkalium ab und zieht das gebildete

Iminopropionitril mit Aether aus (URECH, B. 6, 1115). — Nadeln; beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung werden monokline Krystalle erhalten. Schmelzp.:  $68^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Lässt sich, bei vorsichtigem Erhitzen, unersetzt sublimieren. Silberlösung bewirkt, nur in der Wärme, einen Niederschlag von Cyansilber. Kalilauge ist, in der Kälte, ohne Wirkung, beim Erwärmen scheidet es Ammoniak und Aldehyd ab. Zerfällt, beim Kochen mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure, in Ammoniak und Dilaktamidsäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure, im Rohr, tritt totale Spaltung in Salmiak und Alanin ein. —  $C_6H_5N_3 \cdot HCl$  wird als krystallinischer Niederschlag erhalten beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von  $\alpha$ -Iminopropionitril in absolutem Alkohol (P., E.). Wird durch Wasser in seine Komponenten zerlegt.

Nitroso- $\alpha$ -Iminopropionitril  $C_3H_5N_2O = N(NO)[CH(CH_3).CN]_2$ . B. Beim Eintragen von Kaliumnitrit in eine wässrige, mit Salpetersäure versetzte, Lösung von Iminopropionitril (PASSAVANT, ERLÉNMEYER, A. 200, 131). — Gelbliches Oel. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Aldehyd und Blausäure.

Nitril  $C_3H_6N_2O = CH_3.CH(NH.OH).CN$  siehe S. 969.

#### 4. Butyronitrile $C_4H_7N$ .

1. **Propyleyanid, Butannitril**  $CH_3.CH_2.CH_2.CN$ . B. Aus buttersaurem Ammoniak und  $P_2O_5$  (DUMAS, A. 64, 334). Aus Acetonitril, Natrium und Äthyljodid (HOLTZWART, J. pr. [2] 39, 233). — Siedep.:  $118,5^\circ$ ; spec. Gew. = 0,795 bei  $12,5^\circ$  (DUMAS).

Dibutyronitril (Iminobutyrylpropyleyanid)  $C_8H_{14}N_2 = C_3H_7.C(NH).C_3H_6.CN$  (?). B. Die Natriumverbindung entsteht beim Eintragen von 4 g Natrium in kleinen Stücken in eine Lösung von 20 g Propyleyanid in 20 g absol. Aether (WACHE, J. pr. [2] 39, 245). — Das freie Dibutyronitril ist ein dickes Oel. Siedep.:  $279-280^\circ$ .

4-( $\gamma$ )-Chlorbutyronitril  $C_4H_6ClN = CH_2Cl.CH_2.CH_2.CN$ . B. Aus  $\gamma$ -Chlorpropylbromid  $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$  und alkoholischem KCN (HENRY, Bl. 45, 341). Man versetzt eine heisse Lösung von (80 g) KCN in (125 cc) Wasser erst mit (500 cc) heissem Alkohol (von 96%) und dann mit (200 g) Trimethylenchlorobromid und kocht die Lösung  $1\frac{1}{2}$  Stunden am Kühler (GABRIEL, B. 23, 1771). Man destilliert den Alkohol ab, fügt zum Rückstand Wasser, hebt die abgeschiedene Oelschicht ab und fraktioniert sie. — Flüssig. Siedep.:  $195-197^\circ$ ; spec. Gew. = 1,1620 bei  $10^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. KSH erzeugt einen Körper  $C_8H_{10}S_3$ ;  $K_2S$  erzeugt  $\gamma$ -Thiodibutyronitril  $S(CH_2.CH_2.CH_2.CN)_2$ . Mit KCSN entsteht  $\gamma$ -Rhodanbutyronitril.

4-( $\gamma$ )-Brombutyronitril  $C_4H_6BrN = CH_2Br.CH_2.CH_2.CN$ . B. Aus (200 g) Trimethylenbromid mit (60 g) Cyankalium (von  $96-98^\circ$ ), gelöst in (120 cc) warmem Wasser und (600 cc) Alkohol (von 95%) (GABRIEL, B. 22, 3336). Man lässt 12 Stunden bei  $40^\circ$  stehen, destilliert dann den Alkohol ab und versetzt den Rückstand mit Wasser. — Oel. Siedet, nicht ganz unersetzt, bei  $205^\circ$ .

2,3-( $\alpha\beta$ )-Dibrombutyronitril  $C_4H_5Br_2N = CH_3.CHBr.CHBr.CN$ . B. Aus Allylcyanid (gelöst in  $CS_2$ ) und Brom (gelöst in  $CS_2$ ) (PALMER, Am. 11, 91). — Schweres Oel. Nicht destillierbar. Geht, durch Verseifen, in  $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure über.

4-( $\gamma$ )-Rhodanbutyronitril  $C_8H_6N_2S = CN.CH_2.CH_2.CH_2.SCN$ . B. Bei zweistündigem Kochen, am Kühler, einer mit (40 g)  $\gamma$ -Chlorbuttersäurenitril versetzten Lösung von (40 g) KCSN in (240 cc) Alkohol (von 96%) (GABRIEL, B. 23, 2490). — Oel. Siedet, an der Luft, nicht unersetzt. Siedet gegen  $195^\circ$  bei 30–40 mm, gegen  $220^\circ$  bei 110–120 mm. Vitriolöl erzeugt Dithiodibutyramid  $[-S.C_3H_6.CO.NH_2]_2$ . Alkoholisches KSH erzeugt einen Körper  $C_8H_{10}S_3$ .

Körper  $C_8H_{10}S_3$ . B. Bei einstündigem Kochen von  $\gamma$ -Chlorbutyronitril mit überschüssigem alkoholischen KSH (GABRIEL, B. 23, 2491). — Zinnberrothe Nadeln. Schmelzp.:  $113-114^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Jodmethylat  $C_8H_{18}JS_3 = C_8H_{10}S_3.CH_3J$ . Bräunliche Krystalle. Schmelzp.:  $103-104^\circ$  (GABRIEL, B. 23, 2492).

2. **Isopropyleyanid, Methylpropannitril**  $(CH_3)_2.CH.CN$ . Siedep.:  $107-108^\circ$  (LETTES, B. 5, 669). Liefert mit Natrium NaCN und die Basen  $C_{12}H_{22}N_2$  und  $C_{19}H_{34}N_6$  (MEYER, J. pr. [2] 37, 400).

Base  $C_{12}H_{22}N_2$ . D. 46 g Isopropyleyanid werden, unter Druck, mit 5,3 g Natrium behandelt, das überschüssige Isopropyleyanid abdestilliert und der Rückstand mit Wasser behandelt. Das hierbei ungelöste Oel scheidet, beim Stehen, die feste Base  $C_{19}H_{34}N_6$  ab. Das davon abfiltrirte Oel wird destilliert, bis der Siedep. auf  $160^\circ$  gestiegen ist, dann trägt



man den Rückstand in mäßig konc. Schwefelsäure ein, erwärmt auf 60° und schüttelt mit Aether aus. (Der Aether löst ein Oel, welches mit konc. HCl Diisobutyramid liefert). Die saure wässrige Lösung wird mit Kalilauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung, erhitzt den Rückstand mit konc. Salzsäure auf 190°, konzentriert die saure Lösung, übersättigt mit Kalilauge und destilliert im Dampfstrom (E. MEYER, *J. pr.* [2] 37, 400). — Seideglänzende Nadeln (aus Aether). Schmelzp.: 136—137°. Sublimiert schon von 100° an in Prismen. Ziemlich schwerlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung reagiert schwach alkalisch. Liefert, in saurer Lösung, mit Chamäleon: CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, Isobuttersäure und Diisobutyramid. — (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>AgNO<sub>3</sub>. Voluminöser Niederschlag. — (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>.HCl)<sub>2</sub>.PtCl<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O. Gelbe Prismen.

Base C<sub>15</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>. B. Siehe die Base C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> (S. 1465) (MEYER, *J. pr.* [2] 37, 400). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt gegen 241°. — (C<sub>15</sub>H<sub>34</sub>N<sub>6</sub>.2HCl).PtCl<sub>4</sub> + 2½H<sub>2</sub>O. Gelbe Prismen, wenig löslich in H<sub>2</sub>O.

α-Aminoisobutyronitril C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C(NH<sub>2</sub>).CN. B. Aus Acetonhydrocyanid und alkoholischem Ammoniak (s. α-Aminoisobuttersäure S. 1198) (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, B. 14, 1971). — D.: MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, B. 24, 3283. — Leicht löslich in Wasser.

Nitril C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.C(NH.OH).CN siehe S. 1029.

## 5. Valeriansäurenitrile C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N.

1. *Butylecyanid (normales), Pentannitril* CH<sub>3</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CN. Siedep.: 140,4° (korr.) bei 739,3 mm; spec. Gew. = 0,8164 bei 0° (LIEBEN, ROSSI, A. 158, 171).

2. *Isobutylecyanid, 2-Methylbutannitril (4)* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.CN. B. Bei der Oxydation von Leim (SCHLIEPER, A. 59, 15) oder Casein (GUCKELBERGER, A. 64, 76) mit Chromsäure. Aus isovaleriansaurem Ammoniak oder Isovaleramid und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (DUMAS, MALAGUTI, LEBLANC, A. 64, 334). Beim Einwirken von Chlor auf Leucin (SCHWANERT, A. 102, 228). — D. 300 g Isobutyljodid, 98 g KCN, 98 g Weingeist und 25 g H<sub>2</sub>O werden drei Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt (ERLENMEYER, HELL, A. 160, 266). — Siedep.: 126—128° bei 714 mm; spec. Gew. = 0,8227 bei 0°; = 0,8069 bei 20° (E., H.). Siedep.: 129,3—129,5° bei 764,3 mm; spec. Gew. = 0,6921 bei 129°/4° (R. SCHIFF, B. 19, 567).

α-Aminoisovaleronitril (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH(NH<sub>2</sub>).CN siehe Isobutyraldehyd S. 948.

3. *Methyläthylacetonitril, 2-Methylbutannitril* CH<sub>3</sub>.CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).CN. B. Man löst (½ At.) Natrium in einer Lösung von Acetonitril in Benzol und trägt dann C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J ein (HANRIOT, BOUVEAULT, Bl. 51, 172). — Flüssig. Siedep.: 125°; spec. Gew. = 0,8061 bei 0°.

4. *Trimethylacetonitril (Trimethylcarbinolcyanid, Dimethylpropannitril)* (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.C.CN. B. 110 Thle. Hg(CN)<sub>2</sub>.2KCN, 100 Thle. (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.CJ und 75 Thle. trocknes Talkpulver bleiben 2—3 Tage lang bei höchstens 5° stehen. Dann setzt man Wasser zu und destilliert aus dem Paraffinbad (BUTLEROW, A. 170, 154). — Krystallinische Masse, schmilzt bei 15—16°, siedet bei 105—106°.

Polymeres Trimethylacetonitril (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>n</sub>. B. Entsteht, neben Trimethylacetonitril, aus Trimethylcarbinoljodid und Hg(CN)<sub>2</sub>.2KCN (FREUND, LENZE, B. 24, 2161). — Oel. Siedep.: 159—160°. Beim Erhitzen mit konc. Salzsäure entstehen Trimethylessigsäure, tertiäres Butylamin und NH<sub>3</sub>; beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht tertiäres Butylamin.

## 6. Nitrile C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N.

1. *Capronitril (Isoamylecyanid, 2-Methylpentannitril [5])* (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CN. B. Aus KCN und Isoamylchlorid (oder isoamylschwefelsaurem Salz, oder Oxalsäurediisoamylester) (BALARD, A. 52, 313). — Siedep.: 155° (WÜRTZ, A. 105, 296). Spec. Gew. = 0,8061 bei 20° (FRANKLAND, KOLBE, A. 65, 302). Siedep.: 154° bei 762,1 mm; spec. Gew. = 0,6861 bei 154°/4° (R. SCHIFF, B. 19, 568). — 2C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N.TiCl<sub>4</sub>. — 2C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N.SnCl<sub>4</sub>. — C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N.SbCl<sub>5</sub> (HENKE, A. 106, 284).

Dicapronitril (Iminocaproylcapronitril) C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>.C(NH).C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>.CN. B. Die Natriumverbindung entsteht bei mehrstündigem Erwärmen einer Lösung von 20 g Capronitril in absolutem Aether mit 4 g Natrium (WACHE, *J. pr.* [2] 39, 249). — Gelber Syrup. Siedep.: 245° bei 20 mm. Zerfällt, beim Erhitzen mit HCl auf 150°, in NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und Diisoamylketon.

2. *Diäthylacetonitril, Pentan-3-Methylnitril* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.CH.CN. Oel. Siedep.: 144—146° (FREUND, HERRMANN, B. 23, 191). Mischbar mit Alkohol und Aether.

**3. Dimethyläthylcarbinolcyanid, 2, 2-Dimethylbutannitril**  $(CH_3)_2C(C_2H_5).CN$ . *B.* Aus Dimethyläthylcarbinoljodid und  $Hg(CN)_2 \cdot 2KCN$  (WYSCHNEGRADSKY, *A.* 174, 56). — Siedep.: 128–130°.

**Isonitrosodimethyläthylcarbinolcyanid** (Dimethylketoximessigsäurenitril)  $C_6H_{10}N_2O = (CH_3)_2C(CN).C(N.OH).CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 10 g Amylennitrosat mit 50 cm Alkohol (von 96%) und der Auflösung von 4 g KCN in möglichst wenig Wasser (WALLACH, *A.* 248, 165).  $(CH_3)_2C(NO_3).C(N.OH).CH_3 + KCN = KNO_3 + C_6H_{10}N_2O$ . Nach beendeter Reaktion verdünnt man mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand abgepresst, in Benzol gelöst und die Lösung mit wenig Ligroin versetzt. — Krystalle. Schmelzp.: 99–100°. Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 230°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol; unlöslich in Ligroin.

**7. Oenanthensäurenitril (Normalhexylcyanid, Heptannitril)**  $C_7H_{13}N = C_6H_{13}.CN$ . *B.* Aus Oenanthsäure und KSCN (MEHLIS, *A.* 185, 368). Entsteht, in geringer Menge, beim Kochen von (1 Thl.) Oenanthol mit (3 Thl.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) (HELL, KITROSKY, *B.* 24, 983). — Siedep.: 175–178° (i. D.); spec. Gew. = 0,895 bei 22°.

**8. Caprylsäurenitril, Oktannitril**  $C_8H_{15}N = C_7H_{15}.CN$ . *B.* Aus caprylsaurem Ammoniak und  $P_2O_5$  (FELLETER, *J.* 1868, 634). — Siedep.: 194–195°; spec. Gew. = 0,8201 bei 13,3° (F). Siedep.: 198–200° (HOFMANN, *B.* 17, 1410).

**$\alpha$ -Aminocaprylsäurenitril**  $C_8H_{16}N_2 = C_6H_{13}.CH(NH_2).CN$ . *B.* Entsteht, neben Iminocaprylnitril, aus Oenantholammoniak und HCN (ERLENMEYER, SIGEL, *A.* 177, 125). — *D.* Man schüttelt in einem Stöpselglase 90 g Oenantholammoniak mit 160 g zwanzigprocentiger Blausäure. Nach sechs bis acht Minuten wird abgekühlt und die wässrige Schicht von der öligen getrennt. Man schüttelt hierauf das Oel mit 160 g fünfprocentiger HCl, lässt die salzsaure Lösung abfließen und schüttelt das Oel nochmals mit 100 g HCl. Das nicht gelöste Oel ist Iminocaprylnitril. Aus der salzsauren Lösung entfernt man suspendirtes Iminonitril durch Ausschütteln mit Aether und neutralisirt dann genau mit  $NH_3$ . Es fällt ein Oel heraus, das man in Aether aufnimmt. Die ätherische Lösung wird über  $CaCl_2$  entwässert und dann mit HCl-Gas behandelt. Hierdurch wird salzsaures Aminocaprylnitril gefällt, aus welchem, durch  $NH_3$ , das freie Aminonitril abgeschieden werden kann. — Eigenthümlich riechendes Oel; wird bei –5 bis –6° fest, aber bei 0° wieder flüssig. In Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniss löslich. Löst sich leicht in sehr verdünnter Salzsäure. Beim Erwärmen mit concentrirter HCl auf 70–80° geht es in Aminocapryloamid und beim Kochen damit in freie Aminocaprylsäure über. Zerfällt, beim Aufbewahren, in  $NH_3$  und Iminocaprylnitril. —  $C_8H_{16}N_2 \cdot HCl$ . Sechsseitige Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in absolutem Aether. —  $(C_8H_{16}N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Gelbe Blättchen, in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol.

## 9. Nitrile $C_9H_{17}N$ .

**1. Pelargonsäurenitril, Nonannitril**  $CH_3(CH_2)_7.CN$ . *B.* Aus (Normal-)Oktyljodid und KCN bei 180° (EICHLER, *B.* 12, 1888). Entsteht, in geringer Menge, beim Kochen von (1 Thl.) Methylnonylketon mit (3 Thln.) Salpetersäure (spec. Gew. = 1,23) (HELL, KITROSKY, *B.* 24, 985). — Siedep.: 214–216°; spec. Gew. = 0,786 bei 16°.

**2. Isopelargonsäurenitril (Methylhexylcarbinyanid, 2-Methyloktannitril)**  $CH_3.CH(C_6H_{13}).CN$ . *B.* Aus dem Jodid des Methylhexylcarbinols und KCN (FELLETER, *Z.* 1868, 665). — Siedep.: 206°; spec. Gew. = 0,8187 bei 14°.

**10. Lauronitril, Dodekannitril**  $C_{12}H_{23}N = C_{11}H_{23}.CN$ . *D.* Man erwärmt 1 Thl. Laurinamid mit  $\frac{1}{2}$  Thl.  $P_2O_5$  und destillirt das Produkt im Vakuum (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1729). Aus Dodekylamin  $C_{12}H_{25}.NH_2$  mit Brom und Natronlauge (LUTZ, *B.* 19, 1441). — Schmelzp.: +4°. Riecht charakteristisch. Siedep.: 198° bei 100 mm; spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8350 bei 4° (flüssig), = 0,8273 bei 15°, = 0,7675 bei 98,5°.

**11. Tridekannitril**  $C_{13}H_{25}N = C_{12}H_{25}.CN$ . *B.* Aus Tridekylamin  $C_{13}H_{27}.NH_2$  mit Brom und Natronlauge (LUTZ, *B.* 19, 1438). — Flüssig. Siedep.: 275°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

**12. Myristonitril**  $C_{14}H_{27}N = C_{13}H_{27}.CN$ . *D.* Aus Myristinamid und  $P_2O_5$  (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730). — Schmelzp.: 19°. Siedep.: 226,5° bei 100 mm; spec. Gew. (gegen Wasser von 4°) = 0,8281 bei 19° (flüssig), = 0,8241 bei 25°, = 0,7724 bei 99°.



**13. Palmitonitril**  $C_{16}H_{31}N = C_{16}H_{31}.CN$ . *D.* Aus Palmitinamid und  $P_2O_5$  (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730). — Sechsseitige Tafeln. Schmelzp.:  $31^\circ$ ; Siedep.:  $251,5^\circ$  bei 100 mm (Kr., St.). Schmelzp.:  $29^\circ$  (HELL, JORDANOW, *B.* 24, 989). Siedep.:  $196^\circ$  bei 15 mm (KRAFFT, MOYE, *B.* 22, 812). Spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 0,8224 bei  $31^\circ$  (flüssig), = 0,8186 bei  $40^\circ$ , = 0,7761 bei  $98,9^\circ$ .

**14. Cetylcyanid**  $C_{17}H_{33}N = C_{16}H_{33}.CN$ . Schmilzt bei  $53^\circ$  (KÖHLER, *J.* 1856, 579). Krystallinisch (BECKER, *A.* 102, 213); flüssig (HEINTZ, *J.* 1857, 445).

**15. Stearonitril**  $C_{18}H_{35}N = C_{17}H_{35}.CN$ . *D.* Aus Stearinamid und  $P_2O_5$  (KRAFFT, STAUFFER, *B.* 15, 1730). — Schmelzp.:  $41^\circ$ ; Siedep.:  $274,5^\circ$  bei 100 mm; spec. Gew. (gegen Wasser von  $4^\circ$ ) = 0,8178 bei  $41^\circ$  (flüssig), = 0,8149 bei  $45^\circ$ , = 0,7790 bei  $99,2^\circ$ .

**16. Myricylcyanid**  $C_{31}H_{61}N = C_{30}H_{61}.CN$ . Amorph; Schmelzp.:  $75^\circ$  (PIEVERLING, *A.* 183, 357).

## B. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ .

**1. Crotonsäurenitril (Allylcyanid, 2-Butennitril)**  $C_4H_5N = CH_3.CH:CH.CN$ . *B.* Aus Allyljodid und KCN (CLAUS, *A.* 131, 58; RINNE, TOLLENS, *A.* 159, 105). Bei der Gährung des rohen myrnsauren Kaliums (im Senfsamen), oder beim Fällen des myrnsauren Salzes mit Silbernitrat und Zerlegen des Niederschlags mit  $H_2S$ . Durch Stehen von Senföl (Allylrhodanid) mit Wasser (WILL, KÖRNER, *A.* 125, 272). Bleibt Allylchlorid mit Cyankalium und Alkohol (von 40—45%) vier Wochen lang stehen, so bilden sich Allylcyanidalkoholat, Propylencyanid, Brenzweinsäure und Triallylamin. Mit wässerigem Cyankalium und Allylchlorid entstehen, in der Kälte, nur Allylcyanid und Brenzweinsäure (PINNER, *B.* 12, 2053). Beim Kochen von  $\alpha$ -Crotonaldoxim  $CH_3.CN:CN.CH:N.OH$  mit Essigsäureanhydrid (SCHINDLER, *M.* 12, 412). — Angenehm lauchartig riechende Flüssigkeit; Siedep.:  $119^\circ$  (kor.); spec. Gew. = 0,8491 bei  $0^\circ$ ; = 0,8351 bei  $15^\circ$  (R., T.); = 0,8398 bei  $12,8^\circ/0^\circ$  (W., K.). Bleibt Allylcyanid mit rauch. Salzsäure über Nacht stehen, so wird Crotonsäureamid (?) gebildet, erwärmt man es aber ein bis zwei Stunden lang mit rauch. Salzsäure auf  $50-60^\circ$ , so entsteht Chlorbuttersäure. Beim Einleiten von HCl in ein Gemenge von Allylcyanid und Alkohol entsteht salzsaurer  $\beta$ -Chlorbutyriminoäthyläther  $CH_3.CHCl.CH_2.C(NH).OC_2H_5.HCl$ .

Bei der Einwirkung von Allyljodid auf KCN sollte das Nitril der  $\beta$ -Crotonsäure entstehen.  $CH_3.CH.CH_2J + KCN = CH_3.CH.CH_2.CN + KJ$ . Es tritt daher bei dieser Reaktion eine Umlagerung ein.  $CH_3.CH.CH_2.CN = CH_3.CH:CH.CN$ . Es ergibt sich dies aus der Bildung des Allylcyanids aus  $\alpha$ -Crotonaldehyd, aus dem Umstande, dass es durch Alkalien in  $\alpha$ -Crotonsäure übergeht und aus dem Verhalten des Allylcyanids gegen Oxydationsmittel. Durch Chromsäure wird Allylcyanid, ebenso wie Crotonsäure, zu Essigsäure oxydiert; mit Salpetersäure entsteht daneben noch Oxalsäure. Allyljodid und Allylalkohol liefern aber, bei der Oxydation, keine Essigsäure, sondern nur  $CO_2$  und Ameisensäure (KEKULÉ, RINNE, *B.* 6, 386; vgl. PINNER, *B.* 12, 2056). Ferner ist zu bemerken, dass aus Allylcyanid durch Bromaufnahme das Nitril  $CH_3.CHBr.CHBr.CN$  entsteht.

**Allylcyanidalkoholat ( $\beta$ -Aethoxylbuttersäurenitril)**  $C_6H_{11}NO = C_4H_5N.C_2H_5O = CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$ . *B.* Beim Kochen von Allyljodid mit KCN und Alkohol (RINNE, *B.* 6, 389). — Siedep.:  $173-174^\circ$ . Zerfällt, beim Kochen mit Kali, in Alkohol, Crotonsäure und  $NH_3$ ; aber beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure in  $NH_3$  und  $\beta$ -Aethoxylbuttersäure.

**Allylcyanidallylalkoholat**  $C_4H_5N.3C_3H_5.OH$ . *B.* Aus Allylchlorid, KCN und Allylalkohol (RINNE, TOLLENS, *Z.* 1870, 401). — Siedep.:  $95-96^\circ$ .

**2-( $\alpha$ )-Chlorcrotonsäurenitril**  $C_4H_4ClN = CH_3.CH:CCl.CN$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Chlorcrotonsäureamid und  $P_2O_5$  (SARNOW, *A.* 164, 104). — Aetherisch riechende Flüssigkeit; Siedepunkt:  $136^\circ$ .

**2. Tetramethylen-carbonsäurenitril**  $C_5H_7N = CH_2\langle\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}\rangle CH.CN$ . *B.* Flüssig. Siedep.:  $150^\circ$  (FREUND, GUDEMAN, *B.* 21, 2696).

**3. Nitril**  $C_6H_8ClN = C_2H_5.CCl:C(CH_3).CN$ . Siehe S. 1474.

**4. Heptanaphtencarbonsäurenitril**  $C_6H_{13}N = C_7H_{13}.CN$ . *B.* Aus dem entsprechenden Amid (O. ASCHAN, *B.* 24, 2714). — Flüssig. Siedep.: 199–201°. Brechungsquotient  $n_D = 1,4452$ .

**5. Campholsäurenitril**  $C_{10}H_{17}N = C_9H_{17}.CN$ . Campherartig. Schmelzp.: 72–73°; Siedep.: 217–219° (ERRERA, *G.* 22 [1] 213). Sehr leicht löslich in Alkohol u. s. w.

### C. Nitrile $C_{10}H_{15}N$ der Säuren $C_nH_{2n-4}O_2$ .

**1. Campholensäurenitril (Campheroximanhydrid)**  $CH_2.C_8H_{13}.CN$ . *B.* Beim Erwärmen von Campheroxim  $C_{10}H_{17}NO$  mit Acetylchlorid (NÄGELI, *B.* 16, 2981). Beim Einleiten von Salzsäuregas in geschmolzenes Campheroxim  $C_{10}H_{17}NO$  (GOLDSCHMIDT, *B.* 20, 485). Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Camphophenylhydrazin (BALBIANO, *G.* 16, 133).  $C_{10}H_{16}:N_2H.C_6H_5 + HCl = C_{10}H_{15}N + C_6H_5(NH_2).HCl$ . — Flüssig. Siedep.: 226–227°; spec. Gew. = 0,910 bei 20°;  $[n]_D$  bei 20° = 1,46648 (WALLACH, *A.* 269, 330). Unlöslich in Säuren, löslich in Aether. Wird durch Kochen mit wässriger Kalilauge nicht verändert, auch nicht durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° (NÄGELI, *B.* 17, 806). Wandelt sich, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, erst in das Amid und dann in das Kaliumsalz der Campholensäure um. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu  $C_{10}H_{18}N_2O$ . Liefert mit  $Zn + HCl$  die Base  $C_{10}H_{15}N$ . Verbindet sich mit salzsaurem Anilin, bei 220°, zu der Base  $C_{17}H_{24}N_2$ .

**Verbindung**  $C_{10}H_{15}N_2O$ . *B.* Bei mehrtägigem Digerieren einer alkoholischen Lösung von Campholensäurenitril mit Hydroxylamin (GOLDSCHMIDT, ZÜRRE, *B.* 17, 2070). Man fällt die Lösung mit Wasser, giebt  $HCl$  hinzu, filtriert die saure Lösung, übersättigt das Filtrat mit  $NH_3$  und leitet  $CO_2$  ein. — Blättchen (aus wässrigem Alkohol). Schmelzp.: 101°. Löslich in Alkalien und Säuren.

**2. Fencholensäurenitril**  $C_9H_{15}.CN$ . *B.* Beim Erwärmen von Fenchonoxim mit verdünnter  $HCl$  oder  $H_2SO_4$  (WALLACH, HARTMANN, *A.* 259, 328; WALLACH, *A.* 263, 137; 269, 329). — Oel. Siedep.: 217–218°; spec. Gew. = 0,898 bei 20°. Für eine Lösung von 6,81 g in 15,47 g Alkohol ist  $[\alpha]_D = 43,31^\circ$ . Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht nur wenig Fencholensäure, sondern wesentlich Isofenchonoxim. Nimmt direkt  $HCl$ ,  $HBr$  und Brom auf. —  $C_{10}H_{15}N.HCl$ . *B.* Beim Schütteln des Nitrils (1 Thl.) mit (10 Thln.) konzentrierter  $HCl$  (W., *A.* 269, 330). — Schmelzp.: 57–58°. Zerfällt, beim Kochen mit Alkohol, in  $C_{10}H_{15}N$  und  $HCl$ .

### D. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n}O_3$ .

**1. Kohlensäurenitril.** Das Cyanamid  $CN.NH_2 = CO_3(NH_4)_2 - 3H_2O$  kann als das Nitril der Kohlensäure betrachtet werden.

**2. Glykolsäurenitril (Aethanolnitril)**  $C_2H_3NO = OH.CH_2.CN$ . *B.* Aus Formaldehyd (gelöst in Wasser) und Blausäure bei 100° (HENRY, *Bl.* [3] 4, 402). — Flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 183°; siedet unzersetzt bei 119° bei 24 mm; spec. Gew. = 1,100 bei 12°.

**Glykoläthyläthersäurenitril**  $C_4H_7NO = C_2H_5O.CH_2.CN$ . *B.* Aus dem entsprechenden Amid  $C_2H_5O.CH_2.CO.NH_2$  und  $P_2O_5$  (HENRY, *B.* 6, 260). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 134–135° bei 750 mm; spec. Gew. = 0,918 bei 6°, = 0,9093 bei 20° (NORTON, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 109). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Bildet mit gasförmigem  $HBr$  eine in Aether unlösliche, kristallisierte Verbindung, welche durch Wasser sofort gespalten wird.

**Acetoxyacetonitril**  $C_4H_5NO_2 = C_2H_3O_2.CH_2.CN$ . *B.* Aus Chloracetonitril  $CH_2Cl.CN$  und alkoholischem Kaliumacetat (HENRY, *Bl.* 46, 62). — Flüssig. Siedep.: 175°; spec. Gew. = 1,1003. Liefert mit  $HCl$  Chloressigsäure.

**Dichlorglykylmethyläthersäurenitril (Dichlormethoxyacetonitril)**  $C_3H_3Cl_2NO = CH_3O.CCl_2.CN$ . *B.* Beim Eintragen von konzentriertem, aber noch flüssigem Natrium-methylat in ein Gemisch aus 2 Mol. Trichloracetonitril und 1 Mol. Methylalkohol (H. BAUER, *A.* 229, 168). Man fällt mit Aether, leitet in das Filtrat  $CO_2$  und fraktioniert die abfiltrierte Lösung. — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 148–149° bei 732 mm; spec. Gew. = 1,3885 bei 15°. Außerst wenig löslich in Wasser, außerordentlich leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen. Beim Einleiten von trockenem Bromwasser-



stoff wird Trichloracetamid gebildet. I.  $\text{CH}_3\text{O.CCl}_2\text{.CN} + \text{HBr} = \text{CH}_3\text{Br} + \text{OH.CCl}_2\text{.CN}$ . — II.  $\text{OH.CCl}_2\text{.CN} = \text{HCl} + \text{Cl.CO.CN}$ . — III.  $\text{OH.CCl}_2\text{.CN} + \text{HCl} = \text{CCl}_3\text{.CO.NH}_2$ . Verdünnte Schwefelsäure bewirkt sofort die Bildung von Trichloressigsäuremethylester. —  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO.PtCl}_4$ . Morgenrother, pulveriger Niederschlag.

Ein polymeres Nitril  $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$  entsteht bei längerem Aufbewahren von Dichlorglykolphyläthersäurenitril (BAUER). Es bildet schwer lösliche Würfel, die beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schmelzen.

**Dichlorglykoläthyläthersäurenitril (Dichloräthoxylacetonitril)**  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CCl}_2\text{.CN}$ . B. Wie bei der homologen Methylverbindung  $\text{CH}_3\text{O.CCl}_2\text{.CN}$  (BAUER, A. 229, 171). — Flüssig. Siedep.: 160–161,5°; spec. Gew. = 1,3394 bei 15,5°. Verhält sich gegen HBr wie die Methylverbindung. Wird von Natriumäthylat, in der Kälte, nicht angegriffen. Beim Erhitzen mit überschüssigem Natriumäthylat, im Rohr, auf 100° entsteht zunächst das Nitril ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ )<sub>2</sub>.CCl<sub>2</sub>CN und dann ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ )<sub>3</sub>.C.CN. —  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO.PtCl}_4$ .

Bildet sehr leicht eine polymere Verbindung, die in Würfeln krystallisiert und bei 171° unter Zersetzung schmilzt.

**Dichlorglykolpropyläthersäurenitril (Dichlorpropoxylacetonitril)**  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO} = \text{C}_3\text{H}_7\text{O.CCl}_2\text{.CN}$ . B. Wie bei der homologen Methylverbindung (BAUER, A. 229, 172). — Flüssig. Siedep.: 182–184°; spec. Gew. = 1,2382 bei 15,5°. —  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO.PtCl}_4$ . Orangerothe Krystalle.

**Dichlorglykolisobutyläthersäurenitril (Dichlorisobutoxylacetonitril)**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO} = \text{C}_4\text{H}_9\text{O.CCl}_2\text{.CN}$ . Flüssig. Siedep.: 195–197°; spec. Gew. = 1,2226 bei 15,5° (BAUER, A. 229, 175). Beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas erfolgt sofort Spaltung in Isobutylchlorid und Trichloracetamid.

### 3. Milchsäurenitrile $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$ .

1 ***α*-Aethylidenmilchsäurenitril (Aldehydhydrocyanid, 2-Propanolnitril)**  $\text{CH}_3\text{.CH(OH).CN}$ . D. Gleiche Volume Aldehyd und wasserfreier Blausäure bleiben 10–12 Tage bei 20–30° stehen (SIMPSON, GAUTIER, Z. 1867, 660). — Bleibt bei –21° flüssig. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 182–184°. In Wasser und absolutem Alkohol in jedem Verhältniss löslich. Kalilauge spaltet in Blausäure und Aldehyd (resp. Aldehydharz). Zerfällt, mit concentrirter Salzsäure, in Salmiak und Milchsäure.

**Trichlormilchsäurenitril (Chloralhydrocyanid)**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{NO} = \text{CCl}_3\text{.CH(OH).CN}$ . B. Aus Chloral und wasserfreier Blausäure bei 120° (HAGEMANN, B. 5, 151; PINNER, BISCHOFF, A. 179, 77). — D. Man lässt die Lösung von 1 Thl. Chloralhydrat in 1 Thl. Blausäure (von 10–12%) einen Tag lang stehen, digerirt dann mehrere Stunden lang am Kühler und verdunstet hierauf auf dem Wasserbade (PINNER, B. 17, 1997). — Krystallisirt aus  $\text{CS}_2$  (oder Wasser) in dünnen, rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 61°; siedet nicht unzersetzt bei 215–220° (PINNER, FUCHS, B. 10, 1059). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Alkalien zersetzen den Körper in  $\text{CHCl}_3$ , CNH und Ameisensäure. Concentrirte Salzsäure erzeugt Trichlormilchsäure. Silbernitrat giebt, erst beim Erwärmen, einen Niederschlag von AgCN. Mit Ammoniak entsteht Dichloracetamid.  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{NO} + 3\text{NH}_3 = \text{C}_2\text{HCl}_2\text{O.NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{CN}$ . — Quantitative Bestimmung: KAISER, SCHAERGES, J. 1888, 1519; ÜTESCHER, J. 1888, 1520.

**Verbindung**  $3\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O.CNH}$ . B. Man vermischt eine gesättigte, wässrige Chloralhydratlösung mit wenig einer concentrirten Cyankaliumlösung (CECH, B. 9, 1020). Entsteht auch, wenn man festes Chloralhydrat zu, unter Benzol befindlichem, Cyankalium bringt (WALLACH, A. 173, 297). — Krystallisirt (aus Benzol oder Aether) in Prismen. Schmelzp.: 123°. Sublimirt zum Theil unzersetzt; zerfällt bei der Destillation in Chloral und Chloralid. Unlöslich in Wasser; wird beim Kochen damit nicht verändert. Mit Alkohol entsteht bei 180° Dichloressigsäureester. Ebenso wirkt, und noch leichter, ein Gemenge von KHO und absolutem Alkohol. Concentrirte Säuren spalten Chloral ab.

**Chloralacetylcyanid**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}_2 = \text{C}_2\text{HCl}_3\text{O(C}_2\text{H}_3\text{O.CN)} = \text{CCl}_3\text{.CH(O.C}_2\text{H}_3\text{O).CN}$ . B. Beim Kochen von Chloralhydrocyanid mit  $\frac{2}{3}$  Thl. Essigsäureanhydrid (PINNER, FUCHS, B. 10, 1059). — Große rhomboëdrische Krystalle. Schmelzp.: 31°; siedet unzersetzt bei 208°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Concentrirte Kalilauge spaltet es, in der Kälte, sehr langsam in Essigsäure, HCN und Chloral. Durch konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird es, in der Kälte, in das Amid der Acetyltrichlormilchsäure übergeführt.  $\text{NH}_3$  erzeugt Dichloracetamid. Bei der Einwirkung von Ammoniumacetat auf eine alkoholische Lösung des Cyanids entsteht Dichloressigester, neben wenig Dichloracetamid.

**Dibrommilchsäurenitril (Dibromaldehydhydrocyanid)**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO} = \text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2\text{O. HCN} = \text{CHBr}_2\text{.CH(OH).CN}$ . B. Starke Blausäure verbindet sich, beim Digeriren mit Dibromaldehyd, zu einem Oele, das durch Alkalien in seine Komponenten zerlegt wird,

durch starke Salzsäure aber in Dibrommilchsäure und  $NH_3$  gespalten wird (PINNER, A. 179, 71).

**Tribrommilchsäurenitril (Bromalhydrocyanid)**  $C_3H_2Br_3NO = C_2HBr_3O.HCN = CBr_2.CH(OH).CN$ . B. Beim Erwärmen von Bromalhydrat mit starker Blausäure (PINNER, A. 179, 73). — Prismen in Wasser leicht löslich. Wird durch Alkalien in Bromal und HCN zerlegt. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht Tribrommilchsäure.

**2. Hydrakrylsäurenitril (Aethylenacyanhydrin, 3-Propanolnitril)**  $OH.CH_2.CH_2.CN$ . B. Bei mehrtägigem Digeriren von Aethylenoxyd mit wasserfreier Blausäure bei  $50-60^\circ$  (ERLENMEYER, A. 191, 273). — Flüssig. Siedep.:  $220-222^\circ$  bei 723,5 mm; spec. Gew. = 1,0588 bei  $0^\circ$ . Mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss mischbar. 100 Thle. Aether lösen bei  $15^\circ$  2,3 Thle. Unlöslich in  $CS_2$ . Zerfällt, beim Kochen mit Salzsäure, in  $NH_4Cl$ , Hydrakrylsäure und Akrylsäure.

**Acetoxypionitril**  $C_5H_7NO_3 = C_2H_3O_2.CH_2.CH_2.CN$ . B. Aus Aethylenacyanhydrin und Acetylchlorid (HENRY, Bl. 46, 62). — Flüssig. Siedep.:  $205-208^\circ$ ; spec. Gew. = 1,077. Liefert mit HCl  $\beta$ -Chlorpropionsäure.

#### 4. Nitrile der Säuren $C_4H_8O_3$ .

**$\beta$ -Aethoxybuttersäurenitril**  $CH_3.CH(OC_2H_5).CH_2.CN$  s. Allylcyanid S. 1468.

**$\gamma$ -Thiodibuttersäurenitril**  $C_4H_7N_2S = S(CH_2.CH_2.CH_2.CN)_2$ . B. Man kocht eine Lösung von (5 g)  $\gamma$ -Chlorbuttersäurenitril mit einem Gemisch aus (7 ccm) 3,8-fach normalem, alkoholischen Kali und (7 ccm) 3,8-fach norm., alkoholischem KSH  $\frac{3}{4}$  Stunden am Kühler (GABRIEL, B. 23, 2493). — Dickes Oel. Siedet oberhalb  $300^\circ$ .

**Oxyisobuttersäurenitril**  $(CH_3)_2C(OH).CN$  s. Aceton S. 979.

**Chloroxyisobuttersäurenitril (Chloracetonyhydrocyanid)**  $C_4H_6ClNO = C_3H_5ClO.CNH = CH_3.C(CH_2Cl, OH).CN$ . B. Beim Digeriren von Chloracetone  $CH_3.CO.CH_2Cl$  mit Alkohol und starker Blausäure (BISCHOFF, B. 5, 865). — In Wasser lösliches Oel; spaltet sich beim Destilliren in Chloracetone und HCN. Giebt an Natron Blausäure ab. Wird durch starke Salzsäure in Chloroxyisobuttersäure übergeführt.

**Dichloroxyisobuttersäurenitril (Dichloracetonyhydrocyanid)**  $C_4H_5Cl_2NO = CH_3.C(CHCl_2, OH).CN$ . B. Durch längeres Digeriren von 1,1-Dichloracetone mit starker Blausäure (BISCHOFF, B. 8, 1333). — Flüssig, zerfällt beim Sieden völlig in Dichloracetone und HCN. Ebenso wirken Alkalien. Salzsäure zerlegt es in  $NH_3$  und Dichloracetonsäure  $C_4H_6Cl_2O_3$ . — Beim Versetzen von Dichloracetone mit wässriger KCN-Lösung scheidet sich sofort die Verbindung  $2(C_4H_5Cl_2O).HCN$  ab, die aus Wasser in Krystallbüscheln anschießt (GLUTZ, FISCHER, J. 1871, 531).

**Tetrachloroxyisobuttersäurenitril**  $C_4H_3Cl_4NO = (CHCl_2)_2.C(OH).CN$ . B. Aus wasserfreiem s-Tetrachloracetone und wässriger Blausäure bei  $20-30^\circ$  und dann bei 50 bis  $60^\circ$  (LEVY, CURCHOD, A. 252, 340). — Kleine, monokline (DUPARC, LE ROYER, A. 252, 341) Prismen (aus Benzol). Schmelzp.:  $112-114^\circ$ . Leicht löslich in Aether und, in der Wärme, auch in Alkohol,  $CS_2$  und  $CHCl_3$ . Wird durch Alkalien oder heißes Wasser in Blausäure und Tetrachloracetone zerlegt. Mit  $H_2SO_4$  (und Eisessig) entsteht das entsprechende Amid  $C_4H_3Cl_4NO_2$ .

**Acetylderivat**  $C_6H_5Cl_4NO_2 = (CHCl_2)_2.C(OC_2H_5O).CN$ . Tafeln (aus Aether). Schmelzp.:  $45-47^\circ$  (LEVY, CURCHOD, A. 254, 109). Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol, weniger in Ligroin.

**Chloroxybuttersäurenitril**  $C_4H_6ClNO$ . B. Aus Epichlorhydrin  $C_2H_5ClO$  und wasserfreier Blausäure bei  $120-150^\circ$  (HÖRMANN, B. 12, 23). — Nicht destillirbare Flüssigkeit. Verkohlt oberhalb  $200^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wird von verdünnten Mineralsäuren in  $NH_3$  und eine syrupförmige Chloroxybuttersäure zerlegt.

#### 5. Nitrile $C_6H_8NO$ .

**1.  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -Oxybuttersäurenitril, 2-Methyl-2-Butanolnitril**  $C_6H_9C(CH_3, OH).CN$ . B. Aus Methyläthylketone und wasserfreier Blausäure bei  $70-80^\circ$  (BÖCKING, A. 204, 18).

**2.  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäurenitril, 2-Methyl-3-Butanolnitril(4)**  $(CH_3)_2.CH.CH(OH).CN$ . B. Entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen von reinem Isobutyraldehyd mit absoluter Blausäure (LIPP, A. 205, 24). — Oel; bleibt bei  $-17^\circ$  flüssig. Spec. Gew. = 0,95612 bei  $0^\circ$ . Fängt bei  $135^\circ$  zu sieden an und zerfällt hierbei in HCN und Isobutyraldehyd. Löslich in 5 Vol. Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schwer in Ligroin. Löst sich leicht in rauchender Salzsäure unter Bildung von Oxyisovaleriansäureamid.



3. **Trichlorvalerolaktinsäurenitril (Butyrylchloralhydrocyanid)**  $C_5H_6Cl_3NO = CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).CN$ . *B.* Beim Digeriren von Butyrylchloralhydrat mit Alkohol und starker Blausäure (PINNER, A. 179, 97). — Krystallisiert (aus schwacher Salzsäure) in Blättchen. Schmelzp.: 101—102°. Siedet unter starker Zersetzung bei 230° (PINNER, KLEIN, B. 11, 1488). In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Kalilauge bewirkt völlige Zerlegung. Beim Digeriren mit rauchender Salzsäure entsteht die Säure  $C_5H_6Cl_3O_3$ . Zerfällt mit alkoholischem Ammoniak in  $NH_4Cl$ ,  $NH_4CN$  und  $\beta$ -Chlorcrotonsäureamid (PINNER, KLEIN, B. 11, 1488). Beim Erwärmen mit (5 Thln.) konc.  $H_2SO_4$  entsteht das Amid  $C_5H_6Cl_3O_2.NH_2$ , der Trichlorvalerolaktinsäure. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von blausaurem Butyrylchloral scheidet sich, nach einiger Zeit, ein Gemenge von Trichlorvalerolaktinsäureamid und Trichlorvalerolaktiniminoester ab.

**Acetylderivat (Butyrylchloralacetylcyanid)**  $C_7H_8Cl_3NO_2 = CH_3.CHCl.CCl_2.CH(O.C_2H_5O).CN$ . *B.* Beim Digeriren von Blausäurebutyrylchloral mit Acetylchlorid (PINNER, KLEIN, B. 11, 1490). — Gelbliches Oel. Siedet unter Zersetzung bei 250—252°.

## 6. Nitrile $C_6H_{11}NO$ .

1.  **$\alpha$ -Oxyisobutyllessigsäurenitril (Isovaleraldehydhydrocyanid, 2-Methyl-4-Pentanolnitril [5])**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH).CN$ . *B.* Aus Isovaleraldehyd und Blausäure (ERLENMEYER, SIGEL, B. 7, 1109). — Oel, leichter als Wasser und darin unlöslich. Mit Alkohol und Aether mischbar. Zerfällt beim Erhitzen in seine Bestandtheile. Gibt an Kalilauge Blausäure ab. Zerfällt mit rauchender  $HCl$  in  $NH_4Cl$  und  $\alpha$ -Oxyisobutyllessigsäure.

2. **Diäthoxalsäurenitril, 3-Pentanol-3-Methylnitril**  $(C_2H_5)_2.C(OH).CN$ . *B.* Beim Digeriren von Diäthylketon mit Blausäure (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, B. 14, 1974). — Hellgelbe Flüssigkeit. Leichter als Wasser. Verbindet sich mit (1 Mol.) Ammoniak zum Nitril der Diäthylaminoessigsäure.

## 7. Nitril $C_7H_{13}NO$ .

**Blausäurediacetonamin, Aminotrimethoxybuttersäurenitril, 2,4-Dimethyl-4-Animo-2-Pentanolnitril**  $C_7H_{14}N_2O = NH_2.C(CH_3)_2.CH_2.C(CH_3)_2.OH.CN$ . *B.* Das salzsaure Salz  $(C_7H_{13}NO.HCN).HCl$  dieser Verbindung entsteht beim Erhitzen einer concentrirten Lösung von salzsaurem Diacetonamin mit Blausäure auf 120° (HEINTZ, A. 189, 232). — *D.* Eine mäßig concentrirte Lösung von salzsaurem Diacetonamin wird mit (2 Mol.) concentrirter, wässriger Blausäure versetzt, nach einigen Stunden  $NH_3$  zugegeben und dann 24 Stunden stehen gelassen (WEIL, A. 232, 208). — Das Hydrochlorid bildet rhombische Prismen, die sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol lösen, unter Zersetzung und Abscheidung von  $HCN$ . Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt Spaltung in Aminotrimethylbutyllaktid  $C_7H_{13}NO_2$  und Salmiak ein.

## 8. Nitril der Säuren $C_8H_{16}O_8$ .

**$\alpha$ -Oxycaprylsäurenitril (Oenantholhydrocyanid, 2-Oktanolnitril)**  $C_8H_{15}NO = CH_3(CH_2)_5.CH(OH).CN$ . *B.* Man lässt gleiche Volume Oenanthol und wasserfreie Blausäure in der Kälte stehen, bis eine Probe der Flüssigkeit sich in dem anderthalbfachen Gewicht von  $HCl$  (spec. Gew. = 1,19) klar löst. Dann verdampft man im Wasserbade (ERLENMEYER, SIGEL, A. 177, 103). Bleibt bei  $-16^\circ$  flüssig. Spec. Gew. = 0,9048 bei 17°. In Wasser löst es sich etwas, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 110—115° in Oenanthol und  $HCN$ . Beim Behandeln mit Kalilauge, in der Kälte, wird Blausäure abgespalten. Mit Soda, leichter mit rauch.  $HCl$ , geht das Nitril in  $\alpha$ -Oxycaprylsäureamid über.

## E. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-2}O_3$ .

Die Nitrile der Ketonensäuren  $R.CO.CO_2H$  sind identisch mit den Cyaniden  $C_nH_{2n-1}O$ .  $CN$  der Säuren  $C_nH_{2n}O_2$ . Brenztraubensäurenitril  $CH_3.CO.CN =$  Acetylcyanid. Man erhält diese Cyanide durch Erhitzen der Säurechloride  $C_nH_{2n-1}O.Cl$  mit Cyansilber bei 100° im zugeschmolzenen Rohr. Es sind Flüssigkeiten, welche durch Wasser langsam in Säuren  $C_nH_{2n}O_3$  und  $HCN$  gespalten werden (HÜBNER, A. 120, 334; 124, 315). Beim Behandeln mit  $HCl$  liefern sie erst die Amide der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  und dann diese Ketonensäuren selbst. Die Nitrosoketone gehen, durch Erwärmen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, in Säurecyanide über (CLAISEN, MANASSE, B. 20, 2196).  $CH_3.CO.CH_2.NO = CH_3.CO.CN + H_2O$ . Nitrile der Ketonensäuren entstehen auch bei der Einwirkung von

$AlCl_3$  auf ein Gemisch eines Nitriles  $C_nH_{2n+1}.CN$  und eines Säurechlorides (R. Otto, Tröger, B. 22, 1455).  $C_2H_5.CN + C_2H_5.CO.Cl = C_2H_5.CO.C_2H_4.CN + HCl$ . Säurenitrile  $C_nH_{2n+1}.CN$  werden von Natrium in Iminonitrile umgewandelt.  $R_1.CN + R.CH_2.CN + Na = R_1.C(NH).CRR_n.CN + H$ . Alkyljodide erzeugen mit diesen Natriumverbindungen Alkylderivate:  $R_1.C(NH).CRR_n.CN$ , welche von kalter, konc.  $HCl$  in Nitrile von  $\beta$ -Ketonsäuren umgewandelt werden.  $R_1.C(NH).CRR_n.CN + H_2O = NH_3 + R_1.CO.CRR_n.CN$ . Diese Nitrile werden von alkoholischem Kali nicht verseift, mit Holzgeist und Salzsäuregas liefern sie aber Ester der entsprechenden Ketonsäuren. Beim Erhitzen mit konc.  $HCl$  auf  $140^\circ$  zerfallen sie in  $NH_3$ ,  $CO_2$  und Ketone  $R_1.CO.CHRR_n$ . Die Nitrile  $R_1.CO.CHR.CN$  absorbieren direkt Ammoniakgas, unter Bildung von höchst unbeständigen Additionsprodukten; mit alkoholischem Ammoniak erfolgt aber Vereinigung unter Wasseraustritt. Mit primären Basen verbinden sich die Nitrile, unter Wasseraustritt, zu basischen Körpern, die von konc.  $HCl$  mehr oder weniger leicht wieder in die Komponenten zerlegt werden.  $C_2H_5.CO.CH(CH_3).CN + R.NH_2 = C_2H_5.C(N.R).CH(CH_3).CN + H_2O$ .

**I. Brenztraubensäurenitril (Acetylcyanid, Propanonitril)**  $C_3H_3NO = CH_3.CO.CN$ . B. Aus  $C_2H_3OCl$  und  $AgCN$  (Hübner). Aus Nitrosoacetone und Acetylchlorid (Claisen, Manasse). — Siedep.:  $93^\circ$ . Geht, bei vorsichtigem Behandeln mit Salzsäure, in Brenztraubensäure über. Bei längerem Aufbewahren oder beim Behandeln mit festem Aetzkali oder Natrium geht es in das polymere Diacetyldicyanid  $(C_2H_3O.CN)_2$  über.

**Diacetyldicyanid.** B. Siehe Acetylcyanid (Hübner). Lässt sich leicht darstellen durch Uebergießen von je 32 g KCN mit 150–200 g Benzol und 50 g Essigsäureanhydrid. Man erhält das Gemisch fünf Stunden lang in gelindem Sieden und verdunstet dann die filtrierte Lösung. Der bald krystallinisch erstarrende Rückstand wird auf porösem Thon abgesogen und mit Wasserdämpfen destilliert (Kleemann, B. 18, 256). Man versetzt ein eiskaltes Gemisch aus (16 ccm) Essigsäureanhydrid und (74 ccm) trockenem Aether allmählich mit 10 g KCN, leitet darauf  $HCl$ -Gas ein und lässt 24 Stunden bei  $0^\circ$  stehen (Brunner, M. 13, 835). — Große Blätter (aus verd. Alkohol). Schmelzp.:  $69^\circ$ ; Siedep.:  $208$ – $209^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Dampfdichte = 4,9–5,0. Kalilauge bewirkt, schon in der Kälte, Spaltung in  $NH_3$ ,  $HCN$  und Essigsäure. Die gleiche Zerlegung bewirkt Salzsäure. Beim Erwärmen mit konc.  $HCl$  entsteht Isoäpfelsäure. Beim Erhitzen mit wässriger Silbernitratlösung, im Rohr, auf  $100^\circ$  entsteht krySTALLISIRTES Cyansilber.

**Trichloracetylcyanid**  $C_3Cl_3NO = CCl_3.CO.CN$ . B. Aus dem Bromid  $CCl_3.COBBr$  und Cyansilber bei  $100^\circ$  (Hofferichter, J. pr. [2] 20, 196). — D. Man kocht äquivalente Mengen  $CCl_3.COBBr$  und  $Hg(CN)_2$  und fraktioniert das Produkt (Claisen, Antweiler, B. 13, 1936). — Unangenehm riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit. Siedep.:  $121$  bis  $122^\circ$  (C., A.); spec. Gew. = 1,559 bei  $15^\circ$ . Wird von Wasser heftig zersetzt in  $HCN$  und Trichloressigsäure. Wird von konzentrierter Kalilauge langsam zersetzt unter Bildung von  $NH_3$  und KCN. Mit konzentrierter Salzsäure entsteht erst das Amid und dann die freie Isotriglycerinsäure  $C_3H_5Cl_3O_4$ .

**Polymeres Cyanid**  $(CCl_3.CO.CN)_x$ . B. Aus Trichloracetylbromid und Cyansilber bei  $150^\circ$ , neben dem normalen Cyanid (Hofferichter). — Große, quadratische Tafeln des rhombischen Systems (aus Aetheralkohol). Schmelzp.:  $140^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich, bei längerem Kochen mit Wasser, unter Entwicklung von Blausäure.

**Bromacetylcyanid**  $C_2H_3BrNO = CH_2Br.CO.CN$ . B. Aus  $AgCN$  und  $C_2H_3BrO.Br$ . Br entstehen die beiden isomeren Körper  $C_2H_2(CN)O.Br$  und  $C_2H_2BrO.CN$ . In  $CHCl_3$  oder Aether ist der Letztere erheblich löslicher (Hübner, A. 131, 68). — Monokline Tafeln. Schmelzp.:  $77$ – $79^\circ$ . Unlöslich in Wasser; zerfällt damit in  $HCN$  und Bromessigsäure. Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $CHCl_3$ .

## 2. Nitrile $C_4H_5NO$ .

1. **Aethenylglykolsäurenitril, 1,3-Butenolnitril (4)**  $CH_2.CH.CH(OH).CN$ . B. Man übergießt 100 g pulverisiertes Cyankalium mit der (über  $CaCl_2$  entwässerten) Lösung von 60 g Akrolein in  $\frac{1}{2}$  l Aether und gießt allmählich 90 g Eisessig hinzu. Erhitzt sich das Gemisch hierbei zu stark, so muss man abkühlen. Bemerkt man schliesslich, nach dem Verdunsten einer Probe der ätherischen Lösung, noch Akroleingeruch, so muss nochmals KCN und die äquivalente Menge Eisessig zugesetzt werden. Dann wird mit Wasser versetzt, die ätherische Lösung abgehoben und destilliert. Das in der wässrigen Lösung gelöste Nitril gewinnt man durch Ausschütteln mit Aether (Lobry, R. 4, 223). — Flüssig. Zersetzt sich beim Destillieren, sogar im Vakuum. Wird von kalter Salzsäure in  $NH_3$  und Aethenylglykolsäure zerlegt.



2. **Propionylecyanid, 2-Butanonitril**  $C_2H_5.CO.CN$ . Siedep.: 108—110° (CLAISEN, MORITZ, B. 13, 2121).

**Dipropionyldicyanid**  $(C_2H_5O.CN)_2$ . B. Durch Polymerisation von Propionylecyanid (CLAISEN, MORITZ). Entsteht auch aus Propionylbromid und Cyansilber, in Gegenwart von Aether (LOBRY, R. 3, 390). — D. Man versetzt ein Gemisch aus 20 g Propionsäureanhydrid und 100 cem absol. Aether, bei 0°, mit 10 g gepulvertem KCN und schüttelt das Ganze drei Tage lang (BRUNNER, M. 14, 120). — Lauchartig riechende Säulen aus verd. Alkohol. Schmelzp.: 58°; siedet fast unzersetzt, bei 227—22° bei 740 mm (B.). Siedep.: 200—210° (LOBRY). Dampfdichte = 5,4—5,8. Wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$ , Benzol und Ligroin. Löst sich in warmem Wasser, unter Abspaltung von HCN. Beim Erwärmen mit Kalilauge entstehen Propionsäure,  $NH_3$  und HCN. Mit Phenylhydrazin entsteht Propionsäurephenylhydrazid. Rauchende HCl erzeugt Äthyltartronsäure  $C_5H_8O_5$ .

3. **Epicyanhydrin**  $(C_2H_5NO)_2 = \overset{\text{O}}{\text{CH}_2} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  (?). B. Aus Epichlorhydrin und KCN (PAZSCHKE, J. pr. [2] 1, 82). — Breite Prismen. Schmelzp.: 162°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol. Wird von Säuren in  $NH_3$  und Epichlincarbonsäure zerlegt.

### 3. Nitrile $C_6H_7NO$ .

1. **Normalbutyrylcyanid, 2-Pentanonitril**  $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CN$ . Siedep.: 133 bis 137° (MORITZ, Soc. 39, 16).

**Dibutyryldicyanid**  $(C_4H_7O.CN)_2$ . Siedep.: 232—235°. Sehr leicht zersetzbar (M.).

2. **Isobutyrylcyanid, 2-Methyl-3-Butanonitril(4)**  $(CH_3)_2.CH.CO.CN$ . Siedepunkt: 117—120° (MORITZ, Soc. 39, 13).

**Diisobutyryldicyanid**  $(C_4H_7O.CN)_2$ . Bleibt bei —15° flüssig. Siedep.: 226—228°; spec. Gew. = 0,96 (MORITZ). Sehr giftig. Gibt mit HCl, in der Wärme, Isobutyrylameisensäure. Mit kalter Salzsäure entstehen zwei amorphe, stickstoffhaltige Substanzen, die bei 187—188° und bei 207—208° schmelzen, und von denen nur die bei 187° schmelzende sich in Soda löst.

3. **Methylacetylacetonitril, 2-Methyl-3-Butanonitril(1)**  $CH_3.CO.CH(CH_3).CN$ . B. Aus  $CH_3.CO.CHCl.CH_3$  mit KCN (+ Alkohol) bei 120° (VLADESCO, Bl. [3] 6, 814). — Flüssig. Siedep.: 156°; spec. Gew. = 0,9934 bei 0°.

### 4. Nitrile $C_6H_9NO$ .

1. **Isovalerylcyanid, 2-Methyl-4-Pentanonitril(5)**  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CN$ . Siedep.: 145—150°. Zerfällt, durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, in Blausäure und Isovaleriansäure (HÜBNER, A. 131, 74).

2.  **$\alpha$ -Propionylecyanäthyl (Methylpropionylacetonitril, Propionylpropionitril,  $\alpha$ -Cyandiäthylketon, 2-Methyl-3-Pentanonitril)**  $C_6H_9NO = C_2H_5.CO.CH(CH_3).CN$ . B. Durch Schütteln von Dipropionitril  $C_2H_5.C(NH).CH(CH_3).CN$  mit konc. Salzsäure (E. MEYER, J. pr. [2] 38, 339).  $C_6H_{10}O_2 + H_2O = NH_3 + C_6H_9NO$ . — Ocl. Siedep.: 193,5°; spec. Gew. = 0,9728 bei 0° (HANRIOT, BOUVEAULT, Bl. 51, 176). Verbindet sich mit konc. wässrigem Ammoniak, schon in der Kälte, zu Dipropionitril. Liefert mit Anilin Aminomethyläthylchinolin  $C_{12}H_{14}N_2$ ; mit  $\alpha$ -Naphthylamin entsteht Aminomethyläthyl- $\alpha$ -Naphthochinolin  $C_{16}H_{16}N_2$ . Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Aminomethyläthylisoxazol  $C_6H_{10}N_2O$ . Löst sich in Kalilauge; wird durch Kochen damit in Propionsäure und Ammoniak gespalten. Liefert, mit konz. Salzsäure auf 150° erhitzt, Ammoniak,  $CO_2$  und Diäthylketon. Beim Einleiten bei 0° von (2 Mol.) Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung entsteht Methylpropionylessigsäuremethylester. Liefert mit  $PCl_5$  die Verbindung  $C_6H_9ClN$ . — K.  $C_6H_9NO$ . Tafeln (HANRIOT, Bl. [3] 5, 773).

**Verbindung**  $C_6H_9ClN = C_2H_5.CCl:C(CH_3).CN$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Propionylecyanäthyl mit (etwas über 1 Mol.)  $PCl_5$  auf 120° (E. MEYER, J. pr. [2] 39, 191).  $C_6H_9NO + PCl_5 = C_6H_9ClN + HCl + POCl_3$ . — Durchdringend riechendes Oel. Siedep.: 172 bis 177°. Beim Erhitzen mit HCl auf 150° erfolgt Spaltung in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Diäthylketon.

**Dipropionitril ( $\alpha$ -Iminopropylecyanäthyl)**  $C_6H_{10}N_2 = C_2H_5.C(NH).CH(CH_3).CN$ . B. Durch Einwirkung von (6—7 g) Natrium auf eine Lösung von (30 g) Propionitril in (30 g) absol. Aether (E. MEYER, J. pr. [2] 38, 337). I.  $2C_2H_5.CN + Na_2 = NaCN + C_2H_5 + Na.C_2H_4.CN$ . II.  $Na.C_2H_4.CN + C_2H_5.CN = C_2H_5.C(N.Na).CH(CH_3).CN$  und III.  $C_2H_5.Na + H_2O = C_6H_{10}N_2 + NaOH$ . Man trägt den abgeseugten und mit Aether gewaschenen Niederschlag in Wasser ein, läßt einige Tage stehen, schüttelt die wässrige Lösung mit Aether aus und verdunstet die ätherische Lösung. — Tafeln. Schmelzp. 47—48°; Siedep.

257—258°; Dampfdichte 109,7. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Zerfällt bei 330—340° in 2 Mol. Propionitril. Wird von kalter, konc. Salzsäure in Ammoniak und  $\alpha$ -Propionyleyanäthyl  $C_2H_5CO.CH(CH_3).CN$  zerlegt. Wird, in alkalischer Lösung, durch Natrium zu Propylamin reducirt. Durch Einwirkung von Natrium auf geschmolzenes  $\alpha$ -Iminopropionyleyanäthyl entstehen Propionitril und Kyanäthin. Zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von  $NH_3$ , Propionyleyanäthyl,  $CNH$ ,  $CO_2$  u. s. w. (M., *J. pr.* [2] 39, 191). Beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid entstehen  $\alpha$ -Cyandiäthylketon und Phtalimid (BURNS, *J. pr.* [2] 43, 408; 47, 120).  $NH_3O.HCl$  erzeugt Oximinopropyleyanäthyl. Benzoylchlorid erzeugt Benzoyldipropionitril. Die Natriumverbindung liefert mit Benzoylchlorid Isobenzoyldipropionitril.

**Acetyldipropionitril**  $C_6H_{12}N_2O = C_6H_9N_2.C_2H_3O$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von 11 g Dipropionitril in trockenem Aether mit 8 g Acetylchlorid (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 128). — Oel. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Säuren.

**Aminomethyläthylisoxazol, Oximinopropyleyanäthyl**  $C_6H_{10}N_2O =$   

$$\begin{array}{c} CH_3.C:C.NH_2 \\ C_2H_5.C:N.O \end{array}$$

$CH_3.CH.C:NH$

=  $C_2H_5.C:N.O$  B. Beim Schütteln einer Lösung von Dipropionitril mit einer Lösung

von  $NH_3O.HCl$  (BURNS, *J. pr.* [2] 47, 128). Beim Versetzen einer Lösung von Propionylpropionitril in konc. Kalilauge mit  $NH_3O.HCl$  (HANRIOT, *B.* 24 [2] 553). — Nadeln. Schmelzp.: 42° (B.), 44° (H.). Siedep.: 180° bei 200 mm. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nimmt direkt Brom auf. Wird von  $HCl$  bei 120° in  $NH_3$ ,  $CO(C_2H_5)_2$ , und  $NH_3O$  zerlegt.  $HNO_3$  erzeugt einen Körper  $C_{12}H_{16}N_4O_8$ . Liefert ein bei 160° schmelzendes Acetylderivat  $C_8H_{12}N_2O_2 = C_6H_9N_2O.C_2H_3O$ . —  $C_6H_{10}N_2O.HCl$ . Feine Nadeln (B.). —  $(C_6H_{10}N_2O)_2.ZnCl_2$  (B.). — Bromid  $C_6H_{10}N_2O.Br_2$ . B. Aus Methyläthylaminoisoxazol und Brom, in Gegenwart von Aether (HANRIOT). — Amorph. Wird durch

Wasser in  $NH_4Br$  und Brommethyläthylisoxazon  $C_6H_8BrNO_2 =$   

$$\begin{array}{c} CH_3.CBr.CO \\ C_2H_5.C:N.O \end{array}$$
 (grofse

Oktäeder, Schmelzp.: 41°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol) zerlegt.

**Nitrosoderivat**  $C_{12}H_{16}N_4O_8$ . B. Aus Aminomethyläthylisoxazol und  $HNO_2$  (HANRIOT). — Gelbe Blätter. Schmelzp.: 65°.

**Dimethylketoximessigsäurenitril**  $(CH_3)_2C(CN).C(N.OH).CH_3$  s. S. 1467.

3. **Cyanisovaleraldehyd**  $C_4H_8(CHO).CN$  s. S. 953.

## 5. Nitrile $C_7H_{11}NO$ .

1.  **$\beta$ -Propyliden- $\alpha$ -Oxybutyronitril, 3-Methyl-3-Hexenol(2)-Nitril**  $C_7H_9.CH:C(CH_3).CH(OH).CN$ . B. Bei 50stündigem Erhitzen auf 45° von 1 Vol. Methyläthylakrolein mit 1 Vol. wasserfreier Blausäure (JOHANNY, *M.* 11, 401). — Unbeständige Flüssigkeit.

**Acetylderivat**  $C_9H_{13}NO_2 = C_7H_9.CH(O.C_2H_3O).CN$ . Flüssig. Siedep.: 110—114° bei 22 mm (JOHANNY). Leicht löslich in Aether u. s. w.; unlöslich in Wasser.

2. **Dimethylpropionylacetonitril**  $C_7H_9.CO.C(CH_3)_2.CN$ . Man löst Natrium in einer Lösung von Acetonitril in absol. Aether, fügt Methyljodid hinzu, erwärmt einige Stunden lang und versetzt dann mit Wasser (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* 51, 173). — Flüssig. Siedepunkt: 175; spec. Gew. = 0,9451 bei 0°. Wird durch Kochen mit alkoholischem Kali nicht verändert. Liefert, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 140—150°, Aethylisopropylketon,  $CO_2$  und  $NH_3$  (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* [3] 1, 1549). Mit 2 Mol. Methylalkohol und 2 Mol. Salzsäuregas entsteht Dimethylpropionylessigsäuremethylester. Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

6. **Methyläthylpropionylacetonitril**  $C_8H_{13}NO = C_2H_5.CO.C(CH_3).C_2H_5.CN$ . Aus Acetonitril, Natrium und  $C_2H_5J$ , wie bei Methylpropionylacetonitril (HANRIOT, BOUVEAULT, *Bl.* 51, 173). — Flüssig. Schmelzp.: 195°. Liefert, beim Erhitzen mit konc. Salzsäure auf 140 bis 150°, Aethylisobutylketon (H., B., *Bl.* [3] 1, 550). Verbindet sich mit Phenylhydrazin.

## F. Nitril der Säuren $C_nH_{2n-4}O_3$ .

**$\gamma\gamma$ -Hexachlor- $\alpha$ -Oxy-cyclo-Pentencarbonsäurenitril**  $C_6HCl_6NO =$   

$$\begin{array}{c} CCl_2.CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ (OH).CN \end{array}$$
 B. Das Kaliumsalz entsteht beim Versetzen einer auf 0° abgekühlten Lösung von (1 Thl.)  $\gamma\gamma$ -Hexachlorketo-cyclo-Penten in (10 Thln.) absol. Alkohol mit einer Lösung



von ( $\frac{1}{2}$  Thl.) KCN in Alkohol (von 50%) (ZINCKE, KÜSTER, B. 23, 2216). — Dicke Nadeln (aus Lignoïn). Schmelzp.: 128°. Zersetzt sich bei höherer Temperatur in Hexachlorketopenten und Blausäure. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, schwer in kaltem Lignoïn. Bei gelindem Erwärmen mit Wasser oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erfolgt Spaltung in Hexachlorketopenten und Blausäure; ebenso wirkt verd. Natron. Vitirolöl erzeugt, in der Hitze, das Amid  $\text{C}_6\text{Cl}_4\text{O(OH).CO.NH}_2$ .

**Acetylderivat**  $\text{C}_8\text{H}_3\text{Cl}_6\text{NO}_2 = \text{C}_4\text{Cl}_6.\text{C(O.C}_2\text{H}_3\text{O).CN}$ . B. Aus  $\gamma$ -Hexachloroxy-pentencarbonsäurenitril mit Acetylchlorid bei 120–130° (ZINCKE, KÜSTER, B. 23, 2218). — Dicke, sechsseitige, trimetrische Prismen (aus Lignoïn). Schmelzp.: 96–97°. Wird, beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren, zersetzt unter Bildung von  $\gamma$ -Hexachlorketopenten.

## G. Nitrile der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_4$ .

**Chlordiäthoxylacetonnitril**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClNO}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2.\text{CCl.CN}$ . B. Beim Erhitzen von Dichloräthoxylacetonnitril  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CCl}_2.\text{CN}$  mit 1 Mol. Natriumäthylat, im Rohr, auf 160° (H. BAUER, A. 229, 176). — Flüssig. Siedep.: 159,5–161,5°.

**Chlordipropoxylacetonnitril**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClNO}_2 = (\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2.\text{CCl.CN}$ . B. Analog der homologen Äthylverbindung  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2.\text{CCl.CN}$  (BAUER, A. 229, 178). — Flüssig. Siedep.: 199–202°.

## H. Nitrile der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$ .

### a. Nitrile der einbasischen Säuren.

**1. 2-Dichlorpropionyl-Oxypropionitril**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_2 = \text{CH}_3.\text{CCl}_2.\text{CO.C(OH.CH}_3\text{).CN}$ . B. Beim Schütteln von dimolekularem 2,2-Dichlorpropionitril mit kaltem Wasser (TRÖGER, J. pr. [2] 46, 363). — Krystallinisch. Schmelzpunkt: 82–83°. Aeußerst löslich in Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen mit Wasser entsteht 2,2-Dichlorpropionsäureamid.

**2. s-Tetrachlordiacetylhydrocyanid, 2-Methyl-2<sup>1</sup>, 2<sup>1</sup>, 4,4-Tetrachlor-2,3-Butanolon-Nitril**  $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_4\text{NO}_2 = \text{CHCl}_2.\text{CO.C(CHCl}_2\text{)(OH).CN}$ . B. Entsteht, neben s-Tetrachlordiacetyldicyanhydrin, aus s-Tetrachlordiacetyl und konc. Blausäure (LEVY, WITTE, A. 254, 100). Wird von dem Dicyanhydrin durch Lignoïn getrennt, in welchem es sich leichter als jenes löst. — Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.: 110–111°. Ziemlich leicht löslich in Benzol.

### b. Nitrile der zweibasischen Säuren.

Die Nitrile  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CN})_2$  der zweibasischen Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  sind bis jetzt (außer dem Cyan) noch nicht aus den Ammoniaksalzen durch Wasserentziehung dargestellt worden. Man erhält sie durch doppelte Umsetzung aus den Bromiden  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$  mit KCN. Auch aus den entsprechenden Amiden durch wasserentziehende Mittel ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PCl}_5$ ). Die Cyanderivate der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  können als Halbnitrile (oder Nitrilosäuren) der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  aufgefasst werden, insofern nur die Hälfte des Carboxyls der Säure  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  gegen Cyan ausgetauscht ist, und dieselben, beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien, in  $\text{NH}_3$  und die Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$  zerfallen.  $\text{CH}_2.\text{CN.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (Cyanessigsäure) +  $2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{CO}_2\text{H.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  (Malonsäure). Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium gehen die Nitrile  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CN})_2$  in Basen  $\text{C}_n\text{H}_{2n+4}\text{N}_2$  über.

**1. Oxalsäurenitril (Cyan, Aethandinitril)**  $(\text{CN})_2$ . B. Beim Glühen von Cyanquecksilber (GAY-LUSSAC, Gilberts' Annalen [1816] 53, 139). Beim Ueberspringen von Induktionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre (MORREN, J. 1859, 34). Beim Erhitzen von Ammoniumoxalat. Bei der Bildung von Cyan wird Wärme gebunden (BERTHELOT, Bl. 32, 385). — D. Getrocknetes und zerriebenes Cyanquecksilber wird geglüht und das entweichende Gas über Quecksilber aufgefangen. Daneben entsteht schwarzes, nicht flüchtiges Paracyan. Da die Bildungswärme des Quecksilbercyanids eine sehr erhebliche ist, so verlangt die Zerlegung desselben in Hg und  $(\text{CN})_2$  eine hohe Temperatur. Erleichtert wird diese Zerlegung durch das gleichzeitige Entstehen von Paracyan, weil die Bildung dieses Körpers aus Cyan von einer Wärmeentwicklung begleitet ist. Mischt man nun dem Quecksilbercyanid Sublimat bei, so erfolgt die Zersetzung schon bei schwachem Er-

wärmen. Der Prozess  $Hg(CN)_2 + HgCl_2 = (CN)_2 + Hg_2Cl_2$  ist nämlich von einer (geringen) Wärmeentwicklung begleitet (THOMSEN, *thermochem. Unters.* 4, 390). Um aus Cyankalium alles Cyan auszutreiben, gießt man die konzentrierte wässrige Lösung von 1 Thl. KCN allmählich in eine Lösung von 2 Thln. Kupfervitriol in 4 Thln. Wasser und erhitzt schliesslich. Hierbei entweicht Cyan. Das gefällte Kupfercyanür zerlegt man, nach dem Abfiltriren und Waschen, durch wenig überschüssige Eisenchloridlösung (spec. Gew. = 1,26) oder durch Vermischen mit Braunstein und Essigsäure und Erwärmen (G. JACQUEMIN, *A. ch.* [6] 6, 140). Wendet man nicht absolut reines Cyankalium an, so ist dem Cyan  $CO_2$  beigemengt. — Farbloses Gas von stechendem Geruch; brennt mit pfirsichblüthrother Farbe. Spec. Gew. (gegen Luft) = 1,804 (THOMSON). Wird durch Druck (FARADAY, DAVY, *Berz. Jahresb.* 4, 57) oder Abkühlung auf  $-20,7^\circ$  (BUNSEN, *A.* 32, 200) flüssig. Verflüssigt sich bei  $+15^\circ$  unter einem Druck von 3,33 Atmosphären; Tension des condensirten Cyans bei  $t^\circ = g \cdot \left( \frac{t - 47,283}{t} \right)^{50}$ , wobei  $\log g = 7,3814321$  (CHAPPUIS,

RIVIÈRE, *A. ch.* [6] 14, 286); Tension bei  $-20,4^\circ = 760,8$  mm; bei  $0^\circ = 1180$  mm; bei  $10^\circ = 2570$  mm; bei  $15^\circ = 3070$  mm. Verdampfungswärme = 103 Cal. (CHAPPUIS, *A. ch.* [6] 15, 517). Zusammendrückbarkeit: CHAPPUIS, RIVIÈRE, *Ph. Ch.* 1, 522. Spec. Gew. des flüssigen Cyans (gegen Wasser) = 0,866 bei  $17,2^\circ$  (FARADAY). Erstarrt bei noch größerer Kälte zu durchsichtigen Krystallen und schmilzt dann bei  $-34,4^\circ$  (FARADAY, *A.* 56, 158). Leitet man einen schwachen Luftstrom auf die Oberfläche von flüssigem Cyan, so erstarrt es sofort (DRION, LOIR, *J.* 1860, 41). Apparat zur Bereitung von flüssigem Cyan: HOFMANN, *B.* 3, 663. Löslichkeit verschiedener Körper in flüssigem Cyan: GORE, *J.* 1871, 357. Das flüssige Cyan leitet nicht den elektrischen Strom (KEMP, *A.* 5, 4). Reibungskoeffizient des Cyans: O. E. MEYER, *J.* 1871, 46; 1873, 17. Brechung und Dispersion des Cyans: CROULLEBOIS, *J.* 1868, 122; 1870, 170; MASCART, *J.* 1874, 149, 150. Brechungskoeffizient des flüssigen Cyans: BLEEKRODE, *R.* 4, 78. Molekularbrechungsvermögen = 9,16 (KANONNIKOW, *J. pr.* [2] 31, 361). Spektrum des Cyans: LIELEGG, *J.* 1868, 128; WÜLLNER, *J.* 1871, 165; CLAMICIAN, *M.* 1, 635; WESENDONCK, *P.* [2] 17, 454. Verbrennungswärme (bei konstantem Druck) = 262,5 Cal. (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 23, 178). Völlig reines und trockenes Cyan zersetzt sich nicht beim Aufbewahren (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 43, 306). 1 Vol. Wasser von  $20^\circ$  absorbiert 4,5 Vol. Cyan (GAY-LUSSAC). Die wässrige Lösung färbt sich bald braun, scheidet braune Azulmsäure (PELOUZE, RICHARDSON, *A.* 26, 63) ab und hält Oxalsäure, Ammoniak, Blausäure,  $CO_2$  und Harnstoff (WÖHLER, *P.* 15, 627). Verdünnte Säuren verhindern die Zersetzung der wässrigen Cyanlösung (GIANELLI, *J.* 1856, 435). Bei Gegenwart von Aldehyd scheidet sich aus der wässrigen Cyanlösung Oxamid ab. Absorption von Cyan durch Kokosnußkohle: 1 Vol. Kohle absorbiert bei  $0^\circ$  und 760 mm 113,7 Vol. Cyan u. s. w. (HUNTER, *J.* 1871, 56; 1872, 46). Erhitzt man die mit Cyan gesättigte Kohle in dem einen Schenkel einer zweischenkligen, zugeschmolzenen Röhre, so condensirt sich das Cyan leicht in dem anderen Schenkel der Röhre (MELSSENS, *J.* 1873, 23). Quecksilber absorbiert etwas Cyan, namentlich bei höherem Druck (AMAGAT, *J.* 1869, 70).

Cyangan wird durch den elektrischen Funken zersetzt unter Abscheidung von Kohle (DAVY; BUFF, HOFMANN, *A.* 113, 135; ANDREWS, TAIT, *J.* 1860, 31). Daneben entsteht Paracyan (BERTHELOT, *J.* 1876, 165). Flüssiges Cyan wandelt sich, beim Erhitzen auf  $500^\circ$ , zum Theil in Paracyan um. Trocknes Chlorgas wirkt nicht auf trockenes Cyan; bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht ein gelbes Oel (SERULLAS, *Berz. Jahresb.* 8, 93). Kalium und Natrium verbrennen bei gelindem Erwärmen in Cyangan zu KCN, resp. NaCN. Verbindet sich mit Zn, Cd und Fe bei  $300^\circ$ ; verbindet sich bei  $500-550^\circ$  mit Wasserstoff zu Blausäure (BERTHELOT, *A. ch.* [5] 18, 380). Beim Glühen von Potasche im Strome von Cyan entstehen Cyankalium und Kaliumcyanat (WÖHLER). Dieselben Körper entstehen beim Auflösen von Cyan in Kalilauge. — Wässriges Ammoniak absorbiert viel Cyan und erzeugt damit Azulmsäure, Blausäure, Oxalsäure und Harnstoff (WÖHLER, *P.* 3, 177; 12, 253). 1 Mol. Cyan  $(CN)_2$  verbindet sich, bei Gegenwart von Wasser, mit 1 Mol. Schwefelwasserstoff (zu  $C_2N_2H_4S$ ) und bei Gegenwart von Alkohol mit 2 Mol. (zu  $C_2N_2H_4S_2$ ) (S. 1369). Beim Behandeln von Cyan mit starker, wässriger Salzsäure, in der Kälte, wird Oxamid gebildet (SCHMIDT, GLUTZ, *B.* 1, 66). Cyangan, in wässrige Aldehydlösung geleitet, erzeugt Aethylidendioxamid  $(NH_2.C_2O_2.NH_2).CH.CH_3$ . Cyangan wird von, mit Salzsäuregas gesättigtem, Alkohol begierig absorbiert und liefert dabei  $NH_4Cl$ , Aethylchlorid, Oxalester und wenig Ameisenester (VOLHARD, *A.* 158, 118); daneben entstehen Urethan  $NH_2.CO_2.C_2H_5$  und salzsaurer Oximinoester  $(NH)_2C_2(CO_2.C_2H_5)_2$  (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1481). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. = 1,96 entsteht Aminoessigsäure. Beim Erhitzen mit stark überschüssiger Säure vom spec. Gew. = 2,0 auf  $280^\circ$  werden  $NH_3$ , Aethan und Oxalsäure gebildet (BERTHELOT, *J.* 1867, 347). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure geht Cyan in Aethylendiamin über. Cyan lagert sich



direkt an aromatische Basen (Anilin...) und Aminosäuren an. Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Oxalamidoxim  $C_2H_5N_4O_2$ .

Substitution von Wasserstoff durch Cyan in organischen Verbindungen s. S. 55.

**Paracyan (Cyanur)**  $(CN)_6 = [(CN)_3]_2$ . *B.* Beim Glühen von Cyanquecksilber (JOHNSTON, *Berz. Jahresb.* 10, 72), Cyansilber (THAULOW, *Berz. Jahresb.* 23, 81) oder Azulminsäure (JOHNSTON, *A.* 22, 280). Cyan verwandelt sich beim Erhitzen auf  $500^\circ$  langsam in Paracyan (TROOST, HAUTEFEUILLE, *J.* 1868, 299). Daneben entsteht ein anderes Polycyan (?) (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* 43, 306). Cyanurjodid zerfällt, beim Erhitzen, glatt in Paracyan und Jod (KLASON, *J. pr.* [2] 34, 159). — *D.* Man erhitzt Cyanquecksilber in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden lang auf  $400^\circ$  und lässt über das Produkt bei  $444^\circ$  Cyan streichen (TROOST, HAUTEFEUILLE). — Braunschwarze, lockere Masse. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Wird von Salpetersäure nicht verändert (DELBRÜCK, *A.* 64, 296). Bei  $860^\circ$  verwandelt sich das Paracyan völlig in Cyan (TROOST, HAUTEFEUILLE). Löst sich in festen Alkalien unter Zersetzung (?). Zerfällt, beim Glühen im Wasserstoffstrom, in Blausäure, Ammoniak und Kohle (*D.*).

Beim Glühen von Cyansilber entsteht kein Paracyansilber, sondern ein Gemenge von Paracyan und Silber. Das letztere kann aus dem Gemenge durch Quecksilber ausgezogen werden (*Tr.*, *H.*).

Ammoniakderivate des Cyans (EMMERLING, JACOBSEN, *B.* 4, 947). 1. **Azulminsäure**  $C_4H_5N_5O = CN.C(OH).C(NH_2).CN$  (?). *B.* Entsteht, neben Oxamid und Oxamin-NH — NH

säure, beim Einleiten von Cyan in wässriges Ammoniak. Je verdünnter Letzteres ist, um so weniger wird Azulminsäure gebildet. — Braune Flocken. Schwer löslich in reinem Wasser. Die Lösung in reinem Wasser fluorescirt violett, jene in Kali oder Schwefelsäure grün. Zerfällt, bei längerem Kochen mit Wasser, in  $NH_3$  und Mykomelinsäure  $C_4H_4N_4O_2$ . Geht, bei der Oxydation mit Salpetersäure oder  $KMnO_4$ , in Azulmoxin über.

2. **Azulmoxin**  $C_4H_3N_5O_2$ . *D.* Man erwärmt Azulminsäure mit Salpetersäure (spec. Gewicht = 1,4) auf dem Wasserbade, bis die Lösung rothgelb geworden ist, und krystallisirt die beim Erkalten anschließende Verbindung aus Salpetersäure um. — Rothgelbes Krystallpulver. Unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in concentrirter Schwefelsäure, die Lösung zeigt eine intensive hellgrüne Fluorescenz. Löslich in  $NH_3$ ; die Lösung giebt mit Silbernitrat eine braune, flockige Fällung.

3. **Hydrazulmin**  $C_4H_6N_6 = \begin{matrix} CN.C(NH_2).C(NH_2).CN. \\ NH - NH \end{matrix}$ . *B.* Beim Zusammenbringen von trockenem Cyan mit überschüssigem, trockenem Ammoniak.  $C_4H_6N_6 = 4CN + 2NH_3$ . — Pechschwarze, glänzende Blättchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, und hinterlässt Paracyan. Zerfällt, mit Wasser in Berührung, sofort in  $NH_3$  und Azulminsäure (Hydrazulmoxin)  $C_4H_6N_6 + H_2O = NH_3 + C_4H_5N_5O$ .

Bei der freiwilligen Zersetzung der wässrigen Lösungen von Cyan, Blausäure und Cyankalium scheiden sich braune Flocken ab, vermuthlich zum größten Theile aus Azulminsäure bestehend. Lässt man eine mit etwas Wasser und einer Spur Ammoniak versetzte Blausäure einige Zeit stehen, so scheidet sich ein röthlich-schwarzer Körper aus, dessen Hauptmasse aus Azulminsäure  $C_4H_5N_5O$  besteht (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 158; vgl. MILLON, *J.* 1861, 337). Dieselbe ist braunschwarz, amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien, löslich in concentrirter Kalilauge und in konc.  $H_2SO_4$  oder konc.  $HNO_3$ . Die Lösung in Säuren giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag  $Ag.C_4H_5N_5O_3$ . LESCOEUR und RIGAULT (*Bl.* 34, 473) zogen aus der rohen Azulminsäure ein fuchsröthes, amorphes Pulver  $(CNH)_3.H_2O$  aus, das sich in Alkohol mit dunkelrother Farbe löste, aber in Wasser nur wenig löslich war.

2. **Malonsäurenitril, Propandinitril**  $C_3H_3N_2 = CH_2(CN)_2$ . *B.* Aus Cyanacetamid und (1 Mol.)  $P_2O_5$  (HENRY, *J.* 1886, 537). — Krystallinisch. Schmelzp.:  $29 - 30^\circ$ ; Siedep.:  $218 - 219^\circ$ . Molek.-Verbrennungswärme = 395,1 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 17, 128). Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Wird von konc.  $HCl$ , bei  $150^\circ$ , zerlegt in Chloressigsäure,  $NH_3$  und  $CO_2$ .

Chlornitromalonsäurenitril  $ClC(NO_2)(CN)_2$  siehe S. 205.

### 3. Nitrile $C_2H_4(CN)_2$ .

1. **Bernsteinsäurenitril (Aethylencyanid, Butandinitril)** *B.* Aus Aethylenbromid mit  $KCN$  (SIMPSON, *A.* 118, 374; 121, 154; NEVLE, TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 101). Entsteht auch bei der Elektrolyse von cyanessigsäurem Kalium (MOORE, *B.* 4, 520). — *D.* Man erhitzt 300 g Aethylenbromid mit 500 g Alkohol zum Kochen und tröpfelt eine

konz. wässrige Lösung von 200 g KCN hinzu (FAUCONNIER, *Bl.* 50, 214). — Amorph. Schmelzp.:  $54,5^{\circ}$  (N., Tsch.). Siedep.:  $158-160^{\circ}$  bei 20 mm (PINNER, *B.* 16, 360). Schmelzp.:  $51-52^{\circ}$ ; Siedep.:  $265-267^{\circ}$  (HENRY, *Bl.* 43, 618). Siedep.:  $185^{\circ}$  bei 60 mm (BILTZ, *B.* 25, 2542). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Spec. Gew. = 1,023 bei  $45^{\circ}$  (im flüssigen — nicht völlig reinen — Zustande. SIMPSON). Molek.-Verbrennungswärme = 546,1 Cal. (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 17, 131). Leicht löslich in Wasser,  $CHCl_3$  und Alkohol, weniger in  $CS_2$  und Aether. Wird von Zinn und Salzsäure in die Base  $C_4H_8(NH_2)_2$  übergeführt. Beim Behandeln mit Alkohol und Natrium entstehen Tetramethylen-diamin  $C_4H_8(NH_2)_2$  und Pyrrolidin  $C_4H_7N$ . Liefert, mit Alkohol und HCl, salzsauren Succiniminoäther. —  $C_2H_4(CN)_2 + 4AgNO_3$ . Tafeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Explodiert beim Erhitzen (SIMPSON).

**Tetrahydrojodid (Bernsteinsäureamidjodid)**  $C_4H_8J_4N_2 = C_2H_4(CN)_2 \cdot 4HI = C_4H_8(CJ_2NH_2)_2$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von Bernsteinsäurenitril in gekühlte, konz. HI (BILTZ, *B.* 25, 2543). — Flocken.

**Succinaminsäurenitril**  $C_4H_7N_3O = NH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Bernsteinsäurenitril und alkoholischem  $NH_3$  bei  $100^{\circ}$  (DROUIN, *B.* 22 [2] 297). — Krystalle. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei  $210-220^{\circ}$ . Kaum löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

**2. Isobernsteinsäurenitril, Propannitril-Methylnitril**  $C_4H_7N_2 = CH_3 \cdot CH(CN)_2$ . Lange Nadeln. Schmelzp.:  $26,2^{\circ}$ ; Siedep.:  $197-198^{\circ}$  (HENRY, *J.* 1889, 639).

#### 4. Nitrile $C_6H_6N_2$ .

**1. Nitril der normalen Brenzweinsäure (Trimethylencyanid, Pentandinitril)**  $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Trimethylenbromid, reinem Cyankalium und Alkohol (HENRY, *Bl.* 43, 618). — Flüssig. Siedep.:  $285-287,4^{\circ}$  (kor.); spec. Gew. = 1,0031 bei  $4^{\circ}$ ; 0,9952 bei  $15^{\circ}$ ; 0,9894 bei  $25^{\circ}$  (PERKIN, *Soc.* 55, 702). Siedep.:  $142^{\circ}$  bei 10 mm;  $149^{\circ}$  bei 15 mm;  $181,5^{\circ}$  bei 50 mm;  $203^{\circ}$  (i. D.) bei 100 mm (KRAFFT, NÜRDLINGER, *B.* 22, 817). Molek.-Verbrennungswärme = 699,8 (BERTHELOT, PETIT, *A. ch.* [6] 17, 135). Unlöslich in Aether und  $CS_2$ . Liefert mit Alkohol und Natrium: Pentamethylen-diamin  $N_2H_4(C_5H_{10})$  und Piperidin  $NH \cdot C_5H_9$ . Liefert mit 2 Mol. Hydroxylamin bei  $60-70^{\circ}$  Glutarendiamidoxim und Glutarenimidodioxim; mit 1 Mol. Hydroxylamin entsteht, in der Kälte, ein Körper  $C_6H_6N_3O$ .

**2. Brenzweinsäurenitril. 4-Butannitril-2-Methylnitril**  $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Aus Propylenbromid und alkoholischem Cyankalium bei  $150^{\circ}$  (SIMPSON, *A.* 121, 160). Aus Allylchlorid und alkoholischem Cyankalium, in der Kälte, neben anderen Produkten (PINNER, *B.* 12, 2053). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei  $+12^{\circ}$  (P.). Siedep.:  $252-254^{\circ}$  (PINNER; vgl. LEBEDEV, *A.* 182, 327).

**3. Äthylmalonsäurenitril, 1-Butannitril-2-Methylnitril**  $C_2H_5 \cdot CH(CN)_2$ . Erstarrt bei  $-32^{\circ}$ . Siedep.  $206^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,9515 bei  $11^{\circ}$  (HENRY, *J.* 1889, 640).

#### 5. Nitrile $C_6H_8N_2$ .

**1. Propylmalonsäurenitril, Pentannitril-2-Methylnitril**  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CN)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $216-217^{\circ}$ ; spec. Gew. = 0,9224 bei  $18^{\circ}$  (HENRY, *J.* 1889, 640).

**2. Isopropylmalonsäurenitril, 3-Methylbutannitril-2-Methylnitril**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(CN)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $204,5^{\circ}$ ; spe. Gew. = 0,9228 bei  $18,6^{\circ}$  (HENRY, *J.* 1889, 640).

**3.  $\alpha$ -Dimethylbernsteinsäurenitril (Isobutylencyanid, 2,2-Dimethylbutandinitril)**  $CN \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CN$ . *B.* Bei zweiwöchentlichem Stehen einer alkoholischen Lösung von Cyankalium mit Isobutylbromid (HELL, ROTHBERG, *B.* 22, 1740). — Flüssig. Siedep.:  $218-220^{\circ}$ . Reichlich löslich in Wasser.

**6. Isobutylmalonsäurenitril, 4-Methylpentannitril-2-Methylnitril**  $C_7H_{10}N_2 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CN)_2$ . Flüssig. Siedep.:  $222^{\circ}$ ; spec. Gew. 0,9116 bei  $18,6^{\circ}$  (HENRY, *J.* 1889, 640).

**7. Sebacinsäurenitril**  $C_{10}H_{16}N_2 = C_8H_{16}(CN)_2$ . *B.* Durch Destillation von (100 Thln.) Sebacinsäureamid mit (208 Thln.)  $PCl_5$  (KRAFFT, PHOOKAN, *B.* 25, 2252). — Flüssig. Siedep.:  $199-200^{\circ}$  bei 15 mm.

### I. Nitrile der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

**1. Halbnitrile der Säure**  $C_5H_6O_4$ . Die Cyanerotonsäuren  $CO_2H \cdot C_3H_4 \cdot CN$  (S. 975) können als Halbnitrile von Säuren  $C_5H_6O_4$  betrachtet werden.



**2. Allylmalonsäurenitril, 4-Pentennitril (I) - 2-Methylnitril**  $C_6H_6N_2 = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CN)_2$ . Erstarrt bei  $-12^\circ$ . Siedep.:  $217-218^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0231 bei  $18,6^\circ$  (HENRY, J. 1889, 640).

**3. Camphersäurenitril**  $C_{10}H_{14}N_2 = C_8H_{14}(CN)_2$ . B. Entsteht in kleiner Menge, neben den Kohlenwasserstoffen  $C_8H_{14}$  und  $C_{20}H_{32}$ , bei der Destillation von campheraminsaurem Ammoniak mit  $P_2O_5$  (BALLO, A. 197, 334). — Krystallinisch. Sublimirt, ohne vorher zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

## K. Nitrile der Säuren mit 5 Atomen Sauerstoff.

Die Cyansubstitutionsprodukte der Säuren  $C_nH_{2n-2}O_3$  können als Halbnitrile der Säuren  $C_nH_{2n-4}O_5$  betrachtet werden.

**1. Triäthoxylacetonnitril**  $C_8H_{15}NO_3 = (C_2H_5O)_3 \cdot C \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen von Chlordiäthoxylacetonnitril  $(C_2H_5O)_2 \cdot CCl \cdot CN$  mit Natriumäthylat, im Rohr, auf  $100^\circ$  (H. BAUER, A. 229, 178). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $159-161,5^\circ$ ; spec. Gew. = 1,0030 bei  $15,5^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Kohlenwasserstoffen. Polymerisirt sich beim Aufbewahren.

**Tripropoxylacetonnitril**  $C_{11}H_{21}NO_3 = (C_3H_7O)_3 \cdot C \cdot CN$ . B. Aus  $(C_3H_7O)_2 \cdot CCl \cdot CN$  und  $C_3H_7O \cdot Na$  (BAUER, A. 229, 179). — Flüssig. Siedep.:  $216-219^\circ$ .

**2. Nitril der  $\alpha$ -Methoxyglutarsäure**  $C_6H_9NO_2 = CN \cdot \overset{\text{O}}{\underset{|}{C}}(CH_3) \cdot C_2H_4 \cdot CO$ . B. Man vermischt 100 g Lävulinsäure mit 60 g KCN, giebt nach 24 Stunden 80 g Salzsäure hinzu und schüttelt mit Aether aus (BLOCK, KRECKELER, TOLLENS, A. 238, 298). Die ätherische Lösung wird verdunstet, der Rückstand im Vakuum destillirt und der hierbei bei  $150$  bis  $180^\circ$  siedende Antheil mit Sodalösung und Aether geschüttelt. Man verdunstet die ätherische Lösung und bringt den Rückstand im Kältegemisch zum Erstarren. — Krystalle. Schmelzp.:  $31-33^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Aether. Liefert, beim Erwärmen mit HCl (spec. Gew. = 1,126) auf  $80^\circ$ , Methoxyglutarsäure.

**3. Methylpyrrolidon-2-Carbonsäurenitril**  $C_6H_8N_2O = HN \begin{matrix} \diagup C(CH_3 \cdot CN) \cdot CH_2 \\ \diagdown CO \cdots \cdots CH_2 \end{matrix}$ . B. Beim Erhitzen gleicher Moleküle von Lävulinsäureäthylester, Blausäure und alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$  (KÜHLING, B. 22, 2369). Man dampft die Lösung ein und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Oktaëder (aus Alkohol). Schmelzp.  $141^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen mit Alkalien wird Blausäure abgespalten. Mit  $H_2S$  und Ammoniak entsteht Methylpyrrolidonthiocarbonsäureamid; mit Hydroxylamin entsteht Methylpyrrolidonthiocarbonsäureamidoxim.

**4. Phoronsäurenitril**  $C_{11}H_{18}N_2O_2$  siehe S. 772.

**5. Verbindung**  $C_8H_8N_2O$  siehe S. 1223, 1455.

## L. Nitrile der Säuren mit 6 Atomen Sauerstoff.

**1. Tetraacetyl-arabonsäurenitril**  $C_{13}H_{17}NO_8 = C_2H_3O_2 \cdot CH_2 \cdot (CH \cdot O \cdot C_2H_3O_2)_3 \cdot CN$ . B. Beim Erwärmen von l-Arabinosoxim mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WOHL, B. 26, 744). — Schmelzp.:  $117-118^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

**2. Nitrile**  $C_8H_8N_2O_2$ .

**1. Dioxyadipinsäurenitril**  $CN \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CN$  (?). B. Beim Erwärmen des Anhydrides  $C_4H_6O_2$  des Erythrits mit wasserfreier Blausäure auf  $50-55^\circ$  (PRZIBYTEK, B. 17, 1094). — Amorph. Sehr wenig löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether.

**2. Diacetyldicyanhydrin (Dimethyltraubensäurenitril)**  $\begin{matrix} CH_3 \cdot C(OH) \cdot CN \\ CH_3 \cdot C(OH) \cdot CN \end{matrix}$  B. Bei 24stündigem gelinden Erwärmen von (1 Mol.) Diacetyl  $(CH_3 \cdot CO)_2$  mit (2 Mol.) wässriger

Blausäure (von 18%) (FITTIG, DAIMLER, KELLER, A. 249, 208). Man schüttelt mit Aether aus, verdunstet den Aether und wäscht den Rückstand mit  $\text{CHCl}_3$ . — Nadeln. Schmilzt gegen 110° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich oder unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ , Ligroin und Benzol. Wird beim Kochen mit Wasser in Diacetyl und Blausäure gespalten. Salzsäure zerlegt in Dimethyltraubensäure und  $\text{NH}_3$ .

s-Tetrachlordiacetyldicyanhydrin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2 = \begin{matrix} \text{CHCl}_2.\text{C}(\text{OH}).\text{CN} \\ \text{CHCl}_2.\dot{\text{C}}(\text{OH}).\text{CN} \end{matrix}$ . B. Aus s-Te-

trachlordiacetyl und überschüssiger konz. Blausäure bei 30–40° (LEVY, WITTE, A. 254, 98). Man wäscht das Produkt mit warmem Ligroin. — Warzen (aus Aether + Ligroin). Schmilzt bei 135–137°, dabei in Blausäure und Tetrachlordiacetyl zerfallend. Leicht löslich in Aether, Wasser und Alkohol, schwer in  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, unlöslich in Ligroin. Zerfällt, beim Erhitzen mit Wasser, in HCN und Tetrachlordiacetyl. Vitriolöl führt das Nitril in Tetrachlordimethyltraubensäureamid über. Conc. HCl wirkt erst bei 110° ein und erzeugt das Imid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4.\text{NH}$ .

Diacetylderivat  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ . Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser). Schmelzp.: 163° (LEVY, WITTE). Leicht löslich in Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ , schwer in Benzol.

**3. Nitril der Dioxydimethylglutarsäure**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_2[\text{C}(\text{OH}, \text{CH}_3).\text{CN}]_2$ . B. Man versetzt (26 g) reines KCN, gelöst in wenig Wasser, mit (20 g) Acetylacetone und dann, unter Kühlung, mit (40 g) Salzsäure (spec. Gew. = 1,19) (ZELINSKY, B. 24, 4007). — Schmilzt, unter Zersetzung, bei 134–136°. Schwer löslich in Aether, leichter in heißem Alkohol.

**4. Methintricarbonsäurenitril (Cyanoform)**  $\text{C}_3\text{HN}_3 = \text{CH}(\text{CN})_3$ . B. Aus  $\text{CHCl}_3$ , KCN und Alkohol bei 130° (FAIRLEY, A. Spl. 3, 373; PFANKUCH, J. pr. [2] 4, 38; 6, 97). — Kleine Nadeln, zerfällt mit HCl in  $\text{NH}_3$  und Methintricarbonsäure  $\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_3$ .

$2\text{CH}(\text{CN})_3 + 3\text{H}_2\text{J}_2$  entsteht beim Erhitzen von  $\text{CHJ}_3$  mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und Alkohol auf 120° und krystallisiert in Nadeln. Beim Behandeln mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  wird daraus  $\text{CH}(\text{CN})_3$ .  $3\text{NH}_4\text{J}$  gebildet, das in zerfließlichen Würfeln krystallisiert.

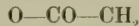
CLAUS (B. 9, 225) vermochte diese Körper nicht zu erhalten.

**5. Vinyltricyanid**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3 = \text{CH}_2(\text{CN}).\text{CH}(\text{CN})_2$  (?) siehe S. 168.

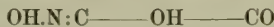
**6. Nitrile**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ .

1. **Diketoexamethylencyanhydrin**  $\text{OH}.\text{C}(\text{CN})\begin{matrix} \text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{matrix}.\text{C}(\text{CN}).\text{OH}$ . B. Beim Eintröpfeln von 3 ccm konz. Salzsäure in ein Gemisch aus 1 g Diketoexamethylen und (1,5 g) KCN (BAEYER, NOYES, B. 22, 2176). — Schmilzt unter Zersetzung bei 180°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Aether, sehr leicht in Alkohol. Beim Kochen mit konc. HCl und dann mit Barytwasser entsteht Dioxyhexahydroterephthalsäure  $(\text{OH})_2.\text{C}_6\text{H}_8(\text{CO}_2\text{H})_2$  (?).

2.  **$\beta$ -Methyloxy- $\gamma$ -Cyanacetobutyronitril**  $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}(\text{CN}).\text{C}(\text{OH}, \text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CN}$ . Man übergießt 40 Thle. Chloraceton mit der Lösung von 7 Thln. KCN (von 96%) in 50 Thle. Wasser (GLUTZ, J. pr. [2] 1, 141; OBRÉGIA, A. 266, 338). Aus acetonsulfonsaurem Kalium und KCN (?) (BENDER, B. 4, 518). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 179 bis 180° und zersetzt sich bei 182–184°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem und noch leichter in Alkohol,  $\text{CHCl}_3$  und Aceton. Schwer löslich in Aether und Benzol. Die wässrige Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  violett gefärbt. Beim Erwärmen mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entsteht das Anhydrid  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$  (s. u.). Brom erzeugt das Derivat  $\text{C}_8\text{H}_8\text{BrNO}_3$ .



**Oxyhydrocyanmesitenlaktone**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3 = \text{CH}_3.\dot{\text{C}}(\text{CN}).\dot{\text{C}}(\text{CH}_3).\text{OH}$ . B. Bei ähnlichem Auflösen von 10 g Methyloxycyanacetobutyronitril in 140 ccm doppelt-normaler Schwefelsäure (OBRÉGIA, A. 266, 345). — Glänzende Nadelchen (aus Wasser). Schmelzp.: 65°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, in Alkohol,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol, ziemlich schwer in Aether, fast unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Alkalien. Unzersetzt löslich in konzentrierten Mineralsäuren. Zerfällt, beim Kochen mit Baryt, in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\beta$ -Oxy- $\gamma$ -Acetoisovaleriansäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ . Verbindet sich, nur in alkalischer Lösung, mit 2 Mol.  $\text{NH}_3\text{O}$ .



**Oxim**  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3.\text{C}(\text{N.OH}).\dot{\text{C}}\text{H}.\text{C}(\text{CH}_3).(\text{OH})\dot{\text{C}}\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . B. Beim Versetzen einer Lösung von Oxyhydrocyanmesitenlaktone in wenig Natronlauge mit 2 Mol.



$\text{NH}_3\text{O.HCl}$  (OBRÉGIA, A. 266, 355). — Glänzende Nadelchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 179—180°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in siedendem; leicht in Alkalien und verdünnten Säuren.

**Bromoxyhydrocyanmesitenlaktone**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{BrNO}_3$ . B. Beim Eintröpfeln von Brom in eine alkoholische Lösung von Methyloxycyanacetobutyronitril (OBRÉGIA, A. 266, 348). — Seideglänzende Nadelchen. Schmelzpt.: 98—100°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem, sehr leicht in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol.

## M. Nitrile der Säuren mit 7 und 8 Atomen Sauerstoff.

**1. Pentaacetylglykonsäurenitril**  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_{10} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{CH}_2(\text{CH}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4.\text{CN}$ . B. Bei vorsichtigem Erwärmen von 25 g d-Glykoseoxim mit 25 g Natriumacetat und 100 ccm Essigsäureanhydrid, in einem 2 l-Kolben (WOHL, B. 26, 732). Man gießt, sobald alles in Lösung gegangen ist, sofort in 250 ccm Wasser und giebt 60 g NaOH hinzu. — Trimetrische hemiédrische (TRAUBE, B. 26, 733). Tafeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzpt.: 80—81°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  (+  $\text{NH}_3$ ) entsteht das Derivat  $\text{C}_5\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$  der d-Arabinose (s. d.).

**2. Lävulosecyanhydrin**  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_4$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen von 10—20 g Lävulose-lösung (1 Thl. Wasser, 3 Thle. Lävulose) mit (1 Mol.) Blausäure (in 50procentiger Lösung) und 1 Tropfen verd.  $\text{NH}_3$  (KILIANI, B. 18, 3068; 19, 221; 23, 449). Man schüttelt die völlig erstarrte Masse mit Alkohol (von 92%) und saugt sofort ab. — Seideglänzende, monokline Nadeln. Erweicht bei 110—115° unter Gelbfärbung. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. Zersetzt sich beim Stehen mit Wasser oder beim Kochen damit. Wird von rauchender, kalter Salzsäure in  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Lävulin-carbonsäure  $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_8$  zerlegt. Alkalien bewirken Spaltung in HCN und Lävulose.

## XXXXVI. Isonitrile (Carbylamine) RNC.

Lässt man Alkyljodide auf zwei Moleküle Cyansilber einwirken, so entstehen Alkyleyanide, in denen das Cyan vermittelt des Stickstoffes mit dem Alkoholradikal zusammenhängt. Das unmittelbare Produkt der Reaktion ist eine nicht flüchtige Doppelverbindung des Isonitrils mit  $\text{AgCN}$ , aus welcher, durch Destillation mit Cyankaliumlösung, das Isonitril isoliert werden kann (GAUTIER, A. ch. [4] 17, 203). Nach CALMELS (Bl. 43, 82) liefern auch  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  mit Alkyljodiden Isonitrile. Diese entstehen ferner bei der heftigen Reaktion von alkoholischem Kali auf ein Gemisch von Chloroform und primären Alkoholbasen (HOFMANN, A. 144, 114; 146, 107).  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}_2 + \text{CHCl}_3 + 3\text{KHO} = \text{C}_2\text{H}_5.\text{NC} + 3\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Isonitrile entstehen ferner beim Destillieren der Verbindungen von Senfölen mit Triäthylphosphin (HOFMANN, B. 3, 766).  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{N}.\text{CS.P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = \text{C}_2\text{H}_5.\text{NC} + \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$ , und in kleiner Menge bei der Destillation von ätherschwefelsauren Salzen mit KCN.

Die Isonitrile sieden niedriger als die Nitrile, werden von wässerigen Alkalien nicht angegriffen, zerfallen aber mit Mineralsäuren sofort in Ameisensäure und Alkoholbasen und ebenso beim Erhitzen mit Wasser auf 180°.  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{NC} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2$ . Mit (trockenem) Chlorsauerstoff gehen sie Verbindungen ein, welche durch Wasser sofort in Ameisensäure und Alkoholbasen zerlegt werden. Organische Säuren wirken lebhaft ein und erzeugen substituierte Ameisensäureamide. Die Isonitrile verbinden sich mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (Unterschied von Nitrilen). Quecksilberoxyd oxydiert sie zu Alkylcarbonimiden  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}.\text{N.CO}$ , doch entstehen gleichzeitig substituierte Ameisensäureamide (GAUTIER).

### A. Isonitrile $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}$ .

**1. Methylisocyanid (Isoacetoneitril, Methylcarbylamin)**  $\text{C}_2\text{H}_3\text{N} = \text{CH}_3.\text{NC}$ . B. Siehe oben. Entsteht auch bei der Einwirkung von Methyljodid auf Knallquecksilber (CALMELS, J. pr. [2] 30, 319). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-45^\circ$ . Siedep.:  $59,6^\circ$ ; spec. Gew. = 0,7557 bei  $4^\circ$  (GAUTIER). Löst sich in 10 Thln. Wasser bei  $15^\circ$ . Essigsäure wirkt nach der Gleichung ein:  $\text{CH}_3.\text{NC} + 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2.\text{OH} = \text{NH}(\text{CHO})(\text{CH}_3) + (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{O}$ .

Quecksilberoxyd führt bei 45—50° das Methylisocyanid in Methylcarbonimid über. Erwärmt man das Gemisch auf 160°, so erhält man eine Verbindung von cyanursurem Trimethylester und Formamid.  $4CH_3.NC + 5O = (CH_3.N.CO)_3.NH_2(CHO) + CO$ . Lässt man  $HgO$  auf eine ätherische Lösung von Methylisocyanid einwirken, so entsteht eine analoge Verbindung:  $4CH_3.NC + 5O = (CH_3.N.CO)_3.NH(CHO)_2$ . Verhalten der Verbindung von Methylisocyanid mit Methyljodid (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 226) gegen Baryt,  $Ag_2O$  u. s. w.: LIUBAWIN, *Ж.* 17, 194. —  $2CH_3.NC.3HCl$ . D. Man leitet  $HCl$  in eine ätherische Lösung von  $CH_3.NC$ . — Krystallinisch; giebt mit Kalilauge: Ameisensäure,  $CH_3.NH_2$  und  $CH_3.NC$ . —  $CH_3.NC.AgCN$ . Schmelzp.: 80—90° (MEYER, *J.* 1856, 523).

**2. Aethylisocyanid (Isopropionitril, Aethylcarbylamin)**  $C_3H_5N = C_2H_5.NC$ . B. Siehe oben. Entsteht auch aus Knallquecksilber und Aethyljodid (CALMELS, *J. pr.* [2] 30, 319). — Bleibt bei -66° flüssig. Siedep.: 78,1°, spec. Gew. = 0,7591 bei 4°, 0,7150 bei 44,5° (G., *A. ch.* [4] 17, 233). Bei längerem Erhitzen auf 190° entsteht eine kleine Menge einer flüssigen, polymeren Verbindung, die bei 200° explodiert. Essigsäure setzt sich mit Aethylisocyanid um in Aethylformamid und Essigsäureanhydrid. Quecksilberoxyd wirkt auf, in Aether gelöstes, Aethylisocyanid und erzeugt eine Verbindung  $C_3H_5N_2O_2$  [ $= 2N(CHO.C_2H_5.H) + C_2H_5.NC + NH_3$ ], die krystallisiert und bei 112° schmilzt. Daneben entsteht Formamid. —  $2C_2H_5.NC.3HCl$ . Giebt beim Behandeln mit Kalilauge wesentlich Aethylformamid, neben Ameisensäure, Aethylamin und Aethylisocyanid.

Bromid  $C_3H_5.NC.Br_2$ . B. Man trägt Brom in eine Lösung von Aethylisocyanid in  $CS_2$  ein (TSCHERNIAK, *Bl.* 30, 185). — Schweres, nicht flüchtiges Oel. Zersetzlich.

**3. Isopropylisocyanid (Isopropylcarbylamin)**  $C_4H_7N = (CH_3)_2.CH.NC$ . Siedep.: 87°; spec. Gew. = 0,7596 bei 0° (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 249). Wässrige Salzsäure wirkt nicht so rasch zersetzend ein, wie auf Aethylisocyanid; es entsteht dabei Isopropylformamid.

**4. Isobutylisocyanid (Isobutylcarbylamin)**  $C_5H_9N = (CH_3)_2.CH.CH_2.NC$ . Bleibt bei -66° flüssig. Siedep.: 114—117°; spec. Gew. = 0,7873 bei 4° (GAUTIER, *A. ch.* [4] 17, 245).

**5. Isoamylisocyanid (Isoamylcarbylamin)**  $C_6H_{11}N = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.NC$ . Siedep.: 137° (HOFMANN, *A.* 146, 109).

## B. Isonitril $C_nH_{2n-3}N$ .

**Allylisocyanid (Allylcarbylamin)**  $C_4H_7N = CH_3.CH:CH.NC$  oder  $CH_2:CH.CH_2.NC(?)$ . B. Aus Allyljodid und  $AgCN$  (LIEKE, *A.* 112, 316). — Unangenehm riechende Flüssigkeit; Siedep.: 96—106°; spec. Gew. = 0,794 bei 17°. In Wasser etwas löslich. Zerfällt mit Alkalien in Ameisensäure und Allylamin (?).

## XXXVII. Amidoxime.

Die Nitrile verbinden sich direkt mit Hydroxylamin zu Amidoximen.  $CH_3.CN + NH_2O = CH_3.C(NH_2).N.OH$ . Die Amidoxime krystallisieren, sind aber sehr unbeständig und zerfallen, beim Erwärmen mit Wasser, in Hydroxylamin und Säureamide. Von salpetriger Säure werden sie in Stickoxydul und Säureamide zerlegt. Sie verbinden sich mit Säuren und (schwachen) Basen  $[Cu(OH)_2]$ .

**1. Methenylamidoxim (Isuretin)**  $CH_4N_2O = NH_2.CH:N.OH$ . B. Eine alkoholische Hydroxylaminlösung bleibt 48 Stunden lang mit starker Blausäure stehen und wird dann bei 40° konzentriert (LOSSEN, SCHIFFERDECKER, *A.* 166, 295). — Rhombische Säulen (aus Alkohol). Schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 104—105°. Leicht löslich in Wasser, die Lösung reagiert stark alkalisch. Schwer löslich in kaltem, leichter in warmem, absolutem Alkohol. Erzeugt in den Lösungen von Cu, Pb- und Quecksilbersalzen Niederschläge. Scheidet aus  $AgNO_3$ , beim Erwärmen, Silber aus. Giebt mit Eisenchlorid eine braune Färbung. Zerfällt, beim Erhitzen für sich auf 140°, in  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Ammelid  $C_6H_9N_6O_3$ . Beim Kochen von 1 Thl. Isuretin mit 1 Thl. Wasser entstehen  $NH_3$ ,  $CO_2$ , Stickstoff, Biuret, Harnstoff und Guanidin; beim Kochen mit 15 Thln. Wasser treten hauptsächlich Ameisensäure,  $NH_3$  und Stickstoff auf. Verbindet sich mit Säuren; die



Salze sind aber sehr unbeständig und zersetzen sich in der Wärme. Erwärmt man Isuretlin mit verdünnten Säuren, so zerfällt es in Ameisensäure,  $\text{NH}_3$  und Hydroxylamin.  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{O}$ . Mit Benzoylchlorid entsteht Dibenzhydroxamsäure  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{O}$ .

$\text{CH}_2\text{N}_2\text{OHg.HgCl}_2$ . Isuretlinlösung giebt mit  $\text{HgCl}_2$  einen hellgelben, flockigen Niederschlag, der nach einiger Zeit dichter und dunkelgelb wird. Verpufft beim Erhitzen. Leicht löslich in  $\text{HCl}$ . —  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O.HCl}$ . Äußerst zerfließliche, rhombische Tafeln. Schmelzp.:  $60^\circ$ . Leicht löslich in absolutem Alkohol. —  $(\text{CH}_4\text{N}_2\text{O})_2\text{.H}_2\text{SO}_4$ . Nadeln sehr leicht löslich in Wasser. — Saures Oxalat  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O.C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Flache Prismen, in Wasser ziemlich schwer löslich. — Pikrat  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O.C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{O}$ . Gelbe Prismen, ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**2. Aethenylamidoxim**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{.C}(\text{NH}_2)\text{:N.OH}$ . *B.* Man löst 69,5 g salzsaures Hydroxylamin in möglichst wenig Wasser, gießt 41 Thle. Acetonitril hinzu und so viel absoluten Alkohol, dass eine klare Lösung erfolgt (NORDMANN, *B.* 17, 2746). Dann trägt man allmählich, unter starker Abkühlung, die Lösung von 23 Thln. Natrium in absolutem Alkohol ein, lässt 60–80 Stunden bei  $30\text{--}40^\circ$  stehen und verdunstet die vom Kochsalz abfiltrirte Lösung, unter einem Druck von 20–40 mm, auf  $\frac{1}{4}$  des Volumens ein. Man versetzt nun mit einer dem Hydroxylamin äquivalenten Menge Salzsäure und verdunstet im Vakuum bis zur Krystallisation. Das auskrystallisirte salzsaure Aethenylamidoxim reinigt man durch öfteres Lösen in absolutem Alkohol und Füllen mit Aether, löst es hierauf in absolutem Alkohol und versetzt mit der äquivalenten Menge Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, sowie mit Aether. Die Lösung des Aethenylamidoxims wird im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdunstet und der Rückstand mit Aether und  $\text{CHCl}_3$  gewaschen. — Lange Spieße (aus Alkoholäther). Schmelzp.:  $135^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol und Ligroin. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Sehr unbeständig; zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in Hydroxylamin und Acetamid. Wird von salpetriger Säure in Stickoxydul und Acetamid zerlegt. Beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit Anilin entsteht das Anilinderivat  $\text{CH}_3\text{.C}(\text{NH.C}_6\text{H}_5)\text{:N.OH}$ . Beim Erwärmen von Aethenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid entsteht Diäthenylazoxim  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$  (?). Verbindet sich mit Säuren und Basen. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O.HCl}$ . Glänzende Schuppen. Schmelzp.:  $140^\circ$ . Ist im trockenen Zustande ziemlich beständig. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Ligroin. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O.Cu.OH}$ . Blaugrüner Niederschlag, erhalten durch Füllen des Hydrochlorids mit  $\text{CuSO}_4$  und  $\text{NH}_3$ .

**3. Propenylamidoxim**  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{.C}(\text{NH}_2)\text{:N.OH}$ . *B.* Aus Äthylcyanid und Hydroxylamin (NORDMANN, *B.* 17, 2756). —  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O.HCl}$ .

**4. Amenylamidoxim**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O} = (\text{CH}_3)_3\text{C.C}(\text{NH}_2)\text{:N.OH}$ . *B.* Aus  $(\text{CH}_3)_3\text{C.CN}$  mit  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$  und Natriumäthylat bei  $55^\circ$ . — Krystalle. Schmelzp.:  $115\text{--}116^\circ$  (FREUND, LENZE, *B.* 24, 2154).

**5. Amidoxime**  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ .

1. **Normalhexenylamidoxim**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{.C}(\text{NH}_2)\text{:N.OH}$ . Schmelzp.:  $48^\circ$  (NORSTEDT, WAHLFORRS, *B.* 25 [2] 637).

2. **Isocapramidoxim**  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{.CH}_2\text{.C}(\text{NH}_2)\text{:N.OH}$ . *B.* Man digerirt 30 Stunden lang bei  $100^\circ$  10 g Isocapronitril mit 8 g  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ , 2,8 g Natrium, gelöst in absolutem Alkohol, und mit absolutem Alkohol (JACOBY, *B.* 19, 1500). — Silbergänzende Tafeln (aus Benzol). Schmelzp.:  $58^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol, Alkalien und Säuren. —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O.HCl}$ . Nadeln. Schmelzp.:  $116^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

Verbindung mit Chloral.  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O.C}_2\text{HCl}_3\text{O}$ . *B.* Durch längeres Erhitzen von Isocapramidoxim mit überschüssigem Chloral (JACOBY, *B.* 19, 1506). Man wäscht das Produkt mit Wasser und krystallisirt es aus Benzol um. — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Benzol). Schmelzp.:  $130^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , in heißem Wasser und in siedendem Benzol, unlöslich in Ligroin.

**Äthyläther**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O} = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{.C}(\text{NH}_2)\text{:N.O.C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus Capramidoxim,  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{J}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  (JACOBY, *B.* 19, 1502). — Lange Nadeln. Schmelzp.:  $35^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Verbindet sich nicht mit  $\text{HCl}$ .

**Acetat**  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_{11}\text{.C}(\text{NH}_2)\text{:N.O.C}_2\text{H}_3\text{O}$ . *B.* Aus Isocapramidoxim und Essigsäureanhydrid (JACOBY, *B.* 19, 1501). — Wird aus der Lösung in Benzol, durch Ligroin,

in äußerst feinen, seideglänzenden Schuppen gefällt. Schmelzp.: 87°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

**Carbonat**  $C_{13}H_{26}N_4O_3 = [C_6H_{11}.C(NH_2).N.O]_2CO$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von Isocapramidoxim in Benzol mit einer Benzollösung von  $COCl_2$  (JACOBY, *B.* 19, 1505). Man verdunstet die filtrirte Lösung, wäscht den Rückstand mit Wasser, löst ihn dann in Alkohol und fällt mit Wasser. — Seideglänzende Nadeln. Schmelzp.: 114°. Unlöslich in Wasser, Alkalien und Benzol, leicht löslich in  $HCl$ , in starkem Alkohol und  $CHCl_3$ , schwerer in Aether.

**6. Normalheptenylamidoxim**  $C_7H_{16}N_2O = C_6H_{13}.C(NH_2).N.OH$ . Schmelzp.: 48—49° (FORSELLES, WAHLFORSS, *B.* 25 [2] 636).

**7. Nonenylamidoxim**  $C_9H_{20}N_2O = CH_3.[CH_2]_5.CH(CH_3).C(N.OH).NH_2$ . *B.* Aus (2 g) Methylhexylcarbinyamid  $CH_3.CH(CN).C_6H_{13}$ , (1 g)  $NH_3.O.HCl$  und Natriumäthylat bei 0° (FREUND, SCHÖNFELD, *B.* 24, 3355). — Kurze Prismen (aus Ligoïn). Schmelzp.: 84°.

**8. Trichlor- $\alpha$ -Oxypropenylamidoxim**  $C_3H_5Cl_3N_2O = CCl_3.CH(OH).C(NH_2).N.OH$ . *B.* Aus Trichlormilchsäurenitril,  $NH_3.O.HCl$  und Soda (RICHTER, *B.* 24, 3676). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 145° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. —  $C_3H_5Cl_3N_2O_2.HCl$ . Blättchen.

$\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -Oxypropenylazoximäthenyl  $C_3H_5Cl_3N_2O_2 = CCl_3.CH(OH).C \begin{smallmatrix} \diagup N.O \\ \diagdown N \end{smallmatrix} C$ .  $CH_3$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -Trichlor- $\alpha$ -Oxypropenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid (RICHTER, *B.* 24, 3677). — Flache Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol und Aether schwer in Benzol.

**9. Oxalendiamidoxim**  $C_2H_6N_4O_2 = \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \diagdown N(OH) \end{smallmatrix} C.C \begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown N.OH \end{smallmatrix}$ . *B.* Man löst (1 Mol.) salzsaures Hydroxylamin in Wasser, fügt (1 Mol.) Kali hinzu und leitet in die eiskalte Lösung Cyangas ein. Man filtrirt von den sich bald ausscheidenden Krystallen ab und behandelt das Filtrat von neuem mit Cyan, bis ein amorpher Niederschlag auftritt (E. FISCHER, *B.* 22, 1931). Aus Cyananilin (TIEMANN, *B.* 22, 1936; ZINKEISEN, *B.* 22, 2946) oder Rubeanwasserstoff (EPHRAIM, *B.* 22, 2306) und Hydroxylamin. — Dicke Prismen (aus heißem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 196°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Leicht löslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren. Wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure zerlegt in  $NH_4Cl$ ,  $NH_3.O.HCl$  und Oxalsäure. Chloral erzeugt, beim Erhitzen, Chloraloxalendiamidoxim  $C_8H_5Cl_5N_4O_4$  (s.u.). FEHLING'sche Lösung erzeugt einen rothbraunen, amorphen Niederschlag.

**Diäthyläther**  $C_6H_{14}N_4O_2 = [-C(N.O.C_2H_5).NH_2]_2$ . Bei dreistündigem Erhitzen am Kühler von (1 Mol.) Oxalendiamidoxim, gelöst in Alkohol mit (2 Mol.)  $C_2H_5J$  und (2 Mol.)  $C_2H_5ONa$  (ZINKEISEN, *B.* 22, 2950). — Feine Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmelzp.: 114—115°. Leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ , Ligoïn und Benzol.

**Diacetyloxalendiamidoxim**  $C_6H_{10}N_4O_4 = [-C(N.O.C_2H_3O).NH_2]_2$ . *B.* Beim Eintragen von Oxalendiamidoxim in siedendes Essigsäureanhydrid (ZINKEISEN, *B.* 22, 2949). — Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol) Schmelzp.: 184—187°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Aether und Ligoïn.

**Oxalendiazoximdiäthenyl**  $C_6H_6N_4O_2 = [-C \begin{smallmatrix} \diagup N.O \\ \diagdown N \end{smallmatrix} C.CH_3]_2$ . *B.* Bei anhaltendem Erhitzen von Oxalendiamidoxim mit Essigsäureanhydrid (ZINKEISEN, *B.* 22, 2950). Beim Behandeln von Oxalendihydrazoximdiäthyliden mit  $KMnO_4$  (VORLÄNDER, *B.* 24, 815). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmelzp.: 164—165°. Unlöslich in Aether und Ligoïn, schwer löslich in Alkohol und  $CHCl_3$ .

**Oxalendiuramidoxim**  $C_4H_8N_6O_4 = [-C(N.OH).NH.CO.NH_2]_2$ . *B.* Aus Oxalendiamidoxim mit  $KCON$  und Salzsäure (ZINKEISEN, *B.* 22, 2952). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 191—192°. Unlöslich in kaltem Wasser, in Aether,  $CHCl_3$ , Ligoïn und Benzol, leicht löslich in Alkohol.

**Oxalendiazoximdipropenyldi- $\omega$ -Carbonsäure**  $C_{10}H_{10}N_4O_6 = \begin{smallmatrix} C \begin{smallmatrix} \diagup N.O \\ \diagdown N \end{smallmatrix} C.C_2H_4.CO_2H \\ C \begin{smallmatrix} \diagup NO \\ \diagdown N \end{smallmatrix} C.C_2H_4.CO_2H \end{smallmatrix}$ .

*B.* Beim Erhitzen auf 140° von (1 Mol.) Oxalendiamidoxim und (2 Mol.) Bernsteinsäureanhydrid (ZINKEISEN, *B.* 22, 2951). Man löst die Schmelze in verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung durch Salzsäure. — Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmilzt gegen



200°. Unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Ligroin und Benzol, leicht löslich in Alkohol und  $\text{CHCl}_3$ .

**Oxalendiamidoximdikohlensäurediäthylester**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_6 = [-\text{C}(\text{NH}_2)\text{N}.\text{O}.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5]_2$ . *B.* Beim Erwärmen auf dem Wasserbade von (1 Mol.) Oxalendiamidoxim mit (2 Mol.) Chlorauricensäurediäthylester (ZINKEISEN, *B.* 22, 2952) — Lange, dünne Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmelzp.: 168°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol u. s. w.

**Oxalendihydrazoximdiäthyliden**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 = \text{CH}_3.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{O.N} \end{smallmatrix} \text{C.C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{O.N} \end{smallmatrix} \text{CH}.\text{CH}_3$ . *B.* Bei einstündigem Kochen von (1 Thl.) Oxalendiamidoxim mit (30 Thln.) Acetaldehyd (VORLÄNDER, *B.* 21, 814). — Feine Nadeln (aus Benzol). Schmelzp.: 198°. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin. Heißes Wasser bewirkt theilweise Rückbildung von Oxalendiamidoxim.  $\text{KMnO}_4$  oxydirt zu Oxalendiazoximdiäthyl  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2$ .

**Chloraloxalendiamidoxim**  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_2$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen von (1 Thl.) Oxalendiamidoxim mit (7 Thln.) Chloral (VORLÄNDER, *B.* 24, 815). — Glänzende Blättchen (aus siedendem Eisessig). Schmelzp.: 196–197°. Unlöslich in kaltem Alkohol u. s. w. Sehr beständig.

**10. Succinendiamidoxim**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2 = [-\text{CH}_2.\text{C}(\text{N}.\text{OH}).\text{NH}_2]_2$ . *B.* Bei 3–4 stündigem Stehen einer alkoholischen Lösung von (1 Mol.) Succinonitril mit einer konc. wässrigen Lösung von (2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und (1 Mol.) Soda (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2958). — Monokline (Fock, *B.* 22, 2959) Prismen oder Tafeln (aus heissem Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, bei 188°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w. Löst sich in Säuren und Alkalien.

**Diäthyläther**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2 = [-\text{CH}_2.\text{C}(\text{N}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5).\text{NH}_2]_2$ . Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Schmelzp.: 119° (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2958). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , heissem Fuselöl und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**Diacetylsuccinendiamidoxim**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4 = [-\text{CH}_2.\text{C}(\text{N}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}).\text{NH}_2]_2$ . *B.* Aus Succinendiamidoxim und Essigsäureanhydrid (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2961). — Monokline (Fock, *B.* 22, 2962) Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 167–168°. Unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol.

**Succinendiuramidoxim**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = [-\text{CH}_2.\text{C}(\text{N}.\text{OH}).\text{NH}.\text{CO}.\text{NH}_2]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Aus Succinendiamidoximhydrochlorid und  $\text{KCON}$  (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2963). — Nadeln (aus heissem Wasser). Verliert bei 100–105° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 163,5° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol u. s. w.

**Succinimidoxim**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = \begin{smallmatrix} \text{CH}_2.\text{C}(\text{N}.\text{OH}) \\ \text{CH}_2.\text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$ . *B.* Bei 8 stündigem Erwärmen auf 60–70°, in der Druckflasche, von (1 Mol.) Bernsteinsäurenitril oder Succinaminsäurenitril, gelöst in Alkohol, mit (1 Mol.)  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ , gelöst in Wasser, und ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Soda (GARNY, *B.* 24, 3427). Aus Succineniminodioxim und  $\text{HNO}_2$  (GARNY). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, unter Bräunung, bei 197°. Schwer löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin und  $\text{CHCl}_3$ .  $\text{HNO}_2$  erzeugt Succinimid. Die Lösung in Natronlauge ist blaugrün. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 98°. — Das Pikrat schmilzt bei 212°.

**Disuccineniminodihydroxamsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6 = \left( \begin{smallmatrix} \text{CH}_2.\text{CO}.\text{NH}.\text{OH} \\ \text{CH}_2.\text{CO} \end{smallmatrix} \right)_2 \text{NH}$ . *B.* Aus (1 Mol.) Succinimid oder Succinamid mit (1 Mol.)  $\text{NH}_3\text{O.HCl}$ , ( $\frac{1}{2}$  Mol.) Soda (und Alkohol) bei 60–70° (GARNY, *B.* 24, 3434). — Glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 171°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether, unlöslich in  $\text{CHCl}_3$ , Ligroin und Benzol. Wird durch Wasser und Eisessig zersetzt.  $\text{FeCl}_3$  bewirkt eine dunkel kirschrothe Färbung. — Das Pikrat schmilzt bei 266°.

**Succineniminodioxim**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \begin{smallmatrix} \text{CH}_2.\text{C}(\text{N}.\text{OH}) \\ \text{CH}_2.\text{C}(\text{N}.\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{NH} + 2\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen auf 60–70° von (1 Mol.) Succinonitril mit (2 Mol.) Hydroxylamin (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2964). — Krystalle. Schmelzp.: 207°; die wasserfreie Substanz schmilzt bei 198° (GARNY, *B.* 24, 3430). Löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Ligroin und Benzol. Die Lösung in Alkalien ist anfangs blau und färbt sich bald grün. Die Lösungen werden durch  $\text{FeCl}_3$  dunkelviolett gefärbt.  $\text{HNO}_2$  erzeugt Succinimidoxim. —  $\text{Ag}_2.\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ . Perlmutterglänzende Blättchen.

**Diacetylsuccineniminodioxim**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4 = \begin{smallmatrix} \text{CH}_2.\text{C}(\text{N}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{CH}_2.\text{C}(\text{N}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \end{smallmatrix} \text{NH}$ . *B.* Aus Succineniminodioxim und Essigsäureanhydrid (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2966). — Krystallpulver

(aus  $\text{CHCl}_3$  + Ligoïn). Schmelzp.:  $170-171^\circ$ . Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligoïn.

**II. Glutarendiamidoxim**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2[\text{CH}_2\text{C}(\text{N.OH})\text{NH}_2]_2 + \text{H}_2\text{O}$ . *B.* Entsteht, neben Glutareniminodioxim, bei 10stündigem Erhitzen auf  $60-70^\circ$  einer Lösung von Trimethylenendicyanid und Hydroxylamin in Alkohol (J. BIEDERMANN, *B.* 22, 2967). Beim Eindampfen scheidet sich zuerst das Glutarendiamidoxim aus. Man filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und zieht den Trockrückstand mit siedendem Wasser aus; beim Erkalten scheidet sich noch Glutarendiamidoxim aus. Man filtrirt, dampft ein und kocht den Rückstand mit absolutem Alkohol. Das in den Alkohol übergegangene Glutareniminodioxim reinigt man durch wiederholtes Lösen in  $\text{CHCl}_3$  und Füllen mit Ligoïn. — Glänzende Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $233^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether und  $\text{CHCl}_3$ , schwer in Ligoïn und Benzol.

**Diacetylglutarendiamidoxim**  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4 = \text{CH}_2[\text{CH}_2\text{C}(\text{N.O.C}_2\text{H}_3\text{O})\text{NH}_2]_2$ . *B.* Beim Uebergießen von Glutarendiamidoxim mit Essigsäureanhydrid (J. BIEDERMANN, *B.* 22, 2969). — Mikroskopische Nadeln (aus absolutem Alkohol). Schmelzp.:  $115^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether u. s. w.

**Glutarendiazoximdiäthylenyl**  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2 = \text{CH}_2[\text{CH}_2\text{C}(\text{N.O})\text{C}(\text{N.O})\text{CH}_3]_2$ . *B.* Beim Kochen von Glutarendiamidoxim mit Essigsäureanhydrid (J. BIEDERMANN, *B.* 22, 2969). — Nadelchen (aus Benzol + Ligoïn). Schmelzp.:  $138-139^\circ$ . Unlöslich in Ligoïn und  $\text{CHCl}_3$ .

**Glutarimidoxim**  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_2\langle\text{CH}_2\text{C}(\text{N.OH})\text{CH}_2\text{CO}\rangle\text{NH}$ . *B.* Aus Trimethylenendicyanid und  $\text{NH}_3\text{O}$ , wie Succinimidoxim (GARNY, *B.* 24, 3432). Aus Glutarendiamidoxim und (1 Mol.)  $\text{HNO}_2$  (GARNY). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $196^\circ$ . Kaum löslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Ligoïn und Benzol. Liefert mit  $\text{HNO}_2$  Glutarsäureimid.

**Glutareniminodioxim**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 = \text{CH}_2\langle\text{CH}_2\text{C}(\text{N.OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{N.OH})\rangle\text{NH}$ . *B.* Siehe Glutarendiamidoxim (J. BIEDERMANN, *B.* 22, 2970). — Schmelzp.:  $193^\circ$ . Sehr schwer löslich in Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ , unlöslich in Ligoïn und Benzol. Löst sich in Säuren und Alkalien. —  $\text{Ag.C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_2$ . Niederschlag.

**Diacetylglutareniminodioxim**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4 = \text{CH}_2\langle\text{CH}_2\text{C}(\text{N.O.C}_2\text{H}_3\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{N.O.C}_2\text{H}_3\text{O})\rangle\text{NH}$ . *B.* Aus Glutareniminodioxim und Essigsäureanhydrid, in der Wärme (J. BIEDERMANN, *B.* 22, 2971). — Krystallpulver (aus  $\text{CHCl}_3$  + Ligoïn). Schmelzp.:  $127^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ , schwer in Benzol, unlöslich in Ligoïn.

**Körper**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ . *B.* Aus 1 Mol. Trimethylenendicyanid und 1 Mol. Hydroxylamin, gelöst in kaltem, verdünntem Alkohol (J. BIEDERMANN, *B.* 22, 2972). — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $103^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Ligoïn und Benzol. Löst sich in Säuren, aber nicht in Alkalien. Die wässrige Lösung wird durch  $\text{FeCl}_3$  roth gefärbt. Erzeugt in FEHLING'scher Lösung keinen Niederschlag.

## 12. 2-Methylpyrrolidon-2-Carbonsäureamidoxim $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2 =$

$\text{NH}\langle\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{N.OH}\rangle$ . *B.* Beim Erhitzen von (1 Mol.) 2-Methylpyrrolidon-2-Carbonsäurenitril  $\text{HN}\langle\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}\rangle\text{CH}_2$  mit (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf  $100^\circ$  (KÜHLING, *B.* 22, 2370). Man engt die Lösung etwas ein, fällt mit Kupfersulfat und zersetzt das Kupfersalz durch  $\text{H}_2\text{S}$ . — Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $156^\circ$ . —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_2)_2$ . Niederschlag, aus mikroskopischen, stahlblauen Blättchen bestehend.

**2-Methyl-1-Aethylpyrrolidon-2-Carbonsäureamidoxim**  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{N}\langle\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO.NH}_2\rangle\text{CH}_2$ . *B.* Man erhitzt gleiche Moleküle 2-Methyl-1-Aethylpyrrolidon-2-Thiocarbonsäureamid und Hydroxylaminlösung, am Kühler, so lange noch Schwefelwasserstoff entweicht (KÜHLING, *B.* 23, 712). — Feine Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Schmilzt, unter Zersetzung, gegen  $160^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.



XXXXVIII. Iminoäther (Imidoäther)  $\text{NH}:\text{R}.\text{OR}_1$ .

Litteratur: A. PINNER. *Die Imidoäther und ihre Derivate*. Berlin 1892.

Beim Einleiten von etwas über 1 Mol. trockenem Salzsäuregas in ein gut gekühltes Gemisch aus gleichen Molekülen Nitril und Alkohol entstehen salzsaure Iminoäther.  $\text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} + 2\text{HCl} = \text{CHCl}(\text{NH}_2).\text{OC}_2\text{H}_5.\text{HCl}$  und  $\text{CHCl}(\text{NH}_2).\text{OC}_2\text{H}_5.\text{HCl} = \text{HCl} + \text{NH}:\text{CH}.\text{OC}_2\text{H}_5.\text{HCl}$ . Ist das Nitril im Alkohol unlöslich, so gießt man absol. Aether oder Benzol hinzu und lässt jedenfalls das verstöpselte Gefäß einige Tage unter einer Glocke, über Vitriolöl und festem Aetznatron, stehen.

Die salzsauren Iminoäther zerfallen, beim Erhitzen, rasch in Säureamide und Alkylchloride.  $\text{NH}:\text{C}(\text{CH}_3).\text{OC}_2\text{H}_5.\text{HCl} = \text{CH}_3.\text{CO}.\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{Cl}$ . Von Wasser werden sie in Säureester und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zerlegt.  $\text{NH}:\text{C}(\text{CH}_3).\text{OC}_2\text{H}_5.\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CH}_3.\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ . Ebenso durch Alkohole, mit Ausnahme des salzsauren Formiminoäthers. Essigsäureanhydrid erzeugt acetylierte Säureamide.  $\text{NH}:\text{C}(\text{CH}_3).\text{OC}_2\text{H}_5.\text{HCl} + (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O} = \text{CH}_3.\text{CO}.\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$ . Mit Anilin entstehen Amidine und substituierte Iminoäther.  $\text{NH}:\text{CR}.\text{OC}_2\text{H}_5.\text{HCl} + \text{NH}_2.\text{C}_6\text{H}_5 = \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{CR}.\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Mit sekundären Basen entstehen nur  $\alpha$ -substituierte Amidine.  $\text{NH}:\text{CR}.\text{OC}_2\text{H}_5.\text{HCl} + \text{NHR}_2 = \text{NH}:\text{CR}.\text{NR}_2 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} + \text{HCl}$ . Hydroxylamin erzeugt Amidoxime  $\text{NH}:\text{CR}:\text{N}.\text{OH}$  und Hydroxamsäuren  $\text{OH}:\text{N}:\text{CR}.\text{OR}_1$ . Phenylhydrazin erzeugt Hydridoäther  $\text{N}_2\text{HR}_{11}:\text{CR}.\text{OC}_2\text{H}_5$  und Hydrazidine  $\text{NH}:\text{CR}.\text{N}_2\text{H}_2\text{R}_{11}$  und  $\text{N}_2\text{HR}_{11}:\text{CR}.\text{N}_2\text{H}_2\text{R}_{11}$ .

Die freien Iminoäther erhält man durch Eintragen der trocknen Hydrochloride in Potaschelösung (von 33%), unter Abkühlen und Ausschütteln mit Aether. Die über  $\text{CaCl}_2$  entwässerte Aetherlösung destilliert man ab. Die freien Iminoäther sind beständig gegen Wasser.

A. Derivate der Nitrile  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{N}$ .

**I. Formiminoäthyläther**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO} = \text{NH}:\text{CH}.\text{OC}_2\text{H}_5$ . B. Man leitet, unter fortwährendem Umschütteln, (etwas über 1 Mol.) trocknes Salzsäuregas in ein in einem Kältegemisch befindliches Gemenge aus (1 Mol.) wasserfreier Blausäure, (1 Mol.) absolutem Alkohol und der 3–4fachen Menge absol. Aethers. Nach dem Einleiten des Gases wird das Gemisch noch eine halbe Stunde lang im Kältegemisch geschüttelt (PINNER, B. 16, 354, 1644). — Das salzsaure Salz  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}.\text{HCl}$  bildet stark glänzende Prismen. Zerfällt beim Aufbewahren unter Abscheidung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Zersetzt sich beim Erhitzen in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ , Ameisenester, salzsaures Formamidin und etwas Salniak.  $2\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}.\text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{CHO}.\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4\text{N}_2.\text{HCl}$ . Beim Stehen mit (4–5 Mol.) Äthylalkohol, unter Abkühlen, entsteht Orthoameisenäther.  $\text{NH}:\text{CH}.\text{OC}_2\text{H}_5.\text{HCl} + 2\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} = \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ . Wendet man verschiedene Alkohole an, so entstehen gemischte Aether. Kalilauge scheidet aus dem salzsauren Salz ein bei 80° siedendes Oel ab, doch wird der größte Theil des Salzes, unter Entwicklung von  $\text{NH}_3$ , zersetzt. Beim Stehen des salzsauren Formiminoäthers mit einer Lösung von  $\text{NH}_3$  in absolutem Alkohol scheidet sich zunächst  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ab, dann verbindet sich der freie Aether mit  $\text{NH}_3$  zu Formamidin  $\text{CH}_4\text{N}_2$ , und zuletzt entsteht salzsaures Formamidin. Dimethylamin erzeugt  $\alpha$ -Dimethylformamidin  $\text{NH}:\text{CH}.\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , während Diäthylamin eine Base  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}_3$  erzeugt und mit Methylanilin Methylformanilid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CH}_3)(\text{CHO})$  gebildet wird. Beim Stehen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht Formylacetamid. Verbindet sich mit Phenylhydrazin zu Methenylazidin  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4$ .

**Äthylenäther**  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2 = (\text{NH}:\text{CH}.\text{O})_2.\text{C}_2\text{H}_4$ . B. Das salzsaure Salz entsteht, wenn man in ein durch Eis gut gekühltes Gemisch von (1 Mol.) Glykol und (2 Mol.) Blausäure (verdünnt mit dem vierfachen Gewicht absoluten Aethers) trockenes Salzsäuregas einleitet (PINNER, B. 16, 1653). — Das Hydrochlorid  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2.2\text{HCl}$  verhält sich im Allgemeinen wie das Hydrochlorid des Formiminoäthyläthers.

**Iminoferrocyanwasserstoffmethyläther**  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{FeN}_6\text{O}_6 = (\text{NH})_6:\text{C}_6\text{H}_4\text{Fe}(\text{OCN})_6$ . B. Das Salz  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{FeN}_6\text{O}_6.2\text{HCl}$  entsteht beim Sättigen einer gekühlten methyllkoholischen Lösung von  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit Salzsäuregas (FREUND, B. 21, 934). — Das Salz bildet feine Nadeln. Sehr leicht zersetzlich.

**Äthyläther**  $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_6\text{Fe} = (\text{NH})_6:\text{C}_6\text{H}_4\text{Fe}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ . B. Das salzsaure Salz  $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_6.2\text{HCl}$  entsteht beim Sättigen einer absolut alkoholischen Lösung von  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit Salzsäuregas (BUFF, A. 91, 253; FREUND, B. 21, 932). Entsteht auch (?) beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in, mit absolutem Alkohol übergossenes, Ferridcyankalium (FREUND). — Krystalle, die sich rasch zersetzen. Löslich in Wasser und Alkohol. Bei längerem Stehen an der Luft hinterbleibt  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Beim Versetzen der

heissen alkoholischen Lösung mit Aether fällt  $H_4Fe(CN)_6$  aus. Liefert, mit alkoholischem Ammoniak,  $4NH_4.CN.Fe(CN)_6 + 2NH_4Cl$ .

**Propyläther**  $C_{24}H_{52}N_6O_6Fe = (NH)_6.H_4FeC_6(O.C_3H_7)_6$ . *B.* Das salzsaure Salz  $C_{24}H_{52}N_6FeO_6.2HCl$  entsteht aus  $H_4Fe(CN)_6$ , Propylalkohol und  $HCl$  (FREUND). — Das Salz krystallisiert in Nadeln.

**Isomyläther**  $C_{38}H_{76}N_6O_6Fe = (NH)_6.H_4FeC_6(OC_5H_{11})_6$ . *B.* Das Salz  $C_{38}H_{76}N_6FeO_6.2HCl$  entsteht aus  $H_4Fe(CN)_6$ , Isomylalkohol und  $HCl$  (FREUND).

**2. Acetiminoäthyläther**  $C_4H_9NO = CH_3.C(NH).OC_2H_5$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Sättigen einer Mischung gleicher Moleküle Acetonitril und Alkohol, die mit  $\frac{1}{8}$  Vol. Aether verdünnt ist, bei  $0^\circ$  mit Salzsäuregas (PINNER, *Imidoäther*, S. 27). Man lässt das Gemisch einige Tage lang kalt stehen. — Der freie Acetiminoäthyläther, aus dem Hydrochlorid durch Natronlauge abgeschieden, ist eine bei  $92-95^\circ$  siedende Flüssigkeit. Das Hydrochlorid liefert mit Phenylhydrazin salzsaures Aethenylphenylazidin  $C_6H_5.N_3.HCl - C_4H_9NO.HCl$ . Farnkrautartig zusammengewachsene, rhombische Blätter. Zersetzt sich unter Aufschäumen bei  $98-100^\circ$ .

**Acetimino- $\beta$ -chloräthyläther**  $C_4H_8ClNO = CH_3.C(NH).O.CH_2.CH_2Cl$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von  $HCl$ -Gas, unter Kühlung, in ein Gemenge aus gleichen Theilen Acetonitril und Chloräthylalkohol (GABRIEL, NEUMANN, *B.* 25, 2387). — Oel. Beim Erwärmen mit Wasser entstehen Essigsäure- $\beta$ -chloräthylester und  $\mu$ -Methyloxazolin. — Pikrat  $C_4H_8ClNO.C_6H_5N_3O_7$ . Goldglänzende sechseckige Blättchen. Schmelzp.:  $106-107^\circ$ .

**3. Propioniminoäthyläther**  $C_5H_{11}NO = C_3H_5.C(NH).OC_2H_5$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht aus Propionitril, Alkohol und  $HCl$  (PINNER, *B.* 16, 1654). —  $C_5H_{11}NO.HCl$  Oel; erstarrt nach wochenlangem Stehen zu glänzenden Prismen, die sich bei  $92^\circ$  unter Aufschäumen zersetzen.

**4. Butyriminoäther**  $C_4H_8NO.R$ .

**1. Butyrimino-Isomyläther**  $C_9H_{19}NO = CH_3.CH_2.CH_2.C(NH).O.C_5H_{11}$ . —  $C_9H_{19}NO.HCl$ . Feine Nadeln. Schmilzt unter Zerfall bei  $98^\circ$  (BÜTZENBACH, *Pinner, Imidoäther*, S. 30). Leicht löslich in Alkohol.

**Chlorbutyriminoäthyläther**  $C_6H_{13}ClNO = CH_3.CHCl.CH_2.C(NH).OC_2H_5$ . *B.* Das Hydrochlorid  $C_6H_{13}ClNO.HCl$  entsteht, wenn man ein Gemisch aus 1 Mol. Allylcyanid und 1 Mol. Alkohol mit Salzsäuregas sättigt und die Lösung einige Tage über Vitriolöl und Natron stehen lässt (PINNER, *B.* 17, 2007).  $C_3H_5.CN + C_2H_5O + 2HCl = C_6H_{13}ClNO.HCl$ . — Das Hydrochlorid bildet grobe, dicke Prismen. Wird von Wasser rasch zersetzt unter Bildung von  $\beta$ -Chlorbuttersäureäthylester und  $NH_4Cl$ . Das trockne Hydrochlorid zerfällt an der Luft unter Bildung von Chlorbuttersäureester und Crotonsäureamid.

**2. Isobutyrimino-Isomyläther**  $C_9H_{19}NO = (CH_3)_2.CH.C(NH).O.C_5H_{11}$ . —  $C_9H_{19}NO.HCl$  (BÜTZENBACH).

**5. Amenyliminoäthyläther**  $C_7H_{15}NO = (CH_3)_3C.C(NH).OC_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von  $HCl$ -Gas bei  $0^\circ$  in eine Lösung von Trimethylacetonitril in absol. Alkohol (FREUND, LENZE, *B.* 24, 2155). —  $C_7H_{15}NO.HCl$ . Kleine Nadeln. Schmelzp.:  $118-119^\circ$ .

**6. Caproniminoäthyläther**  $C_8H_{17}NO = (CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.C(NH).OC_2H_5$ . Flüssig. Siedep.:  $168^\circ$  (PINNER, *B.* 17, 178).

**7. Steariniminoäthyläther**  $C_{30}H_{41}NO = C_{17}H_{35}.C(NH).OC_2H_5$ . —  $C_{30}H_{41}NO.HCl$ . Kleine Blättchen. Schmilzt, unter Zerfall, bei  $85^\circ$  (PINNER, *Imidoäther*, S. 32). Leicht löslich in Alkohol und  $CNCl_3$ .

## B. Derivate der Nitrile $C_nH_{n-1}NO$ .

**I. Iminokohlensäure, Imidokohlensäure**  $CH_3N_3O_2 = NH:C(OH)_2$ . Es sind nur Ester dieser Säure bekannt, welche man durch Reduktion der Ester der Chloriminokohlensäure erhält. Diese entstehen durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Natron, Cyankalium und einem Alkohol (SANDMEYER, *B.* 19, 862).  $I. C_2H_5.OH + NaOH + Cl_2 =$



$\text{ClOC}_2\text{H}_5 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ . — II.  $\text{ClOC}_2\text{H}_5 + \text{KCN} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O.CN} + \text{KCl}$ . — III.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O.CN} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C.NH}$ . — IV.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C.NH} + \text{ClOC}_2\text{H}_5 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C.NCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

**Dimethyläther**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C.NH}$ . *B.* Beim Schütteln von Chloriminokohlensäuremethylester mit einer Lösung von arseniger Säure in wässriger Kalilauge (*S.*, *B.* 19, 866). — Gleicht dem Aethylester, kann aber aus der wässrigen Lösung nicht durch Kali abgeschieden werden.

**Diäthyläther**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C.NH}$ . *B.* Man schüttelt 15 g Chloriminokohlensäureäthylester mit der Lösung von 11 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  und 30 g KOH in 120 g  $\text{H}_2\text{O}$  bei höchstens  $50^\circ$ . Das abgeschiedene Öl wird über KOH entwässert (*S.*, *B.* 19, 874). — Nach Trimethylamin riechende Flüssigkeit. Zersetzt sich stark bei der Destillation. Mischt sich mit Wasser; kann aus der konzentrierten, wässrigen Lösung durch KOH gefällt werden. Reagiert alkalisch. Wird von wässrigen Säuren in  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  zerlegt. Leitet man trockenes Salzsäuregas in eine Lösung des Esters in absolutem Aether, so scheidet sich ein zähes Hydrochlorid aus, das sich leicht in Wasser, aber nicht in Aether löst und beim Erhitzen glatt zerfällt in  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und Urethan  $\text{NH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ . Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak entsteht Guanidin. Alkalihypochlorite erzeugen Chloriminokohlensäureester. Liefert mit salzsaurem o-Phenylendiamin Phenylharnstoff  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Mit salzsaurem o-Aminophenol entsteht ebenso der Äthyläther  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix} \text{O.C}_2\text{H}_5$  und mit salzsaurem o-Aminobenzoësäure der Körper  $\text{CO}_2\text{H.C}_6\text{H}_4\text{NH.C}(\text{O.C}_2\text{H}_5)_2\text{N.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ .

**Chloriminokohlensäuredimethyläther**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClNO}_2 = (\text{CH}_3\text{O})_2\text{C.NCl}$ . *B.* Wie der Diäthyläther (*S.*, *B.* 19, 864). — Krystallmasse. Schmelzp.:  $20^\circ$ .

**Diäthyläther**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClNO}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C.NCl}$ . *B.* Man leitet Chlor in eine abgekühlte Lösung von 80 g NaOH, 80 g KCN (von 96–98%), 200 g Alkohol und 600 g Wasser, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Das ausgeschiedene Produkt wird mit Wasser gewaschen, abgepresst, in Aether gelöst und die, über KOH getrocknete, ätherische Lösung verdunstet (*S.*, *B.* 19, 862). — Große Prismen. Schmelzp.:  $39^\circ$ . Riecht eigenthümlich, reizend. Nicht destillierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Wird durch heiße, konzentrierte, wässrige Kalilauge nicht angegriffen. Verdünnte Schwefelsäure bewirkt sofort Spaltung in  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und Chlorstickstoff. Schwefelwasserstoff wirkt, in Gegenwart von Wasser, nach der Gleichung:  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C.NCl} + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{S}$ . Scheidet aus HJ Jod ab.

**Bromiminokohlensäurediäthyläther**  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrNO}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{C.NBr}$ . *B.* Aus Iminokohlensäureester und Acetbromamid (SELIWANOW, *B.* 26, 425). — Nadeln.

**2. Laktiminoäther**  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{NH})\text{OH}$ . **Propyläther**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{NH})\text{OC}_3\text{H}_7$ . *B.* Das Hydrochlorid  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO.HCl}$  entsteht aus Aldehydcyanhydrin, Propylalkohol und Salzsäuregas (PINNER, *B.* 23, 2947). — Das Hydrochlorid bildet lange Nadeln, die bei  $68\text{--}69^\circ$ , unter Zersetzung, schmelzen.

**Isoamyläther**  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO} = \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{NH})\text{OC}_5\text{H}_{11}$ . — Das Hydrochlorid  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO.HCl}$  bildet dünne Nadeln, die bei  $69^\circ$ , unter Zerfall in  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$  und Laktamid, schmelzen.

**3. Oxyisobutyriminoäthyläther**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2 = \text{OH.C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5$ . *B.* Das Hydrochlorid  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{HCl}$  entsteht, wenn man ein Gemisch aus Acetonhydrocyanid  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$  und (1 Mol.) Alkohol mit Salzsäuregas sättigt und die Lösung dann längere Zeit über Vitriolöl und Natron stehen lässt (PINNER, *B.* 17, 2009). — Das Hydrochlorid krystallisiert. Mit  $\text{NH}_3$  liefert es Oxyisobutyramidin  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ .

**4. Trichlorvalerolaktiminoäthyläther**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_2 = \text{CH}_3\text{CHCl.CCl}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5$ . —  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{HCl}$ . Sehr unbeständig (PINNER, *Imidoäther*, S. 39). —  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{H}_2\text{SO}_4$ . Prismen.

## C. Derivate der Nitrile $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{N}_2$ .

**1. Oximinodiäthyläther**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 = \text{NH.C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ . *B.* Die salzsaure Verbindung des Diäthyläthers schlägt sich nieder (gemengt mit Salmiak und Oxamid) beim Einleiten von Cyan in, mit Salzsäure nicht völlig gesättigten, absoluten Alkohol (PINNER, KLEIN, *B.* 11, 1481).  $2\text{CN} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 2\text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2 + 2\text{HCl}$ . Der Niederschlag wird abfiltrirt, durch Aether die Oximidätherverbindung ausgezogen und die

ätherische Lösung mit festem Kali geschüttelt. — Lange dicke Prismen. Schmelzp.: 25°. Siedep.: 170°. Sehr unbeständig. Liefert mit alkoholischem Ammoniak, in der Kälte, Oxamidin  $C_2H_6N_4$ . Mit Anilin entsteht Cyananilin  $NH:C(NH.C_6H_5).C(NH.C_6H_5):NH$ .

**2. Succiniminodiäthyläther**  $C_8H_{16}N_2O_2 = NH:C(OC_2H_5).CH_2.CH_2.C(OC_2H_5):NH$ . B. Der salzsaure Succiniminoäther scheidet sich aus beim Einleiten von (4 Mol.) trockenem Salzsäuregas in ein, mit dem dreifachen Volumen absoluten Aethers versetztes, Gemisch aus 1 Mol. Aethylcyanid und 2 Mol. absoluten Alkohols, unter starker Abkühlung (PINNER, *Imidoäther*, S. 45). — Der salzsaure Succiniminoäther  $C_8H_{16}N_2O_2.2HCl$  bildet seidglänzende Nadeln. Schmilzt bei 115° unter Aufschäumen. Kaum löslich in Alkohol und Aether. Wird von Wasser sofort in  $NH_4Cl$  und Bernsteinsäurediäthylester zerlegt. Liefert mit kaltem, wässerigem Ammoniak Succinamid, während mit alkoholischem Ammoniak Succinamidin  $C_4H_{10}N_4$  entsteht. Mit Methylamin wird salzsaures Dimethylsuccinimidin  $C_4H_8N_4(CH_3)_2.HCl$  gebildet.

Der freie Succiniminoäther, aus dem Hydrochlorid mit Kalilauge abgeschieden, zersetzt sich rasch unter Abgabe von  $NH_3$ .

**3. Glutariminodiisobutyläther**  $C_{13}H_{26}N_2O_2 = CH_2[CH_2.C(NH).OC_4H_9]_2$ . B. Das Hydrochlorid  $C_{13}H_{26}N_2O_2.2HCl$  entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Trimethylcyanid in 2 Mol. Isobutylalkohol und absol. Aether (PINNER, *Imidoäther*, S. 48). — Das Hydrochlorid bildet Blättchen, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol lösen. Zerfällt bei 110°, ohne zu schmelzen, in  $NH_4Cl$ , Glutarsäureimid und Isobutylchlorid. Aethylamin spaltet in  $NH_4Cl$  und Diäthylglutarimidin  $C_9H_{17}N_3$ .

**Glutariminodiacetat**  $C_9H_{14}N_2O_4 = CH_2[CH_2.C(NH).O.C_2H_3O_2]_2$ . B. Aus salzsaurem Glutarimidin mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PINNER, *B.* 23, 2944). — Kleine, glänzende Nadeln. Schmelzp.: 210—211°.

## XXXXIX. Diazoverbindungen.

### Diazosäuren.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aminokörper entstehen zunächst Nitrite, die aber sehr leicht und meist sofort Wasser verlieren und in Diazoverbindungen übergehen.  $HNO_2.NH_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 = N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O$ . Diese Reaktion, welche in der aromatischen Reihe ganz allgemein stattfindet, ist in der Fettreihe nur unter gewissen Bedingungen ausführbar. Sie gelingt nicht mit freien Aminosäuren, sondern nur mit deren Estern (oder Amidsäureestern). Durch Schütteln der salzsauren Ester der Aminosäuren mit trockenem Aether und  $AgNO_2$  erhält man die Nitrite der Aminosäureester, welche beim Aufbewahren, schneller durch Erwärmen auf 50° oder durch Destillation mit Wasser, in Wasser und Ester der Diazosäuren zerfallen (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 399).

Die Ester der Diazosäuren sind beständig gegen Alkalien, werden aber von Säuren lebhaft angegriffen. Sie verhalten sich wie schwache Säuren und lösen sich in Alkalien (auch in  $NH_3$ ). Bleibt die alkalische Lösung kurze Zeit in der Kälte stehen, so können die Ester wieder durch Säuren ausgefällt werden. Bei längerer Einwirkung erfolgt natürlich Spaltung in Alkohol und Diazosäuresalz (resp. Diazosäureamid). Die Diazosäuresalze können einige Zeit unzersetzt in Lösung gehalten werden; bei längerem Stehen tritt aber völlige Zersetzung ein. Versetzt man die Lösung eines Diazosäuresalzes mit verdünnten Säuren, so entweicht sofort Stickstoff. Diese totale Zerlegung erfolgt sogar beim Einleiten von  $CO_2$ . Erhitzt man die Ester längere Zeit bis nahe auf ihren Siedepunkt, so zerfallen sie in Stickstoff und  $\beta$ -Azinsäureester, z. B. der Diazobernsteinsäureester in den Ester  $C_8H_4N_2O_8(R_4)$ . Mit Vitriolöl in Berührung, explodiren die Diazosäureester. Trockne Haloödsäuren erzeugen Haloödsäureester.  $N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + HCl = CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + N_2$ . Wendet man wässrige Lösungen der Säuren an, so erhält man, außer den Haloödsäureestern, auch noch Ester der Oxsäuren, welche auch beim Kochen der Diazoester mit Wasser entstehen.  $N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + 2H_2O = OH.CH_2.CO_2H + N_2 + C_2H_5.OH$ . Freies Chlor, Brom oder Jod erzeugen dihalogensubstituierte Säureester.  $N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + Cl_2 = CHCl_2.CO_2.C_2H_5 + N_2$ . Organische Säuren wirken erst bei höherer Temperatur ein, dann aber sehr heftig und erzeugen Säurederivate der Oxsäuren.  $N_2.CH.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5O.OH = C_2H_5O_2.CH_2.CO_2.C_2H_5 + N_2$ . Mit Zinkstaub und Eisessig entstehen sehr unbeständige Hydrazinsäureester, welche gleich weiter zu  $NH_3$  und Aminosäureester reducirt werden.



Die Konstitution der Diazokörper der Fettreihe ist eine andere, als jene der Diazoverbindungen der aromatischen Reihe; blos bei jenen sind zwei Stickstoffatome an ein Kohlenstoffatom gebunden:  $\text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Es finden daher auch mancherlei Abweichungen im Verhalten statt. So verbinden sich z. B. die Diazokörper der Fettreihe nicht mit Aminokörpern zu Diazoaminoderivaten. Beim Austreiben des Stickstoffes durch Haloide treten je zwei Atome Cl, Br, J in das Molekül ein. Giebt man den Diazokörpern der Fettreihe folgende Konstitution, z. B.  $\text{CH} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{N}$ , so treten die Analogien im Verhalten dieser Körper mit jenem der Diazokörper der aromatischen Reihe deutlicher hervor.

### I. Diazoessigsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{N} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Nicht im freien Zustande bekannt; man kennt nur ihre Ester. Diese lassen sich durch Barytwasser und Kalilauge, in der Kälte, verseifen. Die entstandenen Salze sind, in wässriger Lösung, längere Zeit beständig. Beim Ansäuern erfolgt aber völlige Zersetzung unter Entwicklung von Stickstoff.

**Methylester**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{HN}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Wie der Aethylester. — Citronengelbes Oel. Siedep.: 129° bei 721 mm; spec. Gew. = 1,139 bei 21° (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 406). Siedep.: 73° bei 80 mm (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 564).

**Aethylester**  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{HN}_2\text{O}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . D. Man löst 50 g salzsauren Aminoessigsäureäthylester (durch Abdampfen auf dem Wasserbade von freier Salzsäure befreit) in möglichst wenig Wasser, giebt die concentrirte Lösung von 25 g  $\text{NaNO}_2$  und dann einige Tropfen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hinzu. Das Gemisch wird sofort mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abgehoben. Den Rückstand versetzt man wieder mit einigen Tropfen verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , schüttelt wieder mit Aether aus und wiederholt dies, unter zeitweiligem Zusatz von (15 g)  $\text{NaNO}_2$ , bis durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nur  $\text{HNO}_3$  angetrieben wird. Die ätherischen Auszüge wäscht man mit wenig Soda, dann mit Wasser, entwässert sie über  $\text{CaCl}_2$  und destillirt sie, bis die Temperatur der siedenden Flüssigkeit auf 65° gestiegen ist. Dann lässt man erkalten und schüttelt mit dem gleichen Volumen einer kaltesättigten Lösung von reinem Aetzbaryt. Das Gemisch wird in Portionen von 15–20 g im Dampfströme erhitzt, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung zwei Wochen lang über  $\text{CaCl}_2$  stehen gelassen und dann abdestillirt. Um die letzten Beimengungen (Aether u. s. w.) zu entfernen, läßt man den Ester 2–3 Tage über Vitriolöl im Vakuum stehen oder destillirt ihn im Vakuum (CURTIUS, *J. pr.* [2] 38, 401).

Citronengelbes, durchdringend riechendes Oel, das im Kältegemisch blätterig erstarrt und bei –22° schmilzt. Siedet im Vakuum unzersetzt. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 140–141° bei 720 mm; gegen das Ende der Destillation erfolgt Verpuffung. Siedep.: 84° bei 61 mm (CURTIUS, LANG). Spec. Gew. = 1,083 bei 24°. Explodirt nicht durch den Schlag, wohl aber sehr heftig beim Uebergießen mit Vitriolöl. Wenig löslich in Wasser. Mischt sich mit Alkohol, Benzol, Ligroin und Aether. Liefert beim Kochen mit Wasser: Glykolsäure, Stickstoff und Alkohol. Beim Kochen mit Alkohol wird Glykoläthyläthersäureester  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  gebildet. Ebenso erhält man mit Benzoessäure Benzoëglykolsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Verpufft mit konc.  $\text{HCl}$  unter Bildung von Chloressigester und etwas Glykolsäureester. Leitet man Salzsäuregas in die ätherische Lösung, so entsteht quantitativ Chloressigester. Ebenso wirkt  $\text{HBr}$ . Beim Eintropfen von Diazoessigester in verd. wässrige Flusssäure entsteht aber Glykolsäureester. Tropft man konc. Flusssäurelösung in die Lösung von Diazoessigester in wenig Aether, so resultirt Diglykolsäurediäthylester. Jod erzeugt Dijodessigsäureester. Reducirt, schon in der Kälte, Silber aus einer wässrigen Lösung von  $\text{AgNO}_3$ ; reducirt FEHLING'sche Lösung in der Wärme. Beim Schütteln einer ätherischen Lösung mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht zunächst ein Hydrazinderivat  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , das aber äußerst unbeständig ist und leicht weiter in  $\text{NH}_3$  und Glycinester  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  zerfällt. Das Hydrazinderivat reducirt, schon in der Kälte, FEHLING'sche Lösung und regenerirt mit  $\text{HNO}_3$  wieder den Diazoessigester. Verbindet sich mit Aldehyden zu Ketonssäureestern.  $\text{CHN}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{N}_2$ . Wandelt sich beim Stehen für sich oder beim Kochen mit Wasser (oder wenig Toluol) in s-Azinbersteinsäureester um. Kocht man mit größeren Mengen Benzol oder Toluol, so entstehen besondere Ester.  $\text{CHN}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{N}_2$ . Verbindet sich direkt mit Estern der ungesättigten Säuren zu sehr beständigen Pyrazolderivaten. Beim Kochen mit Anilin wird Anilinoessigester  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  gebildet. Bei längerem Stehen mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak entstehen Diazoacetamid  $\text{N}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , Triazininoacetamid und Triazoacetamid. Mit Natrium

entsteht ein Salz  $N_2.CNa.CO_2.C_2H_5$  (?); durch Natriumäthylat und Aether wird ein Salz  $C_4H_5N_2O_2.Na + C_2H_5ONa$  gefällt.

**Isosamylester**  $C_8H_{17}N_2O_2 = C_2HN_2O_2.C_6H_{11}$ . Citronengelbes, fruchtätherartig riechendes Oel. Siedep.:  $160^\circ$  bei 721 mm (C.);  $89^\circ$  bei 13 mm (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 564).

**Diazoacetamid**  $C_4H_3N_3O = N_2.CH.CO.NH_2$ . B. Siehe Pseudodiazoacetamid. Bei sechswöchentlichem Stehen von 5 g Diazoessigsäureäthylester mit 50 g Ammoniak (von 25%), in der Kälte (CURTIUS, B. 18, 1284; *J. pr.* [2] 38, 411). Man verdunstet die filtrirte Lösung im Vakuum und krystallisirt den Rückstand aus kaltem, absolutem Alkohol um. — Durchsichtige, goldgelbe Prismen. Wird bei  $112^\circ$  undurchsichtig und schmilzt unter heftiger Gasentwicklung bei  $114^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Unzersetzt löslich in concentrirtem, wässrigem Ammoniak; entwickelt mit verdünnter Natronlauge, schon in der Kälte,  $NH_3$ . Unzersetzt löslich in Eiswasser; zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Stickstoff und Glykolsäureamid. Verdünnte, kalte Säuren bewirken Abspaltung von Stickstoff. Jod zerlegt eine alkoholische Lösung von Diazoacetamid unter Bildung von Dijodacetamid. Scheidet aus  $Hg_2(NO_3)_2$  sofort Quecksilber aus. Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung, scheidet aber aus Kupferacetat  $Cu_2O$  ab. Färbt kalte FEHLING'sche Lösung blutroth. Silbernitrat bewirkt in einer Lösung von Diazoacetamid zunächst eine blutrothe Färbung und dann Abscheidung von Silber.

**Triazoessigsäure**  $C_6H_6N_6O_6 + 3H_2O = N_2 \left\langle \begin{smallmatrix} CH(CO_2H).N_2 \\ CH(CO_2H).N_2 \end{smallmatrix} \right\rangle CH.CO_2H + 3H_2O$ . B.

Beim allmählichen Eintragen von 50 g Diazoessigsäureäthylester in eine auf  $100^\circ$  erhitzte Lösung von 80 g NaOH in 120 g Wasser (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 532).  $3C_2H_5N_2O_2.C_2H_5 + 3NaOH = C_6H_6N_6O_6.Na_3 + 3C_2H_5.OH$ . Man fällt, nach dem Erkalten, mit 800 cem Alkohol (von 95%), saugt das gefällte Salz ab und löst es dann in heissem Wasser, neutralisirt die Lösung genau durch verd.  $H_2SO_4$  und kühlt sofort durch Eis ab. Das ausgeschiedene Natriumsalz wird abgesogen und dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Man löst es dann in kaltem Wasser, säuert die Lösung mit verd.  $H_2SO_4$  an und filtrirt, nach einigen Stunden, die freie Säure ab. Dieselbe wird mit etwas Eiswasser gewaschen. Das Filtrat vom Natriumsalz wird sofort durch verd.  $H_2SO_4$  gefällt. — Kleine, tieforangefarbene, glänzende Tafeln. Zersetzt sich, bei raschem Erhitzen, bei  $149^\circ$ , schmilzt bei  $152^\circ$  und entwickelt bei  $155^\circ$   $CO_2$ . Krystallisirt auch, mit  $H_2O$ , in goldglänzenden Blättchen oder in Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser; löst sich leicht in kochendem Wasser, aber nur unter theilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in kaltem, absolutem Alkohol; zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol. Unlöslich in Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Benzol. Die trockene Säure wird von gasförmiger, salpetriger Säure karminroth gefärbt (Bildung der Säure  $C_6H_6N_6O_9$ ). Färbt kalte FEHLING'sche Lösung grün. Verpufft, beim Erhitzen auf dem Platinblech, unter Entwicklung von  $CNH$ . Zerfällt, bei mehrtägigem Erwärmen auf  $60^\circ$ , in  $CO_2$ ,  $H_2O$  und Trimethintriazimid  $C_3H_6N_6$ . Zerfällt, beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren, zunächst in Hydrazin und Oxalsäure:  $C_6H_6N_6O_6 + 6H_2O = 3C_2H_2O_4 + 3N_2H_4$ . Daneben entstehen  $CO_2$  und Ameisensäure. Zerfällt, beim Kochen mit konc. Kalilauge, zunächst in  $CO_2$  und die Säure  $C_5H_6N_6O_4$  und dann in  $CO_2$  und einen Körper  $(CH_2N_2)_x$ . Sehr verdünnte Kalilauge bewirkt, schon in der Kälte, eine Spaltung in  $CO_2$  und einen Körper  $C_3H_6N_6$ . —  $(NH_4)_3.C_6H_3N_6O_6$ . Orangefarbene, lange Nadeln. Schmelzp.:  $222^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Na_3.A$ . Hellgelbe Nadelchen. Unlöslich in Alkohol. —  $K_3.A$ . Feine, citronengelbe Nadelchen oder orangefarbene Prismen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. —  $Ag_3.A$ . Hellgelber Niederschlag, unlöslich in Wasser. Explodirt heftig beim Erhitzen.

**Trimethylester**  $C_6H_9N_6O_6 = C_6H_3N_6O_6(CH_3)_3$ . D. Aus dem Silbersalz und 1 Mol.  $CH_3J$  (CURTIUS, LANG). — Kleine, ziegelrothe Tafeln (aus Wasser). Schmelzp.:  $167-168^\circ$ . Sublimirbar.

**Triäthylester**  $C_{12}H_{18}N_6O_6 = C_6H_3N_6O_6(C_2H_5)_3$ . Große, morgenrothe, monokline (LIWEH, *J. pr.* [2] 38, 540) Prismen (aus Aether). Schmelzp.:  $110^\circ$ ; destillirt unter starker Zersetzung gegen  $270^\circ$  (CURTIUS, LANG). Sublimirbar. Wird durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Wird von gasförmiger, salpetriger Säure karminroth gefärbt. Bei 16stündigem Stehen mit konc. wässrigem  $NH_3$  entsteht die Base  $C_6H_6N_6$ .

**Amid**  $C_6H_9N_6O_3 = C_4H_3N_6(CO.NH_2)_2$ . B. Beim Fällen einer alkoholischen Lösung des Triäthylesters durch alkoholisches  $NH_3$  (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 543). Entsteht, neben Diazoacetamid, bei der Einwirkung von wässrigem  $NH_3$  auf Diazoessigsäureester (C., L.). — Hellgelbes Pulver oder goldglänzende Blättchen. Schmilzt nicht bei  $300^\circ$ . Unlöslich in Wasser und in verd. Säuren. Wird von  $HNO_2$  karminroth gefärbt. Wird durch Erwärmen mit Kalilauge in  $NH_3$  und Triazoessigsäure zerlegt.

**Triazininoacetamid (Pseudodiazoacetamid)**  $(C_2H_3N_3O)_3$ . B. Das Ammoniak-salz dieses Körpers ist das erste Einwirkungsprodukt von  $NH_3$  auf Diazoessigsäureäthyl-



ester (CURTIUS, *B.* 18, 1288; CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 545). — *D.* Man lässt 7 g Diazoessigsäuremethylester mit 60 ccm Ammoniak (von 25%) zwölf Tage lang (bei Winterkälte) stehen, löst die abgeschiedenen Krystalle in Wasser und fällt sie bei 0° mit Essigsäure. — Hellgelbes Krystallpulver. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., schwer löslich in kaltem Wasser, verdünnter Salzsäure und Eisessig. Die lufttrockne Substanz schmilzt unter völliger Zersetzung bei 170°, die im Vakuum getrocknete Substanz bei 132–133°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in verd. Säuren, unlöslich in Alkohol, Aether u. s. w. Verpufft bei raschem Erhitzen auf dem Platinblech. Reducirt Silber- und Quecksilberlösungen erst beim Kochen. Färbt kalte FEHLING'sche Lösung grün. Entwickelt mit verdünnter Natronlauge, schon in der Kälte, Stickstoff und Ammoniak. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entweichen (4 At.) Stickstoff und werden (4 Mol.)  $\text{NH}_3$  gebildet. Mit Jod entsteht kein Dijodacetamid. — Beim Kochen mit Säuren entsteht Hydrazin. Zweibasische Säure. Die Salze sind theilweise schwer löslich. Verdunstet man das Ammoniaksalz mit Ammoniak, im Vakuum, so wandelt sich das Pseudodiazoacetamid wieder in Diazoacetamid um.

Salze: CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 547. —  $2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$ . Gelbe, mikroskopische Tafeln. Schmilzt gegen 155° unter völliger Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Voluminöser, eigelber Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. Sehr lichtempfindlich.

Dicarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_4$ . *B.* Beim Kochen von 3 Thln. triazoessigsäurem Kalium mit 13 Thln. Kalilauge (1:1), bis Lösung erfolgt (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 553). Man füllt mit Alkohol und neutralisirt das gelbe Kaliumsalz genau mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . — Schmilzt bei 170°, dabei in  $\text{CO}_2$  und den Körper  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$  zerfallend. Schwer löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. Auch beim Kochen mit Wasser entweicht  $\text{CO}_2$ .

Trimethintriazimid  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 = \begin{matrix} \text{N}:\text{CH}.\text{NH}.\text{N} \\ \text{NH}.\text{CH}:\text{N}.\text{NH} \end{matrix} \text{CH}$ . *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von Triazoessigsäure auf 60° (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 549).  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6 = \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + 3\text{CO}_2$ . — Rhombische Tafeln (aus Aether + Alkohol). Schmelzp.: 78°. Leicht löslich in warmem, absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether,  $\text{CHCl}_3$  und Benzol. Beim Kochen mit konc. Kalilauge entstehen  $\text{NH}_3$  und  $\text{CNH}$ . —  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + 3\text{HgCl}_2$ . Niederschlag. Tafeln (aus heißem Wasser). —  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + 2\text{AgNO}_3$ . Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser.

Base  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ . *B.* Beim Stehen einer mit etwas Natron versetzten, wässrigen Lösung von triazoessigsäurem Natrium (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 555). Entsteht auch bei 16stündigem Erhitzen von 1 Vol. Triazoessigsäuretriäthylester mit 2 Vol. konc. wässrigem  $\text{NH}_3$  (C., L.). Man fällt die Lösung durch Alkohol. — Amorphes Pulver. Außerst löslich in Wasser. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Reagirt stark alkalisch. Giebt mit  $\text{AgNO}_3$  einen Niederschlag von  $2\text{AgNO}_3 + \text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ , der kleine Krystalle bildet und sich schwer in Wasser löst. —  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 \cdot \text{HgCl}_2$ . Amorpher Niederschlag.

Körper  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ . *B.* Die Dicarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_4$  zerfällt, bei längerem Schmelzen, in  $\text{CO}_2$  und den Körper  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$  (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 554). — Rosetten (aus Wasser). Schmelzp.: 145°. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6 + 2\text{AgNO}_3$ . Unlöslicher Niederschlag.

Säure  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_9$ . *B.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Triazoessigsäure und deren Derivate (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 38, 557). — *D.* Man leitet  $\text{HNO}_3$  in eine eiskalte, wässrige Lösung von triazoessigsäurem Natrium. — Glänzende, karminrothe Blättchen. Verpufft gegen 140°.

Azimethylendicarbonsäurediäthylester (?)  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Nebenprodukt der Darstellung von Diazoessigsäureäthylester (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 564). — Flüssig. Siedep.: 42° bei 12 mm. Beim Eindampfen mit saurer Silbernitratlösung entstehen  $\text{CO}_2$  und  $\text{AgCN}$ .

2.  $\alpha$ -Diazopropionsäure (Methylazomethylencarbonsäure)  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C} \left( \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \right) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Methylester  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus Hydrazopropionsäuremethylester (siehe S. 587) gelöst in Benzol und  $\text{HgO}$  (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 559). Aus  $\alpha$ -Amidopropionsäuremethylesterhydrochlorid und  $\text{NaNO}_2$  bei 0° (C., L.). — Flüssig. Siedep.: 53–55° bei 13 mm. Unbeständig.

3. Diazoxyakrylsäure (?)  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ .

Aethylester  $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Man übergießt in wenig Wasser gequollene Gelatine mit absolutem Alkohol und leitet, unter Erwärmen (20 Stunden lang),

Salzsäuregas ein, bis Lösung erfolgt. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand auf einige Wochen über Kalk gestellt, hierauf in wenig Wasser gelöst und, in kleinen Antheilen, mit  $\text{NaNO}_2$  behandelt. Man schüttelt das Produkt mit Aether aus und behandelt den ätherischen Auszug weiter wie beim Diazoessigsäureäthylester (BUCHNER, CURTIUS, B. 19, 850). — Citronengelbes Oel. Siedep.:  $110-112^\circ$  bei 150 mm;  $141-142^\circ$  bei 711 mm. Dampfdichte = 5,0 (ber. = 4,9). Riecht stark. Wird durch Kochen mit concentrirter Kalilauge nur langsam zersetzt, unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Alkohol. Mineralsäuren entwickeln, schon in der Kälte, Stickstoff. Durch eine ätherische Jodlösung wird Dijodvinylamin  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NH}_2$  gebildet.

**4. Kohlensäurederivate.** Azodicarbonamidin  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6 = \text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2)\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{NH}_2):\text{NH}$ . B. Das Dinitrat  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6 \cdot 2\text{HNO}_3$  scheidet sich aus beim Eintröpfeln von 850 bis 900 ccm einer kaltesättigten Chamäleonlösung in eine abgekühlte Lösung von 100 g Aminoguanidinnitrat in 500–600 ccm (5fach-normaler) Salpetersäure (THIELE, A. 270, 39). Man lässt einige Zeit bei  $0^\circ$  stehen, filtrirt und wäscht den gebildeten Niederschlag nach einander mit verd.  $\text{HNO}_3$  und Alkohol von 50% und 90%. — Das Nitrat ist ein intensiv gelbes Krystallpulver, das sich sehr schwer in kaltem Wasser und gar nicht in Alkohol oder Aether löst. Es verpufft bei  $180-184^\circ$ , ohne zu schmelzen. Zerfällt, beim Erwärmen mit Wasser, in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und Azodicarbonamid  $\text{NH}_2\text{CO.N}:\text{N}:\text{CO.NH}_2$ . Wird von Reduktionsmitteln sofort zu Hydrazodicarbonamidin reducirt. Mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht ein orangerother Niederschlag. — Pikrat  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ . Orangerother Niederschlag. Schmilzt bei  $179-180^\circ$ , unter Zersetzung.

Hydrazodicarbonamidin  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6 = \text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2):\text{NH.NH}:\text{C}(\text{NH}_2):\text{NH}$ . B. Das Nitrat  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6 \cdot 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in, mit Wasser angerührtes, Azodicarbonamidin (THIELE, A. 270, 42). — Das Nitrat krystallisirt, aus Wasser, in leicht löslichen, großen Krystallen, die bei  $138^\circ$ , unter Zersetzung, schmelzen.

Azodicarbonsäure  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H.N}:\text{N}:\text{CO}_2\text{H}$ . B. Man verreibt 10 g Azodicarbonamid bei  $0^\circ$  mit 25 ccm Kalilauge (1 Thl.  $\text{KHO}$ , 1 Thl.  $\text{H}_2\text{O}$ ), saugt das gefällte Salz ab, löst es rasch in Eiswasser und gießt in das 4–5fache Vol. eiskalten, absol. Alkohols (THIELE, A. 271, 130). Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt und mit Holzgeist gewaschen. — Das Kaliumsalz  $\text{K}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4$  ist ein gelbes Pulver, das oberhalb  $100^\circ$  verpufft, dabei in  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Stickstoff und  $\text{CO}$  zerfallend. Zersetzt sich, beim Lösen in Wasser, rasch nach der Gleichung:  $2\text{K}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$ . In Gegenwart von Kalilauge ist es beständiger. —  $\text{Ba.C}_2\text{N}_2\text{O}_4$ . Hellgelbes Pulver, unlöslich in Wasser. Wird durch Wasser rasch zersetzt.

Azodicarbonamid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 = \text{NH}_2\text{CO.N}:\text{N}:\text{CO.NH}_2$ . B. Bei  $\frac{1}{4}$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade von Azodicarbonamidinnitrat (s. o.) mit Wasser (THIELE, A. 270, 42). Man erhitzt 10 g Hydrazodicarbonamid (s. u.) mit 1 l Wasser zum Kochen, giebt ein Gemisch aus 16 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 15 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 60 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  hinzu und kühlt die klare Lösung rasch auf  $0^\circ$  ab (THIELE, A. 271, 129). — Orangerother Krystallpulver. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen auf  $180-200^\circ$  entstehen  $\text{NH}_3$  und Cyansäure. Zerfällt, beim Kochen mit konc.  $\text{HCl}$  oder mit Soda, in Stickstoff,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und Hydrazodicarbonamid.

Hydrazodicarbonamid  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2 = \text{NH}_2\text{CO.NH.NH.CO.NH}_2$ . B. Aus Azodicarbonamid  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$  mit  $\text{H}_2\text{S}$ , oder beim Kochen desselben mit konc.  $\text{HCl}$  oder mit Soda (THIELE, A. 270, 44). Beim Versetzen einer (erkalteten) Lösung von 130 g Hydrazinsulfat und 136 g kryst. Natriumacetat in 1300 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  mit 180 g  $\text{KCNO}$  (TH., A. 270, 45; 271, 128). Man erhält die Lösung, durch Essigsäure, schwach sauer, setzt nach 2 Stunden noch 25–30 g  $\text{KCNO}$  hinzu und lässt über Nacht stehen. — Mikroskopische Tafeln. Schmilzt bei  $244-245^\circ$  unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Diazoguanidin  $\text{CH}_5\text{N}_5\text{O} = \text{NH}:\text{C}(\text{NH}_2):\text{NH.N}:\text{N}:\text{OH}$ . B. Das Nitrat  $\text{CH}_5\text{N}_5\text{NO}_3$  entsteht beim Eintröpfeln von überschüssigem (5fach normalem)  $\text{NaNO}_2$  in eine Lösung von 137 g Aminoguanidinnitrat in 200 ccm (5fach-normaler) Salpetersäure, bei höchstens  $40^\circ$  (THIELE, A. 270, 46). Man verdunstet die Lösung, in flachen Schalen, an der Luft und krystallisirt das ausgeschiedene Nitrat aus kochendem absol. Alkohol um. — Das Nitrat krystallisirt (aus Alkohol) in Tafeln oder Prismen, die bei  $129^\circ$  schmelzen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in absol. Alkohol, aber gar nicht in Aether.  $\text{H}_2\text{S}$  reducirt zu Guanidin. Ammoniakalische Silberlösung erzeugt die Silbersalze des Cyanamids und der Stickstoffwasserstoffsäure.  $\text{CH}_5\text{N}_5\text{NO}_3 = \text{CN.NH}_2 + \text{N}_3\text{H} + \text{HNO}_3$ . Die gleiche Spaltung erfolgt sofort durch kalte Natronlauge. Beim Kochen mit verd. Säuren



entsteht Aminotetrazotsäure. — Pikrat  $\text{CH}_4\text{N}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7$ . Gelbe Nadelchen; sehr schwer löslich in Wasser.

**Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}$ .** *B.* Beim Versetzen von Guanidinnitrat abwechselnd mit  $\text{NaNO}_2$  und Essigsäure, unter Abkühlen (THIELE, A. 270, 48). — Halb amorph.

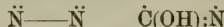
**Aminotetrazotsäure  $\text{CH}_3\text{N}_6 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_2\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{N} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$ .** *B.* Beim Kochen einer Lösung von Diazoguanidinnitrat mit (1 Mol.) Natriumacetat (THIELE, A. 270, 55). — Glänzende Blätter oder Prismen (aus Wasser). Schmelzp.:  $203^\circ$  (kor.). 1 Thl. wasserhaltiger Säure löst sich bei  $18,4^\circ$  in 85,25 Thln. Wasser. Schwer löslich in Alkohol; unlöslich in Aether. Liefert mit  $\text{HNO}_2$  Diazotetrazol, das von salzsaurem Zinnchlorür zu Tetrazyhydrazin  $\text{C}_4\text{N}_6$  reducirt wird. —  $\text{Na}\cdot\text{CH}_2\text{N}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Sehr große Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba}\cdot\text{A}_2 + 5(?)\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ag}\cdot\text{A}$ . Kleisteriger Niederschlag. —  $\text{CH}_3\text{N}_6\cdot\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Giebt an Wasser die Salzsäure ab.

N:N

**Diazotetrazol  $\text{CN}_6 = \text{N}:\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{N} = \text{N} = \text{N}$ .** *B.* In die eiskalte Lösung von 20,6 g Aminotetrazot-

säure in 1,5–2 l Wasser tröpfelt man die theoretische Menge  $\text{N}_2\text{O}_3$ , gelöst in  $\text{CHCl}_3$ , fügt dann 16 g (chemisch-reines) NaOH hinzu und verdunstet, im Vakuum, im Luftstrome, unterhalb  $80^\circ$  bis auf 100 ccn. Hierbei fällt das Salz  $\text{Na}_2\cdot\text{C}_2\text{N}_{10}\text{O}$  aus. Aus dem Filtrat davon wird, durch absol. Alkohol, das Salz  $\text{CN}_6\cdot\text{Na}_2\text{O}$  gefällt (THIELE, MARAIS, A. 273, 147). — Das freie Diazotetrazol ist höchst unbeständig, explosiv und zerfällt, beim Kochen mit Wasser, fast ganz in Cyan und Stickstoff. Die Salze sind viel beständiger. —  $\text{CN}_6\cdot\text{Na}_2\text{O}$ . Nadelchen. Außerst löslich in Wasser. Liefert mit essigsaurem  $\beta$ -Naphthylamin Tetrazolazo- $\beta$ -Naphthylamin. Beim Kochen mit Wasser entsteht das Salz  $\text{Na}_2\cdot\text{C}_2\text{N}_{10}\text{O}$  (s. u.).

**Oxyazotetrazol  $\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_{10}\text{O} = \text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{N}:\text{N}:\text{N}$ .** *B.* Das Natriumsalz scheidet



sich aus beim Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine kochende, wässrige Lösung des Natriumsalzes des Diazotetrazols (THIELE, MARAIS, A. 273, 150).  $2\text{CN}_6\cdot\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\cdot\text{C}_2\text{N}_{10}\text{O} + 2\text{NaHO}$ . Man kühlt nach kurzer Zeit ab, filtrirt das ausgefallte Salz ab und leitet in das Filtrat wieder, bei Siedehitze,  $\text{CO}_2$  ein. —  $\text{Na}_2\cdot\text{C}_2\text{N}_{10}\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Blätter. Explodirt äußerst heftig beim Erhitzen. —  $\text{Ba}\cdot\text{C}_2\text{N}_{10}\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe, mäßig lösliche Kryställchen.

**5. Diazobernsteinsäure  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4 = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{CN}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .** *B.* Die Ester dieser Säure entstehen beim Behandeln der getrockneten Hydrochloride der Asparaginsäureester mit  $\text{NaNO}_2$  (CURTIUS, KOCH, B. 18, 1294). — *D.* Das völlig säurefreie (nöthigenfalls durch Soda abgestumpfte) Hydrochlorid des Asparaginsäurediäthylesters wird in Eiswasser gelöst, mit (1 Mol.)  $\text{NaNO}_2$ , gelöst in Eiswasser, und dann tropfenweise so lange mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, als noch eine Trübung entsteht, welche man durch Schütteln mit (immer neuen Mengen) Aether entfernt. Die ätherischen Auszüge werden mit Soda gewaschen, über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und dann verdunstet (CURTIUS, LANG, J. pr. [2] 44, 563). — Die Ester sind flüchtig; sehr unbeständig. Von kaltem, säurehaltigem Wasser werden sie zerlegt in Fumaraminsäureester und Malaminsäureester. Beim Kochen mit Wasser zerfallen sie in Stickstoff, Fumarsäureester und Azinbernsteinsäureester. Mit  $\text{NH}_3$  entsteht Diazosuccinaminsäureester. Der Diäthylester wird, von Zinkstaub und Essigsäure, zu Asparaginsäureester und  $\text{NH}_3$  reducirt (C., K., B. 19, 2460).

**Diazosuccinaminsäuremethylester  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_3 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CN}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ .** *B.* Analog dem Äthylester (CURTIUS, KOCH, B. 19, 2460). — Zolllange, goldgelbe Prismen. Schmelzp.:  $84^\circ$ .

**Äthylester  $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CN}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .** *B.* Bei fünftägigem Stehen von 10 g rohem Diazobernsteinsäureester mit 80 ccn Ammoniak (von 25%) bei Winterkälte (CURTIUS, KOCH, B. 18, 1298). Man filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle ab und krystallisirt sie aus trockenem Aether um. Das wässrige Filtrat liefert, bei fünfzehnmaligem Ausschütteln mit Aether, weitere Mengen von Diazosuccinaminester. — Zolllange, hell goldgelbe Prismen (aus Aether). Schmilzt unter Gasentwicklung bei  $110$ – $112^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Aether, ziemlich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Wasser. Wird von verdünnten Alkalien oder Säuren sofort zersetzt, unter Entwicklung von Stickstoff und Ammoniak. Reducirt Silberlösung, schon in der Kälte. Reducirt Kupferacetat, aber nicht Fehling'sche Lösung. Jod erzeugt a-Dijodosuccinaminsäureester; ebenso wirkt Brom. Beim

Erhitzen mit Benzoësäure auf 140—150° entsteht Benzoylmalaminsäureester  $NH_2 \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5O) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ .

**Azinbernsteinsäure**  $C_8H_8N_2O_8$ . 1. (a)- $\alpha$ -**Säure**  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)N_2 \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (?). B. Die Ester dieser Säure entstehen beim Stehen von Diazobernsteinsäureestern oder schneller beim Erwärmen dieser Ester auf 80° (CURTIUS, KOCH, B. 18, 1299; J. pr. [2] 39, 53). Die Ester verseift man durch Kochen mit Barytwasser. — Krystallisiert schwer. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die Salze sind meist schwer löslich. —  $Ba_2 \cdot C_8H_4N_2O_8$  (bei 150°). Krystallpulver, schwer löslich in kochendem Wasser.

**Tetramethylester**  $C_{12}H_{16}N_2O_8 = C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4$ . Lange, seidglänzende Büschel (aus Wasser). Schmelzp.: 149—150° (CURTIUS, KOCH, B. 18, 1301). Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol und in kochendem Aether.

2. (s)- $\beta$ -**Säure**  $CO_2H \cdot CH \cdot CH(CO_2H)N \cdot N \cdot CH(CO_2H)CH \cdot CO_2H$  (?). B. Beim Erhitzen der Diazoessigsäureester auf 10° unterhalb ihres Siedepunktes (CURTIUS, JAY, J. pr. [2] 39, 56).  $4N_2 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H \cdot CH_3 = C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4 + N_6$ . Man verseift die gebildeten Azinsäureester durch Kochen mit Barytwasser. — Glänzende Nadelbüschel (aus Wasser). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 245°. Zerfließlich. Ueberaus leicht löslich in Wasser. —  $Ba_2 \cdot C_8H_4N_2O_8$  (bei 150°). Außerst schwer löslich in Wasser.

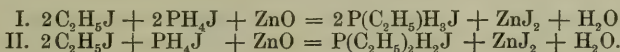
**Tetramethylester**  $C_{12}H_{16}N_2O_8 = C_8H_4N_2O_8(CH_3)_4$ . Syrup. Zerfällt bei 150° in Stickstoff und Fumarsäuredimethylester.

## L. Phosphorverbindungen.

### A. Phosphine $C_nH_{2n+3}P$ .

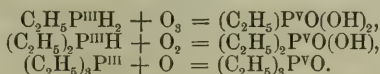
Die Phosphine entsprechen, ihrer Konstitution nach, den Alkoholbasen und leiten sich von  $PH_3$  ab, wie diese von  $NH_3$ . Auch hier können ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff im  $PH_3$  durch Alkoholradikale vertreten werden, und man kennt daher primäre  $PH_2R$ , sekundäre  $PHR_2$  und tertiäre  $PR_3$  Phosphine.

Die Phosphine werden durch Erhitzen von Alkyljodiden mit Jodphosphonium und Zinkoxyd auf 150° dargestellt. Die Reaktionen verlaufen proportional den angewandten Mengen:



Es entstehen also nur primäre und sekundäre Phosphine. Uebergießt man das Produkt mit Wasser, so wird nur das Salz der primären Base zerlegt und das freie Aethylphosphin gewonnen. Zum Rückstande giebt man Natronlauge und erhält nun auch die sekundäre Base. Die tertiären Phosphine gewinnt man aus Chlorphosphor und Zinkalkylen:  $2PCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2P(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2$ .

In ihren Eigenschaften sind die Phosphine von den Alkoholbasen um ebenso viel verschieden, wie der Phosphor vom Stickstoff. Die primären und sekundären Phosphine sind flüchtige, heftig riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, welche sich direkt mit Säuren verbinden, aber auch negative Elemente begierig aufnehmen. Ihre Affinität zum Sauerstoff ist so groß, dass einige von ihnen sich an der Luft entzünden. Die Phosphine bilden dadurch den natürlichen Uebergang von den Alkoholbasen zu den Arsenalkylen. Wie Letztere sind sie in Wasser unlöslich und werden (durch rauchende Salpetersäure) in gleicher Weise oxydirt. Ein primäres Phosphin  $RPH_2$  giebt hierbei eine zweibasische Säure, ein sekundäres Phosphin  $R_2PH$  eine einbasische Säure und ein tertiäres Phosphin  $R_3P$  — ein indifferentes Oxyd. Die Oxyde  $R_3PO$  verbinden sich mit Säuren.

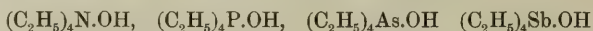


Die primären, sekundären und tertiären Phosphine verbinden sich zwar mit Säuren, die Salze sind aber meist sehr unbeständig und werden schon durch Wasser zerlegt. (Nur die Salze der Phosphoniumbasen sind beständig.) Die tertiären Phosphine verbinden sich direkt mit  $CS_2$  zu krystallisirten Verbindungen:  $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$ .

Die tertiären Phosphine [z. B.  $P(C_2H_5)_3$ ] verbinden sich direkt mit Alkyljodiden zu Jodiden von Phosphoniumbasen  $[(C_2H_5)_4PJ]$ , welche in jeder Hinsicht den Jodiden der Ammoniumbasen entsprechen. Wie diese nur von Silberoxyd zerlegt werden, geben

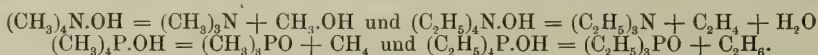


auch die Jodide der Phosphoniumbasen, bei gleicher Behandlung, stark kaustische, in Wasser leicht lösliche, nicht flüchtige Körper, dem Aetzkali durchaus vergleichbar. Da nun auch die analogen Arsen- und Antimonverbindungen ein ganz übereinstimmendes Verhalten zeigen, so sieht man, dass in den Körpern:



die Anhäufung von vier Alkoholradikalen die spezifischen Unterschiede der Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon völlig verwischt hat.

Bei der Zersetzung der Phosphoniumbasen durch trockene Destillation macht sich aber die Gegenwart des Phosphors geltend. Die Ammoniumbasen liefern hierbei Nitrilbasen, die Phosphoniumbasen hingegen Oxyde des tertiären Phosphins:



Die Salze äthylhaltiger Phosphoniumbasen verlieren, bei der Destillation, Aethylen.  $(C_2H_5)_3(C_2H_7)P.Cl = (C_2H_5)_3(C_2H_5)P.HCl + C_2H_4$ . In der Methylreihe ist außerdem eine dem Kakodyl entsprechende Verbindung  $P(CH_3)_2$  bekannt.

Gesättigte Aldehyde (der aliphatischen und aromatischen Reihe) verbinden sich mit 1 und  $\frac{1}{2}$  Mol. unterphosphoriger Säure. I.  $2R.CHO + H_3PO_2 = [R.CH(OH)]_2PO.OH$ . — II.  $R.CHO + H_3PO_2 = R.CH(OH).PHO.OH$ . Die erhaltenen Verbindungen sind starke, einbasische Säuren, welche, durch Kochen mit Alkalien, nicht zerlegt werden. Beim Erhitzen mit verd.  $H_2SO_4$  auf  $130^\circ$  zerfallen sie in ihre Komponenten. Beim Erhitzen, für sich, entwickeln sie Aldehyde und  $PH_3$ . Die Säuren von der Form  $R.CHO.H_3PO_2$  reduzieren ammoniakalische Silberlösung u. s. w., die Säuren der anderen Reihe thun dies nicht. — (Isobutyraldehyd verbindet sich mit  $\frac{1}{4}$  Mol.  $H_3PO_2$ ).

Die Oxyphosphinsäuren  $C_nH_{2n+3}PO_4 = OH.C_nH_{2n}PO(OH)_2$  schliessen sich den Phosphorin eng an. Diese Säuren entstehen durch Eintröpfeln von (1 Mol.) Phosphor-trichlorid in (4 Mol.) Aldehyde  $C_nH_{2n}O$  und Versetzen des Produktes mit Wasser (Fossek, M. 5, 627).  $C_5H_{10}O + PCl_3 + 3H_2O = C_5H_{13}PO_4 + 3HCl$ . Die Oxyphosphinsäuren sind krystallinisch, nicht flüchtig. Sie reduciren weder alkalische Kupferlösung, noch ammoniakalische Silberlösung. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol oder Aether und fast gar nicht in  $CHCl_3$  oder Benzol. Von HJ werden sie zu Phosphinsäuren  $C_nH_{2n+3}PO_3$  reducirt. Es sind starke zweibasische Säuren.

**I. Methylphosphin**  $CH_3P = CH_3.PH_2$ . B. Aus  $CH_3J$ ,  $PH_4J$  und  $ZnO$  (HOFMANN, B. 4, 605). Wird auch gebildet beim Erhitzen von Chloroform mit  $PH_4J$  und  $ZnO$  (HOFMANN, B. 6, 302). — Heftig riechendes Gas, wird bei  $0^\circ$  und  $1\frac{3}{4}$  Atmosphäre Druck flüssig. Siedep.: —  $14^\circ$  bei 758,5 mm. Bildet an der Luft Dämpfe und entzündet sich, wenn es dabei gelinde erwärmt wird. 1 Vol. Aether löst bei  $0^\circ$  70 Vol. Methylphosphin. Wird von concentrirter Salzsäure und noch leichter von concentrirtem Jodwasserstoff verschluckt. Es entstehen krystallisirte Salze  $CH_3.PH_2.HJ$  u. a., die aber schon durch Wasser gespalten werden. —  $CH_3.PH_2.HCl$ . Vierseitige Blättchen, mit Aetherdämpfen flüchtig. —  $CH_3.PH_2.HJ$ . Blättchen.

**Methylphosphinsäure**  $CH_3PO_3 = CH_3PO(OH)_2$ . D. Man leitet Methylphosphin in rauchende Salpetersäure und verdunstet die Lösung im Wasserbade (HOFMANN, B. 5, 106). — In Wasser leicht lösliche Krystalle. Schmelzp.:  $105^\circ$ ; verflüchtigt sich zum Theil unzersetzt. Sehr beständig. Königswasser ist ohne Wirkung auf die Säure (Unterschied von der isomeren methylphosphorigen Säure). Die neutralen Salze reagieren alkalisch, die sauren Salze sauer. —  $Ba.(CH_3PO_3)_2$ , leicht löslich in Wasser, wird durch Alkohol in mikroskopischen Nadeln gefällt. —  $Pb.CH_3PO_3$ . Niederschlag, unlöslich in Wasser. —  $Ag_2.A$ , amorpher Niederschlag.

$PCl_5$  wirkt lebhaft auf die Säure und erzeugt das Chlorid  $CH_3POCl_2$ . Dasselbe ist krystallinisch, schmilzt bei  $32^\circ$  und siedet bei  $163^\circ$ . Von Wasser wird es explosionsartig in  $HCl$  und Methylphosphinsäure zersetzt (HOFMANN, B. 6, 306).

**Dimethylphosphin**  $C_2H_7P = (CH_3)_2PH$ . Bei  $25^\circ$  siedende Flüssigkeit; entzündet sich sofort an der Luft (HOFMANN, B. 4, 610). Rauchende Salpetersäure oxydirt das salzsäure Salz zu

**Dimethylphosphinsäure**  $C_2H_7PO_2 = (CH_3)_2PO.OH$  (HOFMANN, B. 5, 109). — Paraffinartige Krystallmasse, in Wasser sehr leicht löslich. Schmelzp.:  $76^\circ$ , unzersetzt flüchtig. —  $(CH_3)_2PO_2Ag$ , in Wasser leicht lösliche Nadeln.

$PCl_5$  erzeugt mit der Säure das Chlorid  $(CH_3)_2POCl$ , Krystalle, die bei  $66^\circ$  schmelzen und bei  $204^\circ$  siedend. Von Wasser wird das Chlorid weniger heftig zerlegt als jenes der Methylphosphinsäure (HOFMANN, B. 6, 307).

**Trimethylphosphin**  $C_3H_3P = (CH_3)_3P$ . *B.* Aus  $PCl_3$  und Zinkmethyl (HOFMANN, CAHOURS, A. 104, 29). Bei der Einwirkung von  $PH_3$  auf Methyljodid (DRECHSEL, FINKELSTEIN, B. 4, 354; HOFMANN, B. 4, 205, 430). Beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Jodphosphonium auf  $140^\circ$  (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 10, 180).  $3CS_2 + 4PH_3J = (CH_3)_3P.HJ + 3H_2S + 3PSJ$  (?). — Unerträglich riechende Flüssigkeit, in Wasser unlöslich. Siedep.:  $40-42^\circ$  —  $[(CH_3)_3P.HCl]_2.PtCl_4$ . Undeutlich krystallisirter Niederschlag. —  $2(CH_3)_3P.PtCl_2$  (CAHOURS, GAL, Z. 1870, 662). —  $(CH_3)_3PS$ . Vierseitige Prismen, Schmelzp.:  $105^\circ$ . —  $(CH_3)_3PSe$ . Schmelzp.:  $84^\circ$ .

**Trimethylphosphin und Schwefelkohlenstoff**  $P(CH_3)_3CS_2$ . *B.* Beim Zusammenbringen von  $CS_2$  mit freiem oder in Alkohol gelöstem Trimethylphosphin (HOFMANN, A. Spl. 1, 59). — Blassrothe Krystalle. Löslicher, flüchtiger und veränderlicher als die entsprechende Aethylverbindung. Geht in ätherischer Lösung, schon nach 24 Stunden, in Trimethylphosphinsulfid  $P(CH_3)_3S$  über.

**Trimethylphosphinoxid**  $C_3H_3PO = (CH_3)_3PO$ . *B.* Beim Erhitzen von Tetramethylphosphoniumhydrat (HOFMANN, COLLIE, Soc. 53, 636). — Krystallinisch; zerfließlich. Schmelzp.:  $137-138^\circ$ ; Siedep.:  $214-215^\circ$  (kor.) (C.) —  $3(C_3H_3PO) + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Orangefarbene Tafeln und Nadeln (C.)

**Trimethylphosphinoxidhydrat**  $(CH_3)_3P(OH)_2$  vgl. Triäthylphosphinoxidhydrat siehe S. 1501.

**Aethylester (Trimethyläthoxyphosphoniumhydrat)**  $C_5H_5PO_2 = C_2H_5O.P(CH_3)_3$ . *OH.* *B.* Aus dem Bromid der gebromten Base  $(C_2H_4Br)P(CH_3)_3$  und  $Ag_2O$  (HOFMANN A. Spl. 1, 286). —  $(C_5H_4PO.Cl)_2.PtCl_4$ . Oktaeder, in Wasser äußerst leicht löslich.

**Tetramethylphosphoniumjodid**  $C_4H_{12}PJ = (CH_3)_4PJ$ . *B.* Aus  $(CH_3)_3P$  und  $CH_3J$  (HOFMANN, CAHOURS, A. 104, 31). Durch Erhitzen von 1 Mol.  $PH_4J$  mit 3 Mol. Holzgeist auf  $180^\circ$ , neben  $(CH_3)_3P$  (HOFMANN, B. 4, 208). — Glänzende Krystalle. Gibt mit  $Ag_2O$  das stark kaustische Tetramethylphosphoniumhydrat  $(CH_3)_4P.OH$ , welches sich bei der Destillation zersetzt in  $(CH_3)_3PO$  und  $CH_4$ . Das Chlorid zerfällt, bei starkem Erhitzen, nach der Gleichung:  $2(CH_3)_4PCl = 2(CH_3)_3P.HCl + C_2H_4$  (COLLIE, Soc. 53, 638). Beim Erhitzen des Sulfats entstehen  $(CH_3)_3PO$  und  $(CH_3)_3PS$ . Das Benzoat zerfällt, bei  $250$  bis  $300^\circ$  wesentlich in  $(CH_3)_3PO$  und  $C_6H_5.CO.CH_3$  (COLLIE). —  $[(CH_3)_4P.Cl]_2.PtCl_4$ . Oktaeder, unlöslich in Wasser. —  $(CH_3)_4P.Cl.AuCl_3$ .

**Dimethylphosphor**  $(C_2H_5)_2P_X = (CH_3)_2P$  entsteht, neben Trimethylphosphin, beim Ueberleiten von Methylchlorid über erhitztes Phosphorcalcium (P. THÉNARD, *Berz. Jahresh.* 26, 598; J. 1847/48, 645) oder aus Phosphornatrium und Methyljodid (HOFMANN, CAHOURS, A. 104, 4). — Uebelriechende Flüssigkeit; Siedep.:  $250^\circ$ . Unlöslich in Wasser, entzündet sich an der Luft. Durch Oxydation geht es in eine Säure über. Mit Salzsäure tritt zunächst Verbindung und dann Zersetzung ein.  $10(CH_3)_2P + 6HCl = 6(CH_3)_3P.HCl + (CH_3)_2P_4$  (gelbes Pulver).

**2. Aethylphosphin**  $C_2H_7P = C_2H_5.PH_2$ . *B.* Aus  $PH_4J$ ,  $C_2H_5J$  und  $ZnO$  (HOFMANN, B. 4, 432). Entsteht auch aus Aethylenbromid,  $PH_4J$  und  $ZnO$  (HOFMANN, B. 6, 302). — Siedep.:  $25^\circ$ ; reagirt nicht auf Pflanzenfarben, bleicht den Kork wie Chlor. Wird durch Chlor, Brom oder rauchende Salpetersäure entzündet. —  $(C_2H_5)_3PH_2.HJ$ . Vierseitige Tafeln, wird durch Wasser völlig zersetzt; auch Alkohol bewirkt theilweise Zersetzung.

**Aethylphosphorchlorür**  $C_2H_5.PCl_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Thl. Quecksilberäthyl mit 4 Thln.  $PCl_3$  auf  $230^\circ$  (MICHAELIS, B. 13, 2174).  $Hg(C_2H_5)_2 + PCl_3 = C_2H_5.PCl_2 + Hg(C_2H_5).Cl$ . — Nach Äpfeln riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $110^\circ$ . Raucht an der Luft. Wird von Wasser lebhaft zersetzt; die Lösung, mit rauchender Salpetersäure verdampft, liefert Aethylphosphinsäure.

**Aethylphosphortetrachlorid**  $C_2H_5.PCl_4$ . *D.* Durch Einleiten von Chlor in Aethylphosphorchlorür (MICHAELIS). — Fest. Bildet mit wenig Wasser Aethylphosphoroxchlorid. Zersetzt sich, beim Erhitzen im Rohr auf  $160^\circ$ , in  $PCl_3$ ,  $C_2H_5Cl$  und Aethylphosphorchlorür.

**Aethylphosphoroxchlorid**  $C_2H_5.PCl_3O$ . *B.* Aus dem Tetrachlorid und Wasser (M.). — Flüssig. Siedep.:  $175^\circ$ . Wird lebhaft von Wasser zersetzt.

**Aethylphosphinsäure**  $C_2H_7PO_3 = C_2H_5.PO(OH)_2$ . In Wasser äußerst lösliche Krystalle, die bei  $44^\circ$  schmelzen und unzersetzt sieden (HOFMANN, B. 5, 110). —  $C_2H_5.PO_3Ag$ . Gelbes unlösliches Pulver.

**Oxyäthylunterphosphorige Säure**  $C_2H_7PO_3 = CH_3.CH(OH).PHO.OH$ . *B.* Bei 60stündigem Erhitzen (im  $CO_2$ -Strom) auf  $70^\circ$  von 15 g Paraldehyd mit 67,5 g  $H_3PO_2$ , gelöst in 183 ccm  $H_2O$  (VILLE, A. ch. [6] 23, 353). — Syrup. Sehr löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Entwickelt von  $130^\circ$  an Aldehyd und  $PH_3$ . Reducirt  $Ag.NO_3$ . —  $Ba.A_2$ . Erstarrt langsam krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.



**Oxyäthylphosphinsäure**  $C_2H_5PO_4 = OH.CH(CH_3).PO(OH)_2$ . *B.* Aus Acetaldehyd,  $PCl_3$  und  $H_2O$  wie bei Oxyisomylphosphinsäure (s. S. 1504) (FOSSEK, *M.* 7, 31). Man fällt die mit Wasser stark verdünnte rohe Säure, in der Kälte, mit überschüssigem  $NH_3$  und  $Ca(NO_3)_2$ , filtrirt, fällt das Filtrat mit Bleizucker und zerlegt den Bleiniederschlag durch  $H_2S$ . — Krystallmasse. Schmelzp.:  $74-78^\circ$ . —  $C_2H_5PO_4.Ca$ . Niederschlag, erhalten durch Kochen der Säure mit  $NH_3$  und  $CaCl_2$ .

**Diäthylphosphin**  $C_4H_{11}P = (C_2H_5)_2PH$  (HOFMANN, *B.* 4, 433). Penetrant (aber anders als Aethylphosphin) riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $85^\circ$ ; leichter als Wasser. Zieht begierig Sauerstoff an, so dass Entzündung eintreten kann. Seine Verbindungen mit Säuren krystallisiren schwierig. Verbindet sich direkt mit Schwefel und mit Schwefelkohlenstoff zu flüssigen Verbindungen.

**Diäthylphosphinsäure**  $(C_2H_5)_2PO.OH$  ist flüssig (H., *B.* 5, 110). —  $Ag(C_2H_5)_2PO_2$ . Feine Nadeln.

**Diäthyl-dithiophosphinsäure**  $C_4H_{11}PS_2 = (C_2H_5)_2PS.SH$ . *B.* Man vermischt bei  $0^\circ$  31 g rohes Diäthylphosphin mit 22 g, unter Aether befindlichem Schwefel (A. W. HOFMANN, MAHLA, *B.* 25, 2439). Bei geringer Verdunstung des Aethers scheidet sich Diäthyl-dithiophosphinsulfid  $C_8H_{20}P_2S_5$  aus. Man filtrirt, kocht das Filtrat mit  $NH_3$  und filtrirt wieder. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich Triäthylphosphinsulfid aus, während diäthyl-dithiophosphinsaures Ammonium in Lösung bleibt. — Oel. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, mischbar mit Aether. —  $NH_4.C_4H_{10}PS_2$ . Schmelzp.:  $193^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ag..A$  Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

**Diäthyl-dithiophosphinsulfid**  $C_8H_{20}P_2S_5 = \begin{pmatrix} (C_2H_5)_2PSS \\ (C_2H_5)_2PSS \end{pmatrix}S$ . *B.* Siehe Diäthyl-dithiophosphinsäure (HOFMANN, MAHLA, *B.* 25, 2439). — Diamantglänzende sechseckige Säulen (aus  $CS_2$ ). Schmelzp.:  $105^\circ$ . Löst sich in warmem  $(NH_4)_2S$ , dabei diäthyl-dithiophosphinsaures Ammonium liefernd.

**Triäthylphosphin**  $C_6H_{15}P = P(C_2H_5)_3$ . *B.* Aus Phosphornatrium und Aethyljodid (BERLÉ, *J.* 1855, 590). Beim Erhitzen von Phosphor mit Aethyljodid und Zink auf  $160^\circ$  (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 4). I.  $8C_2H_5J + P_2 + 3Zn = 2[(C_2H_5)_3P.HJ].ZnJ_2 + 2C_2H_4 + 2ZnJ_2$  und II.  $8C_2H_5J + P_2 + 3Zn = 2(C_2H_5)_4PJ.ZnJ_2 + 2ZnJ_2$ . Aus  $PCl_3$  und  $Zn(C_2H_5)_2$  (CAHOUS, HOFMANN, *A.* 104, 1; *Spl.* 1, 2). Aus  $PH_3$  und Aethyljodid wie bei Trimethylphosphin (s. d.). — *D.* Man erhitzt 1 Mol.  $PH_4J$  und 3 Mol. Alkohol acht Stunden lang auf  $180^\circ$ . Die Reaktion erfolgt ausschließlich nach den Gleichungen: I.  $PH_4J + 3C_2H_5.OH = (C_2H_5)_3P.HJ + 3H_2O$  und II.  $PH_4J + 4C_2H_5.OH = (C_2H_5)_4PJ + 4H_2O$ . Der Röhreninhalt wird in Wasser gelöst und durch Aetzkali Triäthylphosphin abgeschieden (HOFMANN, *B.* 4, 207). — Betäubend riechende in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.:  $127,5^\circ$  bei 744 mm; spec. Gew. = 0,812 bei  $15^\circ$ . Brechungsvermögen  $\mu_D = 1,45799$  (ZECCHINI, *G.* 23 [1] 100). Entzündet sich im Chlorgase und zuweilen auch im Sauerstoff. Verbindet sich direkt mit O, S, Se und mit Säuren. Die Salze sind meist zerflüchtig. —  $[(C_2H_5)_3P.HCl]_2.PtCl_4$ . —  $2[(C_2H_5)_3P.HJ].ZnJ_2$  entsteht, neben  $2(C_2H_5)_4PJ.ZnJ_2$ , beim Erhitzen von Aethyljodid mit Phosphorzink auf  $180^\circ$  (CAHOUS, *A.* 122, 331). Aus Aethyljodid und  $PHZn$  (Einwirkungsprodukt von  $PH_3$  auf Zinkäthyl bei  $-4^\circ$ ) (DRECHSEL, FINKELSTEIN, *B.* 4, 352). — Krystalle.

Beim Kochen von Triäthylphosphin mit Platinchloridlösung entstehen zwei isomere Verbindungen  $2(C_2H_5)_3P.PtCl_2$ , die durch Aether getrennt werden können. Ungelöst bleibt ein weißer Körper, während aus dem Aether gelbe Prismen krystallisiren. Durch Erhitzen mit Alkohol auf  $100^\circ$  geht der gelbe Körper in den weißen über, ebenso wenn man eine ätherische Lösung des gelben Körpers mit  $(C_2H_5)_3P$  versetzt. Der gelbe Körper ist unlöslich in Wasser und schmilzt bei  $150^\circ$ . Wird er mit Wasser und  $(C_2H_5)_3P$  gekocht, so entsteht die Verbindung  $4(C_2H_5)_3P.PtCl_2$ , welche aber leicht Triäthylphosphin verliert und in den weißen Körper  $2(C_2H_5)_3P.PtCl_2$  übergeht. Beide Isomere verbinden sich direkt mit 2 Atomen Brom oder Jod (CAHOUS, *GAL.* Z. 1870, 350, 437). —  $2(C_2H_5)_3P'.PdCl_2$ . —  $4(C_2H_5)_3P.PtCl_2.PtCl_4$ . —  $4(C_2H_5)_3P.PtCl_2.2AuCl_3$ . —  $2(C_2H_5)_3P.AuCl$ .

**Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff**  $P(C_2H_5)_3.CS_2$ . Beide Körper vereinigen sich heftig. Leitet man  $CS_2$  in eine ätherische (oder alkoholische) Triäthylphosphinlösung, so erfolgt die Vereinigung ruhiger. ( $COS$  verbindet sich nicht mit  $P(C_2H_5)_3$  — Unterschied und Nachweis von  $CS_2$ ) (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 26). — Rothe Blättchen (monokline Krystalle) Schmelzp.:  $95^\circ$ . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, mäßig löslich in  $CS_2$ , ziemlich leicht in warmem Alkohol. Löst sich in konzentrierter Salzsäure zur farblosen Lösung und wird daraus, durch Alkalien, unverändert gefällt. Wird, beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf  $100^\circ$ , zersetzt unter Bildung von Triäthylphosphinsulfid u. s. w.  $4P(C_2H_5)_3.CS_2 + 2H_2O = 2P(C_2H_5)_3S + P(C_2H_5)_3O + P(CH_3)(C_2H_5)_2.OH + 3CS_2$ . Auch beim Kochen der Verbindung mit Alkohol und  $Ag_2O$  oder  $AgNO_3$

entsteht Triäthylphosphinsulfid.  $P(C_2H_5)_3CS_2 + 2Ag_2O = P(C_2H_5)_3S + CO_2 + Ag_2S + 2Ag$ . Mit  $H_2S$  entstehen Triäthylphosphinsulfid und ein Körper  $C_8H_{17}PS_3$ . —  $[P(C_2H_5)_3CS_2.HCl]_2.PtCl_4$ . Hellgelb, amorph.; unlöslich in Alkohol und Aether. Zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

**Verbindung**  $C_8H_{17}PS_3 = P(C_2H_5)_3CS_2.CH_2S$ . Erhitzt man den Körper  $P(C_2H_5)_3CS_2$  mit gesättigtem Schwefelwasserstoff im Rohr auf  $100^\circ$ , so werden Triäthylphosphinsulfid und die Verbindung  $C_8H_{17}PS_3$  gebildet (HOFMANN, *J.* 1861, 489).  $3P(C_2H_5)_3CS_2 + H_2S = 2P(C_2H_5)_3S + C_8H_{17}PS_3 + CS_2$ . — Gelbe Krystalle. Fast unlöslich in Aether, löslich in heissem, absolutem Alkohol. Zerfällt, beim Lösen in heissem Wasser, in  $CS_2$  und eine Base  $P(C_2H_5)_3(SCH_3).OH$ . —  $C_8H_{17}PS_3 + H_2O = C_7H_{19}PSO + CS_2$ .

Die Base  $C_7H_{19}POS$  liefert ein Jodid  $C_7H_{18}PSJ$ , das schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser ist und in langen Nadeln krystallisiert. Behandelt man das Jodid mit Silberoxyd, so entsteht ein aus Silber,  $AgJ$  und  $Ag_2S$  bestehender Niederschlag, während  $P(CH_3)(C_2H_5)_2OH$  und andere Körper in Lösung bleiben.

**Triäthylphosphinoxid**  $C_6H_{15}PO = (C_2H_5)_3PO$ . *B.* Bei der Oxydation des Triäthylphosphins an der Luft durch Salpetersäure oder Quecksilberoxyd (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 18). Aus Aethylphosphorsäurechlorid  $Cl_2P(OC_2H_5)_2$  und Zinkäthyl (WICHELHAUS, *B.* 1, 80). — *D.* Man erhitzt 1 Thl. weißen Phosphor mit 13 Thln.  $C_2H_5J$  24 Stunden lang auf  $180^\circ$  und kocht dann den Röhreninhalt so lange mit Alkohol (97%), bis die Flüssigkeit farblos ist. Nun wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit 4 Thln. Aetzkali aus einer kupfernen Retorte destillirt (CRAFTS, SILVA, *Z.* 1871, 359; vergl. CARIUS *A.* 137, 119)  $P_2 + 7C_2H_5J = P(C_2H_5)_3J_4 + P(C_2H_5)_4J_3$  und  $P(C_2H_5)_3J_4 + H_2O = P(C_2H_5)_3O + 2HJ + J_2$ . — Feine Nadeln. Schmelzp.:  $52,9^\circ$  (PEBAL, *A.* 120, 194). Siedep.:  $242,9^\circ$  (CRAFTS, SILVA). In Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss löslich; scheidet sich daraus beim Verdampfen zunächst flüssig aus. Verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen nur sehr wenig. Sehr beständig:  $Cl$ ,  $Br$ ,  $H_2S$ ,  $Na$  sind ohne Wirkung.

$2(C_2H_5)_3PO.ZnJ_2$ . Monokline Krystalle. Schmelzp.:  $99^\circ$  (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 11). —  $2(C_2H_5)_3PO.CuSO_4$ . Grüne, vierseitige Prismen (PEBAL). —  $(C_2H_5)_3PO.(C_2H_5)_3PCl_2$ . Äußerst zerfließliche Krystallnadeln, welche beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff über geschmolzenes Triäthylphosphinoxid entstehen (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 19). Nach CRAFTS, SILVA (*l. c.*) entsteht hierbei die bei  $127,5^\circ$  schmelzende Verbindung  $(C_2H_5)_3PO.HCl$ . —  $3(C_2H_5)_3PO.(C_2H_5)_3PCl_2.PtCl_4$ . Orangerothe, monokline, sechseckige Tafeln. Entsteht aus  $(C_2H_5)_3PO$  und einer Lösung von  $PtCl_4$  in absolutem Alkohol (HOFMANN). —  $(C_2H_5)_3PS$ . Hexagonale Prismen. Schmelzp.:  $94^\circ$ . Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. —  $(C_2H_5)_3PSe$ . Bei  $112^\circ$  schmelzende Krystalle.

Ein Triäthylphosphinoxidhydrat  $P(C_2H_5)_3(OH)_2$  ist nicht bekannt, wohl aber existiren Monoalkylderivate (Aether) desselben. Sie entstehen aus den substituirten Phosphinen  $(C_nH_{2n}Br)PR_3.Br$  und Silberoxyd.  $(C_nH_{2n}Br)PR_3.Br + Ag_2O + H_2O = (C_nH_{2n}OH).PR_3.OH + 2AgBr$ .

**Methyläther (Methoxyltriäthylphosphoniumhydrat)**  $C_7H_{19}PO_2 = CH_3O.P(C_2H_5)_3$ . *OH.* Das Jodid  $C_7H_{18}POJ = CH_3O.P(C_2H_5)_3J$  entsteht direkt bei der Einwirkung von Methyljodid auf eine ätherische Lösung von  $P(C_2H_5)_3$ , neben anderen Jodiden (HOFMANN, *J.* 1860, 342). Es ist in Wasser und Alkohol äußerst löslich. — Die freie Base ist stark kaustisch. — Das Platindoppelsalz krystallisiert oktaëdrisch und löst sich ziemlich leicht in Wasser. Aus dem Jodid der jodirten Base  $CH_3J.P(C_2H_5)_3J$  entsteht, durch Silberoxyd, nur  $CH_3J.P(C_2H_5)_3.OH$ .

**Aethyläther (Triäthyläthoxyphosphoniumhydrat)**  $C_8H_{21}PO_2 = C_2H_5O.P(C_2H_5)_3$ . *OH.* *B.* Aus  $(C_2H_5Br).P(C_2H_5)_3.Br$  und  $Ag_2O$  (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 165). — Ein äußerst zerfließliches Syrup, der beim Erhitzen zerfällt.  $C_2H_5O.P(C_2H_5)_3.OH = P(C_2H_5)_3O + C_2H_4 + H_2O$ . — Das Chlorid giebt, beim Behandeln mit  $PBr_5$ , das Chlorid des Triäthylbromoäthylphosphoniums  $C_8H_{17}Br.P(C_2H_5)_3.Cl$ . —  $(C_8H_{20}PO.Cl)_2.PtCl_4$ . Orangegefärbte, reguläre Oktaëder, in heissem Wasser leicht löslich. —  $C_8H_{20}POCl.AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln, schwer löslich in siedendem Wasser. —  $C_8H_{20}POJ$ . Nadeln, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

**Teträthylphosphoniumjodid**  $C_8H_{20}PJ = (C_2H_5)_4PJ$ . *B.* Aus  $(C_2H_5)_3P$  und  $C_2H_5J$  (CAHOURS, HOFMANN, *B.* 104, 16). Aus Phosphorzink und Aethyljodid oder  $PH_3.HJ$  und Alkohol (s. Triäthylphosphin). Bei 22-stündigem Erhitzen von 1 Thl. Phosphor mit 30 Thln.  $C_2H_5J$  auf  $180-185^\circ$  (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 140; vergl. CARIUS, *A.* 137, 118; CRAFTS, SILVA, *Z.* 1871, 359).  $P_2 + 7C_2H_5J = P(C_2H_5)_4J_3 + P(C_2H_5)_3J_4$ . Man übergießt das Produkt mit Wasser, leitet  $H_2S$  ein, um die Superjodide zu zerstören und fällt dann, durch festes Kali,  $P(C_2H_5)_4J$ . — In Wasser sehr lösliche Krystalle, die durch Kalilauge nicht verändert werden. Brechungsvermögen  $n_D = 1,33294$  (ZECCHINI, *G.* 23 [1] 101). Wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether gefällt (LETTS, COLLIE, *Phil. mag.*



[5] 22, 184). Mit Silberoxyd erhält man daraus die freie Phosphoniumbase  $(C_2H_5)_4P(OH)$ , eine zerfließliche, stark kaustische Krystallmasse, dem Aetzkali gleich. Die Base zersetzt sich bei der Destillation glatt in Triäthylphosphinoxid. Bei der trockenen Destillation des Sulfates  $[P(C_2H_5)_4]_2SO_4$  entstehen  $P(C_2H_5)_3O$  und  $P(C_2H_5)_3S$  (LETTS, COLLIE). Bei der trockenen Destillation des Carbonates entstehen: Diäthylketon,  $(C_2H_5)_2PO.CO_2$ ,  $(C_2H_5)_3P...$  (L., C.). Das Chlorid  $(C_2H_5)_4PCl$  zerfällt hierbei glatt in  $(C_2H_5)_3PHCl$  und  $C_2H_4$ , das Sulfid und Hydrosulfid  $(C_2H_5)_3PSH$  in  $P(C_2H_5)_3$ ,  $P(C_2H_5)_3S$  u. s. w. Das Cyanid zerfällt, beim Erhitzen mit Kalilauge, in  $(C_2H_5)_3PO$ ,  $KCN$  und  $C_2H_6$  (L., C.). Die Salze sind sehr zerfließlich. —  $(C_2H_5)_4PCl$ . Sehr zerfließliche Krystalle (L., C.). Absorbiert bei  $110^\circ$  Chlor und erzeugt gelbe zerfließliche Krystalle  $P(C_2H_5)_4Cl_3$ , die unlöslich in Aether sind, an Wasser oder Alkohol aber wieder 2 At. Chlor abgeben (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 132). —  $2(C_2H_5)_4PCl.ZnCl_2$ . B. Aus  $POCl_3$  und Zinkäthyl (PEBAL, *A.* 120, 198). — Tetragonale Prismen, in Wasser leicht löslich. —  $3P(C_2H_5)_4Cl$ . 2  $BiCl_3$ . Farblose, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 345). —  $(C_2H_5)_4PCl.AuCl_3$  (H., C.). —  $P(C_2H_5)_4Br$  (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 130). Absorbiert Brom unter Bildung von scharlachrothen Krystallen  $P(C_2H_5)_4Br_7$ , die sich in Alkohol lösen unter Bildung von rothen Krystallen  $P(C_2H_5)_4Br_7$ . Dieses Tribromid verbindet sich nicht mit  $NH_3$ . —  $3P(C_2H_5)_4Br.2BiBr_3$ . Hellgelb (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 342). —  $(C_2H_5)_4PJ_3$ . Braune Blätter. Schmelzp.:  $66-67^\circ$  (JÖRGENSEN, *J.* 1871, 770). —  $P(C_2H_5)_4JCl_4$ . B. Beim Ueberleiten von Chlor über trocknes  $P(C_2H_5)_4J$  bei  $70^\circ$  (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 129). — Dunkelgelb, krystallinisch. Wird von Alkohol zersetzt unter Bildung von gelben Krystallen  $P(C_2H_5)_4JCl_3$ . —  $P(C_2H_5)_4J.Br_2$ . Orangerothe Krystalle (aus Alkohol). Absorbiert 2 Mol Ammoniakgas und bildet ein schwarzes Pulver, das an der Luft alles  $NH_3$  verliert. —  $2(C_2H_5)_4PJ.ZnJ_2$  (CAHOURS). —  $(C_2H_5)_4PJ.TlJ_3$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 6, 82). —  $3P(C_2H_5)_4J.2BiCl_3$ . Goldgelbe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 345). —  $3P(C_2H_5)_4J.2BiJ_3$ . Ziegelrothe Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 340). —  $[P(C_2H_5)_4]_2SO_4.Cl_4$ . B. Beim Ueberleiten von Chlor bei  $130^\circ$  über das Sulfat (MASSON, KIRKLAND, *Soc.* 55, 133). Gelb. Löst sich in Wasser unter Abgabe des Chlors. —  $[P(C_2H_5)_4]_2SO_4.Br_4$ . Feste, rothe Masse, erhalten durch Ueberleiten von Brom über das Sulfat bei  $110^\circ$  (M., K.). Löst sich in Alkohol unter Bildung von  $P(C_2H_5)_4Br_7$ . — Acetat  $(C_2H_5)_4PO.C_2H_3O_2$ . Sehr zerfließliche Krystalle (LETTS, COLLIE). Zerfällt bei der trockenen Destillation in  $(C_2H_5)_3P$ ,  $(C_2H_5)_3PO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  und Methyläthylketon. — Oxalat  $[(C_2H_5)_4P]_2C_2O_4$ . Feine Krystalle (L., C.). Liefert bei der trockenen Destillation  $(C_2H_5)_3PO$ , neben wenig  $(C_2H_5)_3P$ ,  $(C_2H_5)_2CO$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ . — Bei der trockenen Destillation des Benzoates entstehen  $(C_2H_5)_3PO$ ,  $(C_2H_5)_3P$ , Benzol, Aethylbenzoat  $C_7H_5O_2.C_2H_5$ , Aethylphenylketon  $C_2H_5.CO.C_6H_5$ ,  $CO_2$  und  $C_2H_4$  (L., C.).

**Chloräthyltriäthylphosphoniumchlorid**  $C_8H_{19}PCL_2 = CH_3Cl.CH_2.P(C_2H_5)_3Cl$ . B. Durch Vereinigung von Triäthylphosphin mit überschüssigem Äthylenchlorid in der Kälte (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 276). — Nadeln. Durch Silberoxyd entsteht daraus die Oxyäthylbase  $C_2H_4(OH).P(C_2H_5)_3.OH$ . —  $[C_2H_4Cl.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln.

**Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid**  $C_8H_{19}PBr_2 = CH_3Br.CH_2.P(C_2H_5)_3Br$ . B. Aus  $P(C_2H_5)_3$  und überschüssigem Äthylbromid bei gewöhnlicher Temperatur (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 154). — Rhombendodekaëder. Schmilzt unter Zersetzung bei  $235^\circ$ . — Silbersalze entziehen, in der Kälte, der Verbindung nur ein Bromatom; mit Silberoxyd entsteht aber sofort die Oxyäthylbase  $C_2H_4(OH).P(C_2H_5)_3.OH$ . Erhitzt man das Bromid mit Silberacetat und Wasser auf  $100^\circ$ , so bildet sich das Acetat der Vinylbase  $C_2H_3.P(C_2H_5)_3.C_2H_3O_2$ . — Von Zink und Schwefelsäure wird das Bromid in Tetraäthylphosphoniumbromid  $(C_2H_5)_4PBr$  übergeführt. — Das Bromid  $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$  kann mit alkoholischem Kali ohne Zersetzung gekocht werden; durch ammoniakalische Silberlösung werden ihm aber leicht beide Bromatome entzogen. Es verbindet sich mit  $P(C_2H_5)_3$ ,  $As(C_2H_5)_3$ ,  $NH_3$  etc. zu Bromiden zweisäuriger Basen, wie  $P_2(C_2H_5)_6Br_2...$  — Die freie Base  $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3.OH$  gewinnt man durch Zerlegen des Sulfates mit Baryt. Sie ist unbeständig und wandelt sich rasch in die Oxyäthylbase um.

$[C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Cl]_2.PtCl_4$ . Hellorange gelbe, monokline Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem. —  $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Cl.AuCl_3$ . Schwer löslich in Wasser. —  $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3J$ . Schuppen; schwer löslich in kaltem Wasser. — Das Sulfat bildet in Wasser sehr lösliche Nadeln.

**Gemischte Phosphorbasen. Methyläthylphosphin**  $C_5H_{13}P = CH_3.P(C_2H_5)_2$ . B. Das Hydrochlorid  $C_5H_{13}P.HCl$  entsteht bei der trockenen Destillation von  $(CH_3)_2P(C_2H_5)_2Cl$  (COLLIE, *Soc.* 53, 719). — Flüssig. Siedep.:  $110-112^\circ$ .

**Dimethyläthylphosphin**  $C_6H_{17}P = (CH_3)_2P(C_2H_5)$ . B. Das Hydrochlorid  $C_6H_{17}P.HCl$  entsteht bei der trockenen Destillation von  $(CH_3)_2P(C_2H_5)_2Cl$  (COLLIE, *Soc.* 53, 720). — Flüssig. Siedep.:  $83-85^\circ$ .

**Dimethyldiäthylphosphoniumjodid**  $C_6H_{16}PJ = (CH_3)_2P(C_2H_5)_2J$ . *B.* Aus  $CH_3 \cdot P(C_2H_5)_2$  mit  $CH_3J$  (COLLIE, *Soc.* 53, 710). —  $(C_6H_{16}P)Cl_2 \cdot PtCl_4$ .

**Methyltriäthylphosphoniumjodid**  $C_7H_{18}PJ = (CH_3)(C_2H_5)_3P$ . *B.* Aus  $P(C_2H_5)_3$  und  $CH_3J$  (CAHOUS, HOFMANN, *A.* 104, 26). — Krystalle. Das Salz  $(CH_3)(C_2H_5)_3P$  zerfällt, in der Hitze, in  $C_2H_4$  und  $(CH_3)(C_2H_5)_2P \cdot HCl$ . —  $(P \cdot C_7H_{18}Cl)_2 \cdot PtCl_4$ . Oktaëder; unlöslich in Alkohol.

**Chlormethyltriäthylphosphoniumchlorid**  $C_7H_{17}P \cdot Cl_2 = CH_2Cl \cdot P(C_2H_5)_3Cl$ . *B.* Entsteht, neben  $P_2(CH_3)(C_2H_5)_6 \cdot Cl_2$ , aus  $CH_2Cl_2$  und  $P(C_2H_5)_3$  (HOFMANN, *J.* 1861, 487); beim Zerlegen der Verbindung von  $P(C_2H_5)_3$  und  $CCl_4$  mit Wasser (H.). —  $2[CH_2Cl \cdot P(C_2H_5)_3Cl] \cdot PtCl_4$ . In Wasser schwer lösliche Nadeln.

**Jodmethyltriäthylphosphoniumjodid**  $C_7H_{17}PJ_2 = CH_2J \cdot P(C_2H_5)_3J$ . *B.* Aus  $CH_2J_2$  und  $P(C_2H_5)_3$  (HOFMANN, *J.* 1860, 341). — Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Durch Silbersalze und selbst durch Silberoxyd wird nur ein Jodatome eliminiert, unter Bildung von  $CH_2J \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot OH$  etc. —  $[CH_2J \cdot P(C_2H_5)_3Cl]_2 \cdot PtCl_4$ . Schwer lösliche Nadeln.

**Trimethyläthylphosphoniumjodid**  $C_5H_{14}PJ = (CH_3)_3(C_2H_5)P$ . Krystalle (CAHOUS, HOFMANN, *A.* 104, 33). —  $(CH_3)_3(C_2H_5)P \cdot Cl$ . Zerfließlich, krystallinisch. Zersetzt sich weit oberhalb  $300^\circ$ , ohne zu schmelzen, unter Abgabe von  $C_2H_4$  und Bildung von  $(CH_3)_3P \cdot HCl$  und  $(CH_3)_2(C_2H_5)P \cdot HCl$  (COLLIE, *Soc.* 53, 717). —  $(P \cdot C_5H_{14}Cl)_2 \cdot PtCl_4$ . Oktaëder.

### 3. Phosphine $C_3H_9P$ .

1. **Diäthylpropylphosphin**  $C_4H_{17}P = (C_2H_5)_2P(C_3H_7)$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von  $(C_2H_5)_2P(C_3H_7)Cl$  (COLLIE, *Soc.* 53, 721). — Flüssig. Siedep.:  $146-149^\circ$ .

**Triäthylpropylphosphoniumchlorid**  $C_6H_{22}P \cdot Cl = (C_2H_5)_3P(C_3H_7)Cl$ . *B.* Aus Triäthylphosphin und Propylchlorid bei  $130^\circ$  (COLLIE, *Soc.* 53, 720). —  $(C_6H_{22}P)Cl_2 \cdot PtCl_4$ .

**Oxypropylphosphinsäure**  $C_3H_7PO_4 = OH \cdot CH(C_2H_5) \cdot PO(OH)_2$ . *B.* Aus Propionaldehyd,  $PCl_3$  und  $H_2O$ , wie bei Oxyisoamylphosphinsäure (S. S. 1504) (FOSSEK, *M.* 7, 29). — Seideglänzende Blättchen (aus Wasser); monokline Tafeln (ZEPHAROVICH, *M.* 7, 30). Schmelzp.:  $162^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. —  $Ca \cdot C_3H_7PO_4$ . Wird durch Kochen der Säure mit  $NH_3$  und  $CaCl_2$  gefällt. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

2. **Isopropylphosphin**  $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot PH_2$ . Siedep.:  $41^\circ$  (HOFMANN, *B.* 6, 294). — Leichter als Wasser und darin unlöslich. —  $C_3H_7 \cdot PCl_2$ . *B.* Aus  $Hg(C_3H_7)_2$  und  $PCl_3$  (MICHAELIS, *B.* 13, 2175). — Flüssig. Siedep.:  $135^\circ$ .

**Isopropylphosphinsäure**  $C_3H_7PO_3 = C_3H_7 \cdot PO(OH)_2$ . Paraffinartige Masse. Schmelzp.:  $60-70^\circ$  (HOFMANN, *B.* 6, 304).

**Methylisopropylphosphin**  $C_4H_{11}P = (CH_3)(C_3H_7)PH$ . *B.* Aus  $C_3H_7 \cdot PH_2$  und  $CH_3J$  (H., *B.* 6, 299). — Siedep.:  $78-80^\circ$ .

**Diisopropylphosphin**  $C_6H_{16}P = (C_3H_7)_2PH$ . Siedep.:  $118^\circ$  (HOFMANN, *B.* 6, 294). — Die Diisopropylphosphinsäure  $(C_3H_7)_2PO(OH)$  ist ölig, in Wasser unlöslich.

**Triisopropylphosphin**  $C_9H_{21}P = (C_3H_7)_3P$ . Flüssig (H., *B.* 6, 295). —  $(C_3H_7)_3P \cdot HJ$ . Schöne Krystalle; äußerst löslich in Wasser.

**Tetraisopropylphosphoniumjodid**  $C_{12}H_{28}PJ = (C_3H_7)_4PJ$  (HOFMANN, *B.* 6, 295). Würfel und Oktaëder.

### 4. Isobutylphosphin $C_4H_{11}P = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot PH_2$ . Siedep.: $62^\circ$ (HOFMANN, *B.* 6, 296).

**Isobutylphosphinsäure**  $C_4H_{11}PO_3 = C_4H_9 \cdot PO(OH)_2$ . Paraffinartig. Schmelzp.:  $100^\circ$  (H., *B.* 6, 304). —  $Ag_2 \cdot C_4H_9PO_3$ . Amorpher Niederschlag.

**Oxyisobutylphosphinsäure**  $C_4H_{11}PO_4 = OH \cdot CH[(CH_3)_2 \cdot CH] \cdot PO(OH)_2$ . *B.* Aus Isobutyraldehyd und  $PCl_3$ , wie bei Oxyisoamylphosphinsäure (FOSSEK, *M.* 5, 641). — Krystallinische Masse oder trimetrische Tafeln. Schmelzp.:  $168-169^\circ$ . Wird von  $HJ$  zu Isobutylphosphinsäure reducirt. —  $Ba(C_4H_9PO_4)_2$ . —  $Ba \cdot C_4H_9PO_4$ .

**Diisobutylphosphin**  $C_8H_{18}P = (C_4H_9)_2PH$ . Siedep.:  $153^\circ$  (H., *B.* 6, 296).

**Diisobutylphosphinsäure**  $C_8H_{18}PO_3 = (C_4H_9)_2PO \cdot OH$  ist ein Oel; ihr Silbersalz ist amorph (H.).

**Triisobutylphosphin**  $C_{12}H_{27}P = (C_4H_9)_3P$ . Siedep.:  $215^\circ$  (H., *B.* 6, 296).

**Tetraisobutylphosphoniumjodid**  $C_{16}H_{36}PJ = (C_4H_9)_4PJ$ . Krystallinisch (H., *B.* 6, 297).



**Isopropylisobutylphosphin**  $C_7H_{17}P = (C_3H_7)(C_4H_9)PH$ . *B.* Aus  $C_3H_7 \cdot PH_2$  und  $C_4H_9J$  (*H.*, *B.* 6, 300). — Siedep.: 139–140°.

**Aethylisopropylisobutylphosphin**  $C_9H_{21}P = (C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)P$ . Siedep.: 190° (*H.*, *B.* 6, 300). —  $C_9H_{21}P.HJ$ . Krystalle.

**Methyltriisobutylphosphoniumjodid**  $(CH_3)(C_4H_9)_3PJ$ . Krystalle (*HOFMANN*, *B.* 6, 300).

**Methyläthylisopropylisobutylphosphoniumjodid**  $(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)(C_4H_9)PJ$ . Krystalle (*H.*).

**Säure**  $C_{16}H_{35}PO_6 = [C_3H_7 \cdot CH(OH) \cdot C_3H_7 \cdot CH(OH) - ]_3PO.OH$ . *B.* Bei dreitägigem Erhitzen auf 100° (im  $CO_2$ -Strome) von 20 g Isobutyraldehyd mit 4,5 g  $H_3PO_2$ , gelöst in 5 cm Wasser (*VILLE*, *A. ch.* [6] 23, 343). — Tafeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 140–142°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$  und Benzol. Reducirt nicht ammoniakalische Silberlösung. —  $Ba.(C_{16}H_{34}PO_6)_2 + 2H_2O$  Krusten. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Tetracetylderivat**  $C_{24}H_{43}PO_{10} = C_{16}H_{31}(C_2H_5O)_4PO_6$ . Dicker Syrup, der allmählich zu feinen Nadeln erstarrt (*VILLE*).

**5. Isoamylphosphin**  $C_6H_{13}P = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot PH_2$ . Siedep.: 106–107° (*HOFMANN*, *B.* 6, 297).

**Isoamylphosphinsäure**  $C_5H_{13}PO_3 = C_5H_{11} \cdot PO(OH)_2$ . Rhombische Blättchen. Schmelzp.: 160° (*H.*, *B.* 6, 305). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. —  $Ag_2 \cdot C_5H_{11}PO_3$ . Amorph (*H.*, *B.* 6, 305).

**Chlorisoamylphosphinsäure**  $C_5H_{12}ClPO_3 = CHCl(C_4H_9) \cdot PO(OH)_2$ . *B.* Beim Versetzen des Chlorids  $C_5H_{10}POCl_2$  (s. u.) mit Wasser (*FOSSEK*, *M.* 7, 24). — Krystallinisch. Wird durch  $Zn + HCl$  und durch Natriumamalgam nicht verändert. —  $Ca \cdot C_5H_{10}ClPO_3$ . Niederschlag, unlöslich in Wasser.

**Diäthylester**  $C_6H_{10}ClPO_3 = C_5H_{10}ClPO_3(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus dem Chlorid  $C_5H_{10}POCl_2$  und Aethylalkohol (*FOSSEK*). — Gelbliches Oel.

**Chlorid**  $C_5H_{10}POCl_2 = (C_5H_{11})ClPO \cdot Cl_2$ . *B.* Aus Oxyisoamylphosphinsäure und (3 Mol.)  $PCl_5$  (*FOSSEK*, *M.* 7, 22). — Dickflüssig. Siedep.: 106–109° bei 12 mm. Giebt mit Wasser Chlorisoamylphosphinsäure.

**Oxyisoamylunterphosphorige Säure**  $C_5H_{13}PO_3 = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot PHO.OH$ . *B.* Bei zweitägigem Erhitzen (im  $CO_2$ -Strome) auf 85–90° von 20 g Isovaleraldehyd mit 61,3 g  $H_3PO_2$  (gelöst in 166 cm  $H_2O$ ), wie bei oxyäthylunterphosphoriger Säure (*VILLE*, *A. ch.* [6] 23, 330). Man übersättigt mit Baryt, leitet dann  $CO_2$  ein und verdunstet die filtrirte Lösung bei 100° zur Trockne. Dem Rückstande wird das Baryumsalz durch Holzgeist entzogen und durch die theoretische Menge  $H_2SO_4$  zerlegt. — Dicker Syrup. Entwickelt oberhalb 170° Isovaleraldehyd,  $PH_3$  u. s. w. Reducirt  $AgNO_3$ . —  $Ba.A_2 + 4H_2O$ . (Im Vakuum) mikroskopische Nadeln.

**Oxyisoamylphosphinsäure**  $C_5H_{13}PO_4 = OH \cdot CH[(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2] \cdot PO(OH)_2$ . *D.* Man tröpfelt, unter Kühlung, in (4 Mol.) Isovaleraldehyd (1 Mol.)  $PCl_5$  und gießt das Produkt in die 20fache Menge Wasser. Es bilden sich hierbei zwei Schichten; die untere, wässrige Schicht wird abgehoben, durch ein nasses Filter filtrirt und im Wasserbade verdunstet (*FOSSEK*, *M.* 5, 627). — Perlmutterglänzende, wallrathähnliche Schuppen oder monokline Tafeln. Schmelzp.: 183–184°. Zerfällt bei der trockenen Destillation in  $H_3PO_4$  (resp.  $PH_3$  und  $H_3PO_4$ ) und Isovaleraldehyd. Wird von kochender Kalilauge nicht angegriffen. Auch concentrirte Salpetersäure und Königswasser wirken sehr schwer ein. Chamäleonlösung bewirkt aber rasch Spaltung in Isovaleraldehyd und  $H_3PO_4$ . Mit  $PCl_5$  entsteht das Chlorid  $C_5H_{10}POCl_2$ . Wird von  $HJ$  zu Isoamylphosphinsäure reducirt. —  $Ba(C_5H_{12}PO_4)_2$ . Sauer reagierende Krystalle. In heißem Wasser leichter löslich als in kaltem. —  $Ba \cdot C_5H_{11}PO_4 + 2H_2O$ . Eine mit Actzbaryt neutralisirte Lösung der Säure scheidet, beim Aufkochen, einen flockigen Niederschlag des neutralen Salzes aus, der bald körnig-krystallinisch wird. Das Salz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in warmem. —  $Ag_2 \cdot C_5H_{11}PO_4$ . Käsigler Niederschlag.

**Diisoamylphosphin**  $C_{10}H_{23}P = (C_5H_{11})_2PH$ . Siedep.: 210–215° (*HOFMANN*, *B.* 6, 298). —  $(C_5H_{11})_2PH.HJ$ .

**Diisoamylphosphinsäure**  $C_{10}H_{23}PO_2 = (C_5H_{11})_2PO.OH$  ist ölig (*H.*, *B.* 6, 305).

**Dioxydiisoamylunterphosphorige Säure**  $C_{10}H_{23}PO_4 = [(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH)]_2PO.OH$ . *B.* Bei zweistündigem Erwärmen auf 85–90° von 20 g Isovaleraldehyd mit 7,7 g  $H_3PO_2$  (gelöst in 21 cm  $H_2O$ ), wie bei dioxyäthylunterphosphoriger Säure (*VILLE*, *A. ch.* [6] 23, 325). — Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 160° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und Benzol;

löslich in verd. HCl. Zerfällt, mit verdünnter Schwefelsäure bei 135°, in Isovaleraldehyd und  $H_3PO_3$ . Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. —  $K.C_{10}H_{27}PO_4 + 3H_2O$  Blättchen (aus Alkohol). —  $Ba_2\dot{A}_2 + H_2O$ . Feine Nadeln oder Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**Diacetylderivat**  $C_{14}H_{27}PO_6 = C_{10}H_{21}PO_4(C_2H_5O)_2$ . *B.* Aus der Säure und Acetylchlorid (VILLE). — Syrup. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$  und  $CHCl_3$ .

**Triisoamylphosphin**  $C_{15}H_{33}P = (C_5H_{11})_3P$ . Siedep.: 300° (*H.*, *B.* 6, 298).

**Triisoamylphosphinoxid**  $C_{15}H_{33}PO = (C_5H_{11})_3PO$ . Krystallinisch. Schmelzp.: 60 bis 65° (*H.*, *B.* 6, 306).

**Tetraisoamylphosphoniumjodid**  $C_{20}H_{44}PJ = (C_5H_{11})_4PJ$ . Krystallinisch (*H.*, *B.* 6, 299).

**Trimethylisoamylphosphoniumjodid**  $C_8H_{20}PJ = (CH_3)_3(C_5H_{11})PJ$ . Nadeln (aus absolutem Alkohol) (CAHOURS, HOFMANN, *A.* 104, 34). —  $(C_5H_{20}PCL)_2PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln, sehr löslich in Wasser.

**Diäthylisoamylphosphin**  $C_9H_{21}P = (C_2H_5)_2P.C_5H_{11}$ . *B.* Bei der trocknen Destillation von  $(C_2H_5)_2P(C_5H_{11})Cl$  (COLLIE, *Soc.* 53, 722). — Flüssig. Siedep.: 185—187°. —  $C_9H_{21}P.HCl$ . Sehr zerfließlich.

**Triäthylisoamylphosphoniumjodid**  $C_{11}H_{26}PJ = (C_2H_5)_3(C_5H_{11})PJ$ . Krystalle (*C.*, *H.*). —  $(C_2H_5)_3(C_5H_{11})PCL$ . *B.* Aus Triäthylphosphin und Isoamylchlorid bei 130° (COLLIE, *Soc.* 53, 721). — Sehr zerfließliche Krystalle. —  $(C_{11}H_{26}PCL)_2PtCl_4$ . Prismen. Ziemlich löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

**6. Oenanthylphosphinsäure**  $C_7H_{17}PO_3 = C_6H_{13}.CH_2.PO(OH)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 1 Thl. Oxyönanthylphosphinsäure mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure auf 200° (FOSSEK, *M.* 7, 29). — Schmelzp.: 106°. Quillt in wenig Wasser zu einer Gallerte auf. Löslich in Alkohol, Aether und Ligroin.

**Oxyönanthylphosphinsäure**  $C_7H_{17}PO_4 = OH.CH(C_6H_{13}).PO(OH)_2$ . *B.* Aus Oenanthol mit  $PCL_3$  u. s. w. (FOSSEK, *M.* 7, 27). — Monokline (ZEPHAROVICH, *M.* 7, 28) Täfelchen (aus Wasser). Erweicht bei 165° und schmilzt bei 185°. —  $Ca.C_7H_{15}PO_4$ . Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem.

**Oxyönanthylphosphorige Säure**  $C_7H_{17}PO_3 = C_6H_{13}.CH(OH).PHO.OH$ . *B.* Bei zweitägigem Erhitzen auf 85—90° (im  $CO_2$ -Strome) von 20 g Oenanthol mit 46,5 g  $H_3PO_2$  (gelöst in 126 cem  $H_2O$ ) und 40 cem Alkohol (von 90°/o) (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 320). Man verjagt den Alkohol, durch Erhitzen im  $CO_2$ -Strome, giebt dann das 15—20fache Vol. Wasser hinzu und fällt durch Bleizucker. Der (mit Wasser gewaschene) Niederschlag wird durch  $H_2S$  (in Gegenwart von  $H_2O$  zersetzt), die wässrige Lösung eingeengt und mit Aether ausgeschüttelt. — Dünne Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 55—57°. Entwickelt oberhalb 120° Oenanthol,  $H_3P$  u. s. w. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, weniger in  $CHCl_3$ . Reducirt ammoniakalische Silberlösung. —  $Ba_2\dot{A}_2$ . Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**Acetylderivat**  $C_9H_{19}PO_4 = C_6H_{13}.CH(O.C_2H_5O).PHO.OH$ . *B.* Aus der Säure und Acetylchlorid (VILLE). — Dickflüssig.

**Dioxydiönanthylunterphosphorige Säure**  $C_{14}H_{31}PO_4 = [C_6H_{13}.CH(OH)]_2PO.OH$ . *B.* Bei zweitägigem Erhitzen auf 95° (im  $CO_2$ -Strome) von 30 g Oenanthol mit 9 g  $H_3PO_2$ , gelöst in 25 cem  $H_2O$  und 30 cem Alkohol (VILLE, *A. ch.* [6] 23, 312). Man fügt das gleiche Vol. Wasser hinzu, verjagt, durch Erhitzen im  $CO_2$ -Strome auf 100°, den Alkohol und fällt den Rückstand durch das 10—15fache Vol. Wasser. Der (mit Wasser gewaschene) Niederschlag wird wiederholt in verdünnter Kalilauge gelöst und durch HCl gefällt. — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, unter Abscheidung von Oenanthol,  $PH_3$  u. s. w., gegen 160°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol; unlöslich in Aether,  $CHCl_3$  und  $CS_2$ . Zerfällt, mit verdünnter Schwefelsäure bei 135°, in Oenanthol und  $H_3PO_2$ . —  $K.C_{14}H_{30}PO_4 + 4H_2O$ . Blättchen (aus Alkohol). —  $Ba_2\dot{A}_2 + 3H_2O$ . Niederschlag, aus mikroskopischen Nadelchen bestehend. —  $Pb_2\dot{A}_2 + 3H_2O$ . Krystallkörner. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

**Diacetylderivat**  $C_{18}H_{35}PO_6 = C_{14}H_{29}PO_2(C_2H_5O)_2$ . *B.* Aus der Säure und Acetylchlorid (VILLE). — Mikroskopische Nadelchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 94°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether,  $CS_2$  und  $CHCl_3$ .

**7. Normaloktylphosphin**  $C_8H_{19}P = C_8H_{17}.PH_2$ . *B.* Aus (Heracleumöl-)Oktyljodid,  $PH_4J$  und  $ZnO$  bei 170° (MÖSLINGER, *A.* 185, 65). — Siedep.: 184—187°; spec. Gew. = 0,8209 bei 17°. —  $C_8H_{19}P.HJ$ . Krystallinisch, löslich in Aether.



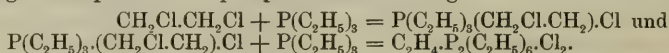
## B. Phosphine $C_nH_{2n+1}P$ .

**1. Vinyltriäthylphosphoniol**  $C_8H_9PO = C_2H_5.P(C_2H_5)_3.OH$ . *B.* Das Acetat entsteht aus  $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$ , Silberacetat und  $H_2O$  bei  $100^\circ$  (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 173). Die freie Base bildet sich beim Erhitzen der gemischten Aethylenbase  $C_2H_4.P(C_2H_5)_3.NH_2(OH)_2$ . Auch beim Erhitzen von  $C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6(HO)_2$  auf  $200^\circ$  (*J.* 1860, 338), der Oxäthylbase  $(C_2H_4.OH).P(C_2H_5)_3(OH)$  oder des Bromids  $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br = C_2H_5.P(C_2H_5)_3Br + HBr$  scheint die Vinylbase gebildet zu werden. Aus  $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$  und  $Ag_2O$  entsteht fast ausschließlich die Aethoxylbase  $(C_2H_5O).P(C_2H_5)_3.OH$ . —  $(C_2H_5)_3P.Cl$ . PtCl<sub>4</sub>. Oktaëder.

**2. Triäthylallylphosphoniumjodid**  $C_9H_{20}PJ = (C_2H_5)(C_2H_5)_3PJ$ . *B.* Aus Triäthylphosphin und  $C_3H_5J$  (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 52). — Nadeln. — Das Sulfat krystallisiert schwer, das Platindoppelsalz krystallisiert oktaëdrisch.

## C. Diphosphine.

Aethylenchlorid oder -bromid reagiren auf Trimethyl- und Triäthylphosphin ganz wie auf Ammoniak. Es entsteht zunächst eine gechlorte (oder gebromte) Base, aus welcher überschüssiges Phosphin eine Diphosphoniumbase erzeugt.



Aus der gechlorten Base kann ebenfalls eine Vinyl- und Aethoxylbase erhalten werden. Beim Behandeln der gechlorten Base mit  $NH_3$ ,  $As(C_2H_5)_3$  u. s. w. entstehen gemischte zweisäurige Basen (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 145 und 275).

**1. Methylenhexäthylidiphosphoniumchlorid**  $C_{18}H_{38}P_2Cl_2 = CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2$ . *B.* Aus  $CH_2.Cl_2$  und (2 Mol.)  $P(C_2H_5)_3$  (HOFMANN, *J.* 1860, 487). — Das Chlorid zerfällt mit  $H_2O$  augenblicklich:  $CH_2.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2 + H_2O = CH_3.P(C_2H_5)_3.Cl + (C_2H_5)_3PO + HCl$ .

**2. Hexamethyläthylendiphosphondiol**  $C_6H_{14}.P_2(CH_3)_6(HO)_2$ . *B.* Das Bromid  $C_8H_{22}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(CH_3)_6Br_2$  entsteht aus  $C_2H_4.Br_2$  und überschüssigem  $P(CH_3)_3$  (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 287). — Monokline, äußerst zerfließliche Krystalle. — Das entsprechende Jodid  $C_2H_4.P_2(CH_3)_6J_2$  bildet schwer lösliche Nadeln. —  $C_2H_4.P_2(CH_3)_6.Cl_2.PtCl_4$ . Krystallisiert (aus Salzsäure) in goldgelben Blättchen; in Wasser fast unlöslich.

**Aethylenhexäthylidiphosphoniumbromid**  $C_{14}H_{34}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Br_2$ . *B.* Aus  $C_2H_4.Br_2$  und 2 Mol.  $P(C_2H_5)_3$  in ätherischer Lösung (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 177). — Nadeln, leicht löslich in absolutem Alkohol. Unlöslich in Aether. —  $C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6.Cl_2$ . In  $H_2O$  und Alkohol äußerst lösliche Blätter. —  $C_2H_4.P_2(C_2H_5)_6J_2$ . Triklone Nadeln. Schmelzp.:  $231^\circ$ . Es löst sich schwer in Alkohol. 100 Thle.  $H_2O$  lösen bei Siedehitze 458,3 Thle. und bei  $12^\circ$  3,08 Thle. Salz. Es ist unlöslich in mäßig konc. Kalilauge. —  $C_{14}H_{34}P_2.Cl_2.PtCl_4$ . Krystallisiert (aus HCl) in orangerothen, monoklinen Nadeln. Selbst in siedendem Wasser fast unlöslich. —  $C_{14}H_{34}P_2Br_2.AgBr$ . Weiße Krystalle; entsteht aus dem Bromid und  $Ag_2O$ . Wird durch  $H_2O$  zersetzt.

Die freie Base ist ölig, äußerst kaustisch. Sie zersetzt sich beim Erhitzen über  $160^\circ$  in  $(C_2H_5)_3P$ ,  $(C_2H_5)_3PO$  und  $C_2H_4$ . Unterbricht man das Erhitzen, wenn die Temperatur auf  $190^\circ$  gestiegen ist, so hält der Rückstand eine isomere Base (Paradiphosphoniumbase), welche auch beim Erhitzen von  $C_2H_5O.P(C_2H_5)_3.OH$  auftritt (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 208). Sie giebt mit HCl und  $PtCl_4$  einen amorphen, schmutzgelben Niederschlag  $C_{14}H_{34}P_2Cl_2.PtCl_4$ , der sich leicht in siedendem Wasser löst. Durch wiederholtes Umkrystallisiren gehen die amorphen Salze in die krystallisirten der gewöhnlichen Base über.

**Trimethyläthylentriäthylidiphosphoniumbromid**  $C_{11}H_{28}P_2Br_2 = C_2H_4.P_2(C_2H_5)_3(C_2H_5)_3.Br_2$ . Entsteht aus dem Bromid  $(CH_2Br.CH_2).P(C_2H_5)_3Br$  und  $P(CH_3)_3$  (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 280). —  $C_{11}H_{28}P_2Cl_2.PtCl_4$ . Blassgelbe Schuppen.

Gemischte Phosphine (Phosphamine). **Aethylentriäthylphosphammoniumbromid**  $C_8H_{22}PNBr_2 = Br.NH_2.CH_2.P(C_2H_5)_3Br$ . *B.* Entsteht aus  $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$  und alkoholischem Ammoniak bei  $100^\circ$  (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 290). — Die freie Base ist ein stark alkalisches Oel, das beim Erhitzen in  $NH_3$  und  $C_2H_5.P(C_2H_5)_3.OH$  zerfällt. —  $C_8H_{22}PN.Cl_2.PtCl_4$ . Blassgelbe, triklone Säulen. Schwer löslich in siedendem Wasser.

**Methyläthylentriäthylphosphammoniumbromid**  $C_9H_{24}PNBr_2 = C_2H_4.P(C_2H_5)_3.NH_2(CH_3)Br$ . *B.* Aus  $C_2H_4Br.P(C_2H_5)_3Br$  und Methylamin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 295). —  $C_9H_{24}PN.Cl_2.PtCl_4$ . Lange Nadeln, in  $H_2O$  ziemlich schwer löslich.

**Trimethyläthylentriäthylphosphammoniumbromid**  $C_{11}H_{28}NPBr_2 = C_2H_5 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br_2$ . *B.* Aus  $C_2H_5Br \cdot P(C_2H_5)_3Br$  und Trimethylamin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 303). —  $C_{11}H_{28}NPCl_2 \cdot PtCl_4$ . Nadeln.

**Aethylenteträthylphosphammoniumbromid**  $C_{10}H_{26}PNBr_2 = C_2H_4 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot NH_2(C_2H_5) \cdot Br_2$ . *B.* Aus  $C_2H_4Br \cdot P(C_2H_5)_3Br$  und Aethylamin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 296). —  $C_{10}H_{26}PNCl_2 \cdot PtCl_4$ . Monokline, orangegelbe Nadeln.

**Aethylenpentäthylphosphammoniumbromid**  $C_{12}H_{30}PNBr_2 = C_2H_4 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot NH(C_2H_5)_2 \cdot Br_2$ . *B.* Aus  $C_2H_4Br \cdot P(C_2H_5)_3Br$  und Diäthylamin (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 302). —  $C_{12}H_{30}PNCl_2 \cdot PtCl_4$ . Rechteckige Tafeln.

## D. Triphosphine.

**Formylnonäthyltriphosphoniumchlorid**  $C_{19}H_{46}P_3Cl_3 = CH \cdot P_3(C_2H_5)_9 \cdot Cl_3$ . *B.* Perchlormethan wirkt sehr heftig auf Triäthylphosphin. Wird das Produkt der Einwirkung in Wasser gelöst, so fällt  $PtCl_4$  zunächst  $[CH(C_2H_5)_9P_3 \cdot Cl_3]_2 \cdot 3PtCl_4$ . Die Mutterlauge liefert Krystalle von  $[(CH_2Cl)P(C_2H_5)_3 \cdot Cl]_2 \cdot PtCl_4$  (HOFMANN, *J.* 1861, 488). Man hat also wahrscheinlich: I.  $CCl_4 + 4P(C_2H_5)_3 = C(C_2H_5)_{12}P_4 \cdot Cl_4$  und  $C(C_2H_5)_{12}P_4 \cdot Cl_4 + H_2O = CH(C_2H_5)_9P_3 \cdot Cl_3 + (C_2H_5)_3PO + HCl$ . — II.  $CCl_4 + 3P(C_2H_5)_3 = CCl(C_2H_5)_9P_3 \cdot Cl_3$  und  $CCl(C_2H_5)_9P_3 \cdot Cl_3 + 2H_2O = CH_2Cl(C_2H_5)_9P \cdot Cl + 2(C_2H_5)_3PO + 2HCl$ . — Das Platindoppelsalz ist blassgelb, in  $H_2O$  unlöslich, krystallisiert (aus heisser Salzsäure) in rechteckigen Blättchen (HOFMANN, *J.* 1859, 377).

**Formylnonäthyltriphosphoniumjodid**  $C_{19}H_{46}P_3J_3 = CH \cdot P_3(C_2H_5)_9 \cdot J_3$ . *B.* Aus Jodoform und Triäthylphosphin (HOFMANN, *J.* 1859, 377). — Krystalle, leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Behandeln mit Silbersalzen können andere Salze dargestellt werden, z. B.  $[CH(C_2H_5)_9P_3 \cdot Cl]_2 \cdot 3PtCl_4$  (s. o.). Silberoxyd wirkt jedoch nach der Gleichung ein:  $2CH(C_2H_5)_9P_3 \cdot J_3 + 3Ag_2O + 3H_2O = 4(C_2H_5)_3PO + 2P(C_2H_5)_3(CH_3) \cdot OH + 6AgJ$ .

## E. Säurephosphide.

**1. Chloracetylphosphid**  $C_2H_4ClPO = CH_2Cl \cdot CO \cdot PH_2$ . *B.* Beim Einleiten von  $PH_3$  in Chloracetylchlorid (STEINER, *B.* 8, 1179). — Pulver. Zerfällt in feuchtem Zustande langsam in  $PH_3$  und Chloressigsäure.

**Trichloracetylphosphid**  $C_2H_2Cl_3PO = CCl_3 \cdot CO \cdot PH_2$ . *B.* Aus Trichloracetylchlorid und  $PH_3$  (CLOËZ, *A. ch.* [3] 17, 309). — Krystallschuppen. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether.

**2. Triäthylallylphosphorthioharnstoff**  $C_{10}H_{20}NPS = P(C_2H_5)_3 \cdot CS \cdot N(C_2H_5)(C_3H_5)$ . *B.* Aus Allylsenöl und Triäthylphosphin, in Gegenwart von Aether (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 47). — Grobe, monokline Krystalle (aus Aether). Schmelzp.:  $68^\circ$ . Zerfällt, beim Erhitzen, in Triäthylphosphinsulfid und Allylisocyanid (H., *B.* 3, 766).  $CS \cdot NP(C_2H_5)_3(C_3H_5) = P(C_2H_5)_3S + C_3H_5 \cdot NC$ . —  $(C_{10}H_{20}NPS \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Hellgelber, schuppiger Niederschlag; schmilzt in siedendem Wasser zu einem gelben Oele.

**3. Phosphortrianhydrobrenztraubensäure**  $C_9H_5PO_6 = (CH_3 \cdot CP \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown CO \end{smallmatrix})_3$ . *B.* Man leitet in eine ätherische Brenzweinsäurelösung einen starken Strom Salzsäuregas und dann einen langsamen Strom von  $PH_3$  (MESSINGER, ENGELS, *B.* 21, 2919).  $3C_9H_4O_3 + PH_3 = C_9H_5PO_6 + 3H_2O$ . — Feine, seidenglänzende Nadeln. Sublimiert, ohne zu schmelzen, in langen, dünnen Fäden. Fast unlöslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $CS_2$  und Ligroin. Unzersetzt löslich in Essigsäure. Löst sich in Alkalien unter Zersetzung. Zerfällt, beim Kochen mit Wasser, in Brenztraubensäure und  $PH_3$ . Beim Behandeln mit Alkohol und  $HCl$  oder mit Benzoylchlorid wird Phosphor abgeschieden. Verbindet sich direkt mit 2 Mol. Anilin, mit 2 Mol. Toluylendiamin, mit 3 Mol. Phenylhydrazin.

## F. Phosphinocarbonsäuren.

**1. Trimethylphosphinoessigsäure (Phosphorbetain)**  $C_5H_{11}PO_2 = (CH_3)_3P \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} O$ . *B.* Aus Trimethylphosphin und Chloressigsäure bei  $100^\circ$  (A. MEYER, *B.* 4, 736). — Neutral reagierende, krystallinische Masse. —  $(C_5H_{11}PO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . Orangegelbe, rhom-



bische Krystalle, leicht löslich in kochendem Wasser. —  $C_6H_{11}PO_2 \cdot HJ$ . Leicht in Wasser lösliche Blättchen.

Das Chlorid des **Triäthylphosphinoessigsäureesters**  $C_{10}H_{22}PO_2Cl = Cl(C_2H_5)_3P \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  entsteht aus Chloressigester und Triäthylphosphin (HOFMANN, *J.* 1862, 334). — Klebrige Masse. Aus dem Chlorid erhält man mit  $Ag_2O$  die freie Säure  $C_8H_{17}PO_2 = (C_2H_5)_3P \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$  als strahlige Masse. —  $(C_8H_{17}PO_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ . —  $(C_8H_{17}PO_2)_2 \cdot HJ$ .

**2. Isopropylphosphincarbonsäure**  $C_4H_8PO_5 = CH_3 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot PO(OH)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Diacetonphosphinsäure mit rauchender Salpetersäure (MICHAELIS, *B.* 18, 906). Man verdampft das Gemenge, löst den Rückstand in möglichst wenig heißem Wasser und übersättigt die filtrirte Lösung mit einer heißen Barytlösung. Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser behandelt, wobei Bleiphosphat ungelöst bleibt. — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. —  $Ba_3(C_4H_8PO_5)_2$  (bei 180°). Glänzende, sehr dünne Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und noch schwerer in heißem. —  $Ag_3 \cdot C_4H_8PO_5$ . Krystallinischer Niederschlag.

**3. Cholphosphinsäure.** Siehe Cholsäure  $C_{24}H_{40}O_5$  S. 783.

### G. Phosphorhaltige Ketonderivate.

**Acetonylphosphinige Säure (Acetonphosphorige Säure)**  $C_3H_7PO_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot P(OH)_2$ . *B.* Bleibt bei der Destillation von Aceton mit Jod und Phosphor zurück (MULDER, *J.* 1864, 329). —  $Ba(C_3H_6PO_3)_2$ . Amorph, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Durch 24stündiges Kochen von Aceton mit Phosphor erhielt ZEISE (*A.* 43, 67) drei phosphorhaltige, amorphe Säuren von unbekannter Zusammensetzung.

**Diacetonphosphorchlorür**  $C_6H_{10}O_2PCl = \begin{matrix} (CH_3)_2 \cdot C \cdot O \\ CH_3 \cdot CO \cdot \dot{C}H \cdot PCl \end{matrix}$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen von 80 g sublimirtem Chloraluminium in ein Gemisch aus 500 g  $PCl_3$  und dem  $2\frac{1}{2}$ -fachen Volumen reinen (durch  $CaCl_2$  von Holzgeist befreitem) Aceton (MICHAELIS, *B.* 18, 899). Man erwärmt zuletzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht, und behandelt die dicke Masse wiederholt mit Ligroin. Die filtrirte Ligroinlösung wird erst im Wasserbade, dann direkt bis auf 130° abdestillirt und der Rückstand wieder mit Ligroin ausgeschüttelt. Hierbei bleibt ein Rest A ungelöst. Die Ligroinlösung wird im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand im Vakuum fraktionnirt. Den bei 154° bei 100 mm Druck übergehenden Antheil kühlt man ab und presst das auskrystallisirte Produkt ab. — Krystalle. Schmelzp.: 35–36°; Siedep.: 154° bei 100 mm, 235° bei 745 mm; spec. Gew. = 1,209 bei 17,5°. Wird von kaltem Wasser langsam zerlegt in HCl und Diacetonphosphinsäure; mit Alkohol entsteht ein Ester. Löst sich unzerlegt in absolutem Aether und Ligroin. Nimmt direkt (2 Atome) Chlor und Brom auf. Durch Bromwasser wird leicht Phosphorsäure abgespalten.

**Diacetonphosphortrichlorid**  $C_6H_{10}O_2PCl_3 = \begin{matrix} (CH_3)_2 \cdot C \cdot O \cdot PCl_2 \\ CH_3 \cdot CO \cdot \dot{C}HCl \end{matrix}$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung des Chlorürs  $C_6H_{10}O_2PCl$  in Ligroin (MICHAELIS, *B.* 18, 901). — Krystallmasse. Schmelzp.: 115°. Leicht löslich in Ligroin und besonders in Aether. Beim Versetzen der wässerigen Lösung mit  $AgNO_3$  fallen nur 2 Mol.  $AgCl$  aus. Erst bei längerem Kochen fällt noch 1 Mol.  $AgCl$  aus; die Lösung hält dann Phosphorsäure und Mesityloxyd.  $C_6H_{10}O_2 \cdot PCl_3 + 2H_2O = C_6H_{10}O_2 \cdot P(OH)_2Cl + 2HCl$  und  $C_6H_{10}O_2 \cdot P(OH)_2Cl + H_2O = C_6H_{10}O_2 \cdot H_3PO_4 + HCl$ .

**Chlorobromid**  $C_6H_{10}O_2PClBr = \begin{matrix} (CH_3)_2 \cdot C \cdot O \cdot PClBr \\ CH_3 \cdot CO \cdot \dot{C}HBr \end{matrix}$ . *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von Brom in Ligroin in eine Lösung von Diacetophosphorchlorür in Ligroin (MICHAELIS, *B.* 18, 900). Man wäscht das ausgefällte Produkt mit Ligroin und dann mit etwas Aether. — Krystallmasse. Schmelzp.: 142°. Raucht schwach an der Luft. Schwer löslich in Ligroin, leichter in Aether. Wird von Wasser langsam zerlegt in HCl, HBr,  $H_3PO_4$  und Mesityloxyd.

**Diacetonphosphinsäure (Isopropylacetonylphosphinsäure)**  $C_6H_{13}PO_4 + H_2O = (CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot PO(OH)_2 + H_2O$ . *B.* Beim Uebergießen von Diacetophosphorchlorür mit Wasser (MICHAELIS, *B.* 18, 902).  $C_6H_{10}O_2 \cdot PCl + 2H_2O = C_6H_{13}PO_4 + HCl$ . — *D.* Siehe Diacetophosphorchlorür. Der Rest A wird mit Wasser behandelt und die erhaltene Lösung eingedampft. — Feine Nadeln (aus Wasser). Schmelzp.: 63–64°. Wird bei 100–110° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in

Aether. Wird von rauchender Salpetersäure zu Isopropylphosphincarbonsäure oxydirt. Beim Erwärmen mit Bromwasser wird aller Phosphor als  $H_3PO_4$  abgeschieden. —  $NH_4C_6H_{11}PO_4$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $(NH_4)_3(C_6H_{11}PO_4)_3 \cdot H_2O$ . Niederschlag, erhalten durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkoholischem Ammoniak. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $K_2C_6H_{11}PO_4$ . Zerfliessliches Gummi. Sehr leicht löslich in Alkohol. —  $K_2C_6H_{11}PO_4 + C_6H_5PO_4$ . Feine Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $Mg_3C_6H_{11}PO_4 + 6H_2O$ . Blättchen. In heissem Wasser schwerer löslich als kaltem. —  $Ba(C_6H_{11}PO_4)_2 + 2H_2O$ . Feine Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $Ba_3C_6H_{11}PO_4 + 6H_2O$ . Wird durch Neutralisiren der Säure mit  $Ba(OH)_2$  erhalten. Trimetrische Tafeln. Wird erst bei  $170^\circ$  wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem. Wird aus der wässrigen Lösung, durch Alkohol, mit  $4\frac{1}{2}H_2O$  niedergeschlagen. —  $Pb_3C_6H_{11}PO_4$ . Niederschlag. Löst man das Salz in Essigsäure und versetzt mit  $NH_3$ , so fällt ein Salz  $Pb_3C_6H_{11}PO_4 + \frac{1}{2}PbO$  als Pulver aus. —  $Ag_2C_6H_{11}PO_4$ . Niederschlag.

**Diacetonphosphinsäureoxim**  $C_6H_{14}NPO_4 = (CH_3)_2CH \cdot CH \begin{matrix} PO(OH)_2 \\ \diagup \\ C(N.OH) \cdot CH_3 \end{matrix}$ . B. Bei sechsständigem Kochen einer wässrigen Lösung von Diacetonphosphinsäure mit (1 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und ( $\frac{1}{2}$  Mol.)  $Na_2CO_3$  (MICHAELIS, B. 18, 906). Man verdampft zur Trockene und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei  $169-170^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether. Starke zweibasische Säure.

## H. Phospho- und Arsenonitrile.

**I. Cyanphosphor**  $C_3N_3P = P(CN)_3$ . B. Bei 6—8ständigem Erhitzen von Cyansilber mit  $PCl_3$  auf  $130-140^\circ$  (HÜBER, WEHRHANE, A. 128, 254; 132, 279). Der gebildete Cyanphosphor wird aus dem Oelbade im Kohlensäurestrom abdestillirt. — Nadeln oder Tafeln. Schmelzp.:  $200^\circ$ . Entzündet sich schon bei Berührung mit einem erwärmten Glasstabe. Sehr wenig löslich in  $CHCl_3$ ,  $PCl_3$ ,  $CS_2$  und Aether. Zerfällt mit Wasser lebhaft in Blausäure und phosphorige Säure. Setzt sich mit Alkoholen um in HCN und Phosphorigsäureester.

**Cyanäthylphosphid**  $C_2H_5NP = C_2H_5 \cdot PH \cdot CN$ . B. Bei mehrständigem Erhitzen einer ätherischen Lösung von Phosphorwasserstoff mit Chlorcyan auf  $100^\circ$  (DARMSTÄDTER, HENNINGER, B. 3, 179).  $CNCl + PH_3 + (C_2H_5)_2O = C_2H_5 \cdot PH \cdot CN + HCl + C_2H_6O$ . — Rhombische Tafeln (aus Aether). Schmelzp.:  $49-50^\circ$ . Unzersetzt flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol, Aether.

**Rhodanphosphor**  $C_3N_3PS_2 = P(CNS)_3$ . D. Man mengt 5 Thle. Rhodanblei mit gleich viel Sand, giebt 1 Thl.  $PCl_3$  hinzu und destillirt das Produkt ab (MIQUEL, A. ch. [5] 11, 349). — Flüssig. Erstarrt nicht bei  $-20^\circ$ . Lässt sich in kleinen Mengen unzersezt verflüchtigen. Fängt bei  $260-270^\circ$  zu kochen an und zersetzt sich in höherer Temperatur unter Abgabe von  $CS_2$ . Spec. Gew. = 1,625 bei  $18^\circ$ . Löslich in Alkohol, Aether,  $CHCl_3$ ,  $C_6H_6$ ,  $CS_2$ . Wird von kaltem Wasser sehr langsam zersetzt in phosphorige Säure und Rhodanwasserstoff.

**2. Arsencyanid**  $As(CN)_3$ . B. Bei 24ständigem Erhitzen auf  $100^\circ$ , bei Luftabschluss, von 7 g fein gepulvertem Arsen mit 22,9 g CNJ und 65 ccm  $CS_2$  (GUENEZ, B. 25 [2] 561). — Hellgelbes Krystallpulver. Zerfällt, in der Hitze, in Cyan, Paracyan und Arsen. Wird durch Wasser augenblicklich in CNH und  $As_2O_3$  zerlegt. Jod erzeugt  $AsJ_3$  und CNJ.

**3. Rhodanarsen**  $As(CNS)_3$ . B. Entsteht in sehr kleiner Menge aus  $AsCl_3$  und Rhodanblei (MIQUEL, A. ch. [5] 11, 351). — Krystalle. Völlig unlöslich in Aether,  $CHCl_3$ ,  $C_6H_6$ , Chlorschwefel, Ligroin. Zerfällt, mit Wasser, in arsenige Säure und Rhodanwasserstoff.

## II. Arsenverbindungen.

### A. Arsine $C_nH_{2n+3}As$ .

Arsen verbindet sich direkt mit Alkyljodiden; Arsenalkyle bilden sich auch aus Alkyljodiden und Arsennatrium. Arsendimethylverbindungen entstehen ausserdem bei der Destillation von Arsenigsäureanhydrid mit Kaliumacetat (CADET'sche Flüssigkeit). Durch Erhitzen von Natriumarsenit mit Methyljodid wird Arsenmethylsäure gebildet.



**1. Methylverbindungen.** 1. **Arsenmonomethylehlorid**  $\text{As}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ . *B.* Kakodyltrichlorid  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_3$  zerfällt, schon bei 40–50°, in Arsenmethylehlorid und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (BAEYER, A. 107, 263). — Flüssig, siedet bei 133°. Raucht nicht an der Luft und wird von Wasser nicht zersetzt. Absorbiert bei –10° Chlor unter Bildung von krystallisiertem Tetrachlorid  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_4$ , das aber schon bei 0° in  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{AsCl}_3$  zerfällt. Schwefelwasserstoff erzeugt aus dem Dichlorid Arsenmethylsulfid  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{S}$ .

**Arsenmethyliodid**  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ . *B.* Aus Arsenmethoxyd und  $\text{HJ}$  (BAEYER, A. 107, 285). Bei der Reduktion von Arsenmethyltetraiodid durch  $\text{SO}_2$  (KLINGER, KREUTZ, A. 249, 152). — Zolllange, glänzende, gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmelzp.: 25°. Verflüchtigt sich oberhalb 200° unzersetzt. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und  $\text{CS}_2$ . Liefert mit  $\text{H}_2\text{S}$ :  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{S}$ .

**Arsenmethoxyd**  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{O}$  erhält man aus dem Chlorid und Potasche. Es krystallisiert (aus  $\text{CS}_2$ ) würfelförmig, schmilzt bei 95°, riecht nach *Asa foetida* und zersetzt sich beim Destilliren (BAEYER). Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich etwas.

Das Oxyd  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{O}$  verbindet sich mit  $\text{HJ}$  zum Jodid  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}_2$ , welches auch aus Kakodyl oder Kakodylijodid und Jod entsteht. Es bildet gelbe Nadeln, die bei etwa 25° schmelzen.

**Arsenmethylsulfid**  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{S}$ . *B.* Aus  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  (BAEYER). — Blättchen oder kleine Säulen. Schmelzp.: 110°. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht in  $\text{CS}_2$ .

**Arsenmethyldisulfid**  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ . *B.* Beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine angesäuerte Lösung von Arsenmethylsäure (G. MEYER, B. 16, 1440; KLINGER, KREUTZ, A. 249, 153).  $\text{H}_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{As}(\text{CH}_3)_2\text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . — Gelbe, gummiartige Masse (aus  $\text{CHCl}_3$ ). Riecht sehr widrig. Sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in  $\text{CS}_2$  und  $\text{CHCl}_3$ ; ziemlich leicht in Natronlauge, schwer in  $\text{NH}_3$  und daraus durch  $\text{HCl}$  fällbar. Schäumt beim Erhitzen und entwickelt Methylsulfid.  $2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{S} = (\text{CH}_3)_2\text{S} + \text{As}_2\text{S}_3$ . Wird durch verd. Salpetersäure zu Arsenmethylsäure oxydirt.

**Arsenmethylsäure**  $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$  kann aus dem Chlorid  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}_2$  mit überschüssigem Silberoxyd oder aus dem Oxyd  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{O}$  und  $\text{HgO}$  bereitet werden. In beiden Fällen erzeugt man vermittelst Aetzbaryt das Barytsalz und erhält aus diesem, durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die freie Säure (BAEYER). Entsteht auch beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Natriumarsenit mit Methyljodid und Alkohol (G. MEYER, B. 16, 1440; KLINGER, KREUTZ, A. 249, 149).  $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{CH}_3\text{J} = \text{Na}_2\text{As}(\text{CH}_3)\text{O}_3 + \text{NaJ}$ . — Große Blätter (aus Alkohol), die sich leicht in Wasser lösen. Liefert mit konc. Jodwasserstoffsäure  $\text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}_4$ . Mit  $\text{H}_2\text{S}$  entsteht  $\text{CH}_3\text{AsS}_2$ . Starke zweibasische Säure, welche Kohlensäure austreibt. —  $\text{CaAs}(\text{CH}_3)_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinisch. Löslich in verdünnter Essigsäure; wird aus dieser Lösung, nach dem Uebersättigen mit  $\text{NH}_3$ , krystallinisch gefällt (M.). —  $\text{BaAs}(\text{CH}_3)_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Wird aus der wässerigen Lösung, durch Alkohol, in Nadeln gefällt. —  $\text{Ag}_2\text{A}$ . Kleine Krystalle.

2. **Dimethylarsen (Kakodyl)**  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{As})_2 = [\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ . Bei der Destillation von Kaliumacetat mit gleich viel Arsenigsäureanhydrid erhält man ein Destillat, das wesentlich aus Dimethylarsenoxyd (Kakodyloxyd, CADET'sche Flüssigkeit), neben wenig Kakodyl, besteht.  $\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{K.C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = [\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{CO}_2$ . Durch Quecksilberoxyd führt man beide Körper in Kadokylsäure über; mit rauchender Salzsäure und Sublimat erhält man daraus Kakodylchlorid  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ . Beim Erhitzen von Kakodylchlorid mit Zink auf 100° in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre gewinnt man das freie Dimethylarsen (BUNSEN, A. 37, 1; 42, 14; 46, 1). Dasselbe entsteht auch in kleiner Menge aus Methyljodid und Arsennatrium. — Widerlich riechendes, in Wasser wenig lösliches und darin untersinkendes Oel, das bei 170° siedet. Krystallisiert bei –6° in quadratischen Tafeln. Dampfdichte = 7,1, entsprechend der Formel  $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ . Sein Verhalten entspricht dem eines ein- oder dreiwertigen Radikals (oder Metall). An der Luft entzündet es sich, ebenso im Chlorgase. Bei gemäßigtem Luftzutritt geht es in Kakodyloxyd über. Es verbindet sich direkt mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod. Sublimat wird von ihm zu Calomel reducirt. Methyljodid wirkt auf Kakodyl unter Bildung von Tetramethylarsoniumjodid:  $2\text{As}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{CH}_3\text{J} = \text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J} + \text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ . Ebenso wirkt Aethyljodid (CAHOURS, A. 122, 209).

**Kakodyloxyd**  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{As}_2\text{O} = [\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$  (BUNSEN, A. 31, 175; 37, 6). *D.* Durch Destillation von Kakodylchlorid mit Kalilauge im Kohlensäurestrom (BAEYER, A. 107, 282). — In Wasser schwer lösliches Oel von unerträglichem, zu Thränen reizendem Geruch. Erstarrt bei –25° zu Krystallschuppen. Siedep.: 120°; spec. Gew. = 1,462 bei 15°. Dampfdichte = 7,55, entsprechend der Formel  $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4\text{O}$ . Oxydirt sich langsam an der Luft zu Kakodylsäure. Verbindet sich mit Säuren.

Die Verbindung  $As_2(CH_3)_4O \cdot 2HgCl_2$  entsteht direkt aus Kakodyloxyd (CADET'scher Flüssigkeit) und Sublimat. Sie bildet rhombische Tafeln, löslich in 23,8 Thln. siedendem Wasser. Mit rauchender Salzsäure destillirt, geht  $As(CH_3)_3Cl$  über.

$As(CH_3)_2Cl$ . Etwas über  $100^\circ$  siedende Flüssigkeit. Schwerer als Wasser und darin unlöslich. Verbindet sich mit Metallchloriden. Absorbirt Chlor unter Bildung von  $As(CH_3)_2Cl_3$ . —  $6As(CH_3)_2Cl + [As(CH_3)_2]_2O$ . B. Durch Destillation von Kakodyloxyd mit verdünnter Salzsäure. — Flüssig. Siedep.:  $109^\circ$ . Dampfdichte gef. = 5,46 (=  $\frac{1}{2}$  der theoretischen Dampfdichte). —  $2As(CH_3)_2Cl \cdot Cu_2Cl_2$  (BUNSEN, A. 42, 22). —  $2As(CH_3)_2Cl \cdot PtCl_4$ . Rothbrauner Niederschlag (BUNSEN, *Berz. Jahresh.* 21, 500). Löst sich in kochendem Wasser; aus der Lösung krystallisiren farblose Nadeln:  $As_2(CH_3)_4O \cdot PtCl_2 + H_2O$ , die bei  $164^\circ$  das Krystallwasser verlieren und citronengelb werden. Sie reagieren sauer und geben mit KBr und KJ die korrespondirenden Verbindungen:  $As_2(CH_3)_4O \cdot PtBr_2 + H_2O$  (farblose Krystalle),  $As_2(CH_3)_4O \cdot PtJ_2 + H_2O$  (gelbe, feine Schuppen, kaum löslich in Wasser). Durch Behandeln der Chlorverbindung mit Silbersalzen resultiren die Verbindungen  $As_2(CH_3)_4O \cdot Pt(NO_3)_2 + H_2O$  und  $As_2(CH_3)_4O \cdot PtSO_4 + H_2O$ . —  $As(CH_3)_2Br$ . Gelbes Oel. —  $6As(CH_3)_2Br + As_2(CH_3)_4O$ . Gelbe Flüssigkeit; raucht an der Luft. —  $As(CH_3)_2J$ . Oel. Siedep.:  $160^\circ$  (CAHOURS, RICHE, A. 92, 364). —  $6As(CH_3)_2J + As_2(CH_3)_4O$ . Gelbe Krystalle. Destillirt unzersetzt. —  $As(CH_3)_2CN$  wird aus dem Oxyd und Blausäure oder aus Kakodyl und Cyanquecksilber bereitet (BUNSEN, A. 37, 23).  $[As_2(CH_3)_4 + Hg(CN)_2 = 2As(CH_3)_2CN + Hg]$ . Glänzende Säulen, schmilzt bei  $33^\circ$ , siedet bei  $140^\circ$ . Aeusserst giftig. —  $As_2(CH_3)_4S$  erhält man beim Destilliren von Kakodylchlorid mit einer Lösung von  $Ba(HS)_2$  (B., A. 37, 16). Widrig riechendes Oel. Verbindet sich direkt mit Schwefel zu Disulfid  $As_2(CH_3)_4S_2$  — rhombische Tafeln; Schmelzp.:  $50^\circ$  (B., A. 46, 16). —  $(As_2H_6)_3S \cdot 3CuS$  (B., A. 46, 47).

**Kakodylsäure**  $C_2H_7O_2As = As(CH_3)_2O(OH)$ . B. Bei der Oxydation von Kakodyl oder Kakodyloxyd mit  $HgO$  (BUNSEN, A. 46, 2). — Geruchlose, schiefrhombische Säulen. Schmelzp.:  $200^\circ$ . In Wasser sehr leicht löslich. Sehr beständig; rauchende Salpetersäure, Königswasser, wässrige Chromsäure wirken nicht ein. Auch Kaliumpermanganat ist ohne Wirkung (LA COSTE, A. 208, 32). Phosphorige Säure reducirt zu Kakodyloxyd. Die Kakodylsäure ist einbasisch, ihre Salze sind in Wasser löslich und meist amorph. Elektrisches Leitungsvermögen des Magnesiumsalzes: WALDEN, *Ph. Ch.* 1, 533. Nicht Giftig (BUNSEN; MARSHALL, GREENE, *Am.* 8, 128).

Die Säure verbindet sich direkt mit Salzsäure zu  $As(CH_3)_2HO_2 \cdot HCl$ . Diese Verbindung krystallisirt in Blättern; sie wird durch Wasser in ihre Komponenten gespalten. Beim Erhitzen im Salzsäurestrom tritt Zersetzung ein:  $As(CH_3)_2HO_2 \cdot HCl + 2HCl = As(CH_3)_2Cl_2 + CH_3Cl + 2H_2O$ . —  $As(CH_3)_2HO_2 \cdot HBr$ . Syrup, sehr unbeständig. —  $As(CH_3)_2HO_2 \cdot HFI + As(CH_3)_2FI_3$  (?). D. Durch Auflösen von Kakodylsäure in concentrirter Flusssäure. — Lange Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BUNSEN, A. 46, 45). —  $Ag \cdot As(CH_3)_2O_2$ . Lange Nadeln, sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ag \cdot As(CH_3)_2O_2 \cdot 2As(CH_3)_2HO_2$ . —  $Ag \cdot As(CH_3)_2O_2 \cdot AgNO_3$ . Schuppen, leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Schwefelwasserstoff reducirt eine wässrige Lösung der Kakodylsäure zu Kakodylsulfid.  $2As(CH_3)_2HO_2 + 3H_2S = As_2(CH_3)_4S + 2S + 4H_2O$ . Kakodylsäure Salze werden aber durch  $H_2S$  in thiokakodylsäure Salze verwandelt:  $As(CH_3)_2MeO_2 + 2H_2S = As(CH_3)_2MeS_2 + 2H_2O$ . Letztere erhält man gleichfalls bei der Einwirkung von Metallsalzen auf Kakodyldisulfid. Die freie Thiokakodylsäure (Sulfokakodylsäure) ist unbekannt (BUNSEN, A. 46, 23). —  $Pb(As \cdot C_2H_6S_2)_2$ . Kleine farblose Schuppen. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol. —  $Sb(As \cdot C_2H_6S_2)_2$ . Hellgelbe, kurze Nadeln. —  $Bi(As \cdot C_2H_6S_2)_2$ . Goldgelbe Schuppen. —  $Cu_2(As \cdot C_2H_6S_2)_2$ . Eigelbes, unlösliches Pulver. —  $Au(As \cdot C_2H_6S_2)_2$ . Gelblich-weißes, unlösliches Pulver.

Chlorphosphor wirkt auf Kakodylsäure unter Bildung von **Kakodyltrichlorid** (BAEYER, A. 107, 263).  $As(CH_3)_2HO_2 + 2PCl_5 = As(CH_3)_2Cl_3 + 2POCl_3 + HCl$ . Das Trichlorid entsteht auch direkt aus dem Monochlorid und Chlor. Es krystallisirt (aus Aether) in Säulen, raucht an der Luft, zerfällt mit Wasser in  $HCl$  und Kakodylsäure und spaltet sich schon bei  $40-50^\circ$  in Arsenmonomethylchlorid und Methylchlorid.

3. **Trimethylarsen**  $C_3H_9As = As(CH_3)_3$  entsteht aus  $AsCl_3$  und Zinkmethyl (HOFMANN, J. 1855, 538), in kleiner Menge auch aus Methyljodid und Arsennatrium (CAHOURS, RICHE, A. 92, 361). Zu seiner Darstellung destillirt man Tetramethylarsoniumjodid oder dessen Doppelsalze mit festem Kali. — Unter  $100^\circ$  siedende Flüssigkeit, die sich direkt mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Brom und Jod verbindet. Mit Jod entsteht  $As(CH_3)_3J_2$ , das aber beim Destilliren zerfällt (CAHOURS, A. 112, 228).  $As(CH_3)_3J_2 = As(CH_3)_2J + CH_3J$ . Verhält sich wie ein zweiwerthiges Radikal. Mit Methyljodid verbindet sich Trimethylarsen leicht und bildet Tetramethylarsoniumjodid. —  $As(CH_3)_3O$ . Sehr zerfließliche Krystalle.



4. **Tetramethylarsoniumjodid** (**Arsenmethyliumjodid**)  $C_4H_{12}AsJ = As(CH_3)_4J$  entsteht, neben wenig  $As(CH_3)_2$  und  $As(CH_3)_3$ , bei der Einwirkung von Methyljodid auf Arsenatrium (CAHOURS, RICHE, A. 92, 361). Beim Erhitzen von Arsen mit Methyljodid auf  $160-200^\circ$  erhält man orangerothe Krystalle der Verbindung  $As(CH_3)_4J + AsJ_3$  (CAHOURS, A. 122, 192). Beim Kochen mit Kali zerfallen diese Krystalle in  $As(CH_3)_4J$ , Jodkalium und Kaliumarsenit. — Tetramethylarsoniumjodid krystallisirt in Tafeln. Es verbindet sich mit Jod zu  $As(CH_3)_4J_2$  — braune Nadeln (CAHOURS, A. 116, 364). — Doppelsalze des Jodids mit Jodzink oder Jodcadmium erhält man beim Erhitzen von Arsenzink oder Arsencadmium mit Methyljodid auf  $180^\circ$  (CAHOURS).  $2As(CH_3)_4J \cdot ZnJ_2$ ;  $2As(CH_3)_4J \cdot CdJ_2$ . — Bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf das Jodid bildet sich Trimethylarsen und daneben schwerer flüchtiges, flüssiges **Pentamethylarsen**  $As(CH_3)_5$  (CAHOURS, A. 122, 337). Dieses wird durch Jod zersetzt nach der Gleichung:  $As(CH_3)_5 + J_2 = As(CH_3)_4J + CH_3J$  und durch Salzsäure:  $As(CH_3)_5 + HCl = As(CH_3)_4Cl + CH_4$ .

Tetramethylarsoniumjodid wird von wässriger Kalilauge nicht angegriffen. Durch Silberoxyd wird ihm aber das Jod entzogen, und man erhält freies **Tetramethylarsoniol**  $As(CH_3)_4OH$ , das in sehr zerfließlichen Tafeln krystallisirt, stark alkalisch reagirt und sich leicht mit Säuren verbindet. —  $As(CH_3)_4Br$ . Sehr zerfließlich (CAHOURS).

**2. Aethylverbindungen.** 1. **Arsenäthylchlorid**  $As(C_2H_5)Cl_3$ . Quecksilberäthyl und Chlorarsen wirken lebhaft auf einander ein (LA COSTE, A. 208, 33).  $AsCl_3 + Hg(C_2H_5)_2 = As(C_2H_5)Cl_3 + C_2H_5 \cdot HgCl$ . — Schwach obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $156^\circ$ . Reizt sehr heftig die Schleimhäute der Augen und Nase und bewirkt auf der Haut schmerzhafte Brandblasen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, in jedem Verhältniss in Alkohol, Aether, Benzol.

**Arsenäthyljodid**  $As(C_2H_5)_2J_2$  entsteht aus Arsenäthyljodid und Jod (CAHOURS, A. 116, 367).  $As(C_2H_5)_2J + J_2 = As(C_2H_5)_2J_2 + C_2H_5J$ . Durch  $Ag_2O$  erhält man aus dem Jodid Aethylarsinsäure.

**Aethylarsinsäure**  $C_2H_7AsO_3 = C_2H_5 \cdot AsO(OH)_2$ . B. Bei längerem Erwärmen von Arsenäthylchlorid mit mäßig starker Salpetersäure (LA COSTE, A. 208, 34). Die Lösung wird mit  $K_2CO_3$  neutralisirt, zur Trockene verdunstet und durch Alkohol das äthylarsinsäure Kalium ausgezogen. — Kleine Krystalle (aus Alkohol). Wird von  $KMnO_4$  zum Theil ganz verbrannt, zum Theil in Essigsäure und Arsensäure gespalten. —  $Ag_2(C_2H_5)_2AsO_3$ . Gelbliche, perlmutterglänzende Schuppen.

2. **Arsendiäthyl**  $(C_4H_{10}As)_2 = [As(C_2H_5)_2]_2$ . B. Aus Arsenatrium und Aethyljodid (LANDOLT, A. 89, 319). — Höchst unangenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Siedep.:  $185-190^\circ$ ; schwerer als Wasser. Reducirt Silber- und Quecksilberlösungen. Verbindet sich, entsprechend dem Kakodyl, direkt mit O, S, Cl, Br, J. —  $As(C_2H_5)_2J$ . In Wasser unlösliches Oel, Siedep.:  $228$  bis  $232^\circ$ ; giebt, bei der Destillation mit Zinkamalgam, Arsenäthyl (CAHOURS, RICHE). —  $As(C_2H_5)_2Cl_3 \cdot 2HgO$  (?). B. Aus  $As(C_2H_5)_2$  und  $HgCl_2$  (LANDOLT, A. 92, 369). — Krystallpulver.

**Arsendiäthylsäure** (**Aethylkakodylsäure**)  $C_4H_{10}AsO_2 = As(C_2H_5)_2O \cdot OH$ . B. Aus  $As(C_2H_5)_2$  und  $HgO$  (LANDOLT, A. 92, 365). — Große Blättchen, in Wasser leicht löslich. Schmelzp.:  $190^\circ$ . Sehr beständig; wird von konc.  $HNO_3$  oder Königswasser nicht angegriffen. —  $Ba(As(C_4H_{10}O_2)_2) \cdot As(C_2H_5)_2HO_2 + 2H_2O$ . Krystallinisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3. **Arsentriäthyl**  $C_6H_{15}As = As(C_2H_5)_3$ . B. Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Arsenatrium entstehen Arsenäthyl und Arsentriäthyl. Destillirt man hierauf, so geht zunächst nur Arsentriäthyl über. Arsenäthyliumjodid mit festem Aetzkali destillirt, giebt leicht völlig reines Arsentriäthyl (LANDOLT, A. 89, 321). Aus  $AsCl_3$  und  $Zn(C_2H_5)_2$  (HORMANN, A. 103, 357). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $140^\circ$  (bei 736 mm). Spec. Gew. = 1,151 bei  $16,7^\circ$ . Raucht an der Luft, entzündet sich aber erst beim Erwärmen. Unlöslich im Wasser. Verbindet sich direkt mit Schwefel, Jod u. s. w. Reducirt nicht Silberlösung [Unterschied von  $As(C_2H_5)_2$ ]. —  $As(C_2H_5)_3O$ .  $As(C_2H_5)_3Cl_3 \cdot Hg_2Cl_2$  (?). Nadeln, leicht löslich in Wasser (LANDOLT, A. 92, 370). —  $As(C_2H_5)_3Br_3$ . Zerfließlich (L.). —  $As(C_2H_5)_3J_2$ . Gelber, flockiger Niederschlag. Schmelzpunkt:  $160^\circ$ ; Siedep.:  $190^\circ$ . Entsteht auch bei der Destillation der Verbindung  $As(C_2H_5)_4J \cdot AsJ_3$  (CAHOURS, RICHE, A. 92, 365). —  $As(C_2H_5)_3S$ . Große Säulen; schmilzt etwas über  $100^\circ$ .

**Arsentriäthylxyd**  $C_6H_{15}AsO = As(C_2H_5)_3O$  entsteht bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Arsentriäthyl an der Luft (LANDOLT, A. 89, 325). — In Wasser nicht lösliches Oel; wird von verdünnter Salz- oder Schwefelsäure nicht aufgenommen. Mit  $HNO_3$  verbindet es sich zu salpetersaurem Salz. Dieses erhält man auch direkt aus

Arsentriäthyl und  $\text{HNO}_3$  vom spec. Gew. = 1,42. —  $2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{PdCl}_2$ . —  $2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{PtCl}_4$ . —  $4\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{PtCl}_4$  (CAHOURS, GAL, Z. 1870, 662).

4. **Arsenäthylumjodid**  $\text{C}_6\text{H}_9\text{AsJ} = \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ . B. Aus  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (LANDOLT, A. 89, 331). Arsen mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  auf  $180^\circ$  erhitzt, giebt rothe Nadeln von  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ .  $\text{AsJ}_3$  (CAHOURS, RICHE, A. 92, 364).  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  wirkt auf Arsenszink oder Arsencadmium ein unter Bildung von Doppelsalzen  $2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{ZnJ}_2$ ;  $2\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{CdJ}_2$  (CAHOURS, A. 122, 200). Alle diese Doppelsalze scheiden, beim Kochen mit Kalilauge, öliges Jodid  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$  ab. Durch Silberoxyd erhält man aus dem Jodid das stark kaustische Oxydhydrat.

$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Zerfließliche Krystalle (L.). —  $3\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot 2\text{BiCl}_3$ . Farblos (JÜRGENSEN, J. pr. [2] 3, 374). —  $[\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Kleine orangefarbene Krystalle; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LANDOLT, A. 92, 371). —  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}$ . Zerfließlich (L.). —  $3\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br} \cdot 2\text{BiBr}_3$ . Citronengelb (JÜRGENSEN, J. pr. [2] 3, 342). —  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$ . Lange Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether (L.). —  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}_3$ . Braune Nadeln (C., A. 122, 215; JÜRGENSEN, J. pr. [2] 3, 336). —  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{ZnJ}_2$ . Krystalle (aus Alkohol). —  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{CdJ}_2$ . Prismatische Nadeln. —  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot \text{AsJ}_3$ . Rothbraune Tafeln oder dünne, röthliche Nadeln (C.). —  $3\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot 2\text{BiJ}_3$ . Ziegelrothe, glänzende, sechsseitige Tafeln (JÜRGENSEN, J. pr. [2] 3, 340). —  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 \cdot \text{HSO}_4$ . Körnige Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.).

**Bromäthyltriäthylarsoniumbromid**  $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{AsBr}_2 = \text{CH}_3\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{Br}$ . B. Aus Aethylenbromid und  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  bei  $50^\circ$  (HOFMANN, A. Spl. 1, 311). — Rhombendodekaëder, äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, reichlich in siedendem. Geht, durch überschüssiges  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , in  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6 \cdot \text{Br}_2$  über. Ebenso entstehen durch  $\text{NH}_3$  u. s. w. gemischte, zweisäurige Basen. Beim Behandeln mit Silbersalzen entstehen Salze der gebromten Base  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH}$ . Durch  $\text{Ag}_2\text{O}$  werden aber beide Bromatome eliminirt unter Bildung der Vinylbase  $\text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH}$ . [Die analoge (gebromte) Phosphinbase geht, bei gleicher Behandlung, in die Oxyäthylbase  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH}$  über.] —  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Nadeln, selbst in siedendem Wasser schwer löslich.

**Arsenmethyldiäthyl**  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{As} = \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (CAHOURS, A. 122, 220). — Flüssig.

**Arsendimethyldiäthyl**  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{As} = \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$  entsteht aus  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (C.). — Flüssig.

**Arsendimethyldiäthylumjodid**  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{AsJ} = \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{J}$  entsteht leicht bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Kakodyl (CAHOURS, RICHE, A. 92, 362; CAHOURS, A. 122, 209).  $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} = \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{J} + \text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ . Ebenso, aber langsamer, wirkt Aethylbromid auf Kakodyl. —  $\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ . Sehr zerfließliche Nadeln. —  $[\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Orangefarbene Nadeln (C.). —  $\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$ . Sehr zerfließlich. —  $\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$ . Prismen. —  $\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_3$ . Braune, metallglänzende Prismen; wenig löslich in kaltem Alkohol (C.). —  $\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}_3$ . Zerfließliche Körner. —  $[\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2 \cdot \text{SO}_4$ . Oktaëder, löslich in Wasser und Alkohol (C.).

3. **Arsen und Propyljodid** verbinden sich bei  $180^\circ$  zu  $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{J} \cdot \text{AsJ}_3$ . Die Verbindung giebt, mit festem Kali destillirt, **Arsentripropyl**  $\text{As}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$  (CAHOURS, J. 1873, 519).

4. **Arsendimethyldiisoamylumjodid**  $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{AsJ} = \text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{J}$ . B. Kakodyl und Isoamyljodid reagiren bei  $180^\circ$ :  $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4 + 2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J} = \text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{J} + \text{As}(\text{CH}_3)_3\text{J}$  (CAHOURS, RICHE, A. 92, 364). — Dünne Tafeln. —  $\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{Br}$  (CAHOURS, A. 122, 212).

## B. Arsine $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{As}$ .

**Vinyltriäthylarsoniol**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AsO} = \text{C}_2\text{H}_3 \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH}$ . B. Die freie Base entsteht glatt aus  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und überschüssigem Silberoxyd (HOFMANN, A. Spl. 1, 313). —  $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AsCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . In Wasser ziemlich leicht lösliche Oktaëder. —  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AsCl} \cdot \text{AuCl}_3$ . Gelber, krystallinischer, schwerlöslicher Niederschlag.

## C. Polyarsine.

Das Verhalten des Triäthylarsins  $\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  gegen Aethylenbromid entspricht ganz dem des Triäthylphosphins (HOFMANN, A. Spl. 1, 311).



**1. Aethylenhexaäthylidiarsoniumbromid**  $C_{14}H_{34}As_2Br_2 = C_2H_4 \cdot As_2(C_2H_5)_6 \cdot Br_2$ . *B.* Aus  $C_2H_5Br \cdot As(C_2H_5)_3$  und  $As(C_2H_5)_3$  bei 150°. —  $C_{14}H_{34}As_2Cl_2 \cdot PtCl_4$ . Blassgelber Niederschlag, in Wasser schwer löslich.

## 2. Gemischte Arsenbasen.

**Aethylentriäthylarsammoniumbromid**  $C_8H_{22}AsNBr_2 = C_2H_4 \cdot As(C_2H_5)_3 \cdot NH_3 \cdot Br_2$ . *B.* Aus  $C_2H_5Br \cdot As(C_2H_5)_3$  und  $NH_3$  (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 318). —  $C_8H_{22}AsNCl_2 \cdot PtCl_4$ . In siedendem Wasser schwer lösliche Krystalle.

**Aethylenhexaäthylphospharsoniumbromid**  $C_{14}H_{34}PAsBr_2 = C_2H_4 \cdot P(C_2H_5)_3 \cdot As(C_2H_5)_3 \cdot Br_2$ . *B.* Aus  $C_2H_5Br \cdot P(C_2H_5)_3$  und  $As(C_2H_5)_3$  (HOFMANN, *A. Spl.* 1, 306). — Die freie Base zerfällt, beim Kochen mit Wasser nach, der Gleichung:  $C_2H_4 \cdot PAs(C_2H_5)_6 (HO)_2 = As(C_2H_5)_3 + (C_2H_5O)P(C_2H_5)_3 \cdot OH$ . —  $C_{14}H_{34}PAsCl_2 \cdot PtCl_4$ . Blassgelber Niederschlag, krystallisiert aus  $HCl$  in orangerothen, triklinen Prismen.

## III. Antimon- und Wismuthverbindungen.

### A. Antimonverbindungen.

**1. Methylverbindungen.** Antimondimethylsulfid  $C_4H_{12}Sb_2S_3 = [Sb(CH_3)_2]_2S_3$  entsteht, neben  $Sb(CH_3)_3S$ , beim Einleiten von  $H_2S$  in eine ätherische Lösung von Antimontriäthyl, welche an der Luft gestanden und sich oxydirt hat (LANDOLT, *J.* 1861, 571). — Gelb, unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether, leicht in Schwefelammonium. Schmilzt unter 100°.

**Antimontrimethyl**  $C_3H_9Sb = Sb(CH_3)_3$ . *D.* Antimonnatrium (1 Thl. Na und 4 Thle. Sb), mit dem gleichen Volumen Sand gemischt, wird mit Methyljodid übergossen und nach beendeter Einwirkung destillirt. Es gehen  $CH_3J$  und  $Sb(CH_3)_3$  über, die sich in der Vorlage zu  $Sb(CH_3)_4J$  vereinigen. Das trockene Antimonmethyljodid destillirt man mit Antimonkalium im  $CO_2$ -Strome (LANDOLT, *J.* 1861, 569). — Zwiebelartig riechende Flüssigkeit. Siedep.: 80,6°; spec. Gew. = 1,523 bei 15°. In Wasser wenig löslich; oxydirt sich leicht an der Luft, entzündet sich aber nur bei Anwendung größerer Quantitäten. Im Chlorgase tritt Entzündung ein. Reducirt Au, Hg und Ag aus ihren Lösungen. Verbindet sich direkt mit S, Cl u. s. w.

Das Oxyd  $Sb(CH_3)_3O$  gewinnt man aus dem Sulfat und Aetzbaryt. Es krystallisiert, löst sich leicht in Wasser und verbindet sich direkt mit  $H_2S$  und Säuren, aber nicht mit  $CO_2$ .

$Sb(CH_3)_3Cl_2$ . Hexagonale, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle. Entsteht auch aus Antimonchlorür und Quecksilbermethyl (BUCKTON, *J.* 1863, 470).  $SbCl_3 + 2Hg(CH_3)_2 = Sb(CH_3)_3Cl_2 + Hg(CH_3)_3Cl + Hg$ . —  $Sb(CH_3)_3Cl_2 \cdot Sb(CH_3)_3O$ . Oktaeder, löslich in Wasser und Alkohol. —  $Sb(CH_3)_3Br_2$ . —  $Sb(CH_3)_3Br_2 \cdot Sb(CH_3)_3O$ . Oktaeder, schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. —  $Sb(CH_3)_3J_2$ . Feine Nadeln oder sechsseitige Prismen. Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Methyljodid auf 140° (BUCKTON, *J.* 1860, 374). —  $Sb(CH_3)_3J_2 \cdot Sb(CH_3)_3O$ . Citronengelbe Oktaeder. —  $Sb(CH_3)_3S$ . Schuppen, leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. —  $Sb(CH_3)_3(NO_3)_2$ . Krystalle. —  $Sb(CH_3)_3SO_4$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**Antimontetramethyljodid**  $C_4H_{12}SbJ = Sb(CH_3)_4J$  bildet sich beim Zusammenbringen von Antimontrimethyl mit Methyljodid (LANDOLT, *A.* 84, 44). Das Jodid krystallisiert in sechsseitigen, hexagonalen Tafeln. Es löst sich in 3,3 Thln. Wasser bei 23°. Mit Silberoxyd liefert es das freie

**Antimontetramethylumhydrat**  $Sb(CH_3)_4(OH)$ , eine zerfließliche, krystallinische Substanz, welche durchaus dem Aetzkali gleicht. Das Oxyd reagirt stark alkalisch, es macht die Haut schlüpfrig, zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an, fällt Metall-oxyde, sogar Baryt. Mit Salzsäure bildet es Nebel; es sublimirt zum Theil unzersetzt; es neutralisirt die stärksten Säuren. Seine Salze krystallisiren und wirken nicht brechen-erregend. —  $Sb(CH_3)_4Cl$ . Hexagonale Krystalle, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $[Sb(CH_3)_4Cl_2] \cdot PtCl_4$ . Orangegelbes Krystallpulver, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Sb(CH_3)_4Br$ . —  $[Sb(CH_3)_4]_2S$ . Amorphes, grünes Pulver; leicht löslich in Wasser und Alkohol. Oxydirt sich sehr rasch an der Luft. —  $Sb(CH_3)_4NO_3$ . Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $[Sb(CH_3)_4]_2SO_4 + 5H_2O$ . Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Schmelzp.: 150°. —  $Sb(CH_3)_4HSO_4$ . Vierseitige Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser.

Zinkmethyl und  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$  geben bei der Destillation: **Antimontetramethyl**  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , Siedep.:  $86-96^\circ$ , und **Antimonpentamethyl**  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ , Siedep.:  $96-100^\circ$ . Beide sind in Wasser unlösliche, an der Luft nicht rauchende Flüssigkeiten (BUCKTON, *J.* 1860, 374).

**2. Aethylverbindungen.** **Antimontriäthyl**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Sb} = \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . *B.* Aus Antimonkalium und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (LÖWIG, SCHWEIZER, *A.* 75, 315). Aus  $\text{SbCl}_3$  und Zinkäthyl (HOFMANN, *A.* 103, 357) oder  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (BUCKTON, *J.* 1863, 470).  $\text{SbCl}_3 + 3\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ . — *D.* Durch Destillation von  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$  mit Zink (BUCKTON, *J.* 1860, 373). — Zwiebelartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.:  $158,5^\circ$  bei 730 mm; spec. Gew. = 1,3244 bei  $16^\circ$ . Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit weißer Flamme. Mit rauchender Salzsäure entsteht Antimontriäthylchlorid und Wasserstoff.

**Antimontriäthoxyd**  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$  kann aus dem Jodid  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$  mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ , oder aus dem Sulfat mit Baryt dargestellt werden. Bei der Oxydation einer ätherischen Lösung von Antimontriäthyl an der Luft entsteht das freie Oxyd, neben der im Aether (Alkohol) unlöslichen, amorphen Verbindung  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$  (LÖWIG, *A.* 88, 223). — Antimontriäthoxyd ist ein in Wasser leicht lösliches Oel. Es verbindet sich direkt mit Säuren und fällt Metalloxyde.

Salze: LÖWIG, SCHWEIZER; MERK, *A.* 97, 329; STRECKER, *A.* 105, 306. —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$ . Flüssig. Spec. Gew. = 1,540 bei  $17^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2 \cdot \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ . *D.* Aus dem Oxyjodid und  $\text{HgCl}_2$  (M.). — Strahlige, zerfließliche Masse (M.). —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}_2$ . Flüssig. Spec. Gew. = 1,953 bei  $17^\circ$ . Erstarrt bei  $-10^\circ$  krystallinisch. —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$ . Entsteht auch beim Erhitzen von Antimon mit Aethyljodid auf  $140^\circ$  (BUCKTON). Nadeln. Schmelzp.:  $70,5^\circ$ . Löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2 \cdot \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ . *D.* Durch Behandeln des Jodids mit  $\text{NH}_3$  (M.); durch Zusammenbringen von Antimontriäthyljodid und -Oxyd (Str.). — Oktaeder oder Tetraeder. —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$ . Silberglänzende, unangenehm riechende Krystallmasse. Lässt sich aus dem Oxyd und  $\text{H}_2\text{S}$  oder durch direkte Vereinigung von  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  mit Schwefel darstellen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aether. —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ . *D.* Durch Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in eine wässrige Lösung des basischen Oxydes  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$  oder aus  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (LÖWIG, *A.* 88, 324). — Hellgelbes, übelriechendes Pulver. —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{NO}_3)_2$ . *D.* Durch Auflösen von  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in verdünnter Salpetersäure. — Grobe, rhomboïdale Krystalle. Schmelzp.:  $62,5^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} \cdot \text{HNO}_3$ . *D.* Aus dem Oxyjodid und  $\text{AgNO}_3$  (M.). — Rhomboïdale Krystalle. —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{SO}_4$  lässt sich am besten aus  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}$  und  $\text{CuSO}_4$  darstellen. Es krystallisiert und schmilzt bei  $100^\circ$ . Ziemlich löslich in Alkohol, äußerst leicht in Wasser. —  $2\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ . *B.* Aus dem Oxyjodid und Silbersulfat (M.). — Zerfließliche, gummiartige Masse.

**Antimontetraäthylumjodid**  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{SbJ} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . *B.* Man erhitzt Antimontriäthyl mit Aethyljodid und Wasser auf  $100^\circ$  (LÖWIG, *A.* 97, 322). — Krystallisiert in hexagonalen Säulen. 100 Thle. Wasser lösen bei  $20^\circ$  19,02 Thle. wasserfreies Salz. Silberoxyd bildet daraus die freie Base  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{OH}$ . Dieselbe ist ein stark kaustisches, dickes Oel, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, dem Aetzkali in jeder Hinsicht vergleichbar. Schwefelwasserstoff verbindet sich direkt mit der Base, ohne dass Schwefelantimon gebildet wird. Die Salze des Antimonäthylums krystallisieren, sind aber meist zerfließlich.

$\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ . Zerfließliche Nadeln. —  $2\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot 3\text{HgCl}_2$ . Blätter, löslich in Wasser und Alkohol. —  $4\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot 3\text{HgCl}_2$ . Pulver, schwer löslich in Wasser. —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot \text{BiCl}_3$ . Farblos (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 347). —  $2\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$ . Gelbe Krystalle, ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (BUCKTON, *J.* 1860, 373). —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br} + x\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $3\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br} \cdot 2\text{BiBr}_3$ . Hellgelb (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 342). —  $2\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot 3\text{HgJ}_2$ . Hexagonale Säulen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. —  $4\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot 3\text{HgJ}_2$ . Krystalle, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol. —  $3\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot 2\text{BiCl}_3$ . Gelbrothe, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN). —  $3\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot 2\text{BiBr}_3$  (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 343). —  $3\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} \cdot 2\text{BiJ}_3$ . Rothe, sechsseitige Tafeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 340). —  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NO}_3$ . Zerfließliche, lange Nadeln. —  $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2 \cdot \text{SO}_4$ . Äußerst zerfließliche, kleine Krystalle. — Oxalat  $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4$ . Krystallinisch.

**Antimonpentaäthyl**  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_5$ , bei  $96-100^\circ$  siedende Flüssigkeit, soll bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Antimontriäthyljodid entstehen (BUCKTON, *J.* 1860, 374).

**Antimonmethytriäthylumjodid**  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{J}$ . *B.* Aus  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  (FRIEDLÄNDER, *J.* 1857, 423). — Rhombische Säulen, löslich in 2 Thln. Wasser bei  $20^\circ$ . Silberoxyd erzeugt die freie Base  $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{OH}$ , als ein dickes, stark kaustisches Oel, deren Salze krystallisieren.



$\text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ . Kleine Nadeln. —  $\text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J.HgJ}_2$ . Kleine, rhombische Tafeln. —  $2\text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J.3HgJ}_2$ . Gelbe Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether. —  $[\text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{SO}_4$ . Aeußerst zerfließlich; Schmelzp.:  $100^\circ$ . — Oxalat  $[\text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Nadeln; ziemlich leicht löslich in Wasser. — Di-oxalat  $\text{Sb}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_3.\text{HC}_2\text{O}_4$ . Leicht lösliche Nadeln.

**3. Isoamylverbindungen.** Antimondiisoamyl  $(\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Sb})_2 = [\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2]_2$  entsteht bei der Destillation von Antimontriisoamyl (BERLÉ, A. 97, 320). — Flüssig, schwerer als Wasser. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Aether; unlöslich in Wasser. Raucht nicht an der Luft, explodirt aber heftig im Sauerstoffgase. Die Salze sind amorph.

Antimontriisoamyl  $\text{C}_{15}\text{H}_{33}\text{Sb} = \text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ . B. Aus Antimonkalium und  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{J}$  (CRAMER, J. 1855, 590; BERLÉ, A. 97, 316). — An der Luft rauchende, aber nicht selbstentzündliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,0587 (CRAMER); = 1,1333 bei  $17^\circ$  (BERLÉ).

Das Oxyd ist eine bräunlichgelbe, sehr zähe, harzige Masse. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in absolutem Alkohol.

$\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{Cl}$ . Zähflüssig. Löslich in Alkohol und Aether; wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt (B.). —  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{Br}_2$  und  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{J}_2$  sind ölig. —  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{S.Sb}_3\text{S}_3$  (?) (B.). —  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3(\text{NO}_3)_2$ . Feine Krystalle; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (B.). —  $\text{Sb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3.\text{SO}_4$ . Öelartig.

## B. Wismuthverbindungen.

**1. Methylverbindungen.** Methylwismuthchlorid  $\text{CH}_3\text{BiCl}_2$ . B. Beim Versetzen einer Eisessiglösung von  $\text{BiCl}_3$  mit Wismuthtrimethyl (MARQUARDT, B. 20, 1520). — Blättchen. Schmelzp.:  $242^\circ$ . Unlöslich in Aether; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig. —  $\text{CH}_3\text{BiBr}_2$ . Gelbes Pulver. Schmelzp.:  $214^\circ$  (MARQUARDT). Unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. —  $\text{CH}_3\text{BiJ}_2$ . B. Aus  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{CH}_3\text{J}$  bei  $200^\circ$  (M.). — Glänzende, ziegelrothe Krystalle, die im auffallenden Lichte grün sind. Schmilzt unter Zersetzung bei  $225^\circ$ . Schwer löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol.

Oxyd  $\text{CH}_3\text{BiO}$ . B. Eine frisch bereitete ätherische Lösung von Wismuthtrimethyl [aus  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  und  $\text{BiBr}_3$  bereitet] wird sofort mit doppelt so viel  $\text{BiBr}_3$  versetzt, als zur Darstellung des  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  erforderlich war. Der gebildete Niederschlag wird mit Aether gewaschen, in Alkohol gelöst und durch  $\text{NH}_3$  gefällt (M., B. 20, 1522). — Entzündet sich beim geringsten Erwärmen, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temperatur. Unlöslich in Wasser. Löst sich, frisch gefällt, sehr leicht in Natronlauge, schwer oder gar nicht in  $\text{NH}_3$ .

Dimethylwismuthchlorid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BiCl} = (\text{CH}_3)_2\text{BiCl}$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine stark abgekühlte Lösung von  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  in Ligroin (MARQUARDT, B. 20, 1519). — Krystallpulver. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol. Verbrennt bei gelindem Erhitzen. Lässt sich nicht unzersetzt umkrystallisiren. —  $(\text{CH}_3)_2\text{BiBr}$ . Pulver (M.) Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol.

Hydroxyd  $\text{C}_2\text{H}_5\text{BiO} = (\text{CH}_3)_2\text{BiOH}$ . B. Man versetzt eine frisch bereitete ätherische Lösung von 2 Mol.  $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$  mit (1 Mol.)  $\text{BiBr}_3$  und zerlegt das ausgeschiedene, ölige Doppelsalz durch Wasser (MARQUARDT, B. 20, 1523). — Krystallinisch. Verbrennt sofort nach dem Trocknen. Wird von Salzsäure in  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{CH}_4$  zerlegt. Liefert mit  $\text{CH}_3\text{J}$  bei  $100^\circ$   $\text{CH}_3\text{BiJ}_2$ .

Wismuthtrimethyl  $\text{C}_3\text{H}_9\text{Bi} = \text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ . B. Beim Eingießen einer ätherischen Lösung von  $\text{BiBr}_3$  in eine ätherische Lösung von etwas überschüssigem  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  (MARQUARDT, B. 20, 1517). Man destillirt den Aether, im Kohlensäurestrom, ab, zerlegt den Rückstand im Wasserstoffstrom durch Natron und destillirt das freie Wismuthtrimethyl im Wasserstoffstrom. — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $110^\circ$ . Raucht an der Luft; explodirt heftig beim Erhitzen an der Luft. Spec. Gew. = 2,30 bei  $18^\circ$ . Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. Wird durch konc.  $\text{HCl}$  in  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{CH}_4$  zerlegt. Liefert mit Chlor oder Brom die Verbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{BiCl}$ , resp.  $(\text{CH}_3)_2\text{BiBr}$ . Verbindet sich mit  $\text{BiCl}_3$  (oder  $\text{BiBr}_3$ ) zu  $\text{CH}_3\text{BiCl}_2$  (oder  $\text{CH}_3\text{BiJ}_2$ ); verbindet sich bei  $200^\circ$  mit  $\text{CH}_3\text{J}$  zu  $\text{CH}_3\text{BiJ}_2$ .

**2. Aethylverbindungen.** Gießt man eine warme, verdünnte, alkoholische Lösung von  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in eine eben solche Lösung von  $\text{HgCl}_2$ , so wird Calomel gefällt. Giebt

man aber umgekehrt das Sublimat in die Wismuthtriäthyllösung, so krystallisirt, beim Erkalten, **Wismuthäthylchlorid**  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$  in Blättchen (DÜNHaupt, A. 92, 371).  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 2\text{HgCl}_2 = \text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{HgCl}$ . Entsteht auch aus  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  und  $\text{BiCl}_3$  (MARQUARDT, B. 20, 1521). Aus diesem Chlorid gewinnt man, mit KJ, das in goldgelben, sechsseitigen Blättchen krystallisirende Jodid  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$ . Das Jodid giebt, beim Zerlegen mit Kali, das Oxyd  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ . Dies ist ein gelbes, amorphes Pulver, das sich an der Luft entzündet. Es verbindet sich mit Säuren zu wenig beständigen Salzen. —  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{NO}_3)_2$ . Strahlig-krystallinische Masse.

**Diäthylwismuthbromid**  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BrBi} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{BiBr}$ . B. Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  in Lignoïn (MARQUARDT, B. 20, 1521). — Pulverig. Entzündet sich an der Luft.

**Wismuthtriäthyl**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Bi} = \text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (BREED, A. 82, 106). B. Aus Wismuthkalium (durch Glühen von 5 Thln. Wismuth mit 4 Thln. Weinstein bereitet) und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Aus  $\text{BiBr}_3$  und Zinkäthyl (MARQUARDT, B. 20, 1519). — Höchst unangenehm riechendes, in Wasser unlösliches Oel. Lässt sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich mit Explosion. Siedet unzersetzt bei  $107^\circ$  bei 79 mm (M.). Raucht an der Luft und entzündet sich. Spec. Gew. = 1,82. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Lignoïn. Eine ätherische Wismuthäthyllösung scheidet an der Luft  $\text{Bi}(\text{HO})_3$  ab. Verbindet sich direkt mit Cl, Br. Seine Verbindungen sind sehr unbeständig. —  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}\cdot\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Gelb, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Schwefelammonium (DÜNHaupt, A. 92, 375).

**3. Isobutylverbindungen.** **Wismuthisobutyldibromid**  $(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{BiBr}_2$ . B. Beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Wismuthtriisobutyl und  $\text{BiBr}_3$  (MARQUARDT, B. 21, 2040). — Honiggelbe Prismen. Schmelzp.:  $124^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und Eisessig.

**Wismuthdiisobutylbromid**  $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BiBr} = (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{BiBr}$ . B. Beim Eintröpfeln, in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre, einer Lösung von 1 Mol. Brom (in Lignoïn) in eine stark gekühlte Lösung von 1 Mol. Wismuthtriisobutyl in Lignoïn (MARQUARDT, B. 21, 2039). — Tafeln. Verbrennt beim Stehen an der Luft und beim Erwärmen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Lignoïn.

**Wismuthtriisobutyl**  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Bi} = (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Bi}$ . B. Aus Zinkisobutyl und  $\text{BiBr}_3$  (MARQUARDT, B. 21, 2038). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Siedet unter partieller Zersetzung bei  $160$ – $162^\circ$  bei 74 mm.

**4. Wismuthisoamyverbindungen:** MARQUARDT, B. 21, 2041.

## III. Bor- und Siliciumverbindungen.

### A. Borverbindungen.

(FRANKLAND, A. 124, 129).

Durch Zinkalkyle wird den Borsäureestern der Sauerstoff entzogen. Die Reaktion beruht auf einem Austausch des Alkoholrestes (OR) im Ester gegen das Alkyl der Zinkverbindung:  $2\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = 2\text{B}(\text{CH}_3)_3 + 3\text{Zn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . — Die Boralkyle sind leicht flüchtige, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten, die sich an der Luft entzünden und mit grüner Flamme verbrennen. Im Chlorgase verbrennen sie explosionsartig. Sie verbinden sich direkt mit Ammoniak zu krystallisirten Verbindungen, welche durch Säuren leicht wieder in ihre Bestandtheile zerfallen.

**I. Bortrimethyl**  $\text{C}_3\text{H}_7\text{B} = \text{B}(\text{CH}_3)_3$ . Gas, von unerträglich scharfem Geruch; spec. Gew. = 1,9108. Wird bei  $10^\circ$  und einem Drucke von drei Atmosphären flüssig. —  $\text{B}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{NH}_3$  kann (aus Aether) in Krystallen erhalten werden. Schmelzp.:  $56^\circ$ ; Siedep.:  $110^\circ$ .

Aetzkallilösung absorbiert Bortrimethyl mit großer Begierde. Die Lösung trocknet im Vakuum zu einem Gummi ein. Die entstandene Verbindung  $\text{B}(\text{CH}_3)_3\text{K}\cdot\text{OH}$  gewinnt man leichter aus der  $\text{NH}_3$ -Verbindung und alkoholischem Kali. Mit Natron, Kalk und Baryt bildet Bortrimethyl ähnliche Verbindungen.

**2. Bortriäthyl**  $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{B} = \text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . D. Aus  $\text{BCl}_3$  und Zinkäthyl (FRANKLAND, J. 1876, 469). — Scharf riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $95^\circ$ ; spec. Gew. = 0,6961 bei  $23^\circ$ . Kon-



centrirte Salzsäure wirkt beim Erwärmen langsam ein; es entweicht Aethan, und es entsteht wahrscheinlich  $B(C_2H_5)_3Cl$ . —  $B(C_2H_5)_3.NH_3$ . Flüssig.

Bei der Oxydation von Bortriäthyl an der Luft und dann in Sauerstoff entsteht das Oxyd  $B(C_2H_5)_3O_2$ , als eine nicht ganz unzersetzt bei  $125^\circ$  siedende Flüssigkeit. Wasser zersetzt das Oxyd augenblicklich in Alkohol und Aethylborsäure  $B(C_2H_5)(HO)_2$ . Diese krystallisiert, lässt sich leicht sublimiren, löst sich leicht in Wasser, reagirt sauer, verbindet sich aber nicht mit Basen.

Wirken 2 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. Borsäureester, so erhält man Diborsäure-äthylpentaäthylat  $C_6H_5.B(OC_2H_5)_2 + B(OC_2H_5)_3 = [2B(OC_2H_5)_3 + Zn(C_2H_5)_2 - C_2H_5.Zn(OC_2H_5)]$  (FRANKLAND, *J.* 1876, 468). Siedep.:  $112^\circ$ . Wird von Wasser in Aethylborsäure, Borsäure und Alkohol zerlegt. — Zinkäthyl erzeugt damit

Diäthylborsäureäthylat  $C_6H_5BO = C_2H_5O.B(C_2H_5)_2$ . Siedep.:  $102-103^\circ$ . Geht durch trockenen Sauerstoff in Aethylborsäurediäthylat  $(C_2H_5O)_2.B.C_2H_5$  über. Mit Wasser zerfällt Diäthylborsäureäthylat in Alkohol und Diäthylborsäure  $HO.B(C_2H_5)_2$  — eine unbeständige Verbindung, die an der Luft Sauerstoff absorbiert und dann unter  $8^\circ$  Krystalle von  $C_2H_5O.B(C_2H_5).OH$  abscheidet. Dieser Körper  $C_2H_5O.B(C_2H_5).OH$  zerfällt mit Wasser in Alkohol und Aethylborsäure.

## B. Siliciumverbindungen.

Durch Zink- oder Natriumalkyle kann den Kieselsäureestern successive Sauerstoff entzogen werden. Auch hier, wie beim Bortriäthyl, beruht die Reaktion nicht auf einer einfachen Sauerstoffentziehung, sondern es tritt doppelte Umsetzung ein:  $2Si(OCH_3)_4 + Zn(C_2H_5)_2 + Na_2 = 2Si(OCH_3)_3(C_2H_5) + 2CH_3.ONa + Zn$ . Die sauerstofffreien Endprodukte gewinnt man leichter aus Chlorsilicium und Zinkalkylen. Es sind indifferente Flüssigkeiten, den tertiären Grenzkohlenwasserstoffen direkt vergleichbar. In den Formeln  $C(CH_3)_4$  und  $Si(CH_3)_4$  kann man das Silicium als den Kohlenstoff substituierend betrachten.

**1. Siliciumtetramethyl**  $C_4H_{12}Si = Si(CH_3)_4$ . *B.* Man erhitzt Zinkmethyl mit Chlorsilicium auf  $120^\circ$  (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 136, 203). — Bei  $30-31^\circ$  siedende Flüssigkeit, leichter als Wasser.

**2. Aethylverbindungen.** Siliciumtetraäthyl  $C_8H_{20}Si = Si(C_2H_5)_4$  ist das Endprodukt der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäuretetraäthylester. Man erhält es leichter durch Erhitzen von  $SiCl_4$  mit Zinkäthyl auf  $160^\circ$  (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 127, 31; 138, 19). — Bei  $153^\circ$  siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,8341 bei  $0^\circ$ . Sehr beständig. Unlöslich in konzentrierter Schwefelsäure. Wird von konzentrierter Kalilauge und Salpetersäure nicht angegriffen. Chlor wirkt darauf unter Bildung von  $HCl$  und Silicononylchlorid. Aethylchlorid entsteht hierbei nicht.

Silicononylchlorid  $SiC_8H_{19}Cl$  ist eine bei  $185^\circ$  siedende Flüssigkeit (FRIEDEL, CRAFTS, *A.* 138, 20). Beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Alkohol auf  $180^\circ$  liefert sie das Acetat  $C_2H_5O_2.SiC_8H_{19}$ , eine bei  $208-214^\circ$  siedende Flüssigkeit, die, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $120^\circ$ , verseift wird. Man erhält so den Silicononylalkohol  $SiC_8H_{19}.OH$ , eine bei  $190^\circ$  siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche mit Natrium Wasserstoff entwickelt (FR., CR., *A.* 138, 22).

Hexäthylsilicium  $C_{12}H_{30}Si_2 = Si_2(C_2H_5)_6$ . *B.* Aus  $Si_2J_6$  und Zinkäthyl (FRIEDEL, LADENBURG, *A. ch.* [5] 19, 401). — Flüssig. Siedep.:  $250-253^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8510 bei  $0^\circ$ ; = 0,8403 bei  $20^\circ$ .

Orthosilicopropionsäuretriäthyläther  $C_8H_{20}SiO_3 = C_2H_5.Si(OC_2H_5)_3$ . *B.* Aus dem Chlorhydrin  $Si(OC_2H_5)_3Cl$  (S. 346), Zinkäthyl und Natrium (FRIEDEL, LADENBURG, *A.* 159, 259); bequemer aus Kieselsäuretetraäthylester, Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, *A.* 164, 300). — Bei  $158,5^\circ$  siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,9207 bei  $0^\circ$ . Konzentrierte Kalilauge zerlegt den Aether, beim Kochen, heftig in Alkohol und Silicopropionsäure.  $Si(C_2H_5)_4O_3 + 2H_2O = Si(C_2H_5)_3HO + 3C_2H_5O$ . Chlorphosphor wirkt nach der Gleichung:  $Si(C_2H_5)_4O_3 + PCl_5 = Si(C_2H_5)_3O_2Cl + POCl_3 + C_2H_5Cl$ . Das entstandene Chlorid  $Si(C_2H_5)_3O_2Cl$  siedet bei  $148-153^\circ$ . Orthosilicopropionsäureäther wird von konzentrierter Schwefelsäure momentan zersetzt. Säurechloride (namentlich Benzoylchlorid) wirken unter Bildung von Siliciumäthyltrichlorid.  $Si(C_2H_5)_4O_3 + 3C_7H_5OCl = Si(C_2H_5)_3Cl_3 + 3C_7H_5O_2.C_2H_5$  (Benzoesäureäthylester).

Siliciumäthyltrichlorid  $Si(C_2H_5)_3Cl_3$  ist eine an der Luft rauchende, bei  $100^\circ$  siedende Flüssigkeit, die durch Wasser heftig zersetzt wird in  $HCl$  und Silicopropionsäure (LADENBURG, *A.* 164, 306).

**Silicopropionsäure**  $C_2H_5SiO_2 = C_2H_5SiO.OH$  gewinnt man am bequemsten durch Erwärmen von Orthosilicopropionäther mit wässrigem Jodwasserstoff (LADENBURG, A. 164, 305).  $Si(C_2H_5)_2O_3 + 3HJ = Si(C_2H_5)HO_2 + 3C_2H_5J + H_2O$ . Sie ist ein amorphes, der Kieselsäure ähnliches Pulver, unlöslich in Wasser und in kochender Sodalösung (FRIEDEL, LADENBURG, A. 159, 271). Sie löst sich in concentrirter Kalilauge und wird daraus, durch Säuren, nur unvollständig niedergeschlagen. Erst beim Verdampfen zur Trockne hinterbleibt unlösliche Silicopropionsäure. Dieselbe verglimmt beim Erhitzen.

**Siliciumdiäthyläther**  $C_4H_{10}SiO_2 = (C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$ . B. Wie Orthosilicopropionsäureäther, unter Anwendung einer entsprechend größeren Menge von Zinkäthyl und Natrium. Entsteht auch aus  $Si(OC_2H_5)_3Cl$  und  $Zn(C_2H_5)_2$  (LADENBURG, A. 164, 307). — Bei  $155,8^\circ$  siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,8752 bei  $0^\circ$ . In Wasser unlöslich, wird von alkoholischem Ammoniak nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure scheidet keine Silicopropionsäure ab. Concentrirte Kalilauge wirkt, selbst bei Siedehitze, nur langsam ein, unter Bildung von Silicopropionsäure. Bei der Einwirkung von Säurechloriden wird je ein Aethoxyl  $OC_2H_5$  durch Chlor vertreten.

Mit Acetylchlorid  $C_2H_3OCl$  entsteht bei  $200^\circ$  **Siliciumtriäthylchlorhydrin**, eine bei  $146-148^\circ$  siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit (L., A. 164, 309).  $Si(C_2H_5)_2O_2 + C_2H_3OCl = C_2H_3O_2.C_2H_5 + (C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)Cl$ .

Siliciumdiäthyläther, mit zwei Molekülen Benzoylchlorid auf  $250^\circ$  erhitzt, liefert **Siliciumdiäthylchlorid**  $Si(C_2H_5)_2Cl_2$ :  $Si(C_2H_5)_2O_2 + 2C_6H_5O.Cl = 2C_6H_5O_2.C_2H_5 + Si(C_2H_5)_2Cl_2$ . Dies ist eine an der Luft rauchende, bei  $128-130^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche, durch Wasser, in  $HCl$  und Siliciumdiäthoxyd  $Si(C_2H_5)_2O$  zerlegt wird (LADENBURG, A. 164, 310).

**Siliciumdiäthoxyd**  $C_4H_{10}SiO = Si(C_2H_5)_2O$ . B. Siehe Siliciumdiäthyläther. Entsteht auch bei der Oxydation von Siliciumteträthyl (FRIEDEL, CRAFTS, A. ch. [4] 9, 5). Man erhält es am leichtesten beim Kochen von Siliciumdiäthyläther mit wässrigem Jodwasserstoff (LADENBURG, A. 164, 312).  $Si(C_2H_5)_4O_2 + 2HJ = Si(C_2H_5)_2O + 2C_2H_5J + H_2O$ . — Zäher, in Wasser unlöslicher Syrup, der über  $360^\circ$  unzersetzt siedet.

**Silicoheptyläthyläther**  $SiC_8H_{20}O = (C_2H_5)_3Si.OC_3H_7$ . B. Aus Siliciumdiäthyläther, Zinkäthyl und Natrium (LADENBURG, A. 164, 313). — Bei  $153^\circ$  siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,8404 bei  $4^\circ$ . Löslich in concentrirter Schwefelsäure. Wird von alkoholischem Ammoniak bei  $250^\circ$  nicht angegriffen. Acetylchlorid wirkt bei  $180^\circ$  ein:  $Si(C_2H_5)_3O + C_2H_3OCl = Si(C_2H_5)_3Cl + C_2H_3O_2.C_2H_5$ . **Silicoheptylchlorid**  $Si(C_2H_5)_3Cl$  ist eine bei  $143,5^\circ$  siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0,9249 bei  $0^\circ$  (LADENBURG, A. 164, 315). Wasser wirkt darauf langsam, alkoholisches Ammoniak sofort ein. Zersetzt man das Chlorid durch verdünntes, nicht überschüssiges, wässriges Ammoniak unter Abkühlen, so erhält man

**Triäthylsilicol**  $C_6H_{16}SiO = (C_2H_5)_3Si.OH$ . D. Siehe essigsäures Triäthylsilicol. — Stark campherig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $154^\circ$ ; spec. Gew. = 0,8709 bei  $0^\circ$  (LADENBURG, A. 164, 316, 319). Verhält sich wie ein Alkohol. Entwickelt mit Natrium Wasserstoff. Leitet man in die ätherische Lösung der Natriumverbindung trockene Kohlensäure, so scheidet sich amorphes silicoheptylkohlensaures Natrium  $Si(C_2H_5)_3.CO_3Na$  aus. Dieses Salz ist sehr unbeständig, zerfließt an der Luft und hinterläßt, beim Glühen, reine Soda, aber kein Silicol:  $2Si(C_2H_5)_3.CO_3Na = Na_2CO_3 + CO_2 + Si_2(C_2H_5)_6O$ . Oxydationsmittel ( $CrO_3$ ,  $KMnO_4$ ) sind ohne Wirkung auf Triäthylsilicol. Rauchende Schwefelsäure bildet, beim Erwärmen, Silicopropionsäure:  $Si(C_2H_5)_3(OH) + SO_3 = Si(C_2H_5)_3HO_2 + SO_2 + 2C_2H_4 + H_2$ . Beim Erhitzen mit  $HJ$  (Siedep.:  $127^\circ$ ) auf  $200^\circ$ , entsteht Siliciumdiäthylxyd:  $Si(C_2H_5)_3OH = Si(C_2H_5)_2O + C_2H_5$ .

**Essigsäures Triäthylsilicol (Silicoheptylessigester)**  $C_8H_{18}SiO_2 = (C_2H_5)_3Si.O.C_2H_3O$  entsteht beim Erhitzen von Silicoheptyläthyläther mit Essigsäureanhydrid auf  $250^\circ$  (LADENBURG, A. 164, 317). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $168^\circ$ ; spec. Gew. = 0,9030 bei  $0^\circ$ . Beim Kochen mit Sodalösung entsteht Triäthylsilicol (Darstellungsmethode desselben).

**Silicoheptyloxyd**  $C_{12}H_{30}Si_2O = Si_2(C_2H_5)_6O$  (LADENBURG, A. 164, 325). B. Bei der Einwirkung von  $P_2O_5$  auf Triäthylsilicol; durch Füllen der Lösung von Silicoheptyläthyläther in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit Wasser:  $2Si(C_2H_5)_3O + 2H_2SO_4 = Si_2(C_2H_5)_6O + 2C_2H_5.HSO_4 + H_2O$ ; durch Kochen von Silicoheptyläthyläther mit  $HJ$  (Siedep.:  $127^\circ$ ):  $2Si(C_2H_5)_3O + 2HJ = Si_2(C_2H_5)_6O + 2C_2H_5J + H_2O$ ; aus Silicoheptylchlorid  $Si(C_2H_5)_3Cl$  und Kalilösung. Silicoheptyloxyd entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung von Siliciumteträthyl, und bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf  $Si_2Cl_6O$  (FRIEDEL, LADENBURG, A. 147, 363). — Bei  $231^\circ$  siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,8590 bei  $0^\circ$  (LADENBURG, A. 164, 326). Löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus



durch Wasser unverändert ausgefällt, wenn jede Erhitzung vermieden wird; im anderen Falle entsteht Triäthylsilicol.

**Silicoheptylhydrür**  $C_6H_6Si = Si(C_2H_5)_3H$  erhält man, neben Siliciümäthyl, bei der endlichen Reduktion des Kieselsäuretetraäthylesters mit  $Zn(C_2H_5)_2$  und Na (LADENBURG, A. 164, 327). — Bei 107° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,7510 bei 0°. In Wasser und concentrirter  $H_2SO_4$  unlöslich. Rauchende Salpetersäure wirkt explosionsartig ein. Rauchende Schwefelsäure oxydirt leicht zu Silicoheptyloxyd:  $2Si(C_2H_5)_3H + 2SO_3 = Si_2(C_2H_5)_6O + 2SO_2 + H_2O$ . Brom reagirt lebhaft und liefert HBr und Silicoheptylbromid  $Si(C_2H_5)_3Br$ , eine bei 161° siedende Flüssigkeit (L., A. 164, 330), welcher, durch Soda oder Aetzkalkilösung, leicht das Brom entzogen wird, unter Bildung von Silicoheptyloxyd.

**Siliciümtriäthylat** (dreibasischer Siliciüameisensäureäther)  $C_6H_6SiO_3 = SiH(OC_2H_5)_3$ . B. Aus  $SiHCl_3$  und absolutem Alkohol (FRIEDEL, LADENBURG, A. 143, 123). — Bei 134° siedende Flüssigkeit. Wird von Wasser langsam, von Ammoniak oder Aetzkali unter heftiger Wasserstoffentwicklung zersetzt. Natrium zersetzt den Aether, beim Erwärmen, quantitativ nach der Gleichung:  $4SiH(OC_2H_5)_3 = SiH_4 + 3Si(OC_2H_5)_4$ . (Reindarstellung von  $SiH_4$ ).

Gemischte Silicoderivate (LADENBURG, A. 173, 143). **Orthosilicoessigäther**  $C_7H_8SiO_3 = CH_3.Si(OC_2H_5)_3$ . B. Kieselsäuretetraäthylester, Zinkmethyl und Natrium werden allmählich auf 120–300° erhitzt, indem jedesmal, nach mehrstündigem Erhitzen, die gebildeten Gase ausgelassen werden.  $Si(OC_2H_5)_4 + Zn(CH_3)_2 = Si(CH_3)(OC_2H_5)_3 + (CH_3)_2Zn(OC_2H_5)_2$ . — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 146–151°; spec. Gew. = 0,9283 bei 0°. Durch Ammoniak oder Erwärmen mit HJ (Siedep.: 127°) wird der Aether zersetzt unter Bildung von Silicoessigsäure (Methylsiliconsäure)  $CH_3.SiO.OH$ . Diese stellt ein amorphes, in Wasser unlösliches Pulver dar, das beim Erhitzen verbrennt mit Hinterlassung von  $SiO_2$ .

**Orthosilicopropionsaures Methyl**  $C_5H_{14}SiO_3 = C_2H_5.Si(OCH_3)_3$  erhält man aus Kieselsäuretetramethylester, Zinkäthyl und Natrium:  $Si(OCH_3)_4 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2Si(OCH_3)_2 + (C_2H_5)_2Zn(OCH_3)_2$ . — Bei 125–126° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 0,9747 bei 0°. Jodwasserstoffsäure (Siedep.: 127°) wirkt heftig ein unter Abscheidung von Silicopropionsäure  $C_2H_5.SiO_2H$ .

**3. Propylverbindungen.** **Siliciümpropylwasserstoff** (Silicodekan)  $C_9H_{22}Si = SiH(C_3H_7)_3$ . B. Entsteht, neben Siliciümtetrapropyl, beim Erhitzen von 1 Thl. Siliciümpchloroform mit 2 Thln. Zinkpropyl auf 150° (PAPE, A. 222, 359).  $2SiHCl_3 + 4Zn(C_3H_7)_2 = SiH(C_3H_7)_3 + Si(C_3H_7)_4 + 3ZnCl_2 + Zn + C_3H_8$ . — Schwach riechende Flüssigkeit. Siedep.: 170–171°; spec. Gew. = 0,7723 bei 0°/4°; = 0,7621 bei 15°/4°. Unlöslich in Wasser und Vitriolöl, löslich in Alkohol und Aether. Brennt mit leuchtender und rufsender Flamme. Oxydirt sich theilweise beim Kochen an der Luft. Wird, beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure, völlig zu Siliciümtripropyloxyd oxydirt. Liefert, beim Kochen mit Sodälösung, Triäthylsilicol und Siliciümtripropyloxyd. Brom wirkt sehr energisch ein und erzeugt

**Siliciümtripropylbromid**  $C_9H_{21}BrSi = Si(C_3H_7)_3Br$ . Gelbliche, stark rauchende Flüssigkeit. Siedep.: 213° (PAPE). Zersetzt sich langsam an der Luft. Liefert, mit wässerigem Ammoniak, wesentlich Tripropylsilicol und daneben Siliciümtripropyloxyd.

**Siliciümtripropylessigester**  $C_{11}H_{24}SiO_2 = Si(C_3H_7)_3.C_2H_3O_3$ . B. Aus dem Bromid  $Si(C_3H_7)_3Br$  und Silberacetat (PAPE, A. 222, 366). — Aetherisch riechende Flüssigkeit. Siedep.: 212–216°. Zerfällt an der Luft langsam in Essigsäure und Triäthylsilicol.

**Tripropylsilicol**  $C_9H_{22}SiO = (C_3H_7)_3Si.OH$ . B. Entsteht, neben Siliciümtripropyloxyd, beim Kochen von Siliciümtripropylessigester mit Soda oder von Siliciümtripropylbromid mit Ammoniak (PAPE, A. 222, 366). — Eigenthümlich riechendes, dickes Oel. Siedep.: 206–208°. Leichter als Wasser und damit nicht mischbar; löslich in Alkohol und Aether. Etwas löslich in Soda. Natrium entwickelt, erst in der Wärme, Wasserstoff und liefert eine amorphe Masse, welche, durch Wasser, in Natron und Tripropylsilicol zerlegt wird.

**Siliciümtripropyloxyd**  $C_{18}H_{42}Si_2O = [Si(C_3H_7)_3]_2O$ . B. Siehe Tripropylsilicol (PAPE, A. 222, 369). Entsteht auch beim Eintröpfeln von Siliciümtripropylwasserstoff in rauchende Schwefelsäure; man gießt die Säure vorsichtig in Wasser und schüttelt mit Aether aus. — Flüssig. Siedep.: 280–290°. Fast geruchlos. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Vitriolöl.

**Siliciümtetrapropyl**  $C_{12}H_{28}Si = Si(C_3H_7)_4$ . B. Siehe Siliciümtripropylwasserstoff (PAPE, A. 222, 370). — Flüssig. Siedep.: 213–214°; spec. Gew. = 0,7979 bei 0°/4°;

= 0,7883 bei 15°/4°. Unlöslich in Wasser und Vitriolöl; löslich in Alkohol und Aether. Wird von Kalilauge, Vitriolöl und Salpetersäure nicht angegriffen. Brom wirkt nur in der Wärme ein und erzeugt ein Bromid  $\text{SiC}_{12}\text{H}_{27}\text{Br}$ , das aber, schon bei der Destillation im Vakuum, HBr abgibt. Alkoholisches Kali zerlegt dieses Bromid leicht unter Bildung der Verbindung  $\text{SiC}_{12}\text{H}_{26}$ , ein bei 206–210° siedendes Oel.

**4. Rhodansilicium**  $\text{Si}(\text{CNS})_4$ . *B.* Man übergießt 65 Thle. Rhodanblei mit 18 Thln. Chlorsilicium und destillirt das Produkt (MIQUEL, *A. ch.* [5] 11, 343). — Lange, farblose Prismen. Schmelzp.: 142°; siedet unzersetzt gegen 300°. Unlöslich in Aether,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Löslich in einer Lösung von Rhodanwasserstoff in Benzol. Der erhitzte Dampf entzündet sich an der Luft und brennt mit violetter Flamme. Färbt Papier, Kork, die Haut u. s. w. roth. Zersetzt sich mit Wasser ruhig in Kieselerde und Rhodanwasserstoff. Mit absolutem Alkohol entstehen sehr rasch Kieselsäureester und Rhodanwasserstoff.

## LIV. Metallorganische Verbindungen.

Die Verbindungen der Metalle mit den Alkoholradikalen zeichnen sich durch große Reaktionsfähigkeit aus. Sie sind meist flüchtig und gestatten daher häufig, durch Dampfdruckbestimmungen, das Atomgewicht (und die Werthigkeit) der Metalle zu ermitteln.

Die gewöhnlichste Darstellungsweise eines Metallradikals ist Einwirkung von Alkyljodid auf die Natriumlegirung des Metalls. Manche Metalle (Zn, Mg, Sn . .) verbinden sich direkt mit dem Alkyljodid, und die entstandene Verbindung (z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$ ) liefert beim Destilliren das Metallradikal. Oder man behandelt Metallchloride mit Zinkäthyl und seinen Homologen. Ein drittes Verfahren besteht im Verdrängen des Metalls aus seiner Alkylverbindung durch ein positiveres Metall [Darstellung von  $\text{Na.C}_2\text{H}_5$  aus  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , von  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  aus  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ].

Bis jetzt sind freie Metallradikale fast nur in der Reihe der primären Alkohole bekannt (Zinkisopropyl  $\text{Zn}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$  und Zinnisopropyl sind bis jetzt die einzigen Ausnahmen). Die zweisäurigen Alkoholen entsprechenden Metallradikale sind unbekannt. Folgende Metalle gehen keine Verbindungen mit Alkoholradikalen ein: Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Cu, Ag, Au, Os (BUCKTON, *A.* 109, 225; CARIUS, WANKLYN, *A.* 120, 60). Aus Zirkoniumchlorid und Zinkäthyl entsteht kein Zirkoniumäthyl (HINSBERG, *A.* 239, 254). Platin und Iridium gehen nur als Chlorüre (wie  $\text{PtCl}_3$ ,  $\text{PtBr}_2$ ) Verbindungen mit Kohlenwasserstoffen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ein.

### A. Natriumverbindungen.

**Natriumäthyl**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$ . *B.* Aus Quecksilberäthyl und Natrium (BUCKTON, *A.* 112, 222). — Nicht im freien Zustande bekannt. Natrium löst sich in der Kälte in Zinkäthyl, indem Zink gefällt wird. Die Lösung scheidet, beim Abkühlen auf 0°, rhombische Tafeln der Verbindung  $\text{NaC}_2\text{H}_5\text{.Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ab, die bei 27° schmelzen, sich in Benzol lösen und sich bei der Destillation zersetzen, unter Abscheidung von Na und Zn. Die Verbindung oxydirt sich äußerst leicht, wird durch Wasser sofort zersetzt und verbindet sich mit  $\text{CO}_2$  zu propionsaurem Natrium (WANKLYN, *A.* 108, 67). Mit Quecksilber und Zink erhitzt, entsteht Natriumamalgam und Zinkäthyl:  $2\text{NaC}_2\text{H}_5 + \text{Hg} + \text{Zn} = \text{HgNa}_2 + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Beim Erhitzen mit Hg und Fe, Cu oder Ag entstehen  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  und Natriumamalgam — aber mit Hg und Mg Magnesiumäthyl (WANKLYN, *Z.* 1866, 253). Beim Erwärmen mit Kohlenoxyd erhält man Propion  $\text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Ebenso kann Natriumethyl  $\text{Na.CH}_3$  (WANKLYN, *A.* 111, 234) und noch leichter Kaliumäthyl erhalten werden.

### B. Berylliumverbindungen.

**I. Berylliumäthyl**  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus Quecksilberäthyl und Beryllium bei 130° (CAHOURS, *J.* 1873, 520). — An der Luft rauchende Flüssigkeit. Entzündet sich bei gelindem Erwärmen. Siedep.: 185–188°.

**2. Berylliumpropyl**  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . *B.* wie  $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (CAHOURS). — An der Luft rauchende, aber sich nicht entzündende Flüssigkeit. Siedep.: 244–246°.



### C. Magnesiumverbindung.

**Magnesiumäthyl**  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus Magnesium und Äethyljodid bei  $100^\circ$  (HALLWACHS, SCHAFARIK, A. 109, 206; CAHOURS, A. 114, 240; LÖHR, A. 261, 79). — Fast nicht flüchtig. Entzündet sich an der Luft; erglüht sogar im Kohlensäurestrom.

### D. Zinkverbindungen.

**1. Zinkmethyl**  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  (FRANKLAND, A. 85, 346; 111, 62). *B.* Aus  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Zn}$  und Destillation der entstandenen Verbindung  $2\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + \text{ZnJ}_2$ . Beim Erhitzen von Quecksilbermethyl mit Zink auf  $120^\circ$  (FRANKLAND, DUPPA, A. 130, 118). — *D.* Im Digestor bringt man zu 1 kg  $\text{CH}_3\text{J}$  so viel granuliertes und stark angeätztes Zink, dass dasselbe 8 cm über das Niveau des Methyljodids hervorragt. Der Digestor darf davon nur zur Hälfte gefüllt sein. Man erhitzt 24 Stunden lang auf  $100^\circ$ , kühlt dann stark, lässt durch Lösen der Schraube die Gase austreten und erhitzt wieder vier bis fünf Tage lang im Dampfbade. Endlich wird das  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  im Oelbade destilliert, nachdem vorher die Luft aus der Vorlage durch trocknes  $\text{CO}_2$ -Gas verdrängt ist (BUTLEROW, A. 144, 2). — 120 Thle.  $\text{CH}_3\text{J}$ , 90 Thle. Zinkfeile, 100 Thle. einprocentiges Natriumamalgam und einige Tropfen Essigäther werden im Glaskolben am aufrechten Kühler auf  $45^\circ$  und dann auf  $90^\circ$  erhitzt, bis der Kolbeninhalt (nach etwa 36 Stunden) erstarrt. Der Kühler ist mit einem 40 cm tief in Quecksilber eintauchenden Ableitungsrohr zu versehen. Man destilliert schließlich aus dem Oelbade (LADENBURG, A. 173, 147). — Man mengt 9 Thle. grobe Zinkpfeilspäne mit 1 Thl. Kupferpulver (erhalten durch Reduktion von  $\text{CuO}$  bei möglichst niedriger Temperatur) und erhitzt das Gemenge in einem durch ein Capillarrohr verschlossenen Kolben über freiem Feuer unter beständigem Drehen einige Minuten lang, bis dasselbe dunkelgrau und glanzlos geworden ist. Es wird dann mit Methyljodid übergeben (GLADSTONE, TRIBE, Soc. 35, 569). — Bei  $46^\circ$  siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,386 bei  $10,5^\circ$ . Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-40^\circ$  (HAASE, B. 26, 1053). Berechnungsvermögen: BLEEKRODE, B. 4, 80. Entzündet sich an der Luft. Zersetzt sich mit Wasser sofort in Methan und Zinkoxydhydrat. Bei allmählichem Zutritt von Luft zu Zinkmethyl entsteht eine campherig-riechende, krystallinische Masse  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$  und daneben wenig Zinkmethylat  $\text{Zn}(\text{OCH}_3)_2$ . Der erste Körper entsteht auch aus Zinkmethyl und wenig Holzgeist:  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH} = \text{Zn}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3 + \text{CH}_4$ . Er zerfällt mit Wasser in Methan, Holzgeist und  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Bei überschüssigem Holzgeist erhält man:  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{CH}_3\text{OH} = \text{Zn}(\text{OCH}_3)_2 + 2\text{CH}_4$  (BUTLEROW, J. 1864, 467). Aus Bromnitroäthan und Zinkmethyl entsteht Nitroisopropan. \*

$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2\text{OC}_2\text{H}_5$  erhielt LADENBURG (A. 173, 148) bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Kieseläuretetraäthylester in schönen Krystallen.

**Dinitromethylsäure**  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{N}(\text{N}=\text{O})\text{OH} = \text{CH}_3\text{N}(\text{N}=\text{O})_2$ . *B.* Zinkmethyl absorbiert langsam Stickoxyd unter Bildung eines Salzes  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2\text{ZnCH}_3$  (FRANKLAND, A. 99, 369). Zerlegt man dasselbe durch Wasser und leitet  $\text{CO}_2$  in die erhaltene Lösung, so erhält man das Salz  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{N}_2\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  in kleinen Krystallen. —  $\text{NaCH}_3\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**2. Zinkäthyl**  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (FRANKLAND, A. 95, 28). *D.* Man digerirt, am Rückfluskkühler, im Wasserbade Zink, dem etwas Zinknatrium zugesetzt ist, mit Äethyljodid und destilliert dann aus dem Oelbade. Man verbindet den Kühler mit einem in Quecksilber tauchenden Rohre (BEILSTEIN, ALEXEJEV, Bl. 2, 51; vgl. BEILSTEIN, RIETH, A. 123, 245; 126, 248; WICHELHAUS, A. 152, 321). — Man lässt 4 Thle Zinkspäne mit 5 Thln. Äethyljodid und (2 g) Zinkäthyl (RATKE, A. 152, 220) in der Kälte stehen (FILET, CANTALUPO, G. 22 [2] 358). — Mit Äethyljodid und Zinkkupfer, wie bei Zinkmethyl (GLADSTONE, TRIBE).

Apparat zur Destillation von Zinkäthyl: KAULFUSS, B. 20, 3104.

Farblose Flüssigkeit; Siedep.:  $118^\circ$ ; spec. Gew. = 1,182 bei  $18^\circ$ . Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei  $-28^\circ$  (HAASE, B. 26, 1053). Bildungswärme =  $-31,800$  Cal. (GUNTZ, J. 1887, 242). Brechungsvermögen: BLEEKRODE, R. 4, 80. Entzündet sich an der Luft und verbrennt mit weißer Flamme. Eine ätherische Lösung von Zinkäthyl scheidet, beim Einleiten von Luft, den Körper  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnOOC}_2\text{H}_5$  ab, der beim Erhitzen verpufft, mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Alkohol liefert und aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod abscheidet (V. MEYER, DEMUTH, B. 23, 396). Schwefel verbindet sich mit Zinkmethyl zu Zinkmercaptid  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})_2\text{Zn}$ . Wasser zersetzt das Zinkäthyl äußerst heftig in Zinkoxydhydrat und Äethan. Zinkäthyl wirkt überhaupt auf hydroxylhaltige, organische Körper ein (Nachweis des

Hydroxyls s. S. 54). Im Chlorgase entzündet sich das Zinkäthyl. Brom und Jod wirken heftig ein. Wird hierbei abgekühlt, so entstehen Jodzink und Aethyljodid. Mit Cyangas bildet Zinkäthyl Aethylecyanid und Cyanzink. Mit Jodecyan entstehen  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Trocknes Ammoniakgas, in ätherisches Zinkäthyl geleitet, fällt amorphes, in Aether unlösliches Zinkamid.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NH}_3 = \text{Zn}(\text{NH}_3)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6$ . Ebenso entsteht mit Aethylamin:  $\text{Zn}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$  und mit Diäthylamin:  $\text{Zn}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  (FRANKLAND, *J.* 1857, 418). In gleicher Weise wirken Säureamide ein: Oxamid giebt  $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{ZnH}_2$ , Acetamid:  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{NH})_2\text{Zn}$ .

Schwefelsäure- oder Schwefligsäureanhydrid bilden mit Zinkäthyl äthylsulfonsaures Zink. Chloroform bildet mit Zinkäthyl Amylen; Bromoform giebt Propylen. Salze wirken sehr lebhaft auf Zinkäthyl ein. Chlorsilber reagirt nach der Gleichung:  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{AgCl} = \text{Ag}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{ZnCl}_2$ . Ebenso Kupferchlorid und Eisenjodür.

Auf organische Verbindungen, welche negative Elemente enthalten, wirkt Zinkäthyl mehr oder weniger leicht ein, unter Austausch des negativen Elementes gegen Alkyl. So entsteht aus Zinkäthyl und Aldehyd: Methyläthylcarbinol. Chloral und Zinkäthyl verbinden sich zu den Verbindungen  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{ZnO}.\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3$  und  $\text{Zn}(\text{O}.\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3)_2$ . Bildung von Ketonen, sekundären und tertiären Alkoholen aus Säurechloriden und Zinkäthyl: S. 215; Reduktion von Ameisensäure zu Diäthylcarbinol: S. 214; von Oxalsäure zu Säuren mit 3 At. Sauerstoff: S. 538; Bildung tertiärer Alkohole aus Ketonen: S. 215, Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Zinkäthyl und Alkyljodiden u. s. w. Zuweilen wirkt aber das Zinkäthyl auch wasserentziehend: Bildung von Ketonen  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$  aus Ketonen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  (S. 1007).

Isoamylnitrit wirkt auf eine sehr verdünnte ätherische Lösung von Zinkäthyl ein nach der Gleichung:  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NO}.\text{C}_5\text{H}_{11} = \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OC}_5\text{H}_{11} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_5\text{H}_{11} + 2\text{NO}$ . In konzentrierter Lösung entsteht Triäthylamin. Beim Erwärmen von Zinkäthyl mit Salpetersäureäthylester tritt eine äußerst heftige Explosion ein (CHAPMAN, SMITH, *Z.* 1868, 536).

Verbindung  $\text{TiCl}_4 + 2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Durch allmähliches Eintropfen von  $\text{TiCl}_4$  in stark gekühltes Zinkäthyl (PATERNO, PERATONER, *B.* 22, 467). — Braune, feste Masse. Nicht flüchtig. Wird durch Wasser heftig zersetzt, unter Entwicklung von Titanäthyl  $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (?) und  $\text{C}_8\text{H}_{18}$ .

Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Zn} = \text{C}_3\text{H}_7.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OZn}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Bei 5 tägigen Stehen einer Lösung von (2 Mol) Zinkäthyl in Aether mit (1 Mol) Nitropropan (BEWAD, *JK.* 21, 44). — Fest. Zerfällt mit Wasser in Diäthylpropylaminoxid  $\text{C}_3\text{H}_7.\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Verbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Zn} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2.\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OZn}.\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Beim Stehen einer ätherischen Lösung von (2 Mol.) Zinkäthyl mit (1 Mol.) Nitroisopropan (BEWAD, *JK.* 21, 46). — Liefert mit Wasser Diäthylisopropylaminoxid.

Bleibt Zinkäthyl einige Tage, im zugeschmolzenen Rohre und bei 0°, mit Nitroäthan stehen und wird hierauf das Produkt mit Wasser zerlegt, so entsteht Triäthylaminoxid  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ . Aus Zinkäthyl und Bromnitroäthan entsteht Nitrobutan  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{NO}_2).\text{C}_2\text{H}_5$ . Zinkäthyl wirkt lebhaft auf Nitrobenzol; behandelt man das Produkt mit Wasser, so resultirt Anilin.

Dinitroäthylsäure  $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_5.\text{N}(\text{O})-\text{N}(\text{O})\text{H} = \text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}.\text{NO}_2$ . Stickoxyd wird von einer ätherischen Zinkäthyllösung absorbiert unter Bildung von  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NO})_2 = (\text{C}_2\text{H}_5.\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Zn} + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Dieses Salz bildet rhombische Krystalle, welche unter 100° schmelzen und durch Wasser zersetzt werden in Aethan und basisch-dinitroäthylsaures Zink  $\text{C}_2\text{H}_5.\text{N}_2\text{O}_2.\text{Zn}(\text{OH})$ . Aus der wässrigen Lösung des Letzteren fällt Kohlensäure Zinkcarbonat und gelöst bleibt neutrales dinitroäthylsaures Zink:  $2\text{C}_2\text{H}_5.\text{N}_2\text{O}_2.\text{Zn}(\text{OH}) + \text{CO}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5.\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Zn} + \text{ZnCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (FRANKLAND, *A.* 99, 342). Das neutrale Zinksalz krystallisiert, mit 1 Mol. Wasser, in großen rhombischen Prismen. Aus dem Zinksalze lassen sich andere krystallisierbare Salze darstellen, die freie Säure kann aber nur in verdünnter wässriger Lösung erhalten werden. Zur Darstellung derselben versetzt man 100 g Zinkäthyl vorsichtig mit Natrium, giebt Benzol hinzu und leitet Stickoxyd ein. Hört die Gasentwicklung auf, so übergießt man das Produkt mit käuflichem Aether, giebt dann etwas Alkohol und zuletzt Wasser hinzu und leitet  $\text{CO}_2$  ein. Man filtrirt, verdunstet das Filtrat zur Trockne, zieht das gebildete dinitroäthylsaure Natrium mit absolutem Alkohol aus, verdunstet die Lösung zur Trockne und versetzt die wässrige Lösung des Rückstandes mit  $\text{CuSO}_4$ . Die Lösung wird im Vakuum verdunstet und aus dem Rückstande, durch Alkohol, dinitroäthylsaures Kupfer ausgezogen (FRANKLAND, *Graham, Soc.* 37, 570). — Das Zinksalz giebt, beim Behandeln mit Natriumamalgam, Ammoniak und Aethylamin (ZUCKSCHWEDT, *A.* 174, 302). Mit alkoholischem Kali entstehen Aethylamin und Salpetersäure (ZORN, *B.* 15, 1008).



Salze: FRANKLAND, A. 99, 359. —  $\text{Na.C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$ . Kleine Schuppen. —  $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2)_2$ . —  $\text{Ca.A}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Verliert bei  $100^\circ$   $2\text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba.A}_2$ . Sehr zerfließliches Gummi. —  $\text{Cu.A}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Purpurfarbige Nadeln. —  $\text{Ag.A}$ . Sehr leicht zersetzliche Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ag.C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2 + \text{AgNO}_3$ . Krystallkörner. Wenig löslich in Wasser.

### 3. Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Zn}$ .

1. **Zinkpropyl**  $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ . D. Aus Propyljodid, Zinkspänen und (5 g) Zinknatrium (SCHTSCHERBAKOW, *Ж.* 13, 350). — Siedep.:  $146^\circ$  (GLADSTONE, *TRIBE*, B. 6, 1136);  $140^\circ$  (SCH.);  $150^\circ$  (PAPE, B. 14, 1873; vgl. CAHOUS, J. 1873, 518).

2. **Zinkisopropyl**  $\text{Zn}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ . B. Man kocht 9 Stunden lang 170 g Isopropyljodid, gelöst in 100 g absol. Aether, mit 100 g Zinkgranalien und 2–3 g Zinknatrium (RAGOSIN, *Ж.* 24, 550). — Flüssig. Raucht an der Luft. Siedet nicht ganz unzersetzt bei  $125$ – $137^\circ$ ; siedet unzersetzt bei  $94$ – $98^\circ$  bei 40 mm. Entzündet sich nur schwer an der Luft. Oxydirt sich an der Luft zu  $\text{Zn}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ .

4. **Zinkisobutyl**  $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ . B. Aus Quecksilberisobutyl und Zink (CAHOUS, *Bl.* 21, 357). — D. Man kocht Zink acht bis zehn Stunden lang mit Isobutyljodid (GARZAROLLI, POPPER, A. 223, 168). — Flüssig. Siedep.:  $165$ – $167^\circ$  bei 734 mm (G., P.),  $185^\circ$  (MARQUARDT, B. 21, 2038). Weniger leicht entzündlich als Zinkpropyl.

5. **Zinkisoamyl**  $\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ . Siedep.:  $220^\circ$ ; spec. Gew. = 1,022 bei  $0^\circ$  (FRANKLAND, A. 85, 360; FRANKLAND, DUPPA, A. 130, 122). Siedep.:  $210^\circ$  (MARQUARDT, B. 21, 2038).

## E. Cadmiumverbindungen.

1. **Cadmiummethyl**  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ . B. Entsteht in äußerst geringer Menge, neben  $\text{CdJ}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_6$ , bei 20–25stündigem Erhitzen auf  $110^\circ$  von Cadmium mit  $\text{CH}_3\text{J}$  (LÖHR, A. 261, 50). — Sehr unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $104$ – $105^\circ$  (?). Oxydirt sich an der Luft sofort zu  $\text{Cd}(\text{OCH}_3)_2$ . Wird durch Wasser heftig zersetzt.

2. **Cadmiumäthyl**  $\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Entsteht, in höchst geringer Menge, aus Cadmiumblech und Aethyljodid (WANGLYN, J. 1856, 553; LÖHR, A. 261, 62). — Entzündet sich an der Luft.

## F. Quecksilberverbindungen.

Die Quecksilberverbindungen erhält man am leichtesten durch Behandeln von Natriumamalgam mit Alkyljodiden.  $2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{HgNa}_2 = \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{NaJ}$ . Die erhaltenen Verbindungen sind unzersetzt siedende, indifferente Flüssigkeiten. Haloide und Säuren (sogar organische) wirken so ein, dass ein Alkyl ausgeschieden wird.  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{J}_2 = \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . —  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + \text{HCl} = \text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl} + \text{CH}_4$ . Die Jodide [z. B.  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$ ] können auch durch direktes Zusammenbringen (namentlich an der Sonne) von Quecksilber und Alkyljodid bereitet werden. Durch Behandeln dieser Jodide mit feuchtem Silberoxyd erhält man Oxydhydrate, die sich wie kräftige Basen verhalten.  $2\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J} + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH} + 2\text{AgJ}$ . Durch positivere Metalle (Zn, Al . . .) wird das Quecksilber aus seinen Verbindungen verdrängt.  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{Zn} = \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{Hg}$ .

Ein gemischtes Quecksilberradikal  $\text{CH}_3\text{Hg.C}_2\text{H}_5$  existirt nicht. Quecksilbermethyljodid und Zinkäthyl wirken nach der Gleichung:  $2\text{CH}_3\text{HgJ} + 2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{ZnJ}_2$ . Ebenso erhält man aus Quecksilberäthylchlorid und Zinkmethyl:  $2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HgCl} + \text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{ZnCl}_2$  (FRANKLAND, A. 111, 57). Quecksilberäthyljodid und Zinkäthyl bilden  $\text{ZnJ}_2$  und  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  (BUCKTON, A. 109, 222).

1. **Quecksilbermethyl**  $\text{HgC}_2\text{H}_5 = \text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ . Methyljodid verbindet sich mit Quecksilber im Sonnenlicht zu Quecksilbermethyljodid  $\text{CH}_3\text{HgJ}$ , das in Blättchen krystallisirt, bei  $143^\circ$  schmilzt und sublimirbar ist (FRANKLAND, A. 85, 361). Beim Behandeln mit Silbernitrat erhält man daraus das salpetersaure Salz  $\text{CH}_3\text{Hg.NO}_3$  in Blättchen, die bei  $100^\circ$  schmelzen (STRECKER, A. 92, 79). Durch Destillation des Jodids mit festem Cyankalium entsteht Quecksilbermethyl  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ , eine in Wasser fast unlösliche, bei  $93^\circ$

bis 96° siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 3,069. Es lässt sich leichter darstellen durch Uebergießen von Natriumamalgam mit 10 Thln.  $\text{CH}_3\text{J}$  und 1 Thl. Essigäther (FRANKLAND, DUPPA, A. 130, 105). Von  $\text{KMnO}_4$  wird Quecksilbermethyl zu Quecksilbermethyloxydhydrat  $\text{CH}_3\text{Hg.OH}$  oxydirt (SEIDEL, *J. pr.* [2] 29, 135). Jod wirkt auf Quecksilbermethyl lebhaft ein unter Bildung von  $\text{CH}_3\text{HgJ}$ . Koncentrirte Salzsäure bildet Methan und Quecksilbermethylechlorid  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  (BUCKTON, A. 108, 103), das in Blättchen krystallisirt, bei 170° schmilzt (SEIDEL), und dessen spec. Gew. = 4,063 (SCHRÖDER, B. 12, 563) ist. Koncentrirte Essigsäure wirkt bei 130° auf  $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$  ein unter Bildung des Acetats:  $\text{CH}_3\text{Hg.C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Dasselbe krystallisirt (aus Eiessig) in dünnen rhombischen Tafeln. Schmelzp.: 142–143° (OTTO, Z. 1870, 25).

**Quecksilberchlormethyljodid**  $\text{CH}_3\text{Cl.HgJ}$ . B. Beim Kochen eines äquivalenten Gemisches von Quecksilberjodmethyljodid (s. u.) und  $\text{HgCl}_2$  mit Alkohol (SAKURAI, *Soc.* 41, 360). — Seideglänzende, dünne Tafeln (aus Aether). Schmelzp.: 129°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und  $\text{CHCl}_3$ . Liefert mit Jod Chlorjodmethan und  $\text{HgJ}_2$ .

**Quecksilberjodmethyljodid**  $\text{CH}_3\text{J.HgJ}$ . B. Entsteht, bei mehrtägigem Stehen von Quecksilber mit  $\text{CH}_3\text{J}_2$ . Setzt man dem Gemisch Alkohol zu, so wird  $\text{CH}_3\text{HgJ}$  gebildet (SAKURAI, *Soc.* 37, 658; 39, 488). — Krystalle (aus  $\text{CH}_3\text{J}_2$ ). Schmelzp.: 108–109°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether,  $\text{CHCl}_3$ , Benzol; wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in  $\text{CH}_3\text{J}_2$ . Zerfällt, beim Erhitzen mit einer Lösung von Jod (in  $\text{KJ}$ ), in  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{CH}_3\text{J}_2$ . Verbindet sich mit Quecksilber zu  $\text{CH}_3\text{J.HgJ}$ . Liefert, beim Erhitzen mit Salzsäure oder Jodkaliumlösung,  $\text{CH}_3\text{HgJ}$ . Alkalien scheiden Quecksilber aus und liefern Alkalijodüre. Setzt sich mit  $\text{HgCl}_2$  in  $\text{CH}_3\text{Cl.HgJ}$  um.

**Quecksilbermethylenjodid**  $\text{CH}_2(\text{HgJ})_2 = \text{CH}_3\text{J.HgJ}$ . D. Durch mehrtägiges Schütteln, an der Sonne, von  $\text{CH}_2\text{J}_2$  oder  $\text{CH}_2\text{J.HgJ}$  mit Quecksilber und Aether, unter Zusatz von etwas  $\text{HgJ}_2$  (SAKURAI, *Soc.* 39, 486). Der Aether wird abdestillirt, der Rückstand mit concentrirter Jodkaliumlösung vom Quecksilberjodid befreit, und dann, nach dem Trocknen, in Methylenjodid gelöst. — Gelbliches Krystallpulver. Schmilzt unter theilweiser Zersetzung gegen 230°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in heissem Methylenjodid (Trennung von  $\text{CH}_3\text{J.HgJ}$ ). Zerfällt, beim Erhitzen mit Jod, in  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{CH}_3\text{J}_2$ . Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure werden  $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{J}$  und  $\text{HgClJ}$  gebildet.

**Quecksilberjodoform**  $\text{CHJ}_3.\text{Hg}_3 = (\text{HgJ})_3\text{CH}$ . D. Durch Stehenlassen eines Gemenges von Jodoform, Quecksilber und Alkohol, an der Sonne (SAKURAI, *Soc.* 39, 488). — Gelb, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in heissem Methylenjodid. Liefert, beim Behandeln mit Jod, Jodoform.

**2. Quecksilberäthyl**  $\text{HgC}_2\text{H}_5 = \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus Zinkäthyl und  $\text{HgCl}_2$  oder  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (BUCKTON, A. 109, 218). — D. Man übergießt halbrocentiges Natriumamalgam mit Aethyljodid (oder Aethylbromid — CHAPMAN, Z. 1866, 376), dem ein Zehntel seines Gewichtes Essigäther zugesetzt ist (FRANKLAND, DUPPA, A. 130, 109). — In Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.: 159°; spec. Gew. = 2,444. Sehr giftig. Durch Erhitzen mit Metallen (Zn, Cd, Bi) wird Quecksilber gefällt und ein Metallradikal gebildet. Mit Fe, Cu, Ag, Au konnten keine solche Derivate erhalten werden (FRANKLAND, DUPPA, A. 130, 125). Liefert mit  $\text{KMnO}_4$ :  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg.OH}$ . Im Chlorgase entzündet sich Quecksilberäthyl. Mit Jod erhält man:  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{J}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{HgJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  (BUCKTON, A. 112, 220). Aehnlich wirken concentrirte Salzsäure und Sublimat:  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{HgCl}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ . Beim Erhitzen mit  $\text{PCl}_3$  wird Aethylphosphorchlorür  $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$  gebildet. Mit Jodoform entstehen, bei 90°, Acetylen und Aethylen (SUIDA, M. 1, 716). I.  $3\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{CHJ}_3 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{HgJ}$ . — II.  $4\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{CHJ}_3 = 3\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + 4\text{C}_2\text{H}_5\text{HgJ}$ . Allyljodid verliert, beim Erhitzen mit Quecksilberäthyl auf 120–150°, einfach das Jod (SEIDEL).  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Hg} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{HgJ}$ .

**Quecksilberäthylechlorid**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ . B. Aus Zinkäthyl und Sublimat (BUCKTON, A. 109, 219).  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + 2\text{HgCl}_2 = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl} + \text{ZnCl}_2$ . Aus Quecksilberäthyl und konc.  $\text{HCl}$  (BUCKTON) oder  $\text{HgCl}_2$  (FRANKLAND, A. 111, 60). Aus Aethylquecksilberoxydhydrat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg.OH}$  (dargestellt aus Aethylquecksilber und  $\text{KMnO}_4$ ) und Salzsäure (SEIDEL, *J. pr.* [2] 29, 134). — Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmelzp.: 190°. Spec. Gew. = 3,482 (SCHRÖDER, B. 12, 563).

Durch Silberoxyd kann aus dem Jodid die freie Base  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg.OH}$  dargestellt werden. Sie ist eine in Wasser leicht lösliche, kaustische Flüssigkeit, die Ammoniak aus seinen Salzen austreibt, Thonerde und andere Metalloxyde fällt und sich direkt mit Säuren verbindet.

Salze: STRECKER, A. 92, 97; DÜNHaupt, A. 92, 379. —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$  siehe oben. —  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{HgBr}$ . —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgJ}$ . B. Entsteht aus Quecksilber und Aethyljodid im zerstreuten



Tageslichte, aber nicht an der Sonne, weil es durch direktes Sonnenlicht unter Bildung von  $\text{HgJ}_2$  zersetzt wird (STRECKER, *A.* 92, 75). — Blättchen; sublimirt bei  $100^\circ$ . —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg.CN}$ . —  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg})_2\text{S}$ . —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg.NO}_3$ . Prismen (STR.); talgartige Masse (D.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. —  $(\text{Hg.C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ . Blättchen. — Acetat  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg.C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Schmelzp.:  $178^\circ$  (OTTO).

**3. Quecksilberpropyl**  $\text{HgC}_6\text{H}_{14} = \text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ . Siedep.:  $189-191^\circ$ . Spec. Gew. = 2,124 bei  $16^\circ$  (CAHOURS, *J.* 1873, 517). Siedep.:  $179-182^\circ$  (SCHTSCHERBAKOW, *Z.* 13, 353).

**4. Quecksilberisobutyl**  $\text{HgC}_6\text{H}_{14} = \text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ . Siedep.:  $205-207^\circ$ ; spec. Gew. = 1,835 bei  $15^\circ$  (CAHOURS). Siedet, unter starker Zersetzung, bei  $196^\circ$  (E. SOKOLOV, *Z.* 19, 202). Siedet gegen  $140^\circ$  bei 70 mm (MARQUARDT, *B.* 21, 2038).

**5. Quecksilberisoamyl**  $\text{HgC}_{10}\text{H}_{22} = \text{Hg}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$ . Siedet nicht unzersetzt, ist aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Siedet bei  $172^\circ$  bei 70 mm (MARQUARDT, *B.* 21, 2038). Spec. Gew. = 1,6663 bei  $0^\circ$ . —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{HgCl}$ . Nadeln. Schmelzp.:  $86^\circ$ . —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{HgJ}$ . Schuppen. Schmelzp.:  $122^\circ$  (FRANKTAND, DUPPA, *A.* 130, 110).

**6. Quecksilberoktyl**  $\text{HgC}_{16}\text{H}_{34} = \text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$ . Flüssig. Spec. Gew. = 1,342 bei  $17^\circ$  (EICHLER, *B.* 12, 1880). Zerfällt bei  $200^\circ$  in Quecksilber und Dioktyl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol.

**Quecksilberoktyloxydhydrat**  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Hg.OH}$ . *D.* Aus dem Chlorid  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{HgCl}$  und  $\text{Ag}_2\text{O}$  (EICHLER). — Gelbe Blättchen. Schmelzp.:  $75^\circ$ . Wenig löslich in heißem Wasser, ungemein leicht in kaltem Alkohol. —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{HgCl}$ . Niederschlag, erhalten aus  $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$  und  $\text{HgCl}_2$ . —  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{HgJ}$ . Krystalle; leicht löslich in heißem Alkohol.

**7. Quecksilberallyljodid**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgJ}$ . *B.* Aus Allyljodid und Quecksilber (ZININ, *A.* 96, 363), namentlich wenn dem Allyljodid ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt (OPPENHEIM, *B.* 4, 670) oder das Quecksilber vorher mit etwas Jod geschüttelt wird (LINNEMANN, *A.* 140, 180). — Schuppen; färbt sich auch im Dunkeln rasch gelb. Schmelzp.:  $135^\circ$ , zersetzt sich wenige Grade höher. Schwer in kaltem Alkohol löslich, fast gar nicht in Wasser. 100 Thle.  $\text{CS}_2$  lösen bei  $49^\circ$  18,7 Thle. Bildet mit  $\text{HJ}$  Propylen und  $\text{HgJ}_2$ . Jod erzeugt Allyljodid:  $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgJ} + \text{J}_2 = \text{C}_3\text{H}_5\text{J} + \text{HgJ}_2$  (LINNEMANN, *A.* *Spl.* 3, 262). Die Einwirkung von Zinkäthyl erfolgt nach der Gleichung:  $2\text{C}_3\text{H}_5\text{HgJ} + \text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = (\text{C}_3\text{H}_5)_2 + \text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{ZnJ}_2 + \text{Hg}$ . Ebenso wirkt  $\text{KCN}$ . Silbersalze fällen alles Jod als Jodsilber unter Bildung von Quecksilbersalzen. Mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  erhält man eine syrupartige, stark alkalische Masse  $[\text{Hg}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{OH}]_2$ , die mit Säuren Salze bildet.

**8. Quecksilberpropargyljodid**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgJ} = \text{CH}:\text{C}.\text{CH}_2.\text{HgJ}$ . Aus Propargyljodid  $\text{C}_3\text{H}_3\text{J}$  und Quecksilber (HENRY, *B.* 17, 1132). — Kleine, gelbliche Krystalldrusen.

## G. Aluminiumverbindungen.

**1. Aluminiummethyl**  $\text{AlC}_3\text{H}_9 = \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ . *B.* Aus Quecksilbermethyl und Aluminium bei  $100^\circ$  (BUCKTON, ODLING, *A.* *Spl.* 4, 112). — Bei  $130^\circ$  siedende Flüssigkeit, die bei  $0^\circ$  krystallinisch erstarrt. Sie entzündet sich an der Luft. Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *R.* 4, 80.

**2. Aluminiumäthyl**  $\text{AlC}_6\text{H}_{15} = \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . *B.* Aus Quecksilberäthyl und Aluminium (BUCKTON, ODLING). — Bei  $194^\circ$  siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft entzündet. Wird von Wasser mit explosionsartiger Heftigkeit zersetzt. — Aluminium verbindet sich bei  $130^\circ$  mit Äthyljodid zu **Aluminiumäthyljodid**  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$  — eine bei  $340$  bis  $350^\circ$  siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die von Wasser heftig zersetzt wird. Brechungsvermögen: BLEEKRODE, *R.* 4, 80. Mit Zinkäthyl liefert sie  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (CAHOURS, *A.* 114, 242; vgl. HALLWACHS, SCHAFARIK, *A.* 109, 206).

**3. Aluminiumpropyl**  $\text{AlC}_9\text{H}_{21} = \text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ . An der Luft entzündliche, bei  $248-252^\circ$  siedende Flüssigkeit (CAHOURS).

**4. Aluminiumisobutyl**  $\text{AlC}_{12}\text{H}_{27} = \text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ . An der Luft rauchende Flüssigkeit (CAHOURS, *J.* 1873, 522).

**5. Aluminiumisoamyl**  $\text{AlC}_{15}\text{H}_{33} = [\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{11})_{3,2}]$ . Flüssig. Siedep.:  $250^\circ$  bei 80 bis 100 mm (ROUX, LOUISE, *Bt.* 50, 515).

## H. Thallium- und Germaniumverbindungen.

**1. Thalliumäthyl** (HARTWIG, *A.* 176, 256; vgl. HANSEN, *B.* 3, 9). **Thalliumdiäthylechlorid**  $\text{TlC}_4\text{H}_{10}\text{Cl} = \text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  entsteht bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf eine ätherische Lösung von Thalliumchlorid  $\text{TlCl}_3$ . Es krystallisirt (aus Alkohol) in Schuppen, die sich bei  $190^\circ$  unter Verpuffung und Bildung von  $\text{TlCl}$  zersetzen. 100 Thle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 2,76 Thle. und bei  $92^\circ$  3,37 Thle. des Chlorids, 100 Thle. Alkohol lösen bei  $78^\circ$  0,33 Thle. Es verbindet sich nicht mit Platinchlorid. Aus dem Chlorid lassen sich, durch Umsetzung mit Silbersalzen, andere Salze darstellen.

Die freie Base  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$  erhält man aus dem Sulfat mit Baryt, aber nicht aus dem Chlorid oder Jodid und Silberoxyd. Sie bildet feine Nadeln (100 Thle. kaltes Wasser lösen 15,1 Thle. und bei  $88^\circ$  nur 8,0 Thle. Die Base reagirt stark alkalisch, absorbiert aber keine Kohlensäure.

Freies Thalliumdiäthyl konnte nicht erhalten werden: beim Erhitzen von Thalliumdiäthylechlorid mit Zinkäthyl wird freies Thallium abgeschieden.

$\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$ . Blättchen; verpufft bei  $195^\circ$ . 100 Thle. kaltes Wasser lösen 0,1 Thl. und bei  $96^\circ$  0,34 Thle.; 100 Thle. kalter Alkohol lösen 0,07 Thle. und bei Siedehitze 0,08 Thle. —  $\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NO}_3$ . 100 Thle. Wasser lösen bei  $70^\circ$  5,67 Thle. Salz. — Das Sulfat bildet Nadeln, die bei  $205^\circ$  verpuffen. 100 Thle. kaltes Wasser lösen 65,4 Thle., und bei  $90^\circ$  87,3 Thle. Salz. — Das Phosphat  $[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3\text{PO}_4$  krystallisirt in Nadeln, welche in warmem Wasser weniger löslich sind als in kaltem. Es verpufft bei  $189^\circ$ . 100 Thle. kaltes Wasser lösen 23,7 Thle., aber bei  $75^\circ$  nur 20,7 Thle. — Das Acetat schmilzt bei  $212^\circ$ ; bei vorsichtigem Erhitzen destillirt es größtentheils unzersetzt bei  $245^\circ$ .

**2. Germaniumäthyl**  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . *B.* Aus  $\text{GeCl}_4$  und Zinkäthyl, in der Kälte (WINKLER, *J. pr.* [2] 36, 204). — Lauchartig riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $160^\circ$ . Verändert sich nicht an der Luft. Unlöslich in Wasser. Brennt, angezündet, mit düster-gelbrother Flamme, unter Ausstoßung eines weißen Rauches.

## I. Zinnverbindungen.

Zinn verbindet sich direkt mit Alkyljodiden; mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  zu  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Beim Behandeln von  $\text{SnNa}$ -Legierungen mit Alkyljodiden entstehen Zinnalkyljodide wie  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$  und bei natriumreichen Legierungen freie Zinnalkyle  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2; \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \dots]$ . Krystallform der Zinnalkylverbindungen: HJORTDAHL, *J.* 1879, 772.

**1. Methylverbindungen.** **Zinnmethylsäure**  $\text{CH}_3\text{SnO.OH}$  (?). *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von Zinnoxidnatrium mit Methyljodid und Alkohol (G. MEYER, *B.* 16, 1442).

**Zinntrimethyljodid**  $\text{SnC}_4\text{H}_9\text{J}_2 = \text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2$  entsteht beim Erhitzen von Zinnblech mit Methyljodid auf  $150^\circ$  (CAHOURS, *A.* 114, 367). — Aus Aetheralkohol krystallisirt die Verbindung in gelben, monoklinen Krystallen, die bei  $30^\circ$  schmelzen und bei  $228^\circ$  siedend. Spec. Gew. = 2,872 bei  $22^\circ$ . Aus der wässrigen Lösung fällt Ammoniak pulveriges, amorphes, in Wasser unlösliches Oxyd  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ . Dasselbe löst sich leicht in Säuren und bildet krystallisirende Salze. —  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ . Rhombische (H.) Prismen. Schmelzp.:  $90^\circ$ . Siedep.:  $188\text{--}190^\circ$ . —  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot \text{PtCl}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Rhombische Krystalle (H., *J.* 1880, 939). —  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$ . Siedep.:  $208\text{--}210^\circ$ . —  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  (CAHOURS, *A.* 114, 367). Trimetrische Krystalle (HJORTDAHL, *J.* 1880, 939).

**Zinntrimethyljodid**  $\text{SnC}_4\text{H}_9\text{J}_2 = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ . Bei  $170^\circ$  siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 2,1432 bei  $0^\circ$  (LADENBURG, *A. Spl.* 8, 77). Wird in größerer Menge gewonnen bei der Einwirkung von Jod auf Zinntetramethyl. Liefert beim Behandeln mit Natrium  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ , aber kein  $\text{Sn}_2(\text{CH}_3)_6$  (L.). — Die freie Base  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  bildet unzersezt flüchtige Prismen, die sich leicht in Alkohol und wenig in Wasser lösen. — Salze: CAHOURS, *A.* 114, 377. —  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J} \cdot 2\text{NH}_3$  (CAHOURS, *A.* 122, 56). —  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2\text{SO}_4$ . Rhombische Krystalle (H., *J.* 1880, 939). — Formiat  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{CHO}_2$ . Leicht schmelzbare Prismen. Sublimirbar. — Acetat  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . — Zinntrimethyläthylat  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{OC}_2\text{H}_5$  (LADENBURG, *B.* 3, 358).

**Zinntetramethyl**  $\text{SnC}_4\text{H}_{12} = \text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ . *D.* Zinnnatrium (mit 14% Na) wird mit drei Viertel seines Gewichtes Methyljodid erst im Wasserbade und dann auf  $120^\circ$  erhitzt.



Beim Destilliren erhält man ein leicht zu trennendes Gemenge von  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (Siedep.:  $78^\circ$ ) und  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J}$  (Siedep.:  $170^\circ$ ) (LADENBURG, A. Spl. 8, 75; vgl. CAHOURS, A. 114, 372). — Aetherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.:  $78^\circ$ ; spec. Gew. = 1,3138 bei  $0^\circ$  (L.). Reducirt aus alkoholischer Silbernitratlösung Silber.

**2. Aethylverbindungen.** Zinnmonoäthylverbindungen konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Ueberschüssiges Jod wirkt auf Zinndiäthyljodid sofort ein nach der Gleichung:  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2 + \text{J}_4 = \text{SnJ}_4 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ .

**Zinndiäthyljodid**  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$ . Zinn verbindet sich mit Aethyljodid im Sonnenlicht oder beim Erhitzen auf  $150^\circ$  zu  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2$  (FRANKLAND, A. 85, 329). Krystallisirt (aus Alkohol) in Nadeln, die bei  $44,5^\circ$  schmelzen und bei  $245^\circ$  siedend. Löst sich wenig in Wasser. Aus seiner alkoholischen Lösung fällt Ammoniak Zinndiäthoxyd  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , ein amorphes, in Wasser und Ammoniak unlösliches Pulver, das sich leicht in Säuren löst und krystallisirte Salze bildet.

Salze: LÖWIG, A. 84, 312; CAHOURS, A. 114, 354; 122, 48. —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  entsteht auch aus  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  und  $\text{SnCl}_4$  oder bei der Einwirkung von konc.  $\text{HCl}$  auf Zinntriäthyl- — Rhombische (H.) Nadeln. Schmelzp.:  $85^\circ$ ; Siedep.:  $220^\circ$ . Das Oxyd löst sich in einer Lösung des Chlorides zu Oxychlorid  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{Cl}$ , das in Blättchen krystallisirt (STRECKER, A. 123, 365). —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2$ . Nadeln. Siedep.:  $232-233^\circ$ . — Beim Erhitzen des Zinndiäthyljodids mit Cyansilber wird nur die Hälfte des Jods gegen Cyan ausgetauscht. Man erhält  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{JCN}$  als ein Krystallpulver. —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CNS})_2$ . —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NO}_3)_2$ . Prismen. —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ . Blättchen. — Formiat  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHO}_2$ . — Acetat  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . — Oxalat  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Amorphes Pulver.

Das freie Zinndiäthyl kann aus den Lösungen des Zinndiäthoxyds durch Zink gefällt werden. Man erhält es auch aus Aethyljodid und natriumreichen Zinnlegierungen (1 Thl. Na und 4 Thle. Sn), neben Zinntriäthyl. Es wird von Letzterem durch Alkohol getrennt, in welchem Zinntriäthyl schwerer löslich ist. — Zinndiäthyl ist ein in Wasser unlösliches Oel, das, beim Destilliren, in Zinn und Zinntriäthyl zerfällt. Spec. Gew. = 1,654 (LÖWIG). Es oxydirt sich rasch an der Luft und verbindet sich direkt mit  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$  zu  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  u. s. w.

**Zinntriäthyljodid**  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$  ist das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Zinnnatrium (mit  $14\%$  Na) (LADENBURG; vgl. LÖWIG, A. 84, 308; CAHOURS, A. 114, 244 und 361). — Es ist eine bei  $231^\circ$  siedende Flüssigkeit; spec. Gew. = 1,833 bei  $22^\circ$ . Verbindet sich direkt mit Ammoniakgas zu  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} \cdot 2\text{NH}_3$ , ebenso mit Amylamin und Anilin (CAHOURS, A. 122, 54).

Beim Destilliren mit Kalilösung liefert das Jodid das freie Oxydhydrat  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$ , das (aus Aether) in Prismen krystallisirt, bei  $43^\circ$  (LADENBURG, A. Spl. 8, 74), bei  $66^\circ$  (LADENBURG, B. 4, 19) schmilzt und bei  $271^\circ$  siedet. Die wässrige Lösung des Oxyds reagirt stark alkalisch, zieht Kohlensäure an, treibt das Ammoniak aus und neutralisirt die stärksten Säuren. Erhält man das Oxyd einige Zeit bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, so geht es in öliges, wasserfreies Oxyd  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{O}$  über. Dieses verbindet sich wieder mit Wasser zu Oxydhydrat.

Salze: LÖWIG, A. 84, 327; CAHOURS, A. 114, 362; 122, 50; KULMIZ, J. 1860, 375. —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  flüssig. Erstarrt bei  $0^\circ$  krystallinisch. Siedep.:  $208-210^\circ$ ; spec. Gew. = 1,428 bei  $8^\circ$  (C.). —  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2$ .  $\text{PtCl}_4$ . —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$  (K.). —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ . Heftig riechende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,630 (L.). Siedep.:  $222-224^\circ$  (C.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CN}$  (C.). —  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{S}$  (K.). —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}_3$  (L.). —  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{SO}_4$ . Dimorph; die stabile Modifikation bildet hexagonale, die labile reguläre Krystalle (HJORTDAHL, J. 1880, 939). —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}_3\text{PO}_4$  (K.). — Formiat  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CHO}_2$  (K.). — Acetat  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$  (K.). —  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_3$  (K.). — Cyanat  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CN}$ . Nadeln; verbindet sich mit  $\text{NH}_3$  (K.). — Oxalat  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . — Tartarat  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . — Ditartrat  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  (K.). — Benzoat  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$  (K.).

**Zinntriäthyläthylat**  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OC}_2\text{H}_5$  erhält man aus dem Jodid und trockenem Natriumäthylat. — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.:  $190-192^\circ$ ; spec. Gew. = 1,2634 bei  $0^\circ$  (LADENBURG). Wird durch Wasser sofort zersetzt in Alkohol und Zinntriäthoxyhydrat, das auf diese Weise leicht dargestellt werden kann.

Das freie Zinntriäthyl  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2$  erhält man bei der Destillation des Jodids  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$  mit Natrium (LADENBURG, A. Spl. 8, 66). — Penetrant riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Siedep.:  $265-270^\circ$ ; spec. Gew. = 1,4115 bei  $0^\circ$ . Die beobachtete Dampfdichte (= 14,7) entspricht der Formel:  $\text{Sn}_2\text{C}_{12}\text{H}_{30}$ . Zinntriäthyl oxydirt sich an der Luft. Verbindet sich direkt mit  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$  [mit  $\text{Jod}$  zu  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ ]. Aus Silberlösung scheidet es Silber ab, aus Sublimatlösung Quecksilber. Concentrirte Salzsäure wirkt nach

der Gleichung:  $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6 + 4\text{HCl} = 2\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ . Zinnchlorid wirkt heftig ein:  $2\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6 + \text{SnCl}_4 = 4\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} + \text{Sn}$  (LADENBURG, *B.* 3, 647).

**Zinnteträthyl**  $\text{SnC}_8\text{H}_{20} = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . *B.* Bei der Destillation von Zinndiäthyl. Aus Zinndiäthyljodid und Zinkäthyl (BUCKTON, *A.* 109, 225; 112, 223; FRANKLAND, *A.* 111, 46). Aus Zinnchlorür und Zinkäthyl (FRANKLAND, LAWRENCE, *Soc.* 35, 130).  $2\text{SnCl}_2 + 4\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{Sn} + 4\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$ . — *D.*: FRANKLAND, LAWRENCE. — Man bereitet aus Zink, Kupfer und Äthyljodid die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ZnJ}$  und erhitzt diese mit gepulvertem Zinn auf 150–160° (LETTS, COLLIE, *Phil. mag.* [1886] 22, 45). — In Wasser unlösliche, brennbare Flüssigkeit, die bei 181° unzersetzt siedet. Spec. Gew. = 1,187 bei 23° (F.). Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure entweicht Äthan:  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ . Ähnlich wirken Zinnchlorid und Jod:  $3\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{SnCl}_4 = 4\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ . —  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{J}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{J} + \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ . Wird von Na, Mg und Al nicht angegriffen. Absorbirt langsam  $\text{SO}_2$ ; bleibt das Gemenge längere Zeit stehen, so scheiden sich Zinntriäthylsalze aus:  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{SO}_4$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_3\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (F., L.).

Komplizierte Zinnäthyle: LÖWIG, *J.* 1852, 577. — STRECKER (*A.* 123, 365) beschreibt:  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2 \cdot 3\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ;  $\text{Sn}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_8\text{O} \cdot \text{SO}_4$ . — HODGKINSON, MATHEWS, *B.* 9, 1686:  $\text{SnC}_5\text{H}_{15}\text{O}_2$ .

Gemischte Zinnalkyle. **Zinnmethyltriäthyl**  $\text{SnC}_7\text{H}_{18} = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3$ . *B.* Aus Zinntriäthyljodid und Zinkmethyl (CAHOUS, *A.* 122, 60). — Siedep.: 162–163°. Jod spaltet es in  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ .

**Zinndimethyldiäthyl**  $\text{SnC}_6\text{H}_{16} = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus Zinndiäthyljodid und Zinkmethyl oder Zinndimethyljodid und Zinkäthyl (FRANKLAND, *A.* 111, 50; MORGUNOW, *A.* 144, 157). — Siedep.: 144–146°; spec. Gew. = 1,2603 bei 0°; = 1,232 bei 19°. Jod bildet damit  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}_2$ .

**Zinntrimethyläthyl**  $\text{SnC}_5\text{H}_{14} = \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3$ . *B.* Aus Zinntrimethyljodid und Zinkäthyl (CAHOUS, *A.* 122, 59). — Siedep.: 125–128°; spec. Gew. = 1,243. Jod wirkt nach der Gleichung:  $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_3 + \text{J}_2 = \text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ .

**3. Propylverbindungen.** 1. **Normalpropylverbindungen.** **Zinndipropyljodid**  $\text{SnC}_6\text{H}_{14}\text{J}_2 = \text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{J}_2$ . Flüssig. Siedep.: 270–273° (CAHOUS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 475). Zerfällt bei der Destillation zum Theil in  $\text{SnJ}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$ . — Liefert, beim Behandeln mit Kali, das Oxyd  $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ , ein amorphes Pulver, das sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Mit HCl liefert es das Chlorid  $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$  (CAHOUS, DEMARÇAY) — Schmelzp.: 80–81°; rhombische Krystalle (HJORTDAHL).

**Zinntripropyljodid**  $\text{SnC}_9\text{H}_{21}\text{J}_3 = \text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{J}$ . Siedep.: 260–262° (CAHOUS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 475); spec. Gew. = 1,692 bei 16° (CAHOUS, J. 1873, 519). — Das Oxydhydrat  $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{OH}$  ist flüchtig, kaum löslich in Wasser und krystallisirt in schönen Prismen.

**Zinntetrapropyl**  $\text{SnC}_{12}\text{H}_{28} = \text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ . Siedep.: 222–225°; spec. Gew. = 1,179 bei 14° (CAHOUS, J. 1873, 519).

2. **Isopropylverbindungen.** **Zinndiisopropylchlorid**  $\text{Sn}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Cl}_2$ . Nadeln. Schmelzp.: 56,5–57,5°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. — **Jodid**  $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{J}_2$ . Siedep.: 265–268° (CAHOUS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 476).

**Zinntriisopropyljodid**  $\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{J}$ . Siedep.: 256–258° (CAHOUS, DEMARÇAY).

**4. Isobutylverbindungen.** **Zinndiisobutyljodid**  $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2\text{J}_2$  ist flüssig und siedet bei 290–295° (CAHOUS, DEMARÇAY, *Bl.* 34, 476). — Das Oxyd  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$  bildet amorphe Flocken. — Das Chlorid  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$  siedet bei 260–261° und erstarrt bei 5–6° zu asbestähnlichen Nadeln (C., D.).

**Zinntriisobutyljodid**  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{J}$ . Siedep.: 234–286° (CAHOUS, DEMARÇAY); spec. Gew.: 1,540 bei 15° (CAHOUS, J. 1873, 520). — Das Oxydhydrat  $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{OH}$  ist flüssig und siedet bei 311–314° (C., D.).

**5. Zinnisoamyle:** GRIMM, *A.* 92, 383. —  $\text{Sn}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_4$ . Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Aether. —  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{O}$ . Dickkölig. —  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Cl}$ . Oel, unlöslich in Wasser. —  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2\text{SO}_4$ . Amorph.

$\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{O}$ . Amorphes Pulver. —  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$ . Oel, erstarrt bei 4–5° krystallinisch. —  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{SO}_4$ . Amorphes Pulver, unlöslich in Wasser.

CAHOUS und DEMARÇAY (*Bl.* 34, 477) stellten folgende Verbindungen dar:  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{J}$ , flüssig, Siedep.: 302–305°; —  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{OH}$ , flüssig, nicht unzersetzt bei 335–338° siedend.



## K. Bleiverbindungen.

Bleialkyle erhält man aus Alkyljodiden und Bleinatrium oder aus Chlorblei und Zinkalkylen (BUCKTON, A. 109, 222; CAHOUS, A. 122, 65).

**1. Methylverbindungen.** Bleitrimethylchlorid  $\text{PbC}_3\text{H}_9\text{Cl} = (\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$ . *D.* Aus  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  und  $\text{HCl}$  (CAHOUS, A. 122, 68). — Dünne Prismen. Sublimierbar. Ziemlich löslich in siedendem Wasser und Alkohol. —  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ . —  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ . Stechend riechende Nadeln. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

**Bleitetramethyl**  $\text{PbC}_4\text{H}_{12} = \text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ . *B.* Aus Bleinatrium und Aethyljodid (CAHOUS, J. 1861, 552). Aus  $\text{PbCl}_2$  und Zinkmethyl (CAHOUS, A. 122, 67).  $2\text{PbCl}_2 + 2\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 = \text{Pb}(\text{CH}_3)_4 + 2\text{ZnCl}_2 + \text{Pb}$ . — Bei  $110^\circ$  siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 2,034 bei  $0^\circ$ ; Dampfdichte = 9,59 (ber. = 9,25) (BUTLEROW, J. 1863, 476).

**2. Aethylverbindungen.** Bleitriäthyljodid  $\text{PbC}_6\text{H}_{15}\text{J} = \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$ . *B.* Beim Behandeln von Bleitetriäthyl mit Jod (LÖWIG, A. 88, 318; KLIPPEL, J. 1860, 380). Konnte nur in ätherischer Lösung erhalten werden. Beim Verdunsten der Lösung tritt Zersetzung und Abscheidung von Jodblei ein. Silberoxyd erzeugt daraus das freie Bleitriäthyl-oxyd, das auch durch Destillation von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  mit festem Kali dargestellt werden kann.

Das Oxyd krystallisiert in Nadeln, löst sich wenig in Wasser, reagiert stark alkalisch, treibt Ammoniak aus und fällt Metalloxyde. Seine Dämpfe reizen heftig zum Niesen. Es verseift Fette, zieht Kohlensäure an und bildet mit Salzsäure Nebel. Seine Salze krystallisieren (LÖWIG; KLIPPEL).

Das freie Bleitriäthyl  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  erhält man bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Bleinatrium (1 Thl. Na, 3 Thle. Pb) (LÖWIG; KLIPPEL). Es ist eine nicht unzersetztesiedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. = 1,471 bei  $10^\circ$ . Zersetzt sich am Licht unter Abscheidung von Blei. Absorbiert an der Luft Sauerstoff und Kohlensäure, dabei in  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_3$  übergehend. Bleitriäthyl scheidet aus Silberlösung Silber aus. Es verbindet sich direkt mit Cl, Br, J zu  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$  u. s. w.

Salze: LÖWIG; KLIPPEL. —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ . Lange Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether (L.). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl.HgCl}_2$ . Schuppen. —  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}]_2.\text{PtCl}_4$ . Kupferrothe Krystalle (K.). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}$ . Lange Nadeln (L.). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CN}$ . Prismen (aus Aether); zersetzt sich beim Erhitzen unter Feuererscheinung und Abscheidung von Blei. —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SCN}$  (K.). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}_3$  (L.). —  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{SO}_4$ . Oktaëdrische Krystalle. Fast unlöslich in Wasser, Aether und absolutem Alkohol (L.). —  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}_2\text{PO}_4$ . Krystalle, leicht löslich in Wasser und Alkohol (K.). —  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2\text{CO}_3$ . Kleine Krystalle, fast unlöslich in Wasser (L.). — Formiat  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3.\text{CHO}_2$ . — Acetat  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3.\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . — Oxalat  $[\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_2.\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . — Ditartrat  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3.\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (bei  $100^\circ$ ). Blätterig-schuppige Krystalle (K.).

**Bleitettriäthyl**  $\text{PbC}_8\text{H}_{20} = \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ . *D.* Man trägt  $\text{PbCl}_2$  in Zinkäthyl ein, zerlegt das Produkt vorsichtig mit Wasser und destilliert im Dampfströme (BUCKTON, A. 112, 226; FRANKLAND, LAWRENCE, Soc. 35, 245). — Siedep.:  $152^\circ$  (bei 7,5 Zoll; BUCKTON); unter gewöhnlichem Luftdruck siedet es nicht unzersetzt bei  $200^\circ$ . Spec. Gew. = 1,62 (B.). In Wasser unlöslich. Brennt mit orangefarbener, blassgrün gesäumter Flamme. Jod wirkt nach der Gleichung:  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{J}_2 = \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ; konzentrierte Salzsäure:  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{HCl} = \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . Absorbiert rasch  $\text{SO}_2$  und bildet damit Diäthylsulfon und äthansulfinsaures Blei (FRANKLAND, LAWRENCE).  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 3\text{SO}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2 + \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2)_2$ .

**3. Bleitriisoamyl**  $[\text{PbC}_{15}\text{H}_{39}]_2 = \text{Pb}_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_6$ . Oelige Flüssigkeit (KLIPPEL, J. 1860, 383). — Das Oxyd  $[\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3]_2\text{O}$  ist eine zähe Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. —  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{Cl}$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{J}$ . Nadeln; schmilzt unzersetzt bei  $100^\circ$ . —  $\text{Pb}(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{J} + \text{HgJ}_2$ . Goldgelbe Blättchen; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether.

## L. Wolframverbindungen.

Erhitzt man Wolfram mit Methyljodid auf  $240^\circ$  und destilliert hierauf, so geht

**Wolframtetramethyljodid**  $\text{Wo}(\text{CH}_3)_4\text{J}_2$  über. Dasselbe krystallisiert in Tafeln, schmilzt bei  $110^\circ$  und liefert, mit Silberoxyd, die Base  $\text{Wo}(\text{CH}_3)_4\text{O}$ , deren Salze amorph sind (RICHE, J. 1856, 373; CAHOUS, A. 122, 70).

## Nomenklatur.

Die Beschlüsse des in Genf am 19.—22. April 1892 stattgefundenen internationalen Chemikerkongresses sind mir erst nach der Drucklegung der ersten Bogen meines Werkes bekannt geworden. Die dort gegebenen Namen sind deshalb in folgender Weise abzuändern:

- S. 153 Z. 11 v. o. statt: 1-Aethyl-1-Chlorpropan lies: 3-Chlorpentan.  
 „ 159 statt: 3-Chlorpropylen lies: 1-Chlorpropylen.  
 „ „ „ 1-Chlorpropylen lies: 3-Chlorpropylen.  
 „ „ „ 1,1-Dichlorpropylen lies: 3,3-Dichlorpropylen.  
 „ „ „ 1,2-Dichlorpropylen lies: 2,3-Dichlorpropylen.  
 „ 160 „ 2,3-Dichlorpropylen lies: 1,2-Dichlorpropylen.  
 „ 161 „ 4-Chlor-4-Penten lies: 2-Chlor-1-Penten.  
 „ „ „ 3-Methyl-1-Chlor-1-Butylen lies: 2-Methyl-4-Chlor-3-Butylen.  
 „ „ „ 3-Methyl-2-Chlor-2-Butylen lies: 2-Methyl-2-Chlor-2-Butylen.  
 „ „ „ 3-Methyl-2-Chlor-3-Butylen lies: 2-Methyl-3-Chlor-1-Butylen.  
 „ „ „ k'-Chlor-3-Methyl-3-Butylen lies: 2-Methyl-2'-Chlor-1-Butylen.  
 „ 178 „ 1,2-Dibrom-3,3-Dimethylbutan lies: 3,4-Dibrom-2,2-Dimethylbutan.  
 „ 183 „ 1-Brompropylen lies: 3-Brompropylen.  
 „ „ „ 3-Iso- $\alpha$ -Brompropylen lies: 1-Iso- $\alpha$ -Brompropylen.  
 „ 184 „ 2,3-Dibrompropylen lies: 1,2-Dibrompropylen.  
 „ 185 „ 3-Brom-3-Butylen lies: 2-Brom-1-Butylen.  
 „ „ „ 3-Brom-2-Methylpropylen lies: 1-Brommethylpropen.  
 „ „ „ 1,2,2,3-Tetrabrom-3-Butylen lies: 2,3,3,4-Tetrabrom-1-Butylen.  
 „ 197 „ 1-Jodpropylen lies: 3-Jodpropylen.  
 „ 198 „ 2,3-Dijodpropylen lies: 1,2-Dijodpropylen.  
 „ „ „ 2-Chlor-1-Jodpropylen lies: 2-Chlor-3-Jodpropylen.  
 „ „ „ 3-Chlor-1-Jodpropylen lies: 1-Chlor-3-Jodpropylen.  
 „ 212 „ 2-Nitro-4-Penten lies: 4-Nitro-1-Penten.  
 „ 219: Holzgeist = Methanol.  
 „ 221: Weingeist = Aethanol.  
 „ 228 statt: 1-Hydroxypropan lies: 1-Propanol.  
 „ 229 „ 2-Hydroxypropan lies: 2-Propanol.  
 „ 230 „ 1-Hydroxybutan lies: 1-Butanol.  
 „ „ „ 2-Hydroxybutan lies: 2-Butanol.  
 „ 231 „ 1-Hydroxymethylpropan lies: Methyl-1-Propanol.  
 „ „ „ 2-Hydroxymethylpropan lies: Methyl-2-Propanol.  
 „ 232 „ 1-,2-,3-Hydroxypentan lies: 1-,2-,3-Pentanol.  
 „ „ „ 1-Hydroxy-3-Methylbutan lies: 2-Methyl-4-Butanol.  
 „ 233 „ 2-Hydroxy-3-Methylbutan lies: 2-Methyl-3-Butanol.  
 „ „ „ 3-Hydroxy-3-Methylbutan lies: 2-Methyl-2-Butanol.  
 „ „ „ k-Hydroxymethylbutan lies: 2-Methyl-1-Butanol.  
 „ 234 „ 1-Hydroxydimethylpropan lies: Dimethylpropanol.  
 „ „ „ 1-,2-,3-Hydroxyhexan lies: 1-,2-,3-Hexanol.  
 „ 235 „ 2-Hydroxy-3-Methylpentan lies: 3-Methyl-2-Pentanol.  
 „ „ „ 3-Hydroxy-3-Methylpentan lies: 3-Methyl-3-Pentanol.  
 „ „ „ k-Hydroxy-3-Methylpentan lies: 3-Methylolpentan.  
 „ „ „ 1-Hydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-5-Pentanol.  
 „ „ „ 2-Hydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-4-Pentanol.  
 „ „ „ 3-Hydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-3-Pentanol.  
 „ „ „ 4-Hydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-2-Pentanol.  
 „ „ „ k-Hydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-1-Pentanol.



- S. 236 statt: 2-Hydroxy-2,3-Dimethylbutan lies: 2,3-Dimethyl-2-Butanol.  
 " " " 2-Hydroxy-3,3-Dimethylbutan lies: 2,2-Dimethyl-3-Butanol.  
 " " " 1-,2-,4-Hydroxyheptan lies: 1-,2-,4-Heptanol.  
 " " " 4-Hydroxy-4-Methylhexan lies: 3-Methyl-3-Hexanol.  
 " 237 " 2-Hydroxy-5-Methylhexan lies: 2-Methyl-5-Hexanol.  
 " " " 3-Hydroxy-5-Methylhexan lies: 2-Methyl-4-Hexanol.  
 " " " 3-Hydroxy-3-Aethylpentan lies: 3-Aethyl-3-Pentanol.  
 " " " 2-Hydroxy-2,4-Dimethylpentan lies: 2,4-Dimethyl-2-Pentanol.  
 " " " 3-Hydroxy-2,4-Dimethylpentan lies: 2,4-Dimethyl-3-Pentanol.  
 " " " 3-Hydroxy-3,4-Dimethylpentan lies: 2,3-Dimethyl-3-Pentanol.  
 " " " 2-Hydroxy-2,3,3-Trimethylbutan lies: 2,3,3-Trimethyl-2-Butanol.  
 " 238 " 1-,2-Hydroxyoktan lies: 1-,2-Oktanol.  
 " " " 4-Hydroxy-4-Methylheptan lies: 4-Methyl-4-Heptanol.  
 " " " 3-Hydroxy-4-Aethylhexan lies: 3-Aethyl-4-Hexanol.  
 " " " 4-Hydroxy-4-Aethylhexan lies: 3-Aethyl-3-Hexanol.  
 " " " 3-Hydroxy-4-Methyl-3-Aethylpentan lies: 2-Methyl-3-Aethyl-3-Pentanol.  
 " " " 2-Hydroxy-2,4,4-Trimethylpentan lies: 2,4,4-Trimethyl-2-Pentanol.  
 " 239 " 1-Hydroxynonan lies: 1-Nonanol.  
 " " " 4-Hydroxy-4-Aethylheptan lies: 4-Aethyl-4-Heptanol.  
 " " " 1-,4-Hydroxydekan lies: 1-,4-Dekanol.  
 " " " 1-Hydroxydodekan lies: 1-Dodekanol.  
 " 240 " 7-Hydroxytridekan lies: 7-Tridekanol.  
 " 244 " 1-Chlor-2-Hydroxypropan lies: 1-Chlor-2-Propanol.  
 " " " 2,3-Dichlor-1-Hydroxypropan lies: 2,3-Dichlor-1-Propanol.  
 " " " 1,3-Dichlor-2-Hydroxypropan lies: 1,3-Dichlor-2-Propanol.  
 " 245 " 3,3,3-Trichlor-2-Hydroxypropan lies: 3,3,3-Trichlor-2-Propanol.  
 " " " 3-Brom-1-Hydroxypropan lies: 3-Brom-1-Propanol.  
 " " " 1-Brom-2-Hydroxypropan lies: 1-Brom-2-Propanol.  
 " " " 2,3-Dibrom-1-Hydroxypropan lies: 2,3-Dibrom-1-Propanol.  
 " " " 1,3-Dibrom-2-Hydroxypropan lies: 1,3-Dibrom-2-Propanol.  
 " 246 " 2-Chlor-3-Brom-1-Hydroxypropan lies: 2-Chlor-3-Brom-1-Propanol.  
 " " " 3-Chlor-2-Brom-1-Hydroxypropan lies: 3-Chlor-2-Brom-1-Propanol.  
 " " " 1-Chlor-3-Brom-2-Hydroxypropan lies: 1-Chlor-3-Brom-2-Propanol.  
 " " " 2,3- und 1,3-Dijodhydroxypropan lies: 2,3- und 1,3-Dijodpropanol.  
 " " " 3-Chlor-1-Jod- und 3-Brom-1-Jod-2-Hydroxypropan lies: 3-Chlor-1-Jod- und 3-Brom-1-Jod-2-Propanol.  
 " " " 2,3-Dieyan-1-Hydroxypropan lies: 2,3-Dieyan-1-Propanol.  
 " " " 2-Chlor-1-Hydroxy-2-Methylpropan lies: 2-Chlor-2-Methyl-1-Propanol.  
 " " " 1,1-Dichlor-2-Hydroxymethylpropan lies: 1,1-Dichlor-2-Methyl-2-Propanol.  
 " 247 " 2,2,3-Trichlor-1-Hydroxybutan lies: 2,2,3-Trichlor-1-Butanol.  
 " " " 2,3-Dibrom-1-Hydroxybutan lies: 2,3-Dibrom-1-Butanol.  
 " " " 3,3,4-Trichlor-2-Hydroxypentan lies: 3,3,4-Trichlor-2-Butanol.  
 " " " 1,2-Dibrom-3-Hydroxypentan lies: 1,2-Dibrom-3-Pentanol.  
 " " " 3,4-Dibrom-2-Hydroxy-3-Methylbutan lies: 1,2-Dibrom-3-Methyl-4-Butanol.  
 " 248 Z. 3, 6 v. o. statt: Chlorhydroxyhexan lies: Chlorhexanol.  
 " " " 9 v. o. statt: Chlorhydroxydimethylbutan lies: Chlordimethylbutanol.  
 " " " 15 v. o. statt: Bromhydroxyhexan lies: Bromhexanol.  
 " " statt: Dibromhydroxymethylpentan lies: Brommethylpentanol.  
 " " " Tetrabromhydroxyheptan lies: Tetrabromheptanol.  
 " 249: Vinylalkohol, Aethenol.  
 " " statt: Hydroxypropylen lies: 3-Propenol(1).  
 " 250 " Chlorhydroxypropylen lies: Chlorpropenol.  
 " " " Bromhydroxypropylen lies: Brompropenol.  
 " " " Hydroxybutylen lies: 2-Butenol(1).  
 " 251 " Hydroxymethylpropylen lies: 2-Methylpropenol(3).  
 " " " Hydroxypenten lies: Pentenol.  
 " " " Hydroxymethylbuten lies: Methylbutenol.

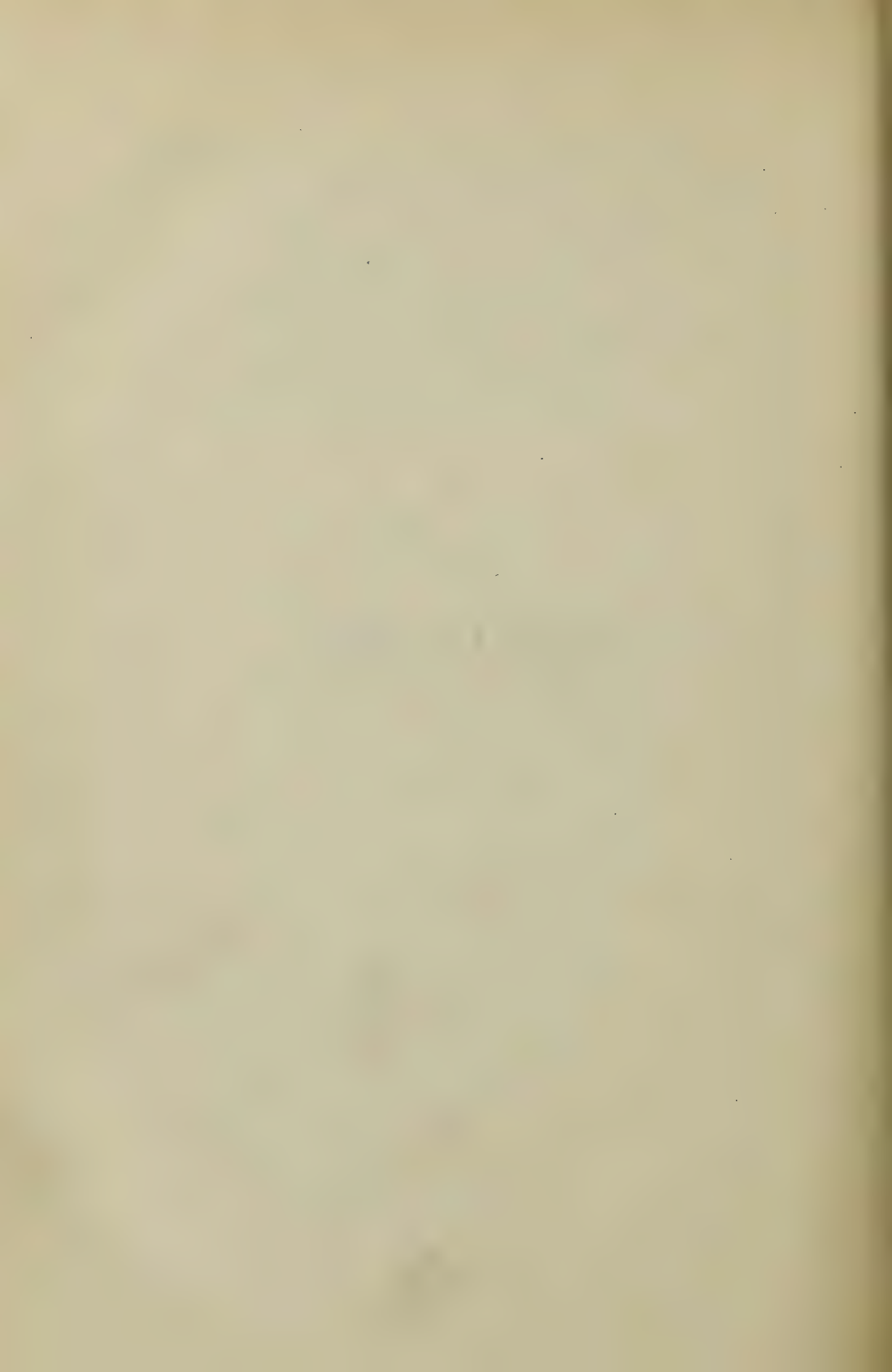
- S. 252 statt: Hydroxypenten lies: Pentenol.  
 „ „ „ Hydroxyhexen lies: Hexenol.  
 „ „ u. 253 statt: Hydroxymethylpenten lies: Methylpentenol.  
 „ 253 statt: Hydroxydimethylbuten lies: Dimethylbutenol.  
 „ 254 „ Hydroxymethylhepten lies: Methylheptenol.  
 „ „ „ Hydroxyäthylhexen lies: Äethylhexenol.  
 „ 255 „ Hydroxypropylhepten lies: Propylheptenol.  
 „ „ „ Hydroxy-Methylisopropylhexen lies: 2-Methyl-3-Methoäthyl-5-Hexenol(3).  
 „ „ „ k-Hydroxy-8-Methyl-7-Trideken lies: 6-Methylol-6-Trideken.  
 „ 256 „ Hydroxypropin lies: Propinol(3).  
 „ 257 „ Hydroxyheptadien lies: 1,6-Heptadienol(4).  
 „ „ „ Hydroxymethylheptadien lies: Methylheptadienol.  
 „ „ „ Hydroxyäthylheptadien lies: Äethylheptadienol.  
 „ „ „ Hydroxypropylheptadien lies: Propylheptadienol.  
 „ „ „ Hydroxyisopropylheptadien lies: Methoäthylheptadienol.  
 „ 259 „ Dihydroxyäthan lies: 1,2-Äethandiol.  
 „ 261 „ Dihydroxypropan lies: Propandiol.  
 „ 262 „ Joddihydroxypropan lies: Jodpropandiol.  
 „ „ „ Dihydroxybutan lies: Butandiol.  
 „ „ „ Dihydroxymethylpropan lies: Methylpropandiol.  
 „ 263 „ Dibromdihydroxybutan lies: Dibrombutandiol.  
 „ „ „ Dihydroxypentan lies: Pentandiol.  
 „ „ u. 264 statt: Dihydroxymethylbutan lies: Methylbutandiol.  
 „ 264 u. 265 „ Dihydroxyhexan lies: Hexandiol.  
 „ 265 statt: Dihydroxymethylpentan lies: Methylpentandiol.  
 „ „ „ Dihydroxydimethylbutan lies: Dimethylbutandiol.  
 „ „ „ Chlordihydroxymethylpentan lies: Chlormethylpentandiol.  
 „ „ „ Tetrabromdihydroxyhexan lies: Tetrabromhexandiol.  
 „ „ u. 266 statt: Dihydroxydimethylhexan lies: Dimethylhexandiol.  
 „ 266 statt: Dihydroxydimethylheptan lies: Dimethylheptandiol.  
 „ „ „ Dihydroxydimethyloktan lies: Dimethyloktandiol.  
 „ „ „ Dihydroxydiäthylhexan lies: Diäthylhexandiol.  
 „ „ „ Dihydroxydiäthylloktan lies: Diäthylloktandiol.  
 „ „ „ Dihydroxytetramethyloktan lies: Tetramethyloktandiol.  
 „ 267 „ Dihydroxyhexamethylhexan lies: Hexamethylhexandiol.  
 „ „ „ Dihydroxydipropyloktan lies: Dipropyloktandiol.  
 „ „ „ Dihydroxytetramethyldekan lies: Tetramethyldekanol.  
 „ „ „ Hydroxydimethylketon lies: Propanolon.  
 „ 268 „ 1,2-Dihydroxy-3-Buten lies: 1-Butendiol(3,4).  
 „ „ „ 2-Hydroxy-3-Ketopentan lies: 3,2-Butanolon.  
 „ „ „ Hydroxyketopentan lies: 1,4-Pentanolon.  
 „ 269 „ Hydroxyketopentan lies: 3,2-Pentanolon.  
 „ „ „ Hydroxyketohekan lies: 1,5-Hexanolon.  
 „ „ „ 4-Hydroxy-2-Keto-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-2,4-Pentanolon.  
 „ „ „ 5-Hydroxy-2-Keto-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-1,4-Pentanolon.  
 „ „ „ Hexinglykol lies: 1,4-Cyclohexandiol.  
 „ 270 „ Hydroxyketooktan lies: 4,5-Oktanolon.  
 „ „ Z. 8 v. u. ist einzuschalten: 1,2-Dimethyl-1,2-Cycloheptandiol.  
 „ 271 statt: Hydroxyketodimethyloktan lies: 2,7-Dimethyl-5,4-Oktanolon.  
 „ „ „ Dihydroxyhexadien lies: 1,5-Hexadienol(3,4).  
 „ „ „ Dihydroxydimethyldekadien lies: 5,6-Dimethyl-1,9-Dekadienol(5,6).  
 „ 272 „ Trihydroxypropan lies: 1,2,3-Propantriol.  
 „ 277 „ Trihydroxybutan lies: 1,2,3-Butantriol.  
 „ „ „ Dihydroxychlorbutan lies: 4-Chlorbutandiol(2,3).  
 „ 278 „ Trihydroxychlorbutan lies: 4-Chlorbutantriol(1,2,3).  
 „ „ „ Trihydroxypentan lies: Pentantriol.  
 „ „ „ 2,3,4-Trihydroxy-3-Methylbutan lies: 2-Methyl-1,2,3-Butantriol.



- S. 278 statt: 3,4,k-Trihydroxy-3-Methylbutan lies: 2-Methylol-1,2-Butandiol.  
 „ „ „ Trihydroxyhexan lies: Hexantriol.  
 „ „ „ 1,2,4-Trihydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-2,4,5-Pentantriol.  
 „ 279 „ 3,4,5-Trihydroxy-4-Methylpentan lies: 2-Methyl-1,2,3-Pentantriol.  
 „ „ „ 1,2,4-Trihydroxy-4-Aethylhexan lies: 3-Aethyl-3,5,6-Hexantriol.  
 „ „ „ 1,2,4-Trihydroxy-6-Heptandiën lies: 1-Heptadiëntriol(4,6,7).  
 „ „ Z. 11 v. u. ist einzuschalten: 1,2,3,4-Butantetrol.  
 „ 281 statt: Tetrahydroxydimethylpropan lies: Dimethylol-1,3-Propandiol.  
 „ „ „ Tetrahydroxyhexan lies: 1,2,5,6-Hexantetrol.  
 „ „ „ Tetrahydroxydimethylhexan lies: 2,5-Dimethyl-1,2,5,6-Hexantetrol.  
 „ 282 „ Dihydroxydiketodimethylhexan lies: 3,4-Dimethyl-3,4-Hexandioldion(2,5).  
 „ 283 „ Pentahydroxyheptan lies: 1,2,4,6,7-Heptanpentol.  
 „ 284 Z. 5 v. o. ist einzuschalten: 1,2,3,4,5,6-Hexanhexol.  
 „ 288 „ 18 v. o. ist einzuschalten: 1,2,2,4,5,6-Hexanhexol.

# REGISTER.





# REGISTER.

Bei der Benutzung des Registers ist Folgendes zu berücksichtigen. Bei Verbindungen eines Radikals mit Elementen ist das Element stets an das Ende des Namens gesetzt; bei Substitutionsprodukten geht das substituierende Element voran.  $C_2H_5J$  = Äthyljodid (nicht Jodäthyl);  $C_2H_5Cl_2$  = Äthylenchlorid;  $C_2H_5Cl$  = Chloräthylen.

Sind mehrere Atome Wasserstoff in einer Verbindung durch Elemente oder Radikale vertreten, so erfolgt die Bezeichnung nach der Reihenfolge: Fl, Cl, Br, J, CN,  $NO_2$ ,  $NH_3$ , Azo-, Oxy-, Thio-, Sulfo.  $C_4H_4Cl.NO_2$  = Chlornitroäthan.

Schwefelverbindungen, welche durch Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel von sauerstoffhaltigen Körpern deriviren, sind stets Thioverbindungen benannt. Die Bezeichnung Sulfo- wurde für alle Schwefelsäurederivate reservirt.

Kommen in einer Verbindung mehrere Radikale vor, so wird immer das kohlenstoffärmere voran gestellt, und zwar stets das Alkoholradikal ( $C_nH_{2n+1}$ ) vor das Säureradikal ( $C_nH_{2n+1}O$ ). Bei Radikalen mit gleichem Kohlenstoffgehalt geht das wasserstoffärmere voran.  $NH(C_2H_5)_2C_2H_5$  = Allylpropylamin. Bei isomeren Radikalen (Normal-Butyl, Isobutyl) kommt erst das primäre, dann das sekundäre und schließlich das tertiäre Radikal. In zweifelhaften Fällen wird nach dem Alphabete geordnet.

Die Ester der Säuren suche man bei den Säuren. Nur solche Ester, die nicht bei den Säuren beschrieben sind, finden sich im Register.

Die Bezeichnung Mono ist, so weit es thunlich war, weggelassen. Die Bezeichnungen Alpha, Beta u. s. w. sind nicht bei der Einreihung der Namen ins Register berücksichtigt worden.

## Absorptionsspektren 46.

Aceconitsäure 819.  
Acediamin 1159.  
Acetal 922.  
— amin 936.  
Acet-aldehyd 914.  
— — glykose 1048.  
— — hydrocyanid 1470.  
— aldoxim 969.  
— allophansäureester 1307.  
Acetylharbstoff 1314.  
Acet-amid 1236.  
— amidin 1159.  
— amino-guanidin 1167.  
— — methylluracil 1351.  
— anhydrid 462.  
— brenztraubensäure 691.  
— crotonsäure 714, 715.  
— essig-aldehyd 966.  
— — ester-dithioglykolsäure 892.  
— — — glykose 1049.  
— — — kohlsäure 763.  
— — — säure 597.  
— hydroxamsäure 1244.  
— — acetat 1244.  
— iminoäther 1489.  
— komensäureäthylester 780.  
Aceto-äthylnitrat 925.  
— butyrin 423.  
— chlor-bromhydrin 409.  
— — hydrose 1048.

Aceto-dibromhydrin 409.  
— dichlorhydrin 409.  
— glycerol 924.  
— isovalerat 428.  
Acetol 267.  
— äthyläther 310.  
Aceton 976.  
Acetonaloxyisobuttersäure 979.  
Aceto-nitrit 1454.  
— nitrose 1048.  
Aceton-äthylmercaptol 994.  
— chloroform 978.  
— — äther 979.  
— dicarbonsäure 763.  
— diessigsäure 766.  
— dioxalsäure 847.  
— oxalsäure 691.  
— oxyisobuttersäure 979.  
Acetonin 985.  
Acetonitrat 413.  
Aceton-phosphorige Säure 1508.  
— säure 563.  
— sulfonsäure 995.  
— uraminsäure 1311.  
Acetonyl-aceton 1018.  
— acet-essigsäure 694.  
— — oxim 1033.  
— biuret 1315.  
— carbaminat 1312.  
— harnstoff 1312.  
— phosphinige Säure 1508.  
— sulfocarbinat 1312.

Aceto-propylalkoholoxim 1030.  
— stearine 446.  
— tetramethylen-carbonsäure 622.  
Acet-oxim 1029.  
— oxyacetonitril 1469.  
— oxyl-buttersäureäthylester 561.  
— — glykolsäure 746.  
— — propionsäure 555.  
— oxypropionitril 1471.  
— unterschwellige Säure 902.  
Acetur-amid 1242.  
— säure 1188.  
Acetyl-acetessigsäure 692.  
— acetol 1016, 1033.  
— — amin 1016.  
— — dicarbonsäure 767.  
— — diarnstoff 1316.  
— äpfelsäure 743.  
— akrylsäure 617.  
— barbitursäure 1375.  
— bernsteinsäure 765.  
— buttersäure 602, 605.  
— butylalkohol 269.  
— butyryl 1018.  
— capronsäure 608.  
— — anhydrid 463.  
— capronyl 1019.  
— carbaminsäure 1256.  
— carbinol 267.  
— — äthyläther 310.



Acetyl-chloraldiformamid 1244.  
 — chlorid 459.  
 — cholinchlorid 1171.  
 — crotonyl 1022.  
 — cyanamid 1437.  
 — cyanid 1090.  
 — dextrin 1090.  
 — diäthylcapronsäure 612.  
 — diaterebinsäureester 754.  
 — dibromakrylsäure 618.  
 — dimethyldiacetylen 1011.  
 — dipropionitril 1475.  
 — disulfid 875.  
 — dithiocarbaminsäureäthyl-  
 ester 1262.  
 — essigsäure 591.  
 — fluorid 457.  
 — glutarsäure 767.  
 — glutazin 1396.  
 — glycin 1188.  
 — harnstoff 1302.  
 — isobutylalkohol 269.  
 — isobutyryl 1019.  
 — isovaleriansäure 607.  
 — — anhydrid 463.  
 — isovaleryl 1019.  
 — jodid 461.  
 — malonsäure 763.  
 — mesityloxyd 1022.  
 — methyl-acetessigsäure 693.  
 — — äthylketon 1018.  
 — — propylketon 1019.  
 — milchzucker 1064.  
 — mucobromsäureanhydrid  
 615.  
 — oktenylcarbonsäure 625.  
 — oxaminsäure 1364.  
 — oxyhydromuconsäure 820.  
 — oxyisobuttersäuretrichlorid  
 979.  
 — oxyisoxazoldicarbonsäuredi-  
 äthylester 765.  
 — persulfocycansäure 1287.  
 — phosphorige Säure 463.  
 — propionsäure 598, 601.  
 — propionyl 1016.  
 — — äthan 1019.  
 — — methan 1018.  
 — propylalkohol 268.  
 — pyromekonsäure 626.  
 — pyrophosphorige Säure 463.  
 — rhodanid 1280.  
 — superoxyd 464.  
 — tetramethylen 1009.  
 — thioharnstoff 1325.  
 — tricarballylsäure 845.  
 — trimethylen 1007.  
 — — dicarbonsäure 775.  
 — — oxim 1032.  
 — — valeriansäure 606.  
 Acetylen 127.  
 — carbonsäure 529.  
 — chloro-bromid 183.  
 — — jodid 197.

Acetylen-dibromid 182.  
 — dicarbonsäure 729.  
 — — jodid 706.  
 — — ester-Aminoäthylamid  
 1393.  
 — dichlorid 158.  
 — dichlorodibromid 170.  
 — dijodid 196.  
 — harnstoff 1314.  
 — tetrabromid 168.  
 — tetracarbonsäure 858.  
 — — amid 1408.  
 Acetylen-bromid 181.  
 — tetrabromid 168.  
 Achro-odextrin 1090.  
 — glykogen 1094.  
 Adipinsäure 669, 671, 676.  
 — amid 1386.  
 — dimethylamid 1386.  
 Adipo-cire 456.  
 — malsäure 752.  
 — weinsäure 802.  
 Aepfel-äther 450.  
 — säure 740 744, 745.  
 — — amid 1395.  
 Aeskuletinsäure 846.  
 Aethal 240.  
 Aethan 101.  
 Aethanal 914.  
 Aethan-amid 1236.  
 — amidin 1159.  
 — amidsäure 1361.  
 — dial 965.  
 — diamid 1364.  
 — dinitril 1476.  
 — diol 259.  
 — — säure 629.  
 — dioylureid 1366.  
 — disäure 638.  
 — diselensäure 384.  
 — disulfinsäure 368.  
 — disulfonsäure 375, 376.  
 — dithiol 352.  
 — — äthyläther 352.  
 — nitril 1454.  
 — oxyäthanolensäure 549.  
 — säure 398.  
 — selinsäure 384.  
 — sulfinsäure 368.  
 — sulfonamid 1233.  
 — sulfon-imid 1180.  
 — — säure 371.  
 — — — chlorid 371.  
 — tetracarbonsäure 858.  
 — thioäthan 357.  
 — thiol 348.  
 — — amid 1342.  
 — — säure 874, 889.  
 — thiosulfonsäure 374.  
 — triolsäure 736.  
 — trisulfonsäure 377.  
 Aethanol 221.  
 Aethanolal 963.  
 Aethanolamid 1341.

Aethanol-disulfonsäure 380.  
 — nitril 1469.  
 — säure 546.  
 — sulfonsäure 378.  
 — thioäthan 351.  
 — thioäthanol 351.  
 — thiol 351.  
 Aethanoyl-butandisäure 765.  
 — cyclo-butan 1009.  
 — — propan 1007.  
 — hepta-dekanmethylsäure  
 614.  
 — — dekanon 1005.  
 — — diën 1013.  
 — — — methylsäure 627.  
 — heptan 1003.  
 — — methylsäure 611.  
 — hexanonsäuremethylsäure  
 820.  
 — penta-dekanmethylsäure  
 612.  
 — — dekanon 1005.  
 — pentan-dionmethylsäure 777.  
 — — disäure 767.  
 — — — methylsäure 845.  
 — — säuremethylsäure 769,  
 770.  
 Aethen 111.  
 — heptansäure 520.  
 Aethenol 249.  
 Aethenyl-äthylendiamin 1238.  
 — amidin 1159.  
 — amidoxim 1484.  
 — chlorodibromid 169.  
 — diäthylamidin 1159.  
 — dichlorobromid 170.  
 — glykolsäure 589.  
 — — nitril 1473.  
 — propylendiamin 1239.  
 — triäthyläther 312.  
 — tricarbonsäure 807.  
 — trichlorid 147.  
 — trimethylendiamin 1238.  
 — trisulfid 875.  
 Aether 293.  
 —  $C_2H_4O_2$  315.  
 — äthylidenmilchsäure 832.  
 — isobutyryltrichloridisobutter-  
 säure 564.  
 — schwefelsäure 331.  
 Aethin-dichlordiacetin 413.  
 — tetraäthyläther 316.  
 Aethionsäure 380.  
 Aethobutylharnstoff 1300.  
 Aethoxalylldiacetonitril 1454.  
 Aethoxychloroxydimethylpurin  
 1337.  
 Aethoxyl-acetessigsäure 663.  
 — äthansulfonsäure 379.  
 — äthylacetessigsäureäthylester  
 676.  
 — äthylacetone 311.  
 — äthylamin 1139.  
 — amin 1139, 1170.

Aethoxyl-bernsteinsäure 745.  
 — buttersäureamid 1343.  
 — buttersäurenitril 1468.  
 — chloracetessigsäureäthylester 663.  
 — diallylamin 1172.  
 — essigsäure 549.  
 — isobuttersäure 564.  
 — isovaleriansäure 569.  
 — methylacetessigsäureäthylester 668.  
 — oxaleessigsäureäthylester 807.  
 — propion-acetal 963.  
 — — amid 1343.  
 — — säure 555.  
 — propylen 302.  
 — selenylchlorid 336.  
 — trichloräthylen 301.  
 Aethyl-acet-bernsteinsäure 769, 770.  
 — — essigsäure 603.  
 — — — amid 1355.  
 — acetopropionsäure 607.  
 — acetyl-aceton 1019.  
 — — buttersäure 608.  
 — — carbinol 268.  
 — acetylen 130.  
 — — tetracarbonsäure 860.  
 — acetylharnstoff 1304.  
 — äthenyltricarbonsäure 809, 810.  
 — äther 293.  
 — — dichlorglykolsäurenitril 1470.  
 — — glykolsäure 549.  
 — — — nitril 1469.  
 — — trichlormilchsäureäthylester 557.  
 — äthylen 114.  
 — alkohol 221.  
 — allyl-äther 302.  
 — — alkohol 251.  
 — — bernsteinsäure 722.  
 — — chlorid 161.  
 — — cyanamid 1437.  
 — — harnstoff 1300.  
 — — sulfid 367.  
 — — thioharnstoff 1323.  
 — amin 1122.  
 — amino-acetocynamidin 1191.  
 — — buttersäure 1197.  
 — — butyrocyamidin 1197.  
 — — capronsäure 1203.  
 — — dichloracetaldehyd 1230.  
 — — isopropylalkohol 1175.  
 — — isovaleriansäure 1200.  
 — — pentenon 1017.  
 — — propionsäure 1195.  
 — — ammelin 1447.  
 — — amylnketon 1002.  
 — — amylinakolin 1002.  
 — — arsinsäure 1512.  
 — — asparagin 1379.

Aethyl-azaurolsäure 206.  
 — barbitursäure 1386.  
 — bernsteinsäure 674, 675.  
 — biuret 1326.  
 — borsäure 1518.  
 — bromallyläther 302.  
 — bromid 166.  
 — bromvaleryläther 303.  
 — butan 103.  
 — butenyltricarbonsäure 813.  
 — butyl-acetaldehyd 956.  
 — — äther (-normal-, -iso-, -pseudo-) 299.  
 — — carbinol 237.  
 — — carbonyl 1000.  
 — — essigsäure 437.  
 — — thioharnstoff 1321.  
 — butyrolakten 571.  
 — carbamin-cyamid 1442.  
 — — säuremethylester 1254.  
 — — thiolensäureäthylester 1259.  
 — carbonimid 1265, 1271.  
 — — sulfid 882.  
 — — carbonylthiosäure 882.  
 — carbylamin 1483.  
 — cetyläther 300.  
 — chlor-äther 299.  
 — — allyläther 302.  
 — — brompropyläther 298.  
 — — butan 154.  
 — — butyläther 299.  
 — — dibrompropyläther 298.  
 — — hexan 156.  
 — chlorid 146.  
 — chlor-isopropyläther 298.  
 — — jodpropyläther 298.  
 — — propan 153.  
 — citrakonsäure 719.  
 — crotonsäure 516, 517.  
 — cyanid 1462.  
 — cystein 895.  
 — diacetonamin 981.  
 — diacetsäure 694.  
 — diallylcarbinol 257.  
 — dibrom-allyläther 302.  
 — — isobutyläther 299.  
 — — jodallyläther 302.  
 — — propyläther 298.  
 — dicarboxäthylecyanurat 1266.  
 — dicarboxyl-glutakonsäure 866.  
 — — glutarsäure 861.  
 — — dichlor-amin 1124.  
 — — propyläther 298.  
 — dicyandiamid 1441.  
 — diglykolamidsäure 1192.  
 — diisocamylborat 345.  
 — dioxysulfocarbonat 885.  
 — dipropylcarbinol 239.  
 — diselenid 382.  
 — disulfid 358.  
 — dithio-carbaminsäures Aethyl-amin 1261.  
 — — biuret 1326.

Aethyl-eisennitrososulfid 349.  
 — fluorid 141.  
 — fumar-aminsäure 1389.  
 — — imid 1389.  
 — — säure 699, 715.  
 — glutakonsäure 719.  
 — glutarsäure 677.  
 — glycerinäther 313.  
 — glycidäther 314.  
 — glycin 1187.  
 — glykol-acetal 963.  
 — — acetat 312.  
 — — säure 549.  
 — harnstoff 1298.  
 — heptadienol 257.  
 — heptanol 239.  
 — heptyläther 300.  
 — hexadien 136.  
 — hexanol 238.  
 — — säure 575, 576.  
 — hexanon-dimethylsäure 772.  
 — — methylsäure 608.  
 — hexantriol 279.  
 — hexenol 254.  
 — hexensäuremethylester 721.  
 — hexyl-äther 299.  
 — — carbinol 239.  
 — — keton 1003.  
 — homopiperidinsäure 1204.  
 — hydantoin 1310.  
 — hydrazinsulfonsäure 1150.  
 — hydrazin 1149.  
 — isoamyl 104.  
 — — äther 299.  
 — — disulfid 363.  
 — — glycerinäther 313.  
 — — oxalsäure 577.  
 — — sulfid 363.  
 — — sulfon 363.  
 — — thioharnstoff 1321.  
 — isobarbitursäure 1348.  
 — isobutenyltricarbonsäure 813.  
 — isobutyl 103.  
 — — keton 1000.  
 — isocrotyläther 302.  
 — isocyanid 1483.  
 — isopropenyl-äther 302.  
 — — carbinoläther 302.  
 — isopropylisobutylphosphin 1504.  
 — itakonsäure 719.  
 — itamalsäure 753.  
 — jodid 190.  
 — jod-hydrin 297.  
 — — propargyläther 304.  
 — kakodylsäure 1512.  
 — kohlsensäure 542.  
 — kreatinin 1191.  
 — leukazon 207.  
 — maleinsäure 715.  
 — malonsäure 668.  
 — — amid 1386.  
 — — nitril 1479.



Aethyl-merkaptal 923.  
 — merkaptan 348.  
 — mesakonsäure 719.  
 — methyl-aceton 311.  
 — — amin 1125.  
 — — hexylketon 1020.  
 — — valerolakton 576.  
 — nitrit 321.  
 — nitrolsäure 206.  
 — nonanmethylsäure 612.  
 — oktylätber 300.  
 — oxäthylamin 1140.  
 — oxalessigsäure 765.  
 — oxamäthan 1363.  
 — — chlorid 1363.  
 — oxamid 1365.  
 — oxaminsäure 1363.  
 — oxy-buttersäure 570, 571.  
 — — capronsäure 575.  
 — oxyd 293.  
 — oxylureid 1309.  
 — oxyvaleriansäure 573, 574.  
 Aethylolureid 1309.  
 Aethyl-parakonsäure 753.  
 — pentan 104.  
 — pentandion 1019.  
 — — methylsäure 694.  
 — pentandisäure 677.  
 — pentanol 237.  
 — — methylsäure 576.  
 — — säure 574.  
 — pentanon 1001.  
 — — methylsäure 609.  
 — pentansäuredimethylsäure 813.  
 — pentasulfid 359.  
 — pentinsäure 519.  
 — pentinylätber 304.  
 — pentylätber 299.  
 — phosphin 1499.  
 — — säure 1499.  
 — phosphorchloride 1499.  
 — phosphorige Säure 337.  
 — phosphorsäure 340.  
 — piperidon 1204.  
 — propargylätber 303.  
 — propenyltricarbonsäure 812.  
 — propionyl-harnstoff 1304.  
 — — propionsäure 608.  
 — propyl-acetylen 134.  
 — — äther 298.  
 — — akrolein 961.  
 — — amin 1175.  
 — — carbinol 234, 235.  
 — — essigsäure 436.  
 — — keton 999.  
 — — thioharnstoff 1320.  
 — pseudo-butylpinakolin 1001.  
 — — thiosamin 1323.  
 — rhodanid 1278.  
 — schleimsäure 855.  
 — schwefelsäure 331.  
 — schweflige Säure 329.  
 — sebacinsäure 686.

Aethyl-selenid 382.  
 — selensäure 336.  
 — semicarbazid 1295.  
 — senföl 1282.  
 — succin-aldoxim 972.  
 — — aminsäure 1377.  
 — — imid 1381.  
 — succinursäure 1383.  
 — succinyl-bernsteinsäure 620.  
 — — harnstoff 1383.  
 — sulfaminsäure 1178.  
 — sulfid 357.  
 — sulfinsäure 368.  
 — sulfon-aceton 995.  
 — — äthanol 351.  
 — — cyaminsäure 1437.  
 — — essigsäure 891.  
 — — isocrotonsäure 897.  
 — — propionsäure 894, 895.  
 — — säure 371.  
 — — sulfonal 353.  
 — sulfuron 353.  
 — tartronsäure 747.  
 — taurin 1179.  
 — tellurid 383.  
 — tetramethylen-carbinol 254.  
 — — keton 1009.  
 — — ketoxim 1032.  
 — tetrasulfid 359.  
 — thiocarbamin-äthyleamid 1442.  
 — — allyleamid 1443.  
 — — propyleamid 1443.  
 — — säureäthylester 1260, 1261.  
 — thio-glykolsäure 891.  
 — — harnstoff 1320.  
 — — kohensäurechlorid 874.  
 — thiolkohensäure 882.  
 — thio-oxamid 1369.  
 — — phosphorigsäurechlorid 338.  
 — thiophosphorsäure 341.  
 — titantrichlorid 347.  
 — tricarbalylsäure 812.  
 — triisoamylsilicat 347.  
 — trijodallylätber 302, 304.  
 — trimethylen-carbonsäure 619.  
 — — disulfonsulfid 943.  
 — — trisulfon 943.  
 — trimethylumjodid 1124.  
 — trithiokohensäure 888.  
 — unterschweflige Säure 329.  
 — valerolakton 574.  
 — valerylätber 303.  
 — wasserstoff 101.  
 — xanthogensäure 884.  
 Aethylen 111.  
 — acetessigsäure 619.  
 — acetochlorhydrin 408.  
 — aminopentenon 1017.  
 — bernsteinsäure 653, 718.  
 — bromid 167.

Aethylen-bromojodid 191.  
 — butylalkokol 252.  
 — chlorbutylalkokol 252.  
 — chlorid 147.  
 — chloro-bromid 169.  
 — — jodid 191.  
 — cyanhydrin 1471.  
 — cyanid 1478.  
 — diacetessigsäure 821.  
 — diäthyl-diaminhydrojodid 1154.  
 — — harnstoff 1301.  
 — — sulfid 352.  
 — — sulfon 352.  
 — — sulfoxyd 352.  
 — diamin 1152.  
 — diaminoacrotonsäure 1207.  
 — dicarbaminsäure 1255.  
 — dichlorbutylalkokol 252.  
 — diformin 397.  
 — diharnstoff 1301.  
 — diisoamylsulfid 353.  
 — dimalonsäure 859.  
 — dimethyl-dinitrodiamin 1154.  
 — — sulfid 352.  
 — dipropyldisulfon 352.  
 — diselenid 383.  
 — disuccin-aminsäure 1377.  
 — — imid 1381.  
 — disulfhydrat 352.  
 — disulfonsäure 375, 376.  
 — dithioharnstoff 1324.  
 — diurethan 1255.  
 — eisenchlorür 113.  
 — essigsäure 512.  
 — fluorid 141.  
 — glykol 259.  
 — — äthylätber 305.  
 — harnstoff 1301.  
 — hexaäthyl-diarsoniumbromid 1514.  
 — — diphosphoniumbromid 1506.  
 — — phospharsoniumbromid 1514.  
 — iridiumchlorür 113.  
 — jodid 190.  
 — malon-amid 1371.  
 — — säure 711.  
 — merkaptan 352.  
 — — dibrenztraubensäure 588.  
 — merkaptolbrenztraubensäure 588.  
 — methyl-dinitrodiamin 1154.  
 — monosulfhydrat 351.  
 — nitrat 325.  
 — nitrit 207, 323.  
 — oxamid 1366.  
 — oxaminsäure 1363.  
 — oxybuttersäure 606.  
 — oxychlorid 296.  
 — oxyd 305, 306.  
 — pentaäthylphosphammonium-bromid 1507.

- Aethylen-platinchlorür 113.  
 — pseudo-harnstoff 1301.  
 — thioharnstoff 1323.  
 — rhodanid 1279.  
 — seleneyamid 1289.  
 — selenharnstoff 1331.  
 — sulfid 363.  
 — tetraäthyl-phosphammoniumbromid 1507.  
 — — diamindihydrobromid 1154.  
 — thioharnstoff 1323.  
 — triäthyl-arsammoniumbromid 1514.  
 — — phosphammoniumbromid 1506.  
 — tricarbonsäure 815.  
 — trisulfonsäure 377.  
 Aethyliden-acetessigsäure 620.  
 — aceton 1007.  
 — äthenyltricarbonsäure 819.  
 — äther 921.  
 — äthylendisulfid 939.  
 — bernsteinsäure 662.  
 — biuret 1308.  
 — bromid 167.  
 — bromojodid 191.  
 — chlorid 146.  
 — chloro-bromid 169.  
 — — jodid 191.  
 — diäthyl-harnstoff 1313.  
 — — sulfon 939.  
 — diessigsäure 675.  
 — diisopropylharnstoff 1313.  
 — dimalonsäure 860.  
 — dimethyl-harnstoff 1313.  
 — — sulfon 939.  
 — dioxamid 1369.  
 — dipropylharnstoff 1313.  
 — dithio-äthyl- 923.  
 — — — äther 939.  
 — — glykolsäure 939.  
 — harnstoff 1313.  
 — hydantoin 1305.  
 — imidsilbernitrat 918.  
 — jodid 191.  
 — malonsäure 712.  
 — propionsäuredibromid 486.  
 — milchsäure (inaktive) 552.  
 — propionsäure 515.  
 — propylurethan 1257.  
 — rhodaninsäure 1228.  
 — thioharnstoff 1330.  
 — urethan 1257.  
 Agaricinsäure 760.  
 Agavose 1059.  
 Age 455.  
 Akonit-oxalsäure 869.  
 — säure 816.  
 — — amid 1405.  
 Akonsäure 729.  
 Akrit 288.  
 Akrolein 941, 957.  
 — acetylchlorid 958.  
 Akrolein-äthylechlorid 958.  
 — alkoholat 958.  
 — chlorid 159.  
 — harnstoff 1314.  
 — harz 958.  
 Akropinakon 271.  
 Akrosamin 1047.  
 Akrose 1038.  
 Akroson 1039.  
 Akrothialdin 958.  
 Akryl-aldehyd 957.  
 — diureid 1314.  
 — milchsäure 584.  
 — säure 500.  
 Alakreatin 1195.  
 Alakreatinin 1195.  
 Alanin 1194, 1196.  
 Aldehyd  $C_4H_4O_2$  967.  
 —  $C_6H_4O_3$  968.  
 —  $C_6H_8O$  962.  
 — acetamid 1244.  
 — äthylchlorid 295.  
 — ammoniak 917.  
 — bromal 935.  
 — cyanamid 1440.  
 — disulfonsäure 901, 940.  
 — galaktonsäure 856.  
 — gummi 916.  
 — harz 920.  
 — methylechlorid 297.  
 Aldol 963.  
 Aldoximessigsäure 493.  
 Alkalidicarbonat, Wirkung der 93.  
 Alkohole 213.  
 Alkoholradikale 15.  
 Alkyle 15.  
 Alkylene 109.  
 Allansäure 1359.  
 Allantoïn 1357.  
 — säure 1358.  
 Allantoxaidin 1359.  
 Allantoxansäure 1359.  
 Allantursäure 1357.  
 Allitursäure 1403.  
 Allophan-glykolsäure 1308.  
 — milchsäure 1308.  
 — säure 1305.  
 — säureamid 1307.  
 Allophanylweinsäure 1308.  
 Alloschleimsäure 856.  
 Alloxan 1398.  
 — säure 1400.  
 Alloxantin 1401.  
 Alluransäure 1401.  
 Allyl-acetessigsäure 621.  
 — aceton 1009.  
 — — ketoxim 1032.  
 — äthenyltricarbonsäure 820.  
 — äther 301.  
 — äthylamin 1142, 1144.  
 — alkohol 249.  
 — — bromid 245.  
 — — chlorid 244.  
 Allyl-alkoholecyanid 246.  
 — amin 1141.  
 — amylothioharnstoff 1323.  
 — asparagin 1379.  
 — bernsteinsäure 720.  
 — bromid 183.  
 — butenyltricarbonsäure 821.  
 — carbaminicyamid 1442.  
 — carbonimid 1265.  
 — carbylamin 1483.  
 — chlorid 159.  
 — chlorpropylalkohol 254.  
 — cyanamid 1437.  
 — cyanid 1468.  
 — diäthylamin 1142.  
 — dichlorobromid 173.  
 — diisopropylcarbinol 255.  
 — dipropyl-amin 1142.  
 — — carbinol 255.  
 — dithio-biuret 1327.  
 — — carbaminsäure 1262.  
 — essigsäure 514.  
 — fluorid 142.  
 — formamidinsulfid 1325.  
 — glycerinäther 313.  
 — harnstoff 1300.  
 — iso-amyläther 302.  
 — — butylthioharnstoff 1323.  
 — — cyanid 1483.  
 — jodid 197.  
 — malonsäure 716.  
 — — nitril 1480.  
 — merkaptan 350.  
 — nitrat 325.  
 — nitrit 323.  
 — nitroäthan 212.  
 — oxybuttersäure 607.  
 — propenyl 133.  
 — — tetrabromid 178.  
 — — tricarbonsäure 821.  
 — propylamin 1142.  
 — propylenpseudothioharnstoff 1325.  
 — propylthioharnstoff 1323.  
 — rhodanid 1279.  
 — schwefelsäure 334.  
 — seleneyamid 1289.  
 — senfö 1283.  
 — succinimid 1381.  
 — sulfid 366.  
 — taurin 1179.  
 — thiocarbamin-äthylecyanid 1443.  
 — — allylcyanid 1443.  
 — — propylcyanid 1443.  
 — thio-harnstoff 1321.  
 — — hydantoin 1328.  
 — — parabonsäure 1370.  
 — triäthylumbromid 1142.  
 — trimethylum-jodid 1142.  
 — — tribromid 1130.  
 — trirhodanid 1280.  
 Allylen 129.  
 — dibromid 184.



- Allylen-dichlorid 160.  
 — dihydrojodid 192.  
 — hydrojodid 197.  
 — jodid 198.  
 — oxyd 268, 310.  
 — sulfonsäure 129, 374.  
 — tetra-bromid 172.  
 — — chlorid 150.  
 Allylenylallylen 140.  
 Allylidenchlorid 159.  
 Aluminium-äthyl 1526.  
 — bromid, Wirkung von 90.  
 — chlorid, Wirkung von 89.  
 — iso-amyl 1527.  
 — — butyl 1526.  
 — jodid, Wirkung von 90  
 — methyl 1526.  
 — propyl 1526.  
 Amalinsäure 1402.  
 Ameisensäure 392.  
 — aldehyd 910.  
 — amid 1235.  
 — anhydrid 461.  
 — ester 395.  
 — nitril 1409.  
 Amenyl-amidoxim 1484.  
 — amylessigsäure 523.  
 — iminoäther 1489.  
 — valeriansäure 522.  
 — valeron 1011.  
 Amethensäure 437.  
 Amid  $C_6H_5Cl_2NO_2$  1356.  
 —  $C_6H_5Cl_4NO_3$  1393.  
 —  $C_6H_{11}NO_2$  605.  
 —  $C_6H_{13}N_3O_3$  1383.  
 —  $C_8H_{14}N_4O_4$  1408.  
 — bildung 1231.  
 Amido-campfersäure 1397.  
 — — anhydrid 1397.  
 — cyanursäureester 1451.  
 — dicyansäure 1442.  
 — dithiocyanursäure 1451.  
 — succinursäure 1383.  
 Amidoxime 1483.  
 Amino-acetal 936.  
 — acetaldehyd 936.  
 — acetone 1230.  
 — acetylen 1146.  
 — äthan 1122.  
 — äthanal 936.  
 — äthan-sulfonsäure 1178.  
 — — thiol 1173.  
 — äthen 1140.  
 — äthyl-alkohol 1170.  
 — — crotonsäure 1208.  
 — äthylen-carbonaminsäure 1389.  
 — — dicarbon-aminsäure 1391.  
 — — — säure 1215.  
 — — milchsäure 1208.  
 — äthylidenbernsteinsäure 1215.  
 — — äthyl-merkaptanmethylen-äther 1172.
- Amino-äthylschwefelsäure 1170.  
 — akrylsäure 1206.  
 — ameisensäure 1251.  
 — arachinsäure 1205.  
 — barbitursäure 1374.  
 — bernsteinsäure 1210.  
 — butan 1131, 1132.  
 — buten 1144.  
 — buttersäure 1197, 1198.  
 — campholensäure 534.  
 — capro-cyamidin 1203.  
 — — cyamin 1203.  
 — capronsäureanhydrid 1203.  
 — caprylsäure 1204.  
 — — nitril 1467.  
 — citramalsäure 1216.  
 — crotonsäure 1206.  
 — cyanocrotonsäure 1223.  
 — cyclo-butan 1144.  
 — — propen 1147.  
 — diäthylelessigsäure 1204.  
 — dimethyl-kyanidin 1455.  
 — — propan 1136.  
 — dioxypyridin 1396.  
 — essigsäure 1183.  
 — fumar-amid 1389.  
 — —aminsäure 1389.  
 — glutakonsäure 1215.  
 — glykolsäure 1208.  
 — glyoxylsäure 1208.  
 — guanidin 1166.  
 — heptan 1137.  
 — — methylsäure 1205.  
 — hexan 1136.  
 — — methylsäure 1204.  
 — hexen 1145.  
 — iminomethyluracil 1348.  
 — isoamyl-alkohol 1176.  
 — — crotonsäure 1201.  
 — isobernsteinsäure 1213.  
 — isobuttersäure 1198.  
 — isobutylelessigsäure 1203.  
 — isobutyronitril 1466.  
 — isosuccin-amid 1385.  
 — —aminsäure 1384.  
 — isovaleriansäure 1200, 1201.  
 — isovaleronitril 948.  
 — komensäure 1216.  
 — maleinsäure 1214.  
 — malon-amid 1372.  
 — — säure 1210.  
 — — — nitril 1412.  
 — merkaptan 1173.  
 — methan 1116.  
 — methyläthyl-isoxazol 1475.  
 — — keton 996.  
 — methyl-butan 1134, 1136.  
 — — butanon 1231.  
 — — butansäure 1200, 1201.  
 — — crotonsäure 1208.  
 — — cyclo-butan 1144.  
 — — — penten 1147.  
 — methylen-glutakonsäure 1216.
- Amino-methylenpentendisäure 1216.  
 — methylisobutyl-carbinol 1176.  
 — — keton 999.  
 — methyl-oktan 1138.  
 — — pentan 1136, 1137.  
 — — — säure 1203, 1204.  
 — — pentenon 1019.  
 — — propan 1132, 1133.  
 — — — säure 1198.  
 — — uracil 1351.  
 — — milchsäure 1208, 1209.  
 — myristinsäure 1205.  
 — nononaphthen 1146.  
 — normal-brenzweinsäure 1213.  
 — — capronsäure 1201.  
 — önanthsäure 1204.  
 — oktan 1137.  
 — oxy-buttersäure 1209.  
 — — isobuttersäure 1209.  
 — palmitinsäure 1205.  
 — paralimin 919.  
 — pentan 1133, 1134.  
 — pentanal 949.  
 — — methylsäure 1204.  
 — penten 1144.  
 — — disäure 1215.  
 — pentenon 1016.  
 — pentensäuremethylsäure 1215.  
 — perchlordimethylkyanidin 1455.  
 — propan 1128.  
 — — oxyd 1176.  
 — — sulfonsäure 1174, 1181.  
 — propin 1146.  
 — propionitril 1464.  
 — propionsäure 1194, 1196.  
 — propylalkohol 1173.  
 — propylen 1141.  
 — propyl-merkaptan 1174.  
 — — oxaminsäure 1163.  
 — — schwefelsäure 1174.  
 — pyromekonsäure 627.  
 — stearinsäure 1205.  
 — succin-aminsäure 1377, 1379.  
 — — imid 1381.  
 — tetramethylen 1144.  
 — tetrazotsäure 1496.  
 — trimethyl-butyllaktid 1209.  
 — — oxybuttersäure 1209.  
 — — nitril 1472.  
 — — uracil 1351.  
 — uracil 1347.  
 — — carbonsäure 1353.  
 — — valeriansäure 1199.  
 Ammelid 1450.  
 Ammelidoessigsäure 1446.  
 Ammelin 1446.  
 Ammoniak, Wirkung von 74.  
 Ammoniumcyanid 1413.  
 Amydekylessäure 522.

- Amyl-äther 299.  
 — glykolsäure 550.  
 — alkohol 232, 233.  
 — amine 1133.  
 — bromid 176.  
 — caprylharnstoff 1304.  
 — carbonimid 1265.  
 — chlorid 152.  
 — glycerin 278.  
 — harnstoff 1299.  
 — heptyl-acetaldehyd 956.  
 — — alkohol 240.  
 — — essigsäure 441.  
 — hexylakrylsäure 524.  
 — jodid 193, 194.  
 — malonsäure 683.  
 — pseudo-nitrol 211.  
 — thiosinamin 1323.  
 — rhodanid 1279.  
 — senföl 1282.  
 — unterschweflige Säure 329.  
 — valeron 1005.  
 — wasserstoff 102.  
 Amylan 1087.  
 Amylen 116, 117.  
 — bromid 177.  
 — chlorid 153.  
 — chlorosulfid 118.  
 — dichlorosulfid 118.  
 — dithiocyanid 118.  
 — dithio-dithiocyanid 118.  
 — glykol-chlorhydrin 247.  
 — — jodhydrin 247.  
 — hydrat 233.  
 — kaliumplatinchlorür 118.  
 — nitrit 211.  
 — nitrol-allylamin 1231.  
 — — amin 1030.  
 — — diäthylamin 1231.  
 — nitrosat 211.  
 — oxyd 309.  
 — sulfid 118, 365.  
 Amylidenäther 952.  
 Amylodextrin 1082, 1089.  
 Amyloid 1103.  
 Amylonitrophosphorige Säure 322.  
 Amylum 1080.  
 Ananasäther 450.  
 Angelaktinsäure 601.  
 Angelikasäure 512.  
 — anhydrid 513.  
 — ester 512, 513.  
 Angelyl-senföl 1284.  
 — thioharnstoff 1323.  
 Anhydrochlor-hydroxypropyl-carbaminsäure 307.  
 — oxypropylcarbaminsäure 1255.  
 — diacetyläthenylamidin 1160.  
 — oxycamphoronsäure 843.  
 — oxymethylglutarsäure 718.  
 — triäthylsulfaminsäure 1178.  
 Anlagern von Wasser u. s. w. 93.
- Anthemen 125.  
 Anthemol 258.  
 Antimon-chlorür als Chlorüber-träger 65.  
 — diisoamyl 1516.  
 — dimethylsulfid 1514.  
 — methyltriäthylumjodid 1515.  
 — penta-äthyl 1515.  
 — — chlorid, Wirkung von 88.  
 — — methyl 1515.  
 — tetra-äthylumjodid 1515.  
 — — methyl 1515.  
 — — methylumjodid 1514.  
 — triäthyl 1515.  
 — triäthyloxyd 1515.  
 — trichlorid, Wirkung von 88.  
 — triisoamyl 1516.  
 — trimethyl 1514.  
 Apoglucinsäure 781, 871.  
 Aposorbinsäure 831.  
 Aprikosenäther 450.  
 Arabin 1100.  
 Arabinon 1037.  
 Arabinose 1036.  
 — carbonsäure 828.  
 — — amid 1405.  
 Arabinsäure 1100, 1106.  
 — nitrate 1101.  
 Arabit 282.  
 Arabonsäure 784.  
 Arachinsäure 447.  
 — amid 1249.  
 — anhydride 464.  
 — chlorid 460.  
 Arrow-root 1081.  
 Arsen-äthylehlorid 1512.  
 — äthylumjodid 1513.  
 — äthyljodid 1512.  
 — cyanid 1509.  
 — diäthyl 1512.  
 — — säure 1512.  
 — dimethyl-äthyl 1513.  
 — — diäthylumjodid 1513.  
 — — diisoamylumjodid 1513.  
 Arseniate 344.  
 Arsenigsäureester 343.  
 Arsenite 343.  
 Arsen-methyldiäthyl 1513.  
 — methylumjodid 1512.  
 — methyl-säure 1510.  
 — — verbindungen 1510.  
 — säureester 344.  
 — triäthyl 1512.  
 — — oxyd 1512.  
 — tripropyl 1513.  
 Arsine 1509.  
 Asparacemsäure 1211.  
 Asparagin 1377, 1379.  
 — ähnliche Substanz  $C_8H_6N_3O_6$  1379.  
 — imid 1381.  
 Assamar 1107.  
 Atripasäure 872.
- Ausdehnung homologer Flüssig-keiten 39.  
 Axialsymmetrische Anordnung der Atome 14.  
 Axin 455.  
 Azelaïn-aldehyd 968.  
 — säure 684.  
 Azelomalsäure 758.  
 Azinbernsteinsäure 1497.  
 Azimethylendicarbonsäure 1494.  
 Azo-äthylalkohol 1172.  
 — dicarbon-amid 1495.  
 — — amidin 1495.  
 — — säure 1495.  
 Azoxazolcarbonsäure 1218.  
 Azulminsäure 1478.  
 Azulmoxin 1478.
- Barbitursäure** 1372.  
 Baryt, Wirkung von 74.  
 Baryumcyanid 1414.  
 Base  $C_3H_6N_6$  1494.  
 —  $C_6H_{10}N_4$  1366.  
 —  $C_6H_{12}ClNO_2$  308.  
 —  $C_6H_{12}BrNO_2$  308.  
 —  $C_6H_{15}Cl_2NO$  1173, 1174.  
 —  $C_8H_{14}N_2$  1236.  
 —  $C_8H_{16}ClN_7$  1161.  
 —  $C_{10}H_{19}ClN_2$  1161.  
 —  $C_{10}H_{16}ClN_2$  1235.  
 —  $C_{10}H_{21}N_8$  1164.  
 —  $C_{12}H_{25}N_2$  1465.  
 —  $C_{17}H_{38}N_4$  1167.  
 —  $C_{19}H_{34}N_6$  1466.  
 Basen, Wirkung der 71.  
 Bassiafett 451.  
 Bassorin 1087.  
 Baumöl 453.  
 Behenolsäure 536.  
 — dijjodid 529.  
 Behensäure 447.  
 Benylen 137.  
 Benzoleinsäure 532.  
 Berliner-blau 1423, 1424.  
 — grün 1425.  
 Bernsteinsäure 653, 662.  
 — amidjodid 1479.  
 — anhydrid 657.  
 — imid 1379.  
 — nitril 1478.  
 Beryllium-äthyl 1521.  
 — propyl 1521.  
 Betaïn 1186.  
 Betuloretinsäure 778.  
 Bieuhyabfett 453.  
 Bienenwachs 456.  
 Bilineurin 1171.  
 Birnenäther 450.  
 Bis-diäthylazimethylen 1028.  
 — dimethylazimethylen 1028.  
 — methyl-äthylazimethylen 1028.  
 — — hexylazimethylen 1028.



Bismethylpropylazimethylen  
1028.

Biuret 1307.

— amidin 1441.

— dicyanamid 1308.

Blausäure 1409.

— aceton 979.

— cyansäurechloral 1266.

— diacetonamin 1472.

Blei-cyanid 1417.

— oxyd, Wirkung von 75.

— tetra-äthyl 1530.

— — methyl 1530.

— triäthylverbindungen 1530.

— triisoamyl 1530.

— trimethylehlrid 1530.

— zucker 404.

Blutlaugensalz, gelbes 1419.

— rothes 1422.

Boheasäure 811.

Borate 344.

Borjodid, Wirkung von 90.

Borneotalg 452.

Bornesit 1051.

Bor-säureester 344.

— triäthyl 1517.

— trimethyl 1517.

Brassidinsäure 528.

— amid 1250.

— dichlorid 477.

Brassylaldehyd 968.

— säure 688.

Braunstein, Wirkungen von 75.

Brechungsvermögen, specifisches  
42.

Brechweinstein 793.

Brenz-terebinsäure 517, 518.

— trauben-alkohol 267.

— — dithioglykolsäure 892.

— — säure 585.

— — — amid 1344.

— — — nitril 1473.

— — thioglykolsäure 891.

— weinsäure 663, 666, 667,  
668.

— — amid 1385.

— — dimethylamid 1385.

— — imid 1385.

— — nitril 1479.

Brom, Wirkung von 66.

— acet-aldehyd 935.

— — essigsäureäthylester 595.

— acetol 171.

— acetone 989.

— acetonitril 1456.

— acetyl-acetone 1017.

— — cyanid 1473.

— acetylen 187.

— acetylharnstoff 1303.

— adipinsäure 670.

— äpfelsäure 745.

— äther 296.

— äthyl-acetessigester 604.

— — äthermilchsäure 557.

Brom-äthyl-äthylen 185.

— — alkohol 243.

— — amin 1124.

— — — aminocrotonsäureäthyl-  
ester 1207.

— — — äthylen 185.

— — — barbitursäure 1386.

— — — bernsteinsäure 675.

— — — äthylen 181.

— — — bromid 168.

— — — chlorid 170.

— — — oxyd 306

— — — äthyl-malonsäure 668.

— — — triäthylarsoniumbromid  
1513.

— — — triäthylumbromid 1128.

— — — triäthylphosphonium-  
bromid 1502.

— — — trimethylumbromide  
1125.

— — — akrolein 959.

— — — akrylsäure 503.

— — — aldehyden 181.

— — — allyldibromidtrimethylum-  
bromid 1130.

— — — allylen 187.

— — — allylthioharnstoff 1322.

— — — allyltrimethylammonium-  
bromid 1142.

— — — amino-barbitursäure 1375.

— — — bernsteinsäure 1213.

— — — amyl-alkohol 247.

— — — amin 1134.

— — — amylen 185.

— — — glykol 264.

— — — barbitursäure 1373.

— — — bernsteinsäure 658.

— — — brassidinsäure 529.

— — — brenz-traubensäure 587.

— — — weinsäuren 665.

— — — butan 174.

— — — carbonsäure 485.

— — — buttersäure 483.

— — — butylamin 1131.

— — — butylen 185.

— — — butyraldehyd 945.

— — — butyronitril 1465.

— — — camphersäureanhydrid 725.

— — — camphocarbonsäure 628.

— — — caprinsäure 487.

— — — capronsäure 486.

— — — caprylsäure 487.

— — — cerotinsäure 489.

— — — citrakon-imid 1391.

— — — säure 709.

— — — crotonsäure 508.

— — — cyan 1434.

— — — dekylen 186.

— — — dekylsäure 487.

— — — derivate 164.

— — — diallylen 188.

— — — diamylenbromid 180.

— — — dichlorhydrin 173.

— — — dihydromukonsäure 714.

Brom-dijodakrylsäure 506.

— — dimethylbernsteinsäure 673.

— — dinitro-äthan 207.

— — — butan 210.

— — — methan 204.

— — — erucasäure 528.

— — — essigsäure 477.

— — — fulminursäure 1460.

— — — fumarsäure 700.

— — — glykolsäure 552.

— — — guanidin 1162.

— — — heptan 179.

— — — heptylen 186.

— — — hexan 177.

— — — hexanol 248.

— — — hexanon 998.

— — — hexonalkohol 281.

— — — hexylen 186.

— — — hydroäthylcrotonsäure 486.

— — — hypogäsäure 524.

— — — imino-methyluracil 1348.

— — — kohlen-säureäther 1490.

— — — iso-bernsteinsäure 663.

— — — buttersäure 484.

— — — — trichlorid 176.

— — — butyraldehyd 949.

— — — crotonsäure 510.

— — — heptylsäure 487.

— — — oktylsäure 487.

— — — valeraldehyd 953.

— — — valeriansäure 485.

— — — itakonsäure 708.

— — — jod-acetol 193.

— — — äthan 191.

— — — äthylen 197.

— — — akrylsäure 505.

— — — methan 190.

— — — propan 193.

— — — propanol 246.

— — — propylalkohol 246.

— — — kohlen-oxyd 546.

— — — stoff 166.

— — — komensäure 780.

— — — korksäuren 681.

— — — lävulinsäure 600.

— — — laurinsäure 488.

— — — malein-amid 1391.

— — — säure 704.

— — — — imid 1390.

— — — methakrylsäure 511.

— — — methandisulfonsäure 375.

— — — methyl - acetessigsäureäthyl-  
ester 602.

— — — äthyllessigsäure 485.

— — — butan 176.

— — — — säure 485.

— — — pentamethylenacetessig-  
säure 611.

— — — pentan 177.

— — — propan 174.

— — — propylen 185.

— — — uracil 1350.

— — — milchsäure 557, 560.

— — — myristinsäure 488.

- Brom-nitro-äthan 207.  
 — — butan 210.  
 — — form 204.  
 — — methan 204.  
 — — oxyuracil 1347.  
 — — propan 209.  
 — — nonylen 186.  
 — — nonylsäure 487.  
 — — ölsäure 526.  
 — — önanthsäure 487.  
 — — oktan 179.  
 — — okton 188.  
 — — oktylen 186.  
 — — oxybuttersäure 561, 562.  
 — — oxy-dipropyllessigsäure 575.  
 — — hydro-cyanmesitenlaktone 1482.  
 — — — mukonsäure 765.  
 — — isobuttersäure 565.  
 — — valeriansäure 566.  
 — — palmitinsäure 488.  
 — — palmitolsäure 535.  
 — — pentan 176.  
 — — pentanon 997.  
 — — pentenyltrimethylumbromid 1144.  
 — — pikrin 204.  
 — — propan 170.  
 — — propanol 245.  
 — — propencarbonsäure 511.  
 — — propenol 250.  
 — — propin 187.  
 — — propiolsäure 530.  
 — — propionaldehyd 942.  
 — — propionitril 1464.  
 — — propionsäure 479.  
 — — propionylpropionsäureäthylester 605.  
 — — propyl-alkohol 245.  
 — — amine 1129.  
 — — propylen 183.  
 — — bromid 172.  
 — — chlorid 173.  
 — — glykol 261.  
 — — harnstoff 1302.  
 — — propylmalonsäure 671.  
 — — propyltrimethylumbromid 1129.  
 — — pyromekonsäure 626.  
 — — ricinelaidsäure 613.  
 — — ricinolsäure 613.  
 — — sarkosinmesoharnsäure 1341.  
 — — sebacinsäure 687.  
 — — stearinsäure 488.  
 — — succinimid 1380.  
 — — terebinsäure 755.  
 — — tetramethylencarbonsäure 515.  
 — — tetrinsäure 617.  
 — — tricarballylsäure 809.  
 — — trimethylbutan 179.  
 — — trimethylen-diamin 1155.  
 — — glykoldiäthyläther 306.  
 — — trimethylglutarsäure 684.  
 Brom-trimethyluracil 1351.  
 — — trinitromethan 204.  
 — — undekylsäure 488.  
 — — uracilcarbonsäure 1352.  
 — — valeriansäure 484, 485.  
 — — valerylen 187.  
 — — vinyltrimethylumbromid 1141.  
 — — wasserstoff-allylen 183.  
 — — Wirkung von 76.  
 Bromal 935.  
 — — acetamid 1244.  
 — — hydrat 935.  
 — — hydrocyanid 1471.  
 Bromalid 936.  
 Bromallyl-alkohol 250.  
 — — amin 1141.  
 — — bromid 184.  
 — — chlorid 184.  
 — — chlorobromid 173.  
 — — urethan 1257.  
 Bromide, Wirkung der 86.  
 Bromitonsäure 481.  
 Bromoform 166.  
 Butadien 131.  
 Butan 102.  
 — — amid 1246.  
 — — — methylamid 1386.  
 — — säure 1377.  
 — — diamid 1381.  
 — — dicarbonsäure 673.  
 — — dinitril 1478.  
 — — diol 262.  
 — — — disäure 788.  
 — — — — methylsäure 857.  
 — — säure 633.  
 — — dion 1015.  
 — — säure 815.  
 — — dioylureid 1382.  
 — — disäure 653.  
 — — — dimethylsäure 858.  
 — — — methylsäure 807.  
 — — imid 1379.  
 — — methylimid 1385.  
 — — nitril 1465.  
 — — — methylnitril 1479.  
 — — pentacarbonsäure 871.  
 — — säuremethylsäure 668.  
 — — sulfonsäure 373.  
 — — tetracarbonsäure 859.  
 — — tetrol 279.  
 — — — disäure 851.  
 — — thiol 350.  
 — — säure 876, 896.  
 — — tricarbonsäure 809.  
 — — triol 277.  
 — — säure 737.  
 Butanal 943.  
 Butanol 230.  
 — — disäure 740.  
 — — — methylsäure 834.  
 — — disulfonsäure 381.  
 — — säure 560, 561, 562.  
 — — — methylsäure 747.  
 Butanolsulfonsäure 381.  
 Butanolal 965.  
 — — säure 706.  
 Butanolondisäure 807.  
 Butanon 995.  
 Butanonol 966.  
 Butanon-amid 1348.  
 — — diolsäure 746.  
 — — disäure 761.  
 — — nitril 1474.  
 — — säure 590, 591.  
 — — — methylsäure 763.  
 Buten 114.  
 — — amid 1249.  
 — — säure 1388.  
 — — diol 268.  
 — — disäure 697.  
 — — — dimethylsäure 863.  
 — — — methylsäure 815.  
 — — imid 1389.  
 — — nitril 1468.  
 — — säure 506.  
 Butenal 959.  
 — — säure 615.  
 Butenol 250.  
 — — nitril 1473.  
 — — säure 589.  
 Butenyl-glycerin 277.  
 — — oxytricarbonsäure 842.  
 — — — lakton 842.  
 — — tricarbonsäure 809, 810.  
 Butin 130.  
 — — disäure 729.  
 — — glykol 268.  
 — — monoformiat 397.  
 — — säure 530.  
 — — tetra-bromid 175.  
 — — — chlorid 152.  
 Butonhexacarbonsäure 872.  
 Butonylthetacarbonsäure 873.  
 Butter 455.  
 — — glykolsäureäthylester 550.  
 — — milchsäureäthylester 556.  
 — — säure 421, 424.  
 — — — anhydride 463.  
 — — — chlorid 459.  
 — — — derivat  $C_4H_8O_4$  633.  
 — — — ester 422.  
 Butyl-acetamid 1247.  
 — — acetylen 133.  
 — — — carbonsäure 552.  
 — — äther (Normal-, Iso-) 298.  
 — — äthylen 118.  
 — — alkohol 230, 231.  
 — — ameisensäureamid 1247.  
 — — amine 1131, 1132, 1133.  
 — — amylamin 1136.  
 — — bernsteinsäure 682, 683.  
 — — bromid 174.  
 — — butyron 1004.  
 — — carbinol 234.  
 — — carbonimid 1265.  
 — — chlorid 151.  
 — — cyanid 1466.



Butyl-glycerinsäure 633.  
 — heptyläther 300.  
 — isobutyläther 298.  
 — jodid 193.  
 — laktinsäure 563.  
 — malonsäure 676, 678, 679.  
 — merkaptan (Normal-, Iso-) 350.  
 — nitroisäure 210.  
 — oktyläther 300.  
 — rhodanid 1278.  
 — schwefelsäure (normale, iso-) 333.

— sekundärbutyläther 298.  
 — senföl 1282.  
 — sulfid (Normal-, Iso-) 361.  
 — sulfonsäure 373.  
 — tertiärbutyläther 298.  
 — thioharnstoff 1321.  
 — unterschweflige Säure 329.  
 — wasserstoff 102.

Butylen 114.

— bromid 174.  
 — glykol 262.  
 — jodid 193.  
 — oxyd 308.

Butyral 996.

Butyr-aldehyd 943.

— ammoniak 943.  
 — — sulfonsäure 946.

— aldoxim 969.  
 — — sulfonsäure 969.  
 — amid 1246.

— carbaminsäureäthylester 1256.

— chloral 944.  
 — — acetamid 1244.  
 — — acetyl-chlorid 945.  
 — — — cyanid 1472.  
 — — aldol 967.  
 — — alkoholat 945.  
 — — ammoniak 944.  
 — — biuret 1314.

— chloraloxim 969.  
 — chloralhydrocyanid 1472.  
 — chloralide 945.

— iminoäther 1489.  
 — kreatinin 1197.

Butyro-furonsäure 778.

— lakton-carbonsäure 746.  
 — — dicarbonsäure 841.

— nitril 1465.

Butyroin 270.

— oxim 1031.

Butyron 1000.

— oxim 1030.

— pinakon 267.

Butyroxylbuttersäureäthylester 561.

Butyryl-acetaldehyd 966.

— ameisensäure 597.

— — amid 1355.

— bromid (Normal-, Iso-) 460.

— buttersäure 608.

Butyryl-chlorid (Normal-, Iso-) 459.

— cyanamid 1438.

— cyanid 1474.

— essigsäure 602.

— harnstoff 1304.

— jodid 461.

— malonsäure 767.

— propionsäure 607.

— rhodanid 1281.

— superoxyd 464.

Cacaobutter 452.

Cadaverin 1156.

Cadmium-äthyl 1524.

— cyanid 1414.

— methyl 1524.

Calcium-chlorid, Wirkung von 88.

— jodid, Wirkung von 90.

— cyanid 1414.

Camphansäure 771.

Campheryl-amin 1146.

— camphelolylharnstoff 1301.

— harnstoff 1300.

Camphen-glykol 271.

— säure 821.

Campher-äthylimidäthylimidin 1392.

— aminsäure 1392.

— chinon 1024.

— imidoessigester 1393.

Campherol 866.

Campher-oxalsäure 734.

— oximanhydrid 1469.

— phoron 1013.

— säure 723, 724, 725, 726.

— — äthylimid 1392.

— — allylimid 1393.

— — amid 1393.

— — anhydrid 725.

— — imid 1392.

— — nitril 1480.

Camphin 136.

— säure 533.

Campho-carbonsäure 627.

— glykuronsäure 866.

— lakton 610.

— — säure 610.

Campholamin 1146.

Campholen 136.

— säure 533.

— — amid 1251.

— — nitril 1469.

Camphol-säure 521.

— — amid 1250.

— — chlorid 522.

— — nitril 1469.

Camphoron-säure 813.

— — diamid 1405.

— — monoamid 1405.

Camphoryl-chlorid 725.

— superoxyd 726.

Camphren 1013.

Camphyl-amin 1147.

— dithiocarbaminsäure 1262.

Canadol 102.

Cantharidenfett 455.

Caprinaldehyd 956.

Caprinon 1005.

Caprin-säure 439.

— — amid 1249.

— — chlorid 460.

Caprolakton 570, 572.

Capron 1004.

Capron-aldehyd 954.

— amid 1247.

— amidin 1160.

— iminoäther 1489.

Capronitril 1466.

Capron-säure 431, 434.

— — anhydrid 463.

— — chlorid 459.

Capronylchlorid 459.

Caproylwasserstoff 102.

Caprylen 121.

— hydrat 239.

Capryliden 135.

— tetrabromid 180.

Caprylon 1005.

Capryl-oxim 970.

— säure 437.

— — amid 1248.

— — anhydrid 464.

— — chlorid 460.

— — nitril 1467.

Caramel 1106.

Caramelan 1106.

Caramelen 1106.

Caramelin 1106.

Carbaetoxyisäure 653.

Carbamid 1290.

Carbaminidin 1161.

Carbaminsulfonessigsäure 1305.

Carbaminocyamid 1442.

Carbaminoinodisulfid 1330.

Carbamin-säure 1251.

— — chlorid 1252, 1254.

— thioglykolsäure 1269.

— thiolsäure 1258.

— thiomilchsäure 1259.

— thionsäureester 1260.

Carbimid 1263.

Carbo-butyrolaktonsäure 747.

— caprolaktonsäure 753.

— diglykolsäurediäthylester 550.

— glykolsäurediäthylester 550.

— iminocarbimindithioglykol-säure 1259.

— isobutyraldin 948.

— lävulonsäure 849.

Carbon-imid 1263.

— pimelinsäure 812.

Carbonyl-chlorid 546.

— dibiuret 1307.

— diharnstoff 1305.

- Carbonyl-dithiosäureester 886.  
 — ferrocyanwasserstoff 1422.  
 — thiosäure 882.  
 Carbo-thialdin 919.  
 — valeraldin 951.  
 — valerolaktensäure 751.  
 Carboxäthyl-carbonimid 1266.  
 — — urethan 1256.  
 Carboxygalaktensäure 869.  
 Carboxyl, Einführung von 55.  
 — acetessigsäure 763.  
 — aminocrotonsäure 1207.  
 — glutakonsäure 818.  
 — glutarsäure 808.  
 Carboxy-mesakonsäure 818.  
 — tartronsäure 851.  
 — tetrinsäure 774.  
 Carbylamine 1482.  
 Carbylodiacetonamin 981.  
 Carbysulfat 381.  
 Carminzucker 1037.  
 Carnauba-säure 448.  
 — wachs 457.  
 Carpen 139.  
 Carrageenschleim 1088.  
 Caryophyllinsäure 825.  
 Cassonsäure 831.  
 Castoröl 453.  
 Cellulose 1073, 1078.  
 — nitrate 1075.  
 — schwefelsäure 1077.  
 Cellulosin 1088.  
 Cephalin 348.  
 Cerasin 1102.  
 Cerasinose 1039.  
 Ceresin 108.  
 Ceropinsäure 772.  
 Cerosin 256.  
 — säure 256.  
 Ceroten 125.  
 Cerotonin 1006.  
 Cerotinsäure 448.  
 Cerylalkohol 241.  
 Cetan 106.  
 Ceten 124.  
 — bromid 180.  
 — glykol 267.  
 — oxyd 310.  
 Cetyl-äther 300.  
 — äthylamin 1138.  
 — alkohol 240.  
 — amin 1138.  
 — rabin 1101, 1102.  
 — borat 345.  
 — bromid 180.  
 — chloral 957.  
 — chlorid 157.  
 — cyanid 1468.  
 — diäthylamin 1138.  
 — jodid 196.  
 — malonsäure 690.  
 — merkaptan 350.  
 — schwefelsäure 333.  
 — sulfid 363.  
 Cetyl-triäthylumjodid 1139.  
 — xanthogensäure 886.  
 Cetylen 137.  
 Chelidonsäure 847.  
 Chelihydronsäure 847.  
 Chenocholsäure 736.  
 Chinasäure 804.  
 Chinid 805.  
 Chinit 270.  
 Chinon-dioximcarbonsäureäthyl-  
 ester 824.  
 — tetra-hydrür 1022.  
 — — — carbonsäure 732.  
 — — — dicarbonsäure 822.  
 Chlorüberträger 65.  
 Chlor, Wirkung von 64.  
 — acet-aldehyd 927.  
 — — essigsäureäthylester 594.  
 — acetol 149.  
 — acetone 986.  
 — acetonhydrocyanid 1471.  
 — acetonitril 1455.  
 — acetulminsäure 980.  
 — acetyl-acetone 1017.  
 — — bromid 469.  
 — — chlorid 468.  
 — — harnstoff 1303.  
 — — phosphid 1507.  
 — acetylen 163.  
 — äthanalsäure 583.  
 — äthenyltricarbonsäuretri-  
 äthylester 807.  
 — äthyl-alkohol 242.  
 — — acetessigsäure 604.  
 — — amin 1124.  
 — — amyl 155.  
 — — bernsteinsäurediäthyl-  
 ester 675.  
 — — chlor-croton-säure 516,  
 517.  
 — — — — äthylester 619.  
 — — triäthylphosphonium-  
 chlorid 1502.  
 — äthylen 158.  
 — — bromid 169.  
 — — chlorid 147.  
 — — oxyd 306.  
 — äthyliden-bromid 169.  
 — — urethan 1257.  
 — äthyl-malonsäurediäthylester  
 668.  
 — — quartenylsäure 516.  
 — — rhodanid 1278.  
 — — sulfid 358.  
 — — tetrakrylsäure 516.  
 — — triäthylphosphonium-  
 chlorid 1502.  
 — — trimethylumchlorid  
 1125.  
 — akrylsäure 501.  
 — aldehydalkoholat 295.  
 — allocrotonsäure 510.  
 — allyl-alkohol 250.  
 — — bromid 173, 184.  
 Chlor-allyl-chlorid 159.  
 — — jodid 198.  
 — — rhodanid 1279.  
 — — thioharnstoff 1322.  
 — — triäthylumchlorid 1142.  
 — allylen 163.  
 — ameisensäure 465.  
 — amino-crotonsäureäthylester  
 1207.  
 — — maleinimid 1391.  
 — — propanol 1174.  
 — amphiglyoxim 970.  
 — amyl-alkohol 247.  
 — — amin 1134.  
 — amylen 161.  
 — angelaktinsäure 601.  
 — angelicasäure 514.  
 — antiglyoxim 971.  
 — azosuccensäure 1219.  
 — bernsteinsäure 657.  
 — brassidinsäure 529.  
 — brenzweinsäuren 664, 665.  
 — brom-acetessigsäureäthyl-  
 ester 596.  
 — — acetol 173.  
 — — acetone 990, 991.  
 — — acetylacetone 1017,  
 1018.  
 — — äthan 169.  
 — — äthylen 183.  
 — — akrylsäure 504.  
 — — dinitromethan 204.  
 — — glycid 184.  
 — — hexinalkohol 281.  
 — — jod-akrylsäure 506.  
 — — — propan 193.  
 — — methan 166.  
 — — nitrohydrin 325.  
 — — oxyakrylsäure 585.  
 — — propan 172.  
 — — propanol 246.  
 — — propionitril 1464.  
 — — propionsäure 482.  
 — — propylalkohol 246.  
 — — propylen 184.  
 — butandiol 277.  
 — butanon 995.  
 — butantriol 278.  
 — butenyltricarbonsäure 810.  
 — butin 163.  
 — buttersäure 474.  
 — butyl-alkohol 246.  
 — — amin 1131.  
 — butylen 161.  
 — — glykol 263, 277.  
 — butyr-aldehyd 944.  
 — — iminoäther 1489.  
 — butyronitril 1465.  
 — camphocarbonsäure 628.  
 — carb-äthamid 542.  
 — — äthamsäure 542.  
 — carbonylsulfamyl 883.  
 — cerotinsäure 477.  
 — cetylalkohol 248.



- Chlor-citraconsäure 709.  
 — citramalsäure 749.  
 — citronensäure 841.  
 — croton-säure 507.  
 — — aldehyd 960.  
 — — nitril 1468.  
 — crotonylharnstoff 1304.  
 — erotylalkohol 251.  
 — cyan 1433.  
 — cyanurdiamid 1447.  
 — dekanaphten 163.  
 — dekin 164.  
 — dekylen 163.  
 — derivative 142.  
 — diäthoxyacetonnitril 1476.  
 — diäthyl-acetessigsäureäthyl-  
   ester 609.  
 — — essigsäure 476.  
 — — keton 997.  
 — diallyl 164.  
 — diamylenchlorid 157.  
 — dibrom-äthan 169.  
 — — äther 297.  
 — — äthylen 183.  
 — — akrylsäure 504.  
 — — buttersäure 484.  
 — — butylalkohol 247.  
 — — essigsäure 479.  
 — — hexylalkohol 248.  
 — — hydrin 173.  
 — — methan 166.  
 — — nitromethan 205.  
 — — pentan 177.  
 — — propan 173.  
 — — valerolaktinsäure 566.  
 — dicyannitromethan 205.  
 — dihydromukonsäure 714.  
 — diisoamyl 156.  
 — diisobutyl 156.  
 — diisopropyl 154.  
 — — ketone 1001.  
 — diiodakrylsäure 505.  
 — diketo-amenylcarbonsäure  
   731.  
 — — penta-methylen 1021.  
 — — — carbonsäure 731.  
 — dimethyl-acetessigsäure-  
   äthylester 606.  
 — — butanol 248.  
 — — vinyllessigsäure 518.  
 — dinitro-äthan 207.  
 — — methan 203.  
 — dipropoxyacetonnitril 1476.  
 — dipropylketon 1000.  
 — epichlorhydrin 986.  
 — erucasäure 528.  
 — essigsäure 467.  
 — fulminursäure 1460.  
 — fumar-aminsäure 1389.  
 — — säure 699, 703.  
 — glutakonsäure 713.  
 — glyoxim 970.  
 — guanidin 1162.  
 — hendekanaphten 163.  
 Chlor-hendekatylen 163.  
 — heptadiën 164.  
 — heptan 155.  
 — — sulfonsäure 373.  
 — heptin 164.  
 — heptylalkohol 248.  
 — heptylen 162.  
 — hexan 154.  
 — hexanol 247, 248.  
 — hexenylalkohol 253.  
 — hexin 164.  
 — hexonalkohol 281.  
 — hexylen 162.  
 — hexylalkohol 247, 248.  
 — hexylenglykol 264.  
 — hydrin-schwefelsäure 334.  
 — — sulfonsäure 381.  
 — isoamyl-acetat 953.  
 — — phosphinsäure 1504.  
 — — sulfonsäure 373.  
 — isobuttersäure 475.  
 — isobutyraldehyd 949.  
 — isocapronsäure 476.  
 — isocrotonsäure 509, 510.  
 — isovaleriansäure 476.  
 — itaconsäure 708.  
 — itamalsäure 748.  
 — jod, Wirkung von 86.  
 — — acetol 192.  
 — — äthan 191.  
 — — äthylen 197.  
 — — — akrylsäure 505.  
 — — hydrin-äthyläther 298.  
 — — — isopropyläther 297.  
 — — — propyläther 297.  
 — — methan 190.  
 — — propan 192.  
 — — propanol 246.  
 — — propyl-alkohol 246.  
 — — — amin 1129.  
 — — propylen 198.  
 — kalk, Wirkung von 92.  
 — kohlen-oxyd 546.  
 — — säure 465.  
 — — stoff 145.  
 — komensäure 780.  
 — lävulinsäure 600.  
 — maleinsäure 702, 703.  
 — — imid 1390.  
 — malonamid 1371.  
 — methakrylsäure 511.  
 — methan 144.  
 — — disulfonsäure 375.  
 — methyl-acetessigsäure 601.  
 — — acetobutylcarbinol 269.  
 — — äthyläthylen 161.  
 — — butansulfonsäure 373.  
 — — butensäure 513.  
 — — chloracetylharnstoff  
   1303.  
 — — crotonsäure 513.  
 — — glutarsäurediäthylester  
   675.  
 — — oxybuttersäure 568.  
 Chlor-methyl-pentandiol 265.  
 — — propanal 949.  
 — — propanol 246.  
 — — tetrakrylsäure 514.  
 — — triäthylphosphonium-  
   chlorid 1503.  
 — — uracil 1350.  
 — milchsäure 556, 559.  
 — mucobromsäure 616.  
 — nitromethan 203.  
 — nitroso-aceton 992.  
 — — essigsäure 493.  
 — nononaphtylen 162.  
 — nonylen 163.  
 Chlorocyanamid 1447.  
 Chlor-oktan 156.  
 — oktylalkohol 248.  
 — oktylen 162.  
 — oktylglykol 266.  
 — oxäthid 647.  
 — oxäthose 301.  
 — oxalsäure 583.  
 — oxaminoäthan 1362.  
 — oximidoessigsäure 493.  
 — oxy-buttersäure 561, 562,  
   565.  
 — — — nitril 1471.  
 — — isobuttersäure 564.  
 — — — nitril 1471.  
 — — isopropylglutarsäure 756.  
 — — valeriansäure 566, 567,  
   569.  
 — pentabromäthan 170.  
 — pentan 152.  
 — pentanon 996, 997.  
 — penten 161.  
 — pentencarbonsäure 516.  
 — pikrin 203.  
 — propan 148.  
 — propanol 244.  
 — propenol 250.  
 — propenylglykolsäure 601.  
 — — tricarbonsäuretriäthyl-  
   ester 809.  
 — propin 163.  
 — propiolsäure 530.  
 — propionaldehyd 941.  
 — propionsäure 472.  
 — propionylchlorid 472.  
 — propyl-äthylen 161.  
 — — alkohol 244.  
 — — amine 1128, 1129.  
 — — bromid 172.  
 — — crotonsäure 519.  
 — propylen 159.  
 — — bromid 173.  
 — — chlorid 149.  
 — — glykol 261.  
 — — — äthyläther 306.  
 — — — isoamyläther 306.  
 — — — schwefelsäure 334.  
 — propylidenchlorid 149.  
 — propyltrimethylumchlorid  
   1129.

Chlor-pyromekensäure 536.  
 — quartenylsäure 509.  
 — schwefel, Wirkung von 91.  
 — — kohlenstoff 889.  
 — sebacinsäure 687.  
 — stearinsäure 476.  
 — suberonsäure 520.  
 — succsäure 473.  
 — sulfoform 889.  
 — sulfonal 994.  
 — taurin 1179.  
 — terebilensäure 768.  
 — terebinsäure 754.  
 — tetrakrylsäure 508.  
 — tetra-brom-äthan 169.  
 — — hexan 179.  
 — — methylläthylen 162.  
 — thiocarbonylschwefelchlorid 889.  
 — tiglensäure 513.  
 — tribrom-äthan 169.  
 — — äthylen 183.  
 — — buttersäure 484.  
 — — propan 173.  
 — — propionsäure 482.  
 — — propylenoxyd 991.  
 — tricarbalylsäuretrimethyl-  
 ester 809.  
 — trimethylen 159.  
 — — diamin 1155.  
 — — glykol 262.  
 — — — diäthyläther 306.  
 — trimethyluracil 1351.  
 — undekan 157.  
 — undekatylen 157.  
 — valeraldehyd 953.  
 — valerolakton 599.  
 — vinyläthyläther 301.  
 — wasserstoff, Wirkung von 76.  
 Chloral 929.  
 — acetamid 1244.  
 — aceton 979.  
 — acetylcyanid 1470.  
 — aldol 967.  
 — alkoholat 933.  
 — ammoniak 931.  
 — diäthylharnstoff 1314.  
 — diisopropylharnstoff 1314.  
 — dimethylharnstoff 1313.  
 — dipropylharnstoff 1314.  
 — dithioglykol 939.  
 — formamid 1236.  
 — glykolchlorhydrin 933.  
 — harnstoff 1313.  
 — hydrat 930.  
 — hydrocyanid 1470.  
 — hydroxylamin 969.  
 — imid 931.  
 — merkaptan 933.  
 — oxalendiamidoxim 1486.  
 — oxamäthan 1362.  
 — oxim 969.  
 — sulfhydrat 931.  
 — urethan 1257.

Chloralid 934.  
 Chlorid  $C_6H_5Cl_3N_2$  1350.  
 —  $C_5H_5OCl_2$  620.  
 —  $C_5H_5ClN_4O$  1447.  
 —  $C_6H_5N_2Cl$  1447.  
 Chloride, Wirkung der 86.  
 Chloriminokohlensäureäther 1490.  
 Chlorisäthionsäure 380.  
 Chloroform 144.  
 Cholecamphersäure 727.  
 Choleinsäure 735, 736.  
 Cholestrophän 1367.  
 Cholin 1171.  
 Chologlykolsäure 783.  
 Choloïdänsäure 727.  
 Cholphosphinsäure 783.  
 Cholsäure 781.  
 — amid 1398.  
 Chrom-cyanide 1417.  
 — säure, Wirkung von 85.  
 Chromylchlorid, Wirkung von 89.  
 Chrysean 1288.  
 Cimicin-aldehyd 962.  
 — säure 524.  
 Cinchonsäure 842.  
 Cineol-allylaminsäure 1398.  
 — aminsäure 1398.  
 — diäthylaminsäure 1398.  
 — säure 771.  
 Cirkularpolarisation 43.  
 Citracetsäure 819.  
 Citracumalsäure 869.  
 Citrakon-imid 1391.  
 — säure 708.  
 — — amid 1391.  
 — thiocarbaminsäure 1391.  
 Citramalsäure 748.  
 Citramid 1407.  
 Citraweinsäure 802.  
 Citrazinsäure 1406.  
 Citrodiaminsäure 1407.  
 Citromannitan 840.  
 Citromonoaminsäure 1406.  
 Citronella-Aldehyd 962.  
 Citronen-säure 835.  
 — — ester 839, 840.  
 — tellurigsäure 840.  
 Citrotrimethylamid 1407.  
 Cocerylalkohol 267.  
 Cocerinsäure  $C_{81}H_{162}O_8$  580.  
 Cochenillefett 455.  
 Cocosnussfett 452.  
 Cognacessenz 450.  
 Colzaöl 453.  
 Convulvulinolsäure 612.  
 Conylen 136.  
 — bromid 186.  
 — glykol 270.  
 Cottonöl 452.  
 Craböl 452.  
 Cremor tartari 791.  
 Crotakonsäure 713.

Croton-aldehyd 959.  
 — — äthylchlorid 960.  
 — aldoxim 970.  
 — säure 506, 509.  
 — — amid 1249.  
 — — bromid 483.  
 — — chlorid 475.  
 — — nitril 1468.  
 Crotonylalkohol 250.  
 Crotonylen 130.  
 — bromid 185.  
 Crotonyl-senföl 1283.  
 — thioharnstoff 1323.  
 Crotyl-alkohol 259.  
 — amin 1144.  
 — jodid 198.  
 Cumalin 616.  
 — säure 773.  
 Cyamelid 1267.  
 Cyamellon 1453.  
 Cyamelursäure 1453.  
 Cyaminoamalinssäure 1403.  
 Cyan 1476.  
 — acet-aldehyd 937.  
 — — essigsäure 1222.  
 — aceton 993.  
 — acetylharnstoff 1303.  
 — äther 297.  
 — ätholin 1266.  
 — äthyl-acetessigsäure 1224.  
 — — bernsteinsäure 1225.  
 — — phosphid 1509.  
 — allyl-bernsteinsäure 1226.  
 — — essigsäure 1221.  
 — — — amid 1250.  
 — ameisensäure 1217.  
 — amid 1435.  
 — — chloral 1440.  
 — amido-dikohlensäure 1439.  
 — — kohlsäure 1438.  
 — aminokohlensäure 1257.  
 — bernsteinsäure 1224.  
 — brenz-trauben-säure 1222.  
 — — — oxim 1222.  
 — buttersäure 1220.  
 — butylessigsäure 1220.  
 — butyrylessigsäure 1224.  
 — campholsäure 1221.  
 — carbaminsäure 1257.  
 — crotonsäure 1221.  
 — diäthyl-bernsteinsäure 1226.  
 — — keton 997, 1474.  
 — dimethyl-adipinsäure 1226.  
 — — bernsteinsäure 1225.  
 — — pimelinsäure 1226.  
 — — tricarbalylsäure 1227.  
 — essigsäure 1217.  
 — isobutyraldehyd 949.  
 — isovaleraldehyd 953.  
 — kohlsäure 1217.  
 — malonsäure 1224.  
 — melamin 1164.  
 — metalle 1412.  
 — methylacetessigsäure 1224.



Cyan-methyl-äthylbernstein-  
säure 1225.  
— — bernsteinsäure 1225.  
— — tricarballysäure 1226.  
— milchsäure 1221.  
— nonensäure 1221.  
— önanthol 956.  
— palmitinsäure 1220.  
— phosphor 1509.  
— propion-aldehyd 942.  
— — essigsäure 1223.  
— — säure 1219.  
— propyl-bernsteinsäure 1225.  
— — malonsäure 1225.  
— säure 1263.  
— —, normale 1266.  
— — unlösliche 1267.  
— — chloral 1265.  
— — ester 1266, 1267.  
— stearinsäure 1221.  
— stickstoffitan 1417.  
— sulfid 1285.  
— tricarballysäure 1226.  
— trimethylbernsteinsäure  
1225.  
— trisulfid 1286.  
Cyanide 1408.  
Cyanilsäure 1270.  
Cyanoform 1481.  
Cyanur 1478.  
— amid 1443.  
— bromid 1434.  
— chlorid 1433.  
— chlorodijodid 1434.  
— disulfid 1286.  
— jodid 1434.  
— säure 1267.  
— —, normale 1270.  
— saures Biuret 1307.  
— — Oxamäthan 1362.  
— triäthyl 1463.  
— trithioglykolsäure 1228.  
— valeriansäure 1220.  
— wasserstoff 1409.  
Cyanuro-essigsäure 1446.  
— malsäure 1376.  
Cyclamose 1059.  
Cyelo-butanmethyllamid 1250.  
— hexan-diol 269.  
— — dion 1022.  
— propansäure 512.  
Cyclopsäure 732.  
Cystein 895.  
Cystin 895.

**D**ambonit 1051.  
Damböse 1050.  
Dampf-druckverminderungen v.  
Lösungen 23.  
— tension homologer Verbin-  
dungen 37.  
Daturinsäure 444.  
Daturon 1006.

Dehydro-diacetonamin 985.  
— diacetyl-capronamid 1388.  
— — lävulinsäure 734.  
— pentacetonamin 985.  
— triacetonamin 985.  
Dekahexandicarbonsäure 690.  
Dekakrylsäure 522.  
Deka-methylen-diamin 1158.  
— — dicarbonsäure 688.  
— — imin 1146.  
— — naphten-säure 522.  
— — — amid 1250.  
Dekan 105.  
— säure 439.  
Dekanal 956.  
Dekandion 1020.  
Dekanol 239.  
— säure 578.  
— — methylsäure 759.  
Dekanon 1003.  
— methylsäure 612.  
Dekatylalkohol 239.  
Deken 123.  
Dekenylen 136.  
— bromid 187.  
— tetrabromid 180.  
Dekin 136.  
— dibromid 187.  
Dekon 139.  
Dekyl-alkohol 239.  
— chlorid 156.  
Dekyl 123.  
— bromid 180.  
— glykol 266.  
— oxyd 310.  
— säure 522.  
Dekyljodid 196.  
Delphinthran 456.  
Desmotropie 5.  
Desoxalsäure 857, 869.  
Desoxy-amalinsäure 1404.  
— cholsäure 734.  
— fulminursäure 1460.  
— phoron 1013.  
Destillation im Vacuum 35.  
— frationnirte 33.  
Dextran 1092.  
Dextrin 1088.  
—, künstliches 1091.  
Dextronsäure 825.  
Dextrose 1041.  
— carbonsäure 849.  
Diacetamin 937.  
Diacetalythioharnstoff 1330.  
Diacet-amid 1239.  
— aminocyclohexan 1239.  
— bernsteinsäure 819.  
— essigsäure 692.  
— glutarsäure 820.  
— hydroxamsäure 1244.  
Diacetin 415.  
Diaceton-alkamin 1176.  
— alkohol 269.  
— amin 980.

Diacetencyanhydrin 980.  
Diacetonitril 1454.  
Diaceton-phosphin-säure 1508.  
— — — oxim 1509.  
— phosphorchloride 1508.  
Diacyl 1015.  
— aceton 1024.  
— adipinsäure 821.  
— butan 1019.  
— capron-amid 1388.  
— — säure 694.  
— carbinolacetat 1018.  
— cyanamid 1438.  
— dicyanid 1473.  
— diäthylendiamin 1238.  
— diäthyl-pentan 1021.  
— — — dioxim 1034.  
— — pimelinsäure 822.  
— dicarbonsäure 815.  
— dicyanhydrin 1480.  
— dioxim 1033.  
— dioxy-stearinsäure 636.  
— formamidin 1159.  
— fumarsäure 824.  
— glutaren-iminodioxim 1487.  
— — diamidoxim 1487.  
— harnstoff 1304.  
— malonsäure 819.  
— methyldiamin 1243.  
— oxalendiamidoxim 1485.  
— pentamethyldiamin 1239.  
— pentan 1020.  
— — dioxim 1034.  
— propyldiamin 1238.  
— succinen-diamidoxim 1486.  
— — iminodioxim 1486.  
— tetramethyldicarbonsäure  
825.  
— trimethyldiamin 1238.  
— valeriansäure 694.  
Diacylen 140.  
— dicarbonsäure 735.  
Diäthanoylpropandisäure 819.  
Diäthenyläthylisopropylessig-  
säure 534.  
Diäthoxalsäure 570.  
— nitril 1472.  
Diäthoxy-chlormethylpurin  
1336.  
— dimethylpurin 1337.  
Diäthoxyl-acetessigsäureäthyl-  
ester 746.  
— chlorpropan 306.  
— dimethylketon 315.  
— amin 1172.  
Diäthyl 102.  
— acet-amid 1248.  
— — essigsäure 609.  
— acetondicarbonsäure 770.  
— acetonnitril 1466.  
— acetyl-aceton 1020.  
— — chlorid 460.  
— acetyltetracarbonsäure  
861.

- Diäthyl-äther-glyoxyl-säure 631.  
 — — — amid 1356.  
 — äthoxylamin 1172.  
 — äthylen-milchsäure 574.  
 — — pseudothioharnstoff 1324.  
 — akrylsäure 519.  
 — allyl-carbinol 254.  
 — — thio-harn-stoff 1323.  
 — — — — hydrojodid 1320.  
 — amin 1125.  
 — amino-äthylalkohol 1172.  
 — — buttersäure 1198.  
 — — capronsäure 1203.  
 — — crotonsäureäthylester 1207.  
 — — isopropylalkohol 1175.  
 — — pentenon 1017.  
 — — propionsäure 1195.  
 — — propylalkohol 1174.  
 — — propylenglykol 1177.  
 — ammelin 1447.  
 — barbitursäure 1386, 1387.  
 — bernsteinsäuren 682.  
 — borsäure 1518.  
 — carbincarbinol 235.  
 — carbinol 232.  
 — chlorid 153.  
 — carboxäthylcyanurat 1266.  
 — cyanamid 1437.  
 — dicarboxylglutarsäure 862.  
 — diisoamylsilicat 347.  
 — dimethylen-diamin 1151.  
 — — trisulfon 914.  
 — ditetramethylen glykol 271.  
 — dithio-carbaminsäures Di-äthylamin 1261.  
 — — phosphorsäure 341.  
 — essig-säure 433.  
 — — — anhydrid 464.  
 — formamidin 1159.  
 — fumaramid 1389.  
 — glutar-imidin 1165.  
 — — säure 685.  
 — glycerin-äther 313.  
 — — phosphorsäure 342.  
 — glycidamin 1176.  
 — glycin 1187.  
 — guanidin 1163.  
 — harn-stoff 1298.  
 — säure 1338.  
 — heptanon 1004.  
 — — dimethylsäure 772.  
 — hexandiol 266.  
 — hydroxylamin 1140.  
 — isoamyl-borat 345.  
 — — phosphin 1505.  
 — — thioharnstoffhydrojodid 1320.  
 — keton 997.  
 — — dioxim 1030.  
 — ketoxim 1030.  
 — malon-amid 1371.  
 — — säure 679.  
 Diäthyl-methylamin 1126.  
 — methylumjodid 1127.  
 — methylpropylketon 1003.  
 — nonandion 1021.  
 — oktandiol 266.  
 — oxamid 1365.  
 — oxaminsäure 1363.  
 — oxeton 1020.  
 — oxetoncarbonsäure 728.  
 — oxybuttersäure 576.  
 — pentan-dion 1020.  
 — — tetracarbonsäure 862.  
 — perthiophosphorsäure 341.  
 — phosphin 1500.  
 — — säure 1500.  
 — phosphorige Säure 337.  
 — phosphorsäure 340.  
 — pimelinsäure 688.  
 — propyl-alkin 1175.  
 — — carbinol 238.  
 — — — chlorid 156.  
 — — glykolin 1177.  
 — propinonylpropionsäure 611.  
 — propoxylamin 1175.  
 — propyl-phosphin 1503.  
 — — thioharnstoffhydrojodid 1320.  
 — pseudothiosinamin 1323.  
 — semicarbazid 1296, 1298.  
 — silicat 346.  
 — sulfaminsäure 1178.  
 — sulfat 332.  
 — sulfid 330.  
 — sulfon-aceton 995.  
 — — buttersäureäthylester 597.  
 — — diäthylmethan 997.  
 — — dibrommethan 351.  
 — — dichlormethan 351.  
 — — diiodmethan 351.  
 — — dimethylmethan 994.  
 — — methan 351.  
 — — methyl-äthylmethan 996.  
 — — — propylmethan 997.  
 — taurin 1179.  
 — tetrazondicarbonsäuredi-methylester 1258.  
 — thio-harnstoff 1320.  
 — — phosphorsäure 341.  
 — — propionsäure 898.  
 — trimethylen-pseudothioharnstoff 1325.  
 — — alkin 1174.  
 Diäthylen-diamin 1154.  
 — diäthyl-diamin 1154.  
 — — triamin 1161.  
 — dichlordiamin 1154.  
 — dimethyldiamin 1154.  
 — disulfid 363.  
 — disulfon 365.  
 — dithio-phosphin-säure 1500.  
 — — sulfid 1500.  
 — glykol 260.  
 — sulfobromid 365.  
 Diäthylen-tetrasulfid 365.  
 — triäthyltriamin 1161.  
 — triamin 1161.  
 Diäthyliden-tetrasulfid 940.  
 — thioharnstoff-Ammoniak 1330.  
 Diakrylsäure 718.  
 Dialdan 964.  
 — alkohol 279.  
 — säure 684.  
 Dialdehyd 916.  
 Diallyl 133.  
 — acetessigsäure 627.  
 — aceton 1013.  
 — acetondicarbonsäurediäthyl-ester 781.  
 — äther 308.  
 — äthylalkin 1172  
 — äthylendithioharnstoff 1324.  
 — amin 1143.  
 — aminoäthylalkohol 1172.  
 — carbinol 257, 304.  
 — — chlorid 164.  
 — — tetrabromid 248.  
 — dicarboxylglutarsäure 867.  
 — dihydrat 264.  
 — dihydro-chlorid 154.  
 — — jodid 195.  
 — dithiotetrahydrotriazol 1325.  
 — essigsäure 532.  
 — glycerinäther 313.  
 — hexasulfid 366.  
 — hydrat 252.  
 — hydrochlorid 162.  
 — isopropylcarbinol 257.  
 — malonsäure 733.  
 — oxalsäure 623.  
 — oxamid 1366.  
 — propylcarbinol 257.  
 — tetra-bromid 178.  
 — — jodid 195.  
 — — nitrit 211.  
 — thioharnstoff 1323.  
 Diallylen 138.  
 — hexabromid 179.  
 — tetrabromid 186.  
 Dialursäure 1394.  
 Diamenylvaleriansäure 534.  
 Diamido-cyanur-säure 1447.  
 — — — ester 1447.  
 Diamino-aceton 992.  
 — äthan 1152.  
 — äther 297.  
 — äthyl-disulfid 1173.  
 — — sulfon 1173.  
 — — sulfoxyd 1173.  
 — bernsteinsäure 1212.  
 — butan 1156.  
 — cyanursäure 1448.  
 — cyclohexan 1160.  
 — dekan 1158.  
 — diäthyl-diselenid 383.  
 — diäthylidenadipinsäuredi-äthylester 821.



Diamino-dipropyldiselenid 383.  
 — essigsäure 1194.  
 — hexamethylen 1160.  
 — hexan 1157.  
 — hydrin 1175.  
 — isopropylalkohol 1175.  
 — malonamid 1372.  
 — perchlormethylkyanidin 1456.  
 — methyl-butan 1157.  
 — — pentan 1158.  
 — pentan 1156.  
 — propan 1155.  
 — propanol 1175.  
 — succinamid 1382.  
 — valeriansäure, siehe Ornithursäure.  
 Diamyl 105.  
 — harnstoff 1300.  
 — oxamid 1366.  
 — sulfaminsäure 1182.  
 Diamylen 123.  
 — bromid 180.  
 — glykol 264, 266.  
 — oxyd 266, 310.  
 Diaterobilensäure 768.  
 Diaterebinsäure 753.  
 Diaterpensäure 756.  
 Diazo-acetamid 1493.  
 — äthansulfonsäure 1150.  
 — äthoxan 323.  
 — bernsteinsäure 1496.  
 — essigsäure 1492.  
 — guanidin 1495.  
 — isonitrosomethyluracil 1352.  
 — oxyakrylsäure 1494.  
 — propionsäure 1494.  
 — succinaminsäure 1496.  
 — tetrazol 1496.  
 — uracil 1347.  
 — — carbonsäure 1353.  
 — verbindungen 1491.  
 Dibarbitursäure 1376.  
 Diborsäureäthylpentaäthylat 1518.  
 Dibrassidin 528.  
 Dibrom-acet-aldehyd 935.  
 — — — hydrocyanid 1470.  
 — — — essigsäureäthylester 596.  
 — acetonitril 1456.  
 — adipinsäure 670.  
 — äthan 167.  
 — äther 296.  
 — äthylalkohol 243.  
 — äthylen 181.  
 — — dibromid 168.  
 — äthyliden-chlorid 170.  
 — — diessigsäure 676.  
 — akrylsäure 503.  
 — amylalkohol 247.  
 — amylen 185.  
 — barbitursäure 1373.  
 — behensäure 489.  
 — bernsteinsäure 658, 660.

Dibrom-brenztraubensäure 588.  
 — brenzweinsäuren 665, 666.  
 — butadien 187.  
 — butan 174.  
 — — carbonsäure 485.  
 — butanol 247.  
 — buttersäure 483.  
 — butylalkohol 247.  
 — butylen 185.  
 — — glykol 263.  
 — butyronitril 1465.  
 — caprinsäure 488.  
 — capronsäure 486.  
 — citrakonimid 1391.  
 — crotonsäure 508.  
 — cyclopentantrionhydrat 1025.  
 — dekan 180.  
 — dekylalkohol 248.  
 — dekylen 187.  
 — diacetyl 1016.  
 — diallyl 187.  
 — — äthylamin 1143.  
 — — amin 1143.  
 — — bromid 179.  
 — dibarbitursäure 1376.  
 — dihydromukonsäureäthyl-ester 714.  
 — dimethyl-butan 178.  
 — — heptamethylen 186.  
 — dinitromethan 204.  
 — dipropylpropionsäure 487.  
 — erucasäure 528.  
 — erythren 187.  
 — — dibromid 185.  
 — — tetrabromid 175.  
 — essigsäure 478.  
 — glutarsäure 667.  
 — hexadien 187.  
 — hexan 177.  
 — hexin 187.  
 — — alkohol 281.  
 — hexylalkohol 248.  
 — hexylen 186.  
 — hydro-äthylcrotonsäure 486.  
 — — sorbinsäure 517.  
 — hypogäsäure 525.  
 — iminooxymethyluracil 1348.  
 — isobornsteinsäure 663.  
 — isobuttersäure 484.  
 — isovaleriansäure 486.  
 — jod-äthylen 197.  
 — — akrylsäure 505, 506.  
 — — methan 190.  
 — — propylen 198.  
 — — stearinsäure 492.  
 — — ketipinsäure 816.  
 — lävulinsäure 600.  
 — malein-säure 705.  
 — — — äthylimid 1391.  
 — — — aldehyd 615.  
 — — — halbaldehyd 615.  
 — — — imid 1390.  
 — — — methylimid 1391.  
 — malonamid 1372.

Dibrom-methyl-äthyl-essigsäure 485.  
 — — — pentan 179.  
 — — — sulfon 359.  
 — methakrylsäure 512.  
 — methyl-butan 176.  
 — — butanal 953.  
 — — butanol 247.  
 — — butansäure 485.  
 — — heptan 179.  
 — — pentan 178.  
 — — pentanol 248.  
 — — pentansäure 486.  
 — — propan 174.  
 — — propyl-acetaldehyd 954.  
 — — — alkohol 247.  
 — — — essigsäure 486.  
 — milch-säure 557.  
 — — — nitril 1470.  
 — myristolsäure 534.  
 — nitro-acetonitril 1462.  
 — — äthan 207.  
 — — äthylen 211.  
 — — butan 210.  
 — — methan 204.  
 — — propan 209.  
 — nonodilakton 806.  
 — ölsäure 526.  
 — oktan 179.  
 — oktylen 186.  
 — oxymethyluracil 1352.  
 — oxytrimethyluracil 1352.  
 — palmitinsäure 488.  
 — pentan 176.  
 — — säure 486.  
 — pentanol 247.  
 — propan 171.  
 — propanol 245.  
 — propion-aldehyd 942.  
 — — säure 480, 481.  
 — propylalkohol 245.  
 — propylen 184.  
 — — bromid 172.  
 — propyl-malonsäure 671.  
 — — trimethylumbromid 1130.  
 — pyruvinureid 1345.  
 — pyvramid 1345.  
 — ricinolsäure 613.  
 — stearinsäure 488.  
 — succinaminsäure 1377.  
 — thioharnstoff 1327.  
 — triketopentamethylenhydrat 1025.  
 — — valeriansäure 485.  
 — valerolakton 566, 599.  
 — vinyläthyläther 301.  
 Dibutolakton 786.  
 Dibutyl-amin 1131.  
 — laktinsäure 565, 757.  
 — thioharnstoff 1321.  
 Dibutyronitril 1465.  
 Dibutyryl 424.  
 — buttersäure 695.

- Dibutylryl-dicyanid 1474.  
 — ketoxim 1031.  
 Dicampheylharnstoff 1301.  
 Dicapronamidinbiuret 1160.  
 Dicapronitril 1466.  
 Dicarbintetracarbonsäure 863.  
 Dicarboxylprolaktonsäure 843.  
 Dicarbothionsäure 883.  
 Dicarboxyl-glutakonsäure 863.  
 — glutarsäure 859.  
 Dicarboxyvalerolaktonsäure 842.  
 Dicityl 107.  
 — essigsäure 450.  
 — malonsäure 691.  
 Dichlor-acet-aldehyd 928.  
 — — essig-säure-äthylester 595.  
 — — — isoamylester 597.  
 — acetone 986.  
 — acetonhydrocyanid 1471.  
 — acetonitril 1455.  
 — acetyl-chlorakryl 1021.  
 — — chlorid 470.  
 — — tetra-chlor-croton-säure 621.  
 — — — — amid 1356.  
 — — trichlorcrotonsäure 621.  
 — — — — amid 1356.  
 — — — methylerotonsäure-amid 1356.  
 — adipinsäure 670.  
 — äthan 146.  
 — äthenyltriäthyläther 312.  
 — äther 296.  
 — äthoxylacetonitril 1470.  
 — äthyl-acetessigsäure 604.  
 — — alkohol 243.  
 — — disulfid 359.  
 — äthylen 158.  
 — — bromid 170.  
 — äthylidenharnstoff 1313.  
 — äthylsulfid 358.  
 — akrylsäure 502.  
 — — amid 1249.  
 — amylen 162.  
 — — bromid 177.  
 — angelicasäure 514.  
 — barbitursäure 1373.  
 — brenztraubensäure 587.  
 — — weinsäure 665.  
 — brom-acetylpentachlor-buttersäure 603.  
 — — äthan 170.  
 — — äthylen 183.  
 — — akrylsäure 504.  
 — — brenztraubensäure 588.  
 — — diketopentamethylen 1021.  
 — — — essigsäure 479.  
 — — — methan 166.  
 — — — propan 173.  
 — — — propionsäure 482.  
 — — — propylen 185.  
 — butadien 164.  
 Dichlor-butan 151.  
 — butanon 995.  
 — — buttersäure 474, 475.  
 — butylalkohol 278.  
 — butylen 161.  
 — — glykol 263.  
 — croton-aldehyd 960.  
 — — säure 508.  
 — dekylen 163.  
 — diäthylacetessigsäurediäthyl-ester 610.  
 — diallyl-äthylamin 1143.  
 — — amin 1143.  
 — dibrom-acetessigsäureäthyl-ester 596.  
 — — äthan 170.  
 — — äthylen 183.  
 — — methan 166.  
 — — pentan 177.  
 — — propan 173.  
 — — propionsäure 482.  
 — — propylenoxyd 990.  
 — — tetraketohexamethylen 1027.  
 — diisopropyl 155.  
 — diiodmethan 190.  
 — diketo-amenylcarbonsäure 732.  
 — — pentamethylen 1021.  
 — dimethyl-bernsteinsäure 673.  
 — — succinaminsäure 1386.  
 — dinitro-methan 203.  
 — — propan 209.  
 — dipropyloxalsäure 575.  
 — dumasin 1009.  
 — essig-glyoxylsäureanhydrid 631.  
 — — säure 469.  
 — glycinester 1362.  
 — glykolsäure 551.  
 — heptan 155.  
 — heptylglycerin 279.  
 — hexan 154.  
 — hexinalkohol 281.  
 — hexylalkohol 248.  
 — hexylen 162.  
 — — glykol 264.  
 — hydriilsäure 1404.  
 — isobutoxylacetonitril 1470.  
 — isopentan 153.  
 — jod-äthan 191.  
 — — hydrin 192.  
 — — methan 190.  
 — — propan 192.  
 — lävulinsäure 600.  
 — malein-aminsäure 1390.  
 — — säure 703.  
 — — — chlorid 703, 704.  
 — — — halbaldehyd 615.  
 — — — imid 1390.  
 — malonamid 1371.  
 — methakrylsäure 511.  
 — methan 144.  
 Dichlor-methanolsulfinsäure 378.  
 — methoxylacetonitril 1469.  
 — methyl-acetessigsäure 601.  
 — — chlor-vinyl-diketon 1021.  
 — — — — monoxim 1034.  
 — — parakonsäure 752.  
 — — milchsäure 556.  
 — — mukon-aminsäure 1393.  
 — — säure 730.  
 — — — amid 1393.  
 — nitropropylen 212.  
 — nononaphtylen 163.  
 — oktan 156.  
 — oxydimethylpurin 1337.  
 — oxy-isobuttersäure 564.  
 — — — nitril 1471.  
 — — methansulfinsäure 378.  
 — — methyl-purin 1335.  
 — — — uracil 1352.  
 — oxy-sacculmid 1109.  
 — — trimethyluracil 1352.  
 — pentan 153.  
 — pentin 164.  
 — pinakolin 999.  
 — propan 149.  
 — propanol 244.  
 — propanon 986.  
 — propion-aldehyd 942.  
 — — brenztraubensäureanhydrid 587.  
 — propionitril 1463.  
 — propionsäure 472, 473.  
 — propionylpropionitril 1476.  
 — propoxylacetonitril 1470.  
 — propylalkohol 244.  
 — propylen 159.  
 — — oxyd 307, 308.  
 — stearinsäure 476.  
 — tetrabromäthan 170.  
 — tribrom-äthan 170.  
 — — propan 174.  
 — trimethylcarbinol 246.  
 — trimethylen 160.  
 — — bromid 174.  
 — vinyläthyläther 301.  
 Dichromatinsäure 629.  
 Dicitromannitan 840.  
 Dicyan-acetyl-äthylendiamin 1243.  
 — — pentamethylendiamin 1243.  
 — — amid 1440.  
 — — diamid 1440.  
 — — diamidin 1441.  
 — — propanol 246.  
 — — propylalkohol 246.  
 Didehydrochloralimid 932.  
 Didekin 140.  
 Didenlaktamidsäure 1196.  
 Dierncin 528.  
 Diffuan 1357.  
 Diffusion in wässriger Lösung 24.



- Diformaldehyd 911.  
 Diformin 397.  
 Digitalonsäure 786.  
 Diglycerin 314.  
   — acetotrichlorhydrin 314.  
   — diäthylechlorhydrin 314.  
   — dichlorhydrin 314.  
   — natriummanganit 277.  
 Diglycid 313.  
 Diglykol-äthylensäure 803.  
   — amidsäure 1191.  
   — — amid 1242.  
   — — diureid 1310.  
   —aminsäure 1342.  
   — säure 550.  
   — — amid 1342.  
   — — imid 1342.  
 Diglykolan 1049.  
 Diglykolylmaleinsäure 865.  
 Diheptin 135.  
 Diheptyl-acetessigsäure 612.  
   — aceton 1005.  
   — essigsäure 444.  
   — keton 1005.  
   — sulfon 363.  
 Diheptylenoxysulfid 956.  
 Dihexolaktin 728.  
 Dihexonsäure 728.  
 Dihexyl 105.  
   — amin 1136.  
   — carbinol 240.  
   — keton 1004.  
   — ketoxim 1031.  
   — thioharnstoff 1321.  
 Dihexylen 124.  
 Dihydrakrylsäure 560.  
 Dihydro-furfurandicarbonsäure 773.  
   — mukonsäure 714.  
   — — amid 1392.  
 Dihydroxy-butyryl-chloralphosphin 945.  
   — chloralphosphin 932.  
 Diisäthion-imidsäure 1180.  
   — säure 380.  
 Diisoamyl 105.  
   — alkohol 239.  
   — amin 1135.  
   — aminoisopropylalkohol 1175.  
   — carbaninsäureäthylester 1253.  
   — chloramin 1135.  
   — cyanamid 1437.  
   — diönanthylidenamin 955.  
   — dithiophosphorsäure 342.  
   — glycerinäther 313.  
   — harnstoff 1300.  
   — keton 1004.  
   — oxalsäure 578.  
   — oxamid 1366.  
   — phosphin 1504.  
   — — säure 1504.  
   — phosphorige Säure 338.  
   — phosphorsäure 342.  
 Diisoamyl-selenharnstoff 1331.  
   — sulfat 333.  
   — sulfondimethylmethan 994.  
   — thioharnstoff 1321.  
 Diisobutenyl 136.  
 Diisobutyl 104.  
   — acetessigsäure 612.  
   — ätherglyoxyl-säure 631.  
   — — säureamid 1356.  
   — amin 1132.  
   — chloramin 1133.  
   — cyanamid 1437.  
   — hydrat 238.  
   — keton 1003.  
   — oxamid 1366.  
   — oxaminsäure 1363.  
   — pentantetracarbonensäure 863.  
   — phosphin 1503.  
   — — säure 1503.  
   — pimelinsäure 689.  
   — pinakon 267.  
   — sulfon-dimethylmethan 994.  
   — — methan 351.  
   — thioharnstoff 1321.  
 Diisobutylen 121.  
   — aldehyd 961.  
   — oxyd 317.  
 Diisobutyraldehyd 946.  
 Diisobutyryldicyanid 1474.  
 Diisocrotyl 136.  
 Diisonitroso-aceton 992.  
   — bernsteinsäure 662.  
   — buttersäure 495.  
   — valeriansäure 496.  
 Diisopropenyl 134.  
 Diisopropyl 103.  
   — äthylen 121.  
   — — milchsäure 577.  
   — amin 1131.  
   — glykol 265.  
   — harnstoff 1299.  
 Diisopropylidenaceton 1012.  
 Diisopropyl-keton 1001.  
   — nitramin 1131.  
   — oxalsäure 576.  
   — oxamid 1366.  
   — pentantetracarbonensäure 863.  
   — phosphin 1503.  
   — — säure 1503.  
   — pimelinsäure 689.  
   — sulfondiäthylmethan 997.  
   — thioharnstoff 1321.  
 Diiso-valeraldehyd 961.  
   — valerothioharnstoffammoniak 1330.  
   — valerin 429.  
 Dijod-acetylakrylsäure 618.  
   — acetylen 199.  
   — äthan 190.  
   — äthylen 196.  
   — akrylsäure 505.  
   — brassidinsäure 529.  
   — crotonsäureamid 1250.  
   — diacetylen 200.  
 Dijod-essigsäure 490.  
   — fumaramid 1389.  
   — hexan 195.  
   — isobuttersäure 491.  
   — maleinsäure 706.  
   — nitroacetonitril 1462.  
   — pentan 194.  
   — propan 192.  
   — propanol 246.  
   — propylalkohol 246.  
   — propylen 198.  
   — succinaminsäure 1377.  
   — vinylamin 1140.  
 Dikafett 452.  
 Diketo-heptan 1019.  
   — hexamethylen 1022.  
   — — cyanhydrin 1481.  
   — — dioxim 1034.  
   — hexan 1019.  
   — hexylen 1022.  
   — oktan 1019.  
   — pentamethylenoxycarbon-säure 774.  
 Dikohlen-hexamerkaptid 888.  
   — tetramerkaptid 888.  
 Dikonsäure 825.  
 Dilaktamidsäure 1197.  
 Dilaktylsäuren 557, 558.  
 Dilaurylalkohol 240.  
 Dilutursäure 1373.  
 Dimalonylmaleinsäure 872.  
 Dimetho-methylolpentandisäure-äthylsäure 844.  
   — propylharnstoff 1299.  
 Dimethoxyl-diäthylaceton 1001.  
   — dimethylmalonsäure 802.  
 Dimethyl 101.  
   — acetal 921.  
   — acet-bernsteinsäure 770.  
   — — essigsäure 606.  
   — acetobutylamin 998.  
   — acetondicarbonsäure 767.  
   — acetylcapronsäure 611.  
   — acetylen 130.  
   — — tetra-bromid 175.  
   — — — carbonsäure 860.  
   — adipinsäure 683.  
   — äthanoyl-cyclopenten 1014.  
   — — heptanmethylsäure 612.  
   — äthenyltricarbonsäure 810, 811.  
   — äthoxylamin 1171.  
   — äthyl-äthylen 119.  
   — — — bromid 178.  
   — — alkin 1171.  
   — — azoniumchlorid 1148.  
   — — bernsteinsäure 683.  
   — — carbinamin 1136.  
   — — carbinol 233.  
   — — — bromid 176.  
   — — — chlorid 153.  
   — — — cyanid 1467.  
   — — — glykuronsäure 834.  
   — — — nitrit 322.

Dimethyl-äthylen 114.  
 — — diamin 1156.  
 — — glykol 262.  
 — — oxyd 309.  
 — — sulfon 352.  
 — äthyl-essigsäure 433.  
 — — — chlorid 459.  
 — — — phosphin 1502.  
 — — sulfonjodid 360.  
 — akrylsäure 514.  
 — alloxan 1400.  
 — alloxantin 1402.  
 — allyl-carbinol 252.  
 — — — chlorid 162.  
 — allylen 131.  
 — amidocyanursäure 1447.  
 — amin 1118.  
 — amino-äthylalkohol 1171.  
 — — isopropylalkohol 1174.  
 — — pentanolitril 1472.  
 — — propionsäure 1195.  
 — — propylenglykol 1177.  
 — ammelin 1447.  
 — arsen 1510.  
 — asparagin 1379.  
 — aziäthan 1028.  
 — barbitursäure 1375, 1386.  
 — bernsteinsäure 671, 673, 674, 675.  
 — — amid 1387.  
 — — imid 1387.  
 — — nitril 1479.  
 — bishydrazimethylen 1028.  
 — butadien 134.  
 — butan 103.  
 — — amid 1248.  
 — — diamid 1387.  
 — butandiol 265.  
 — butandisäure 671, 673.  
 — — dimethylsäure 860.  
 — — — methylsäure 810, 811.  
 — butan-imid 1387.  
 — — nitril 1467.  
 — butanol 236.  
 — — säure 572.  
 — butanon 999.  
 — — säure 606, 608.  
 — butansäure 433, 434.  
 — — methylsäure 679.  
 — butendisäure 716.  
 — butenol 253.  
 — butin 133.  
 — butylcarbinol 237.  
 — butylen 118.  
 — carbaminsäure 1254.  
 — chlor-butan 154.  
 — — pentan 155.  
 — cyanacetylharnstoff 1304.  
 — cyclo-heptandiol 270.  
 — — hexandion 1023.  
 — — hexansäure 519.  
 — — pentansäure 519.  
 — dekadiändiol 271.  
 — dekandimethylsäure 689.

Dimethyl-diacetonamin 980.  
 — diacetylradipinsäure 822.  
 — diacetylen 140.  
 — — tetrabromid 187.  
 — diacetyl-pentan 1020.  
 — — — dioxim 1034.  
 — diäthoxylamin 1172.  
 — diäthyläthylen 121.  
 — diäthylenbromid 179.  
 — diäthyl-methan 104.  
 — — — phosphoniumjodid 1503.  
 — — silicat 346.  
 — dibrom-barbitursäure 1375.  
 — — malonamid 1372.  
 — dicarboxylglutarsäure 861.  
 — dichlorbutan 155.  
 — dihydropentendicarbonsäure 733.  
 — diisoamylsilicat 347.  
 — diisopropylmethan 105.  
 — diketoexamethylen 1023.  
 — — dicarbonsäure 825.  
 — dimethylen-diamin 1151.  
 — dipropylglykol 266.  
 — dithiotetrahydrotriazol 1319.  
 — formamidin 1159.  
 — fumarsäure 716.  
 — — imid 1392.  
 — glutarsäure 678.  
 — glycerinsäure 634.  
 — glyceridsäure 634.  
 — glykoloril 1315.  
 — glyoxim 971.  
 — — hyperoxyd 971.  
 — glyoxyalharnstoff 1357.  
 — guanidin 1163.  
 — harn-säure 1336.  
 — — stoff 1298.  
 — heptadienon 1012.  
 — heptamethylen 122.  
 — heptan 105.  
 — heptandiol 266.  
 — heptandisäure 685.  
 — heptanol-methylsäure 578.  
 — — säure 577.  
 — — — methylsäure 758, 759.  
 — heptanon 1003.  
 — — methylsäure 611.  
 — heptensäure 521.  
 — hexadien 136.  
 — hexan 104.  
 — — dimethylsäure 687.  
 — hexandiol 265, 266.  
 — hexandioldion 282. 1019.  
 — hexandion 1019.  
 — hexandisäure 683.  
 — hexanon 1002.  
 — hexansäure-dimethylsäure 815.  
 — — methylsäure 685.  
 — hexantetrol 281.  
 — hydrazin 1148.  
 — — sulfonsäure 1148.  
 — iminoäthylalkohol 1172.

Dimethyl-isoallylcarbinol 253.  
 — isopropenylcarbinol 253.  
 — isopropylallylcarbinol 254.  
 — ketol 268.  
 — keton 976.  
 — ketopenten 1012.  
 — ketoximessigsäure 496.  
 — — amid 1248.  
 — — nitril 1467.  
 — lävulinsäure 607.  
 — laktamidin 1160.  
 — malon-amid 1371.  
 — — aminsäure 1386.  
 — — dimethylamid 1386.  
 — — säure 667.  
 — — — amid 1386.  
 — — tetramethylamid 1386.  
 — melamin 1444.  
 — methoxylthiomethylimid-azol 1329.  
 — methylen-äthylendisulfid 994.  
 — — dithioglykolsäure 994.  
 — nonandimethylsäure 689.  
 — nonanolmethylsäure 578.  
 — nonandion 1020.  
 — — dimethylsäure 822.  
 — nonanon 1004.  
 — nonantetramethylsäure 863.  
 — oktan 105.  
 — oktandiol 266.  
 — oktanolon 271.  
 — oktanonsäure 611.  
 — oxalsäure 563.  
 — oxaluramid 1369.  
 — oxamid 1365.  
 — oxaminsäure 1362.  
 — oxeton 1020.  
 — — carbonsäure 694.  
 — oxy-bernsteinsäure 752.  
 — — isocapronsäure 577.  
 — parabansäure 1367.  
 — pentadien 135.  
 — pentan 104.  
 — — carbonsäure 438.  
 — pentandiol-disäure 805.  
 — — säure 635.  
 — pentandion 1019.  
 — pentandisäure 678.  
 — — dimethylsäure 861, 862.  
 — pentanol 237.  
 — — äthylsäure 577.  
 — — methylsäure 576.  
 — pentanon 1001.  
 — — amid 1355.  
 — — disäure 767.  
 — — methylsäure 610.  
 — — säuremethylsäure 770.  
 — pentan-säure-dimethylsäure 813.  
 — — — methylsäure 683.  
 — — tetracarbonsäure 862.  
 — penten 120.  
 — phosphin 1498.



- Dimethyl-phosphinsäure 1498.  
 — phosphor 1499.  
 — — säure 339.  
 — pimelinsäure 685, 686.  
 — pinakon 266.  
 — propan 102.  
 — propanal 954.  
 — propanamid 1247.  
 — propan-disäure 667.  
 — — nitril 1466.  
 — propanol 234.  
 — propansäure 430.  
 — propionyl-acetamid 1355.  
 — — acetonitril 1475.  
 — — essigsäure 608.  
 — propoxylamin 1174.  
 — propyl-alkin 1174.  
 — — bernsteinsäure 685.  
 — — carbinol 235, 236, 237.  
 — — — chlorid 154.  
 — — glykolin 1177.  
 — pyron 1025.  
 — — hydrochlorid 1022.  
 — succin-amid 1381, 1382.  
 — — imidin 1165.  
 — succinylbernsteinsäure 825.  
 — sulfamid 1118.  
 — sulfaminsäure 1177.  
 — sulfat 331.  
 — sulfit 329.  
 — sulfon 355.  
 — — diäthylmethan 997.  
 — — dimethylmethan 994.  
 — — methan 351.  
 — — methyläthylmethan 996.  
 — taurin 1179, 1182.  
 — tauro-carbaminsäure 1305.  
 — — cyamin 1180.  
 — tetra-bromtrimethylentri-sulfon 939.  
 — — dekan 106.  
 — — methylendiamin 1158.  
 — tetrazondicarbonsäure 1258.  
 — thiocarbaminsäure 1263.  
 — thioharnstoff 1319.  
 — thiohydantoïn 1328, 1329.  
 — thioparabansäure 1370.  
 — traubensäure 803.  
 — — nitril 1480.  
 — trimethylen-disulfon 938.  
 — — sulfid 938.  
 — — glykol 263.  
 — — trisulfon 939.  
 — undekantetramethylsäure 863.  
 — uracil 1350.  
 — weinsäure 803.  
 — wismuthverbindungen 1516.  
 Dimethylol-propan-diol 281.  
 — — disäure 802.  
 Dimyricylamin 1139.  
 Dinitro-acetonitril 1461.  
 — äthan 207.  
 — äthylsäure 1523.  
 Dinitro-butan 210.  
 — — capronsäure 498.  
 — — dimethyl-glykoloril 1315, 1316.  
 — — — oxamid 1365.  
 — — sulfamid 1118.  
 — — glutazin 1397.  
 — — glykogen 1094.  
 — — glykoloril 1315.  
 — — heptylen 135.  
 — — hexan 211.  
 — — methan 203.  
 — — methyl-propan 210.  
 — — — säure 1522.  
 — — oktylen 212.  
 — — pentamethylendiamin 1157.  
 — — pentan 210.  
 — — propan 209.  
 — — stärke 1086.  
 — — trimethylendiamin 1155.  
 Dinitroso-diäthylendiamin 1154.  
 — — pentamethylentetramin 1169.  
 Dinonyl-keton 1005.  
 — — oxamid 1366.  
 Diönanthaldehyd 956.  
 Diönanthotriureid 1314.  
 Diönanthsäure 441.  
 Diönanthylenaldehyd 962.  
 Dioktyl 106.  
 — — acetessigsäure 614.  
 — — aceton 1005.  
 — — amin 1137, 1138.  
 — — essigsäure 447.  
 — — malonsäure 690.  
 Dioleïn 526.  
 Diox-äthylen 305.  
 — — imido-bernsteinsäure 662.  
 — — — propionsäure 494.  
 Dioxy-acetessigsäure 746.  
 — — adipinsäure 803.  
 — — — nitril 1480.  
 — — behenolsäure 696.  
 — — behensäure 636.  
 — — bernsteinsäure 815.  
 — — butan-disulfonsäure 381.  
 — — — tetracarbonsäure 870.  
 — — buttersäure 633.  
 — — capronsäure 634.  
 — — diäthylacetessigsäure 758.  
 — — diisoamylunterphosphorige Säure 1504.  
 — — diketopentamethylen 1021.  
 — — — carbonsäure 819.  
 — — dimethyl-glutarsäure 805.  
 — — — nitril 1481.  
 — — — purin 1337.  
 — — diönanthylunterphosphorige Säure 1505.  
 — — dipropylmalonsäure 806.  
 — — glutarsäure 802.  
 — — hexahydrophthalsäure 812.  
 — — hydroshikiminsäure 834.  
 — — isamylamin 1176.  
 — — isobuttersäure 633.  
 Dioxy-isocitronensäure 869.  
 — — isonikotinsäureamid 1406.  
 — — korksäure 806.  
 — — malonsäure 787.  
 — — methylacetylharnstoffdi-äthyläther 1310.  
 — — palmitinsäure 635.  
 — — perchlormethylkyanidin 1456.  
 — — propenyltricarbonsäure 857.  
 — — propyl-essigsäure 635.  
 — — — malonsäure 803.  
 — — pyridinecarbonsäure 1406.  
 — — ricinolsäure 761.  
 — — — glycerinsulfat 761.  
 — — sebacinsäure 806.  
 — — stearidinsäure 636.  
 — — stearinsäure 635.  
 — — thiazol 1228.  
 — — trimethylpyrrolin 1209.  
 — — undekylsäure 635.  
 — — valeriansäure 633.  
 — — weinsäure 851.  
 — — — dioxim 662.  
 — — — esterdicarbamid 1407.  
 Dipalmitin 444.  
 Dipalmitochlorhydrin 444.  
 Dipalmitylcarbinol 241.  
 Dipropargyl 140.  
 — — oktobromid 179.  
 — — tetra-bromid 188.  
 — — — jodid 200.  
 Dipropenyl 134.  
 — — tetrabromid 178.  
 Dipropionitril 1474.  
 Dipropionylidcyanid 1474.  
 Dipropyl-acetessigsäure 611.  
 — — aceton 1003.  
 — — äthylamin 1130.  
 — — äthylenmilchsäure 577.  
 — — akrylsäure 520.  
 — — amin 1130.  
 — — amino-disulfid 1174.  
 — — — isopropylalkohol 1175.  
 — — carbinol 236.  
 — — carbodiimid 1437.  
 — — chloramin 1130.  
 — — cyanamid 1437.  
 — — dicarboxylglutarsäure 862.  
 — — dichlormethan 155.  
 — — essigsäure 438.  
 — — glutarsäure 688.  
 — — glykolsäure 575.  
 — — harnstoff 1299.  
 — — keton 1000.  
 — — malonsäure 685.  
 — — methylamin 1130.  
 — — nitramin 1130.  
 — — oktandiol 267.  
 — — oxalsäure 575.  
 — — oxamid 1366.  
 — — pentantetracarbonsäure 862.  
 — — pimelinsäure 689.  
 — — propylamin 1175.

Dipropyl-sulfat 333.  
 — sulfon 361.  
 — thioharnstoff 1320.  
 — trimethylensulfon 945.  
 Dipropylen 119.  
 — diamin 1155.  
 Dipseudo-butylharnstoff 1299.  
 — hexylamid 1366.  
 Dipyro-pentylen 138.  
 — tartracetone 789.  
 Dipyrvintriureid 1345.  
 Diselenometholsäure 384.  
 Diselenphosphorsäuretriäthyl-  
 ester 341.  
 Diseptidekyl-harnstoff 1300.  
 — thioharnstoff 1321.  
 Dispersion 43.  
 Distearylglycerinphosphorsäure  
 446.  
 Disucciniminodihydroxamsäure  
 1486.  
 Disulfamylenoxyd 118.  
 — hydrat 118.  
 Disulfidglykolsäure 892.  
 Disulfo-ätholsäure 375.  
 — dicarbothionsäureäthylester  
 885.  
 — essigsäure 901.  
 — metholsäure 374.  
 — propiolsäure 376.  
 Ditartrylsäure 797.  
 Diterpo-dilakton 844.  
 — laktonsäure 844.  
 Diterpoxylsäure 844.  
 Diterpysäure 848.  
 Ditetramethylen-keton 1013.  
 — ketoxim 1033.  
 Ditetryl 114.  
 Dithio-acetal 923.  
 — acetone 993.  
 — äthylidimethylmethan 994.  
 — äthylenglykol 352.  
 — äthylmelanurensäure 1452.  
 — aldehydisorhodanwasserstoff  
 920.  
 — allophansäure 1326.  
 — ammelid 1449.  
 — bernsteinsäure 898.  
 — brenztraubenessigsäure  
 892.  
 — buttersäureamid 1343.  
 — carbaminsäure 1261.  
 — carbonsäuremonoalkylester  
 883.  
 — cyansäure 1284.  
 — cyanursäure 1284.  
 — diäthylloxamid 1370.  
 — dibuttersäure 896.  
 — diisoamyloxamid 1370.  
 — diisobuttersäure 896.  
 — dilaktylsäure 894, 896.  
 — dimethylloxamid 1370.  
 — glycid 314.  
 — glykolsäure 892.

Dithio-isoamylmelanurensäure  
 1452.  
 — kohlenensäure 883.  
 Dithiolkohlenensäureester 886.  
 Dithio-methylenglykol 351.  
 — melanurensäure 1451, 1452.  
 — methylmelanurensäure 1452.  
 — oxamid 1369.  
 — phosphorsäureester 339, 341.  
 — prussiamsäure 1452.  
 — pyrophosphorsäuretetra-  
 äthylester 341.  
 — trioxymethylen 912.  
 — triprussiamsäure 1452.  
 Ditrimehylcarbinamin 1133.  
 Diundeckylsäure 523.  
 Divalerylen-divaleriansäure 629.  
 — hydrat 132, 257.  
 Divalolakton 694.  
 Divalonsäure 694.  
 Divinyl-dibromäthan 187.  
 — glykol 271.  
 — — diäthyläther 311.  
 — — dihypochlorit 281.  
 — — tetrabromid 265.  
 Dixyliton 1013.  
 Dodekan 105.  
 — dicarbonsäure 689.  
 — dionsäure 695.  
 — nitril 1467.  
 Dodekanol 239.  
 Dodekin 137.  
 Dodekon 139.  
 Dodekyl-alkohol 239.  
 — amin 1138.  
 Dodekylen 124.  
 — bromid 180.  
 Dodekyliden 137.  
 Dodekyltridekoxyharnstoff  
 1304.  
 Döglinsäure 527.  
 Dokosan 107.  
 Dopplerit 1107.  
 Dotriakontan 107.  
 Drehungsvermögen 43, 45.  
 —, spezifisches 44.  
 Dreibasischer Essigäther 312.  
 Dreifach-bromkohlenstoff 169.  
 — chlorkohlenstoff 148.  
 Drupose 1080.  
 Dulcid 288.  
 Dulcit 288.  
 — acetat 417, 418.  
 — amin 289.  
 Dulcitan 288.  
 — acetat 417, 418.  
 — dibutyrat 424.  
 — pentaschwefelsäure 336.  
 Dulcit-hexanitrat 328.  
 — nitro-chlorbromhydrin 328.  
 — — dibromhydrin 328.  
 — — dichlorhydrin 328.  
 — trischwefelsäure 336.  
 Dumasin 1009.

Duodekylen 124.  
 Duplo-dithioacetone 994.  
 — thioacetone 993.  
 Dyslysin 783.

## Eieröl 455.

Eigenschaften, physikalische, der  
 organischen Verbindungen  
 22.

Eikosan 107.  
 Eikosanon 1005.  
 Eikosylen 137.  
 — chlorid 163.  
 — dibromid 187.  
 Einfach-salpetersaurer Glykol-  
 ester 325.  
 Eisen, Wirkung von 71.  
 Eisen-blausäure 1419.  
 — chlorid, Wirkung von 89.  
 — cyanid, schwarzes 1423.  
 — cyanür 1418.  
 — oxydul, Wirkung von 75.  
 Eläomargarinsäure 535.  
 Elaidinsäure 526.  
 — amid 1250.  
 Elainsäure 525.  
 Elaldehyd 916.  
 Elayl 111.  
 — chlorid 147.  
 Elektrisches Verhalten 47.  
 Elektrolyse organischer Körper  
 95.  
 Elektro-optisches Verhalten 47.  
 Elefantenfett 455.  
 Ennea-chloracetessigsäureäthyl-  
 ester 595.  
 — dekanon 1005.  
 Epi-äthylin 314.  
 — chloramin 174.  
 — cyanhydrin 1474.  
 — dibromhydrin 184.  
 — dichlorhydrin 159.  
 — — bromid 173.  
 — hydrincarbonsäure 590.  
 Erdbeeräther 450.  
 Erdnussöl 452.  
 Erdöl 108.  
 Erucasäure 527.  
 — amid 1250.  
 — dichlorid 476.  
 Erythran 280.  
 Erythren 131.  
 — hexabromid 175.  
 Erythrit 279.  
 — dibromhydrin 263.  
 — dichlorhydrin 263.  
 — dinitro-dibromhydrin 327.  
 — — dichlorhydrin 327.  
 — säure 737.  
 — schwefelsäure 335.  
 — tetra-formiat 398.  
 — — schwefelsäure 335.  
 Erythrodextrin 1090.



Erythro-glucin 279.  
 — — säure 737.  
 Erythrol 268.  
 Esparto 1080.  
 Essig-äther 407.  
 — chloressigsäureanhydrid 469.  
 — dichloressigsäureanhydrid 470.  
 — glykolsäure 550.  
 — milchsäure 555.  
 — säure 398.  
 — — aldehyd 914.  
 — — amid 1236.  
 — — anhydrid 462.  
 — — bromid 460.  
 — — chlorid 459.  
 — — ester 407 u. ff.  
 — — jodid 461.  
 — trichlor-essigsäureanhydrid-472.  
 — — milchsäure 557.  
 — — — amid 1343.  
 — — valerolaktinsäure 566.  
 Ester  $C_6H_{11}NO_6$  1460.  
 Evernin 1103.

## Farbe 22.

Fellinsäure 733.  
 Fencholensäure 534.  
 — nitril 1469.  
 Ferriecyanwasserstoffsäure 1422.  
 Ferro-cyan-äthyl 1463.  
 — — wasserstoff 1419.  
 — pentacarbonyl 545.  
 Fettsäure 686.  
 Flaveanwasserstoff 1369.  
 Fleischmilchsäure 558.  
 Flohsamenschleim 1103.  
 Fluorbor, Wirkung von 86.  
 — äthylen 112.  
 Fluoridivate 141.  
 Fluorescenz 46.  
 Fluoride, Wirkung der 86.  
 Fluorkohlenstoff 141.  
 Fluoroform 141.  
 Fluorpropan 141.  
 Form-aldehyd 910.  
 — — aminoäthylmerkaptal 1172.  
 — — dimethylacetat 912.  
 — aldoxim 968.  
 — amid 1235.  
 — amidin 1158.  
 Formen 100.  
 Formiminoäther 1488.  
 Formo-melamin 1445.  
 — nitril 1409.  
 Formose 1039.  
 Formyl-diäthylketon 967.  
 — dichlorhydrin 396.  
 — essigsäure 584.  
 — glutakonsäure 773.

Formyl-harnstoff 1302.  
 — nonäthyltriphosponium-chlorid 1507.  
 — tricarbonsäure 807.  
 — ureid 1302.  
 Fruchtzucker 1053.  
 Fruktose 1053.  
 Fukose 1070.  
 Fulminur-amid 1460.  
 — säure 1459.  
 — — amid 1460.  
 Fulmi-tetraguanurat 1462.  
 — triguanurat 1462.  
 Fumar-amid 1389.  
 — aminsäure 1388.  
 — imid 1389.  
 — säure 697.  
 — — ester 699.  
 Furazan-carbonsäure 1218.  
 — propionsäure 496.  
 Furfurylglykose 1049.  
 Furonsäure 775.  
 Fuselöl 232.  
 Fussydisulfid 118.

## Gährungs-gummi 1092.

Gänsefett 455.  
 Gaidinsäure 524.  
 Galaktan 1092.  
 Galaktin 1092.  
 Galakton 1059.  
 — säure 829.  
 Galaktose 1040.  
 — carbonsäure 849.  
 — — amid 1407.  
 — oxim 1041.  
 — — pentaacetat 1041.  
 — — tetraschwefelsäure 1041.  
 Gallisin 1061.  
 Gasolin 102.  
 Gelose 1093.  
 Gentianose 1071.  
 Georetinsäure 688.  
 Geranium-aldehyd 692.  
 — säure 534.  
 Germaniumäthyl 1527.  
 Gerontin 1157.  
 Gesetz der paaren Atomzahl 7.  
 Gewicht, spezifisches 24.  
 Gingkosäure 448.  
 Glaukoferrocyanür 1422.  
 Glutakonsäure 713.  
 Glutaminsäure 1213.  
 — amid 1385.  
 Glutaren-diamidoxim 1487.  
 — diazoximdiäthylenyl 1487.  
 — iminodioxim 1487.  
 Glutar-imidin 1165, 1167.  
 — imidoxim 1487.  
 — iminoäther 1491.  
 — säure 666.  
 — — äthylimid 1385.  
 — — amid 1385.

Glutarsäureimid 1385.  
 Glutazin 1396.  
 Glutimid 1386.  
 Glutaminsäure 1214.  
 Glutinsäure 730.  
 Glycerin 272.  
 — äther 310, 314.  
 — aldehyd 967.  
 — bernsteinsäure 656.  
 — borat 345.  
 — bromal 942.  
 — butyrine 424.  
 — diiodhydrin 246.  
 — disulfonsäure 381.  
 — dischwefelsäure 334.  
 — isovalerin 429.  
 — methylenäther 313.  
 — monoallylin 313.  
 — mononitrat 326.  
 — monostearin 445.  
 — phosphorsäure 342.  
 — säure 631, 632.  
 — — anhydrid 632.  
 — schwefelsäure 334.  
 — tricarballysäure 808.  
 — trinitrat 326.  
 — trinitrit 323.  
 — trischwefelsäure 335.  
 — trisulfonsäure 377.  
 — xanthogensäure 886.  
 Glycid 268, 306, 313.  
 — acetat 415.  
 — amin 1176.  
 — säure 584.  
 Glycin 1183.  
 — äthylester 1185.  
 — allylester 1185.  
 — amid 1242.  
 — anhydrid 1184.  
 — guanidincarbonat 1184.  
 — isoamylester 1185.  
 — methylester 1184.  
 — säure 871.  
 Glykocholonsäure 1193.  
 Glykocholsäure 1192.  
 Glykocyamidin 1188.  
 Glykocyanin 1188.  
 Glykodyslysin 1193.  
 Glykogen 1093.  
 — säure 830.  
 Glykoheptonsäure 849.  
 Glykoheptose 1057.  
 Glykokoll 1183.  
 Glykol-acetal 963.  
 — äthyl-äthersäureamid 1342.  
 — — amid 1341.  
 — aldehyd 963.  
 — bromhydrin 243.  
 — chlorhydrin 242.  
 — — nitrat 324.  
 — dischwefelsäure 334.  
 Glykolid 548.  
 Glykol-jodhydrin 243.  
 — säure 546.

Glykol-säure-amid 1341.

— — anhydrid 548.

— — chlorid 548.

— — ester 548.

— — hydrazid 1194.

— — nitril 1469.

— schwefelsäure 334.

Glykolurein 1315.

Glykoluril 1314.

Glykolyl-allophansäure 1310.

— harnstoff 1309.

— methylguanidin 1191.

— thioharnstoff 1327.

Glykonononsäure 870.

Glykononose 1058.

Glykonsäure 825, 827.

Glyko-oktonsäure 867.

— oktose 1058.

— saccharinsäure 784.

Glykosamin 1047.

Glykosan 1049.

— diäthyläther 1049.

Glykose 1041.

— acetate 1048.

— dibutyrat 1049.

— distearat 1049.

— phosphorsäuren 1048.

— schwefelsäure 1048.

— weinsäuren 1049.

Glykosin 1046, 1047, 1169.

Glykosen 1050.

Glykosoxim 1047.

Glykuronsäure 833.

Glyoxal 965.

— acetal 966.

— acetat 316.

— äthylenmerkaptal 966.

Glyoxim  $C_2H_2N_2O_2$  970.

Glyoxyl-diureid 1357.

— harnstoff 1356, 1357.

— propionsäure 691.

— säure 629.

— — anhydrid 631.

Goldcyanide 1433.

Gossypose 1071.

Graminin 1094.

Grenzkohlenwasserstoffe 99.

Grünspan 406.

Guajol 960.

Guanidin 1161.

— essigsäure 1188.

— propionsäure 1195, 1197.

— sarkosin, salzsaures 1186.

Guanido-dikohlensäurediäthyl-

ester 1257.

— kohlenensäureäthylester

1257.

Guanogallensäure 1181.

Guanolin 1257.

Guanyl-harnstoff 1441.

— thioharnstoff 1441.

Gulonsäure 828.

Gulose 1050.

Gummisäure 740.

## Haloidsäuren, Abtrennen von

95.

Hamathionsäure 905.

Hammelfett 456.

Hanföl 455.

— säure 535.

Harn-säure 1332.

— stoff 1290.

Harzöl 429.

Hederasäure 733.

Hendekatylalkohol 239.

Heneikosan 107.

Hentriakontan 107.

Hepta-chlor-acetessigsäureäthyl-

ester 595.

— — butan 152.

— — diketohexylen 1022.

— — pentanon 1007.

— — \*propan 151.

— — dekan 106.

— — carbonsäure 447.

— — dimethylsäure 690.

— — methylsäure 447, 690.

— — dekanon 1005.

— — dekylen 125.

— — diencarbonsäure 532.

— — diëndimethylsäure 733.

— — diēnol 257.

— — — methylsäure 623.

— — diēntriol 279.

— — kosan 107.

— — naphthen-amin 1146.

— — — carbonsäure 520.

— — — — amid 1250.

— — — — nitril 1469.

Heptan 103.

— — äthensäure 520.

— — amid 1248.

— — carbonsäure 437, 438.

— — dimethylsäure 685.

— — dioldimethylsäure 806.

— — diolmethylsäure 635.

— — dion 1019.

— — disäure 676.

— — — dimethylsäure 860, 861.

— — — methylsäure 811.

— — hexolsäure 849.

— — methylal 956.

— — methylsäure 437, 438.

— — nitril 1467.

— — pentol 283.

— — pentolalsäure 856.

— — pentol-disäure 868.

— — — methylsäure 830, 831.

— — säure 434.

— — — dimethylsäure 812.

— — — methylsäure 682.

— — sulfonsäure 373.

— — tetramethylsäure 862.

— — tetrol-methylsäure 786.

— — — säure 786.

— — triolmethylsäure 738.

— — trion 1024.

— — — disäure 847.

Heptanal 954.

Heptanol 236.

— — äthylsäure 577.

— — methylsäure 575.

— — säure 573.

— — — methylsäure 755.

Heptanon 1000.

— — amidsäure 1397.

— — dimethylsäure 770.

— — disäure 766.

— — methylsäure 608.

— — säure 606.

Hepten 119.

— — dimethylsäure 722.

— — methylal 961.

— — säure 518.

— — — methylsäure 720.

— — trimethylsäure 821.

Heptenylamidoxim 1485.

Heptin 134.

— — glykol 270.

— — hydrochlorid 162.

— — säure 532, 624.

Heptolakton 574.

Hepton 138.

— — bromid 179.

Heptyl-acetessigsäure 612.

— — äther 300.

— — alkohol 236.

— — amin 1137.

— — bromid 179.

— — chlorid 155.

— — essigsäure 439.

— — harnstoff 1300.

— — jodid 195.

— — malonsäure 687.

— — merkaptan 350.

— — oktoxyhlharnstoff 1304.

— — oktyläther 300.

— — säure 434, 435 (Iso-).

— — sulfid 363.

— — sulfoxyd 363.

Heptylen 119.

— — bromid 179.

— — chlorid 155.

— — säure 518.

Heptyliden 135.

Hexa-acetyl-gallisin 1061.

— — äthylsilikat 346.

— — äthylen-glykol 261.

— — — teträthyltetrammonium-

bromid 1166.

— — äthyl-melamin 1445.

— — — silicium 1518.

— — — trimethylentrisulfon 998.

— — brom-butan 175.

— — butanon 995.

— — butylen 185.

— — cyclohexantrion 1026.

— — heptan 179.

— — hexan 179.

— — malolakturil 1383.

— — methyläthylketon 995.

— — — pentan 177.



- Hexa-brom-tetramethylen 185.  
 — — triketohexylen 1026.  
 — chlor-äther 296.  
 — — butan 152.  
 — — cyclo-hexantrion 1026.  
 — — — hexendion 1023,  
     1024.  
 — — diäthylidenthioharnstoff-  
     ammoniak 1330.  
 — — diketo-hexen 1023, 1024.  
 — — — tetrahydrobenzol  
     1023.  
 — — hexan 155.  
 — — hexenonamid 1356.  
 — — ketopenten 1011.  
 — — oxy-penten-carbonsäure-  
     nitril 1475.  
 — — oxy-pentensäure 620,  
     621.  
 — — — önanthssäure 573.  
 — — pentan 154.  
 — — pentanon 1007.  
 — — propan 151.  
 — — triketohexylen 1026.  
 — — triketon 1026.  
 — dekan 106.  
 — dekanolsäure 579.  
 — dekanon 1005.  
 — dekylamin 1138.  
 — dekylendicarbonsäure 690.  
 — dekyll-malon-aminsäure  
     1388.  
 — — — säure 690.  
 — glycerinbromhydrin 315.  
 — glyoxalhydrat 966.  
 — methyl-äthylendiphos-  
     phondiol 1506.  
 — — diaminoisopropylalkohol-  
     chlorid 1176.  
 — — disilikat 346.  
 — methylen-dicarbonsäure 721.  
 — — tetracarbonsäure 866.  
 — — tetramin 1167, 1168.  
 — — tricarbonsäure 820.  
 — methyl-hexandiol 267.  
 — — melamin 1445.  
 — naphten-carbonsäure 519.  
 — — — amid 1250.  
 — oxy-hexahydrobenzol 1050.  
 — — methylen-superoxyd  
     914.  
 — — — diamin 914.  
 — — trichlorbromtriketohexa-  
     methylen 1026.  
 — propylen 125.  
 — propyltrimethylentrisulfon  
     1000.  
 Hexadien 133.  
 — diol 271.  
 — disäure 730.  
 Hexadiin 140.  
 Hexaidekacarbonsäure 873.  
 Hexakosan 107.  
 Hexakrolsäure 958.
- Hexan 102.  
 — carbonsäure 435, 436.  
 — diamid 1386.  
 — diindisäure 735.  
 — dimethylsäure 682.  
 — diol 264, 265.  
 — — disäuredimethylsäure  
     870.  
 — dion 1018.  
 — — dimethylsäure 819.  
 — — disäure 815.  
 — — methylsäure 694.  
 — — säure 692.  
 — disäure 669.  
 — — dimethylsäure 859.  
 — — methylsäure 809.  
 — — tetramethylsäure 872.  
 — — trimethylsäure 861,  
     871.  
 — hexol 284, 288.  
 — methylsäure 436.  
 — pentolsäuren 825.  
 — säure 431.  
 — — dimethylsäure 811, 812.  
 — — methylsäure 676, 677.  
 — sulfonsäure 373.  
 — tetrol 281.  
 — — disäuremethylsäure 870.  
 — trimethylsäure 813.  
 — triol 278.  
 — — säuremethylsäure 834.  
 Hexanal 954.  
 Hexanol 234.  
 — amid 1344.  
 — disäuremethylsäure 841.  
 — methylsäure 573, 574.  
 Hexanolon 269, 999.  
 Hexanolsäure 569, 570.  
 — methylsäure 753.  
 Hexanon 998, 999.  
 Hexanonal 966.  
 Hexanon-methylsäure 606, 607,  
     767.  
 — säure 602.  
 — — dimethylsäure 845.  
 Hexen 118.  
 — dimethylsäure 721.  
 — dion 1022.  
 — diondimethylsäure 824.  
 — disäure 714.  
 — säure-dimethylsäure 820.  
 — — methylsäure 719.  
 — — trimethylsäure 866.  
 Hexenol 252.  
 — methylsäure 607.  
 Hexenon 1009.  
 — disäuredimethylsäure 869.  
 — methylsäure 621.  
 — säure 621.  
 Hexenyl-acetat 253.  
 — äther 303.  
 — alkohol 253.  
 — — bromid 253.  
 — amidoxim 1484.
- Hexenyl-bromid 186, 253.  
 — chlorid 162, 253.  
 — — dibromid 179.  
 — glycerin 279.  
 — jodid 199, 253.  
 — sulfid 253, 367.  
 — schwefelsäure 253, 334.  
 — trischwefelsäure 335.  
 Hexerinsäure 634, 635.  
 Hexin 133.  
 — alkohol 281.  
 — dioxyd 316.  
 — glykol 269.  
 Hexinon 1011.  
 Hexinsäure 623.  
 Hexitamalsäure 759.  
 Hexon 138.  
 — alkohol 281.  
 Hexoylen 133.  
 — bromid 186.  
 — tetrabromid 178.  
 Hexyl-alkohol 234.  
 — — sulfonsäure 381.  
 — amin 1136.  
 — bromid 177.  
 — butylen 123.  
 — butyrolakton 578.  
 — carbinol 236, 237.  
 — carboimid 1265.  
 — chloral 954.  
 — chlorid 154.  
 — cyanid 1467.  
 — dithiocarbaminsäure 1262.  
 — erythrit 281.  
 — glycerin 278.  
 — harnstoff 1300.  
 — jodid 194.  
 — merkaptan (Normal-, Se-  
     kundär-) 350.  
 — önanthylharnstoff 1304.  
 — parakonsäure 759.  
 — rhodanid 1279.  
 — senfö 1282.  
 — sulfid 363.  
 — sulfonsäure 373.  
 — thioharnstoff 1321.  
 — wasserstoff 102.  
 Hexylen 118.  
 — bromid 177.  
 — glykol 265.  
 — oxyd 309.  
 — pseudoxyd 310.  
 — säure 518.  
 Hexyldenbromid 178.  
 Hirseölsäure 536.  
 Holz-dextrin 1091.  
 — essig 398.  
 — geist 219.  
 — gummi 1102.  
 — substanz 1078.  
 Homo-betaïn 1195, 1196  
 — cholin 1173.  
 — itakonsäure 717  
 — kreatin 1196.

Homolävlinsäure 602.  
 Homologen, Aufbau von 56.  
 Homologie 18.  
 Homomesakonsäure 715.  
 Hordeinsäure 441.  
 Humin 1109.  
 — körper 1107, 1108, 1109.  
 — säuren 1108, 1109.  
 Hyänasäure 448.  
 Hydantoin 1309.  
 — säure 1309.  
 Hydracetamid 918.  
 Hydrakrylsäure 559.  
 — nitril 1471.  
 Hydrazin-essigsäure 1194.  
 — uracil 1347.  
 — carbonsäure 1353.  
 Hydrazin-propionsäure 587.  
 — propionylhydrazin 587.  
 Hydrazodicarbon-amid 1495.  
 — amidin 1495.  
 Hydrazon  $C_{15}H_{16}N_2O_3$  734.  
 Hydrzulmin 1478.  
 Hydrazulmoxim 1478.  
 Hydro-bromoxycitrakonsäure 750.  
 — butyrolfuronsäure 770.  
 — campheryl-essigsäure 728.  
 — — malonsäure 822.  
 — carboxylsäure 871.  
 — cellulose 1077.  
 — chelidon-säure 766.  
 — — aminsäure 1397.  
 — — säure-Bismethylimid 1397.  
 — — — diimid 1397.  
 — — — imid 1397.  
 — chlor-methylbutylallylcarbinamin 1145.  
 — — oxycitrakonsäure 749.  
 — — fencholsäure 522.  
 — — pentallylcarbindimethylamin 1145.  
 — cyanaldin 920.  
 — dibrommalonylharnstoff 1384.  
 — furonsäure 769.  
 — jod-angelikasäure 491.  
 — — tiglinsäure 491.  
 — komensäure 766.  
 — krokonsäure 773.  
 — mekonsäure 843.  
 — methyleumol 139.  
 — pyro-cinchonsäure 671.  
 — — mekonsäure 619.  
 — shikiminsäure 755.  
 — sorbinsäure 517.  
 — valeritrin 951.  
 Hydroxonsäure 1359.  
 Hydroxy-äthyltrimethylencarbonsäure 606.  
 — camphoronsäure 814.  
 — isovaleronitril 948.  
 Hydroxyl, Nachweis von 53, 68.

Hydroxylävlinsäure 669.  
 Hydroxyl-amin, Wirkung von 74.  
 — biuret 1296.  
 — harnstoff 1296.  
 Hydroxyxanthin 1347.  
 Hydrvinsäure 832.  
 Hydrilsäure 1403.  
 Hymatomelansäure 1109.  
 Hyocholsäure 735.  
 Hyoglykocholsäure 1193.  
 Hyotaurocholsäure 1181.  
 Hypogäsäure 524.

### Illipeöl 451.

Imido-äther 1488.  
 — kohlsäure 1489.  
 Imino-acetylmethylcyanid 1454.  
 — äther 1488.  
 — äthylalkohol 1172.  
 — bernsteinsäureäthylester 1212.  
 — brenztraubensäure 587.  
 — butyrylpropylcyanid 1465.  
 — caprylcaponitril 1466.  
 — caprylsäure 1205.  
 — carbamin-thio-buttersäure-anhydrid 1329.  
 — — — isobuttersäure-anhydrid 1329.  
 — — — milchsäure 1329.  
 — — — säureäthylenester 1324.  
 — dicarbonsäure 1256.  
 — dimethyl-essigdimethylpropionsäure 1201.  
 — — uracil 1355.  
 — ferrocyanwasserstoffäther 1488.  
 — glutaminsäure 1396.  
 — isocapronitril 952.  
 — isovaleronitril 948.  
 — kohlsäure 1489.  
 — malonamid 1372.  
 — malonylamid 1372.  
 — methen-äthendisulfid 1279.  
 — — propendisulfid 1280.  
 — methyluracil 1348.  
 — paraldehyd 918.  
 — propionitril 1464.  
 — propionsäure 1196, 1197.  
 — propyleanäthyl 1474.  
 — succinamid 1382.  
 — succinaminsäureester 1382.  
 — thioessigsäureäthylenester 1243.  
 Indiglycin 1071.  
 Indium-cyanid 1416.  
 — cyanwasserstoff 1428.  
 Inosit 1050, 1052.  
 — dimethylätheracetate 1052.  
 — methyläther 1051.  
 — nitrate 1052.

Isonitschwefelsäure 1052.  
 Insektenwachs, chinesisches 457.  
 Inulin 1095.  
 — lösliches 1096.  
 — acetate 1096.  
 Inuloid 1096.  
 Ipomsäure 686.  
 Iridiumcyanwasserstoff 1428.  
 Irisin 1097.  
 Isäthion-äthyläthersäure 379.  
 — säure 378.  
 Iso-acetonitril 1482.  
 — akonitsäure 818.  
 — alloxansäure 1401.  
 — allylentetracarbonsäure 858.  
 — amyl-acet-essigsäure 610.  
 — — — amid 1355.  
 — — — acetone 1002.  
 — — — acetylacetone 1020.  
 — — — äpfelsäure 743.  
 — — — allylamin 1143.  
 — — — amin 1134, 1135.  
 — — — aminoisopropylalkohol 1175.  
 — — — bromallylamin 1143.  
 — — — carbaminsäureäthylester 1255.  
 — — — carbylamin 1483.  
 — — — cetyläther 300.  
 — — — chloramin 1134.  
 — — — cyanid 1466.  
 — — — diäthylamin 1134.  
 — — — dibrom-amin 1134.  
 — — — propylamin 1135.  
 — — — dichloramin 1134.  
 — — — dimethylamin 1134.  
 — — — dioxyulfocarbonat 886.  
 — — — disulfid 362.  
 — — — dithiocarbaminsäure 1262.  
 — — — essigsäure 436.  
 — — — fluorid 142.  
 — — — glycerinäther 313.  
 — — — glycidäther 314.  
 — — — harnstoff 1299.  
 — — — heptyläther 300.  
 — — — hydroxalsäure 573.  
 — — — isäthionsäure 381.  
 — — — isoamylidenamin 952.  
 — — — isocaproylharnstoff 1304.  
 — — — isocyanid 1483.  
 — — — malonsäureamid 1387.  
 — — — merkaptan 350.  
 — — — methyläthylamijodid 1134.  
 — — — nitrat 325.  
 — — — oxamid 1366.  
 — — — phosphin 1504.  
 — — — — säure 1504.  
 — — — phosphorige Säure 338.  
 — — — phosphorsäure 342.  
 — — — propargylamin 1147.  
 — — — sekundärheptyläther 300.



## Iso-amyl-senföl 1282.

— — schleimsäure 856.  
 — — schwefelsäure 333.  
 — — sulfid 362.  
 — — sulfon 362.  
 — — säure 373.  
 — — tellurid 383.  
 — — thioglykolsäure 891.  
 — — thioharnstoff 1321.  
 — — thiophosphorsäure 342.  
 — — triäthylumjodid 1135.  
 — — trimethylumjodid 1134.  
 — — xanthogensäure 886.  
 — — amylden-acetessigsäure 624.  
 — — aminsilbernitrat 951.  
 — — biuret 1308.  
 — — hromid 176.  
 — — chlorid 153.  
 — — diacetat 953.  
 — — imidsilbernitrat 951.  
 — — arabinsäure 752.  
 — — barbitursäure 1347.  
 — — benzoglykol 271.  
 — — bernsteinsäure-amid 1384.  
 — — nitrit 1479.  
 — — bromzerebinsäure 486.  
 — — brommethakrylsäure 511.  
 — — butakonsäure 770.  
 — — butan 102.  
 — — disulfonsäure 377.  
 — — sulfinsäure 368.  
 — — butenyl-butyldenamin 948.  
 — — chlorid 161.  
 — — tricarbonsäure 811.  
 — — butoxylbernsteinsäure 745.  
 — — buttersäureester 425.  
 — — butyl-acetaldehyd 954.  
 — — acetessigsäure 609.  
 — — ätheroxyisobuttersäure 564.  
 — — allylamin 1143.  
 — — ameisensäure 429.  
 — — amin 1132.  
 — — aminoglutakonsäure-di-äthylester 1215.  
 — — butylen 121.  
 — — carbonylthiosäure 883.  
 — — carbylamin 1483.  
 — — chloramin 1132.  
 — — chloroform 153.  
 — — cyanid 1466.  
 — — dibrom-methan 176.  
 — — — propylamin 1132.  
 — — dichlor-amin 1132.  
 — — — glykolsäurenitril 1470.  
 — — dioxysulfocarbonat 886.  
 — — essigsäure 432.  
 — — fluorid 142.  
 — — fumaraminsäure 1392.  
 — — fumarsäure 721.  
 — — — amid 1392.  
 — — hexyl 105.  
 — — hydantoin 1312.

Iso-butyl-hydantoinensäure 1312.  
 — — isoamyl 104.  
 — — isobutyldenamin 1133.  
 — — isocyanid 1483.  
 — — isovalerylharnstoff 1304.  
 — — itakonsäure 722.  
 — — itamalsäure 758.  
 — — malonsäurenitril 1479.  
 — — oxaminsäure 1363.  
 — — parakonsäure 758.  
 — — phosphin 1503.  
 — — — säure 1503.  
 — — phosphorigsäurechlorid 338.  
 — — propargylamin 1146.  
 — — propionylpropionsäure 611.  
 — — propylamin 1132.  
 — — pseudobutylharnstoff 1299.  
 — — senföl 1282.  
 — — sulfinsäure 368.  
 — — sulfon 362.  
 — — sulfoxyd 362.  
 — — tartronsäure 755.  
 — — thiokohlensäure 883.  
 — — trimethylumchlorid 1132.  
 — — trithiokohlensäure 888.  
 — — xanthogensäure 885.  
 — — butylen 114.  
 — — cyanid 1479.  
 — — glykol 262.  
 — — nitrit 210.  
 — — butylden-acetessigsäure 624.  
 — — äthylenäther 949.  
 — — chlorid 151.  
 — — diäthyl-äther 948.  
 — — — sulfon 949.  
 — — dithioäthyläther 949.  
 — — butyr-aldehyd 946.  
 — — aldin 948.  
 — — bromalisobutylalkoholat 949.  
 — — iminoäther 1489.  
 — — butyronitril 1465.  
 — — butyryl-ameisensäure 602.  
 — — — amid 1355.  
 — — — cyanid 1474.  
 — — campheroxim 1251.  
 — — capramidoxim 1484.  
 — — caprin-aldehyd 956.  
 — — — alkohol 239, 255.  
 — — — chlorid 156.  
 — — capro-laktoid 760.  
 — — — säure 760.  
 — — cetinsäure 442.  
 — — chinontetrahydrür 1022.  
 — — citronensäure 841.  
 — — erotonsäure 509.  
 — — bromid 483.  
 — — crotyl-bromid 185.  
 — — chlorid 161.  
 — — cyanilsäure 1461.

## Iso-cyansäure 1263.

— — cyanursäure 1459, 1461.  
 — — dehydracetsäure 776.  
 — — diallyl 134.  
 — — dialursäure 1394.  
 — — dibromcapronsäure 486.  
 — — dibutol 238.  
 — — — chlorid 156.  
 — — — jodid 196.  
 — — — säure 438.  
 — — dimethyldipropylidithio-oxamid 1370.  
 — — dithiocyansäure 1284.  
 — — dulcit 289.  
 — — dulcitan 290.  
 — — dulcit-carbonsäure 830.  
 — — — isoamylat 290.  
 — — — natrium 290.  
 — — dulcitonsäure 786.  
 — — formose 1039.  
 — — fulminursäure 1460, 1461.  
 — — harnsäure 1338.  
 — — heptantetracarbonsäure 862.  
 — — hexenyltricarbonsäure 813.  
 — — hexyl-amin 1137.  
 — — glycerin 278.  
 — — lichenin 1099.  
 — — maltose 1061.  
 — — mannid 286.  
 — — äthyläther 317.  
 — — diformiat 398.  
 — — methyläther 317.  
 — — muscarinchlorid 1177.  
 — — nitrile 1482.  
 — — nitroso-aceton 991.  
 — — diacetonnitril 992.  
 — — diäthylketon 997.  
 — — dimethyläthylcarbinol-cyanid 1467.  
 — — — glutarsäure 667.  
 — — — lävulinsäure 600.  
 — — — mesityloxyd 1009.  
 — — methyl-äthylketon 995.  
 — — — butylketon 998.  
 — — — hexylketon 1002.  
 — — — isoamylketon 1001.  
 — — — isobutylketon 999.  
 — — — propylketon 997.  
 — — — oxyvaleriansäure 669.  
 — — — propan 1029.  
 — — — nonylsäure 439.  
 — — oktylsäure 438.  
 — — oxycamphoronsäure 821.  
 — — pelargonsäurenitril 1467.  
 — — pentansulfinsäure 368.  
 — — persulfoeyansäure 1286.  
 — — propenylcarbinol 251.  
 — — propyl-acetessigsäure 607.  
 — — — acetonylphosphinsäure 1508.  
 — — — acetylen 131.  
 — — — äpfelsäure 755.  
 — — — äthenyltricarbonsäure 812.

Iso-propyl-äthylen-glykol 263.  
 — — oxyd 309.  
 — — amin 1130, 1131.  
 — — carbinol 231.  
 — — carbylamin 1483.  
 — — chlorid 149.  
 — — chlorjodpropyläther 297.  
 — — chloroform 152.  
 — — cyanid 1465.  
 — — diäthylamin oxyd 1131.  
 — — disulfid 361.  
 — — essigsäure 426, 429.  
 — — fumar-aminsäure 1392.  
 — — — säure 720.  
 — — — amid 1392.  
 — — isobutyl-äthylenglykol 266.  
 — — — hydrakrylsäure 578.  
 — — — phosphin 1504.  
 — — isobutyrylharnstoff 1304.  
 — — isocyanid 1483.  
 — — itamalsäure 756.  
 — — malonsäurenitril 1479.  
 — — nitramin 1131.  
 — — oxaminsäure 1363.  
 — — parakonsäure 756.  
 — — phosphin 1503.  
 — — — carbonsäure 1508.  
 — — — säure 1503.  
 — — senföl 1282.  
 — — thioharnstoff 1321.  
 — — tricarballylsäure 813.  
 — — trimethylumjodid 1131.  
 — propylenneurin 1174.  
 — propylenacetone 1007.  
 — saccharin 785.  
 — — säure 785.  
 — serin 1209.  
 — succin-amid 1384.  
 — — dimethylamid 1384.  
 — — ureid 1385.  
 — tetra-äthylidithiooxamid 1370.  
 — — chloraceton 988.  
 — thioallophansäureester 1326.  
 — thiohydantoin 1327.  
 — triglycerinsäureamid 1360.  
 — triisamylamin 1445.  
 — valeraldehyd 950.  
 — — ammoniak 951.  
 — — hydrocyanid 952, 1472.  
 — — sulfonsäure 953.  
 — valeraldoxim 969.  
 — valerdiacetamin 982.  
 — valeriansäure 426.  
 — — ester 428.  
 — valerkreatinin 1201.  
 — valeroin 271.  
 — valeronitril 1466.  
 — valeryl-bromid 460.  
 — — cyanamid 1438.  
 — — cyanid 1474.  
 — — harnstoff 1304.  
 — — isovaleriansäure 611.

Iso-valeryl-jodid 461.  
 — — superoxyd 464.  
 — — zuckersäure 853.  
 — — amid 1407.  
 Isomerie 5.  
 — — geometrische 14.  
 Isopren 132.  
 — — hydro-bromid 185.  
 — — chlorid 162.  
 Isoxy-valero-cyamidin 1200.  
 — — cyamin 1200.  
 Isuretin 1483.  
 Ita-brenztraubensäure 590.  
 — — jodbrenzweinsäure 666.  
 Itakonsäure 707.  
 — — amid 1391.  
 Itamalsäure 747.  
 Itaweinsäure 802.

### Japanesisches Wachs 457.

Jervasäure 846.

Jod als Chlorüberträger 65.

—, Wirkung von 67.

— acet-aldehyd 936.

— — essigsäureäthylester 596.

— acetol 192.

— acetone 991.

— acetonitril 1456.

— acetylakrylsäureoxim 618.

— acetylen 199.

— äther 297.

— äthyl-alkohol 243.

— — amin 1124.

— — bernsteinsäure 675.

— äthylen 196.

— — bromid 191.

— — chlorobromid 191.

— äthyl-methylhexamethylen 199.

— — trimethylumjodid 1125.

— akrylsäure 505.

Jodal 936.

Jod-allylalkohol 259.

— allylen 199.

— — jodid 198.

— amylalkohol 247.

— amylen 198.

— behensäure 492.

— bernsteinsäure 660.

— bromakrylsäure 505.

— butan 193.

— — carbonsäure 491.

— buttersäure 491.

— capronsäure 491.

— cholsäure 783.

— cyan 1434.

— diallylessigsäure 533.

— dimethyl-amin 1119.

— — butan 195.

— dinitromethan 205.

— essigsäure 489.

— fumarsäure 705.

— heptan 195.

Jod-hexan 194, 195.

— hexen 199.

— hexylen 198.

— isobuttersäure 491.

— isobutyraldehyd 949.

— isopropylacetylen 200.

— isovaleraldehyd 953.

— kohlenstoff 190.

— maleinsäure 705.

— methyl-äthylpentan 196.

— — butan 194.

— — säure 491.

— — butin 200.

— — hexan 195.

— — pentan 195.

— — propan 193.

— — triäthylphosphonium-jodid 1503.

— — trimethylumjodid 1121.

— milchsäure 557.

— nononaphten 199.

— nonylen 199.

— önanthol 956.

— oktan 196.

— pentan 193, 194.

— propan 192.

— propin 200.

— propiolsäure 530.

— propion-aldehyd 943.

— — säure 490.

— propylalkohol 246.

— propylen 197.

— — glykol 262.

— propyltrimethylumjodid 1130.

— pyromekonsäure 626.

— säure, Wirkung der 78.

— santon 200.

— stärke 1085.

— stearidensäure 491.

— stearinsäure 527.

— tetramethylpiperidin 985.

— trimethyl-butan 196.

— — pentan 196.

— — piperidin 982.

— — undeekylsäure 491.

— valeriansäure 491.

Jodide, Wirkung der 86.

Jodoform 189. #

Jodwasserstoff, Wirkung von 74.

Jute 1080.

### Kaffeelsäure 819.

Kakodyl 1510.

— oxyd 1510.

— säure 1511.

Kali, Wirkung von 72.

Kalium-äthyl 1521.

— cyanid 1413.

— disulfat, Wirkung von 93.

— jodid, Wirkung von 90.

— permanganat, Wirkung von 93.



- Kalk, Wirkung von 74.  
 Kartoffelfett 452.  
 Kautschin 131.  
 Ketacetsäure 848.  
 Ketipinsäure 815.  
 Keto-hexahydrobenzoësäure 623.  
 — laktensäure 732.  
 — methenäthendisulfid 887.  
 Keton  $C_6H_4O_8$  1025.  
 —  $C_5H_8O$  1007.  
 —  $C_6H_4O_4$  1027.  
 —  $C_6H_6O_3$  1026.  
 —  $C_6H_{12}O$  1000.  
 —  $C_6H_{11}JO$  1008.  
 —  $C_7H_{12}O$  1010.  
 —  $C_7H_{13}ClO$  1001.  
 —  $C_{10}H_{18}O$  1010.  
 —  $C_{12}H_{20}O$  1014.  
 —  $C_{12}H_{22}O$  1010.  
 —  $C_{13}H_{26}O$  1004.  
 —  $C_{22}H_{44}O$  1006.  
 —  $C_{24}H_{48}O$  1006.  
 Ketoxim-akrylsäure 618.  
 — milchsäure 669.  
 — propionsäure 496.  
 Kirschenäther 450.  
 Knall-quecksilber 1457.  
 — säure 1456.  
 — silber 1458.  
 Knoblauchöl 366.  
 Kobaltcyanide 1427.  
 Kobaltidecyanwasserstoff 1427.  
 Kohäsion 27.  
 Kohlenoxyd 543.  
 —, Anlagern von 56.  
 — Metallsalze 544, 545.  
 — nickel 545.  
 Kohlen-oxydsulfid 877.  
 — säure 541.  
 — —, Abtrennen von 62.  
 — —, Anlagern von 54, 86.  
 — — ester 541.  
 — stoff, Anlagern von 54.  
 — — skelett 8.  
 — suboxyd 545.  
 — sulfid 881.  
 — wasserstoffe 99.  
 Kockelskörnerfett 452.  
 Komen-amid 1398.  
 — säure 779.  
 Kondensation 58.  
 Koprinchlorid 1230.  
 Kork 1079.  
 — aldehyd 967.  
 — säure 680.  
 Kreatin 1188.  
 Kreatinin 1189.  
 Krokon-aminsäure 1398.  
 — säure 778.  
 Krümelzucker 1041.  
 Krystallform 22.  
 Kupfer, Wirkung von 71.  
 — bromid, Wirkung von 90.  
 — bromür, Wirkung von 90.  
 Kupfer-chlorür, Wirkung von 89.  
 — cyanide 1431.  
 — oxyd, Wirkung von 75.  
 Lactaron 1006.  
 Lactarsäure 442.  
 — amid 1249.  
 Lävulin 1096.  
 Lävotin 1097.  
 Lävulin 1097.  
 Lävulin 1098.  
 — säure 598.  
 — — amid 1355.  
 — — thioglykolsäure 892.  
 Lävulosan 1055.  
 Lävulose 1038, 1053.  
 — äthyläther 1054.  
 — carbonsäure 849.  
 — cyanhydrin 1482.  
 — oxim 1055.  
 — tetraschwefelsäure 1055.  
 Laktäthylamid 1343.  
 Laktamid 1342.  
 Laktamidin 1160.  
 Laktamin 1343.  
 Laktid 555.  
 Laktimid 1194.  
 Laktiminoäther 1490.  
 Lakto-bionsäure 871.  
 — caramel 1107.  
 — cyanamid 1439.  
 Lakton 566.  
 — säure 829.  
 Laktose 1061.  
 — carbonsäure 872.  
 Laktosin 1104.  
 Lakturaminsäure 1311.  
 Laktylharnstoff 1311.  
 Lantanursäure 1357.  
 Laurin-aldehyd 956.  
 — säure 440.  
 — — amid 1249.  
 Lauron 1006.  
 Lauronitril 1467.  
 Lauronolsäure 533.  
 Lauronoxim 1031.  
 Laurostearin 441.  
 Laurylchlorid 460.  
 Leberthran 456.  
 Lecithin 342.  
 Leichenwachs 456.  
 Leimsüß 1183.  
 Leinöl 454.  
 — säure 535.  
 Leinsamenschleim 1098.  
 Leken 108.  
 Lepargylsäure 684.  
 Leucin (links) 1203.  
 — (aktives) 1201.  
 — (inaktives) 1203.  
 — imid 1204.  
 — säure 569.  
 Leukonsäure 868.  
 Leukotursäure 1369.  
 Lichenin 1098.  
 Lichenstearinsäure 625.  
 Licht, Wirkung von 63.  
 Lignin 1078.  
 Lignocerinssäure 448.  
 — chlorid 460.  
 Lignose 1080.  
 Limonitrit 282.  
 Links-milchsäure 559.  
 — weinsäure 797.  
 Linolensäure 537.  
 Linolsäure 535.  
 Linusinsäure 851.  
 Lithobilinsäure 806.  
 Lithofellinsäure 695.  
 Literatur über organische Chemie 98.  
 Löslichkeit 23.  
 Lösungswärme 41.  
 Lokaose 1055.  
 Lorbeerfett 452.  
 Lückenhafte Verbindungen 10.  
 Lupeose 1059.  
 Lycin 1186.  
 Lycopodiumsäure (flüssige) 525.  
 Madiaöl 452.  
 Mafurratalg 452.  
 Magnesium-äthyl 1522.  
 — chlorid, Wirkung von 88.  
 — cyanid 1414.  
 Magnetisches Verhalten 47.  
 Malaceterotonsäure 715.  
 Malaminsäure 1395.  
 Malein-aminsäure 1389.  
 — säure 701.  
 — — ester 702.  
 Malobiersäure 1376.  
 Malonsäure 648.  
 — ester 650.  
 — nitril 1478.  
 Malonyl-amid 1371.  
 — biuret 1376.  
 — harnstoff 1372.  
 Malophtalsäure 770.  
 Malto-bionsäure 872.  
 — dextrin 1091.  
 — saccharinsäure 785.  
 Maltose 1059.  
 — carbonsäure 873.  
 Maly lureid 1383.  
 — säure 1383.  
 Mandelöl 453.  
 Mangan-cyanide 1417.  
 — cyanwasserstoff 1417.  
 Mannid 286, 287.  
 Mannit 284, 288.  
 — acetate 417.  
 — äther 286.  
 — borsäure 345.  
 — diformiat 398.

- Mannit-hexa-chlorhydrin 155.  
 — — nitrat 327.  
 — — schwefelsäure 335.  
 — pentanitrat 327.  
 — säure 830.  
 — schwefelsäure 335.  
 — tetra-chlorhexin 285, 288.  
 — — schwefelsäure 335.  
 — trischwefelsäure 335.  
 Mannitan 285.  
 — acetate 417.  
 — bromhydrin 287.  
 — butyrate 424.  
 — chlorhydrin 287.  
 — diäthyläther 317.  
 — dibromhydrin 287.  
 — dichlorhydrin 287.  
 — dioleïn 526.  
 — dipalmitat 444.  
 — nitro-dibromhydrin 328.  
 — — dichlorhydrin 328.  
 — succinat 656.  
 — tetramin 288.  
 — tetranitrat 328.  
 Manno-heptit 291.  
 — heptonsäure 850.  
 — heptose 1058.  
 — nononsäure 870.  
 — nonose 1058.  
 — oktonsäure 867.  
 — oktose 1058.  
 — zuckersäure 854.  
 — — amid 1407.  
 Mannoktit 291.  
 Mannonsäure 827, 828.  
 Mannose 1055.  
 — carbonsäure 850.  
 Margarinsäure 444.  
 Matezit 1052.  
 Medicagol 240.  
 Melam 1446.  
 Melamin 1443.  
 Melampyrit 288.  
 Melanurensäure 1449, 1451.  
 Melem 1446.  
 Melen 125.  
 Melezitose 1071.  
 Melibiose 1061.  
 Melidoessigsäure 1445.  
 Melissinsäure 449.  
 Melitose 1071.  
 Melitriose 1071.  
 Mellon 1453.  
 — wasserstoff 1453.  
 Menschenfett 456.  
 Menthodicarbonsäure 778.  
 Menthylchlorid 163.  
 Merkapto-methylthiazolin 1176.  
 — penthiazolin 1174.  
 — thiazolin 1262.  
 Mesakon-aminsäure 1391.  
 — säure 710.  
 — — amid 1391.  
 Mesitenlaktone 622.  
 Mesitenlaktonecarbonsäure 776.  
 Mesitonsäure 607.  
 Mesityloxyd 1007.  
 — dibromid 1008.  
 Mesityl-oxim 1032.  
 — säure 1008.  
 Mesoweinsäure 801.  
 Mesoxalsäure 787.  
 — amid 1398.  
 Mesoxalylharnstoff 1398.  
 Meta-arabinsäure 1102.  
 — camphresinsäure 716.  
 — chloral 930.  
 — fulminursäure 1461.  
 Metakroleïn 958.  
 — alkoholat 958.  
 Metaldehyd 917.  
 Methakrylsäure 510.  
 Metalle, Wirkung der 68.  
 Metalloïde, Wirkung der 64.  
 Metallorganische Verbindungen 1521.  
 Meta-pektinsäure 1106.  
 — phosphorsäureäthylester 341.  
 — propionaldehyd 941.  
 — saccharin 786.  
 — — säure 785.  
 — weinsäure 797.  
 — zuckersäure 854.  
 Methan 100.  
 — amid 1235.  
 — amidin 1158.  
 — diselensäure 384.  
 — disulfonsäure 374.  
 — nitril 1409.  
 — oxyäthanolsäure 548.  
 — säure 392.  
 — selinsäure 384.  
 — sulfinsäure 368.  
 — sulfonsäure 369.  
 — thiol 348.  
 — — disulfonsäure 378.  
 — — säure 874.  
 — — trisulfonsäure 378.  
 — thiomethan 354.  
 — thiosulfonsäuremethylester 374.  
 — tricarbonsäure 807.  
 — trisulfonsäure 377.  
 Methanal 910.  
 Methanol 219.  
 — disulfonsäure 378.  
 — sulfonsäure 377.  
 — trisulfonsäure 378.  
 Methazonsäure 203.  
 Methenyl-amidoxim 1483.  
 — — acethydroxamsäure 1219.  
 — triäthyläther 311.  
 — tricarbonsäure 807.  
 — trimethyläther 311.  
 Methin-tricarbonsäurenitril 1481.  
 — trisulfonsäure 377.  
 Methionsäure 374.  
 Metho-äthencyclopentanon 1012.  
 — äthoxalsäure 567.  
 — äthylheptadienol 257.  
 — äthylolpentandisäure 756.  
 — pentylharnstoff 1300.  
 — propyloyleid 1312.  
 Methose 1040.  
 Methoxyl-bernsteinsäure 745.  
 — buttersäureamid 1343.  
 — essigsäure 548.  
 — methakrylsäure 588.  
 — propion-methylal 963.  
 — — säure 555.  
 — succinamid 1395.  
 — triäthylphosphoniumhydrat 1501.  
 Methylacet-bernsteinsäure 768.  
 — carbaminsäureäthylester 1256.  
 — essigsäure 601.  
 — — amid 1355.  
 — glutarsäure 769.  
 — hexamethylencarbonsäure 625.  
 Methyl-acetondicarbonsäure 765.  
 — acetyl-aceton 1019.  
 — — acetonnitril 1474.  
 — acetylen 129.  
 — acetyl-harnstoff 1303.  
 — — pentamethylencarbon-säure 624.  
 — — trimethylencarbonsäure 623.  
 — adipinsäureamid 1387.  
 — äpfelsäure 748, 749.  
 — äthanoylcyclo-hexan 1010.  
 — — hexen 1014.  
 — — pentan 1010.  
 — — penten 1012.  
 — äthanoyl-oktanon 1020.  
 — äthenyltricarbonsäure 809.  
 — äther 292.  
 — — dichlorglykolsäurenitril 1469.  
 — — glykolsäure 548.  
 — äthyl-acet-aldehyd 953.  
 — — — bernsteinsäure 770.  
 — — — essigsäure 607.  
 — — acetone 999.  
 — — acetonnitril 1466.  
 — — acetylen 132.  
 — — äpfelsäure 753.  
 — — äthanoylcyclopenten 1014.  
 — — äther 297.  
 — — äthylen 116.  
 — — — bromid 176.  
 — — — glykol 263, 264.  
 — — akroleïn 960.  
 — — — oxim 970.  
 — — akrylsäure 516.  
 — — allylalkohol 252.  
 — — bernsteinsäure 678.  
 — — carbincarbinol 233, 234.



- Methyl-äthyl-carbinol 230.  
 — — — jodid 193.  
 — — — nitrat 325.  
 — — carboxylglutarsäure 813.  
 — — chlorpentan 156.  
 — — dicarboxylglutarsäure 861.  
 — — dichlormethan 151.  
 — — essigsäure 429.  
 — — glutarsäure 683.  
 — — glyoxim 972.  
 — — hyperoxyd 972.  
 — — harnstoff 1299.  
 — — hexamethylen 122.  
 — — hexanolsäure 577.  
 — — isoallylentetracarbon-säure 861.  
 — — isopropyl-carbinolchlorid 155.  
 — — — isobutylphosphoniumjodid 1504.  
 — — — ketol 269.  
 — — — keton 995.  
 — — — ketoxim 1030.  
 — — — maleinsäure 119.  
 — — — malonsäure 671.  
 — — — methandisulfonsäure 376.  
 — — — methylidihydropentenketon 1014.  
 — — — — ketoxim 1033.  
 — — — oxamid 1365.  
 — — — oxy-buttersäure 574.  
 — — — — valeriansäure 576.  
 — — — pentamethylen 121.  
 — — — pentanol 238.  
 — — — penten 121.  
 — — — propionsäure 434.  
 — — — propionylacetonitril 1475.  
 — — — propyl-alkohol 235.  
 — — — — carbinol 236, 237.  
 — — — propylen 119.  
 — — — propyl-keton 1001.  
 — — — — methan 104.  
 — — — pyrrolidon-carbonsäure 1216.  
 — — — — amid 1395.  
 — — — — — oxim 1487.  
 — — — — — thiocarbonsäureamid 1396.  
 — — — sulfid 359.  
 — — — sulfon 359.  
 — — — thioharnstoff 1320.  
 — — — uracil 1351.  
 — — äthylen-pseudothioharnstoff 1324.  
 — — — oxyd 309.  
 — — — triäthylphosphammoniumbromid 1506.  
 — — — alkohol 219.  
 — — — allantoin 1358.  
 — — — alloxan 1400.
- Methyl-alloxansäure 1401.  
 — — alloxantin 1402.  
 — — allyl-acetessigsäure 624.  
 — — — äther 302.  
 — — — bernsteinsäure 721.  
 — — — carbinol 251.  
 — — — diketon 1022.  
 — — — — monoxim 1034.  
 — — — propylcarbinol 254.  
 — — — sulfid 367.  
 — — — thioharnstoff 1322.  
 — — — thiohydantoin 1329.  
 — — — amin 1116.  
 — — — amino-äthansulfonsäure 1179.  
 — — — äthylalkohol 1170.  
 — — — buttersäure 1197.  
 — — — butyrocyamidin 1197.  
 — — — capronsäure 1202.  
 — — — caprocyamidin 1203.  
 — — — iso valeriansäure 1200.  
 — — — methylenlglutakonsäure-dimethylester 1216.  
 — — — methylsuccinaminsäure 1379.  
 — — — oxybuttersäure 1209.  
 — — — — äthylester 1207.  
 — — — propionsäure 1195.  
 — — — succin-aminsäure 1379.  
 — — — — dimethylamid 1382.  
 — — — valeriansäure 1199.  
 — — — amyl-acetylen 135.  
 — — — carbinol 236, 237.  
 — — — — bromid 179.  
 — — — — diketon 1019.  
 — — — — oxim 1033.  
 — — — — keton 1000.  
 — — — — pinakolin 1001.  
 — — — asparagin 1379.  
 — — — — säure 1212.  
 — — — — — imid 1381.  
 — — — — — methylimid 1379.  
 — — — — azaurolsäure 203.  
 — — — — azelainsäure 687.  
 — — — — azomethylen-carbonsäure 1494.  
 — — — — bernsteinsäure 663.  
 — — — — borat 344.  
 — — — — bromallyl-äther 302.  
 — — — — sulfid 367.  
 — — — — bromid 165.  
 — — — — brom-butylketon 998.  
 — — — — isobutylketon 999.  
 — — — — pentanon 999.  
 — — — — propylketon 997.  
 — — — — butadien 131.  
 — — — — butallylpinakon 271.  
 — — — — butan 102.  
 — — — — butanal 950, 953.  
 — — — — butan-amid 1247.  
 — — — — — carbonsäure 433, 434, 436.  
 — — — — butandiol 263, 264.  
 — — — — — säure 634.
- Methyl-butandisäure 663.  
 — — — methylsäure 809.  
 — — — butan-methyl-imid 1387.  
 — — — — säure 436.  
 — — — — nitril 1466.  
 — — — butanol 232, 233.  
 — — — — amid 1344.  
 — — — — disäure 748, 749.  
 — — — — nitril 1471.  
 — — — — säure 566, 567, 568.  
 — — — — — methylsäure 752.  
 — — — butanon 998.  
 — — — — amid 1355.  
 — — — — disäure 762.  
 — — — — methylsäure 607.  
 — — — — nitril 1474.  
 — — — — säure 601, 602.  
 — — — — — methylsäure 765.  
 — — — butansäure 426, 429.  
 — — — — dimethylsäure 811.  
 — — — — methylsäure 671.  
 — — — butan-thiolsäure 897.  
 — — — — triol 278.  
 — — — buten 116.  
 — — — butenal 960.  
 — — — butendisäuremethylsäure 818.  
 — — — butenol 251.  
 — — — — säure 602.  
 — — — butenon 1007.  
 — — — — oxim 1031.  
 — — — butensäure 513, 514.  
 — — — butenyltricarbonsäure 812.  
 — — — butin 131.  
 — — — butyl-acetylen 134.  
 — — — — äther 298.  
 — — — — allyl-carbinamin 1145.  
 — — — — — carbinol 252.  
 — — — — — oxyd 315.  
 — — — — bromid 176.  
 — — — — carbinol 234, 235, 236.  
 — — — — — chlorid 154.  
 — — — — essigsäure 435.  
 — — — — keton 998.  
 — — — — thioharnstoff 1321.  
 — — — butylen 116.  
 — — — butyron 1002.  
 — — — — camphersäure 724.  
 — — — — camphocarbonsäure 629.  
 — — — — carbaminsäure 1254.  
 — — — — carboimid 1265, 1271.  
 — — — — carbylamin 1482.  
 — — — — chlor-äthyl-äther 297.  
 — — — — — keton 995.  
 — — — — allyl-carbinol 251.  
 — — — — — chlorid 162.  
 — — — — butan 152.  
 — — — — butensäure 513.  
 — — — — butylen 161.  
 — — — — dibrompropylcarbinol-chlorid 177.  
 — — — — hexan 155.  
 — — — — jodpropyläther 298.  
 — — — — pentan 154.

Methyl-chlor-pentylen 162.  
 — — propan 151.  
 — — propylen 161.  
 — — propylketon 996.  
 — chlorid 144.  
 — citraconsäure 715.  
 — crotonsäure 513.  
 — erotylearbinol 252.  
 — cyan-amid 1437.  
 — — bernsteinsäure 1225.  
 — — essigsäure 1220.  
 — cyanid 1454.  
 — cyclo-butansäure 515.  
 — — pentanon 1009.  
 — dehydro-hexan 269.  
 — — hexon-carbonsäure 622.  
 — — — dicarbonsäure 777.  
 — — penton 311.  
 — — — carbonsäure 619.  
 — dekanolsäuremethylsäure 759.  
 — diacetessigsäure 693.  
 — diacetamin 981.  
 — diacetyl adipinsäure 822.  
 — diacetylcapronsäure 695.  
 — diacetylpentan 1020.  
 — diäthoxylamin 1172.  
 — diäthyl-aminoisopropylalkohol 1175.  
 — — borat 344.  
 — — carbinol-amin 1137.  
 — — — chlorid 154.  
 — — — essigsäure 436.  
 — — — methan 103.  
 — — — phosphin 1502.  
 — — — sulfinjodid 359.  
 — — — uracil 1351.  
 — diallylcarbinol 257.  
 — dibrom-amin 1118.  
 — — propyläther 297.  
 — dibutyllessigsäure 439.  
 — dichlor-äthylketon 995.  
 — — amin 1117.  
 — — butan 153.  
 — — propan 151.  
 — — vinyläther 301.  
 — dihydro-penten-dicarbon-säure 733.  
 — — — methylketon 1012.  
 — — — ketoxim 1032.  
 — dijodamin 1118.  
 — dimethyl-dihydro-pentenketon 1014.  
 — — — ketoxim 1033.  
 — — isopropylallylcarbinol-äther 303.  
 — — pentamethylenearbinol 255.  
 — dioxysulfocarbonat 884.  
 — dipropylcarbinol 238.  
 — diselenid 382.  
 — disulfid 356.  
 — dithiobiuret 1326.  
 — fluorid 141.

Methyl-formyllessigsäure 597.  
 — fumar-aminsäure 1389.  
 — — imid 1389.  
 — glutakonsäure 716.  
 — glutarsäure 675.  
 — glycerinsäure 633.  
 — glycidssäure 590.  
 — glycin 1185.  
 — glykolsäure 548.  
 — glyoxal 966.  
 — glyoxim 971.  
 — — carbonsäure 495.  
 — guanecil 1164.  
 — guanidin 1162.  
 — guanidessigsäure 1188.  
 — harn-säure 1335.  
 — — stoff 1297.  
 — hepta-dekylketon 1005.  
 — — diänel 257.  
 — heptandion 1019.  
 — heptanol 238.  
 — — säuremethylsäure 758.  
 — heptanon 1002.  
 — — amid-Methylamid 1355.  
 — — methylsäure 610.  
 — hepten 121.  
 — heptenol 254.  
 — — säuremethylsäure 770.  
 — heptenonmethylsäure 624.  
 — heptensäuremethylsäure 722.  
 — heptyläther 300.  
 — heptylen-keton 1010.  
 — — säure 520.  
 — hexa-methylen-carbonsäure 519.  
 — — — dicarbonsäure 722.  
 — — — methylcarbinol 255.  
 — hexan 104.  
 — hexandiölmethylsäure 635.  
 — hexandion 1019.  
 — hexanol 236, 237.  
 — — methylsäure 576.  
 — hexanolonsäure 677.  
 — hexanol-säure 573.  
 — — — methylsäure 756.  
 — hexanon 1000.  
 — — dimethylsäure 770.  
 — — methylsäure 608, 609.  
 — — säuremethylsäure 769.  
 — hexan-säure 435, 436.  
 — — — dimethylsäure 813.  
 — — — methylsäure 683.  
 — — — trimethylsäure 861.  
 — hexen 120.  
 — hexenol-amid 1355.  
 — — nitril 1475.  
 — — säure 607.  
 — hexenonmethylsäure 624.  
 — hexensäure 518, 519.  
 — hexyl-carbinol 238.  
 — — — cyanid 1467.  
 — — — nitrit 322.  
 — — keton 1002.  
 — — ketoxim 1031.

Methyl-hexylparakonsäure 759, 760.  
 — hexylitamsäure 759.  
 — homopiperidinsäure 1204.  
 — hydantoïn 1310, 1311.  
 — — carbonsäure 1311.  
 — — säure 1309.  
 — hydrazin 1148.  
 — hydrazimethylensäure 587.  
 — hydroxylamin 1139.  
 — hydroxyxanthin 1351.  
 — iminoäthylalkohol 1172.  
 — iminomethyluracil 1348.  
 — isoamyl-äther 299.  
 — — keton 1000.  
 — — sulfid 363.  
 — — thioharnstoff 1321.  
 — isobarbitursäure 1347.  
 — isobutenyltricarbonsäure 812.  
 — isobutyl-diketon 1019.  
 — — — dioxim 1033.  
 — — glycerinsäure 635.  
 — — itamsäure 758, 759.  
 — — keton 999.  
 — — — sulfonsäure 1008.  
 — — parakonsäure 758, 759.  
 — isocrotyläther 302.  
 — isocyanid 1482.  
 — isoglycerinsäure 633.  
 — isohexylketon 1002.  
 — isopropenylcarbinol 251.  
 — isopropyl-acetessigsäure 610.  
 — — aceton 1001.  
 — äthylenglykol 265.  
 — chloräthylen 161.  
 — diketon 1019.  
 — — keton 998.  
 — — phosphin 1503.  
 — — propionsäure 437.  
 — — sulfid 361.  
 — isoxazon 494.  
 — itakonsäure 716.  
 — itamsäure 751.  
 — jodäthylpentamethylen 199.  
 — jodid 189.  
 — jodoform 191.  
 — jodpropargyläther 303.  
 — keto-penta-methylen 1009.  
 — — — oxim 1032.  
 — lävulinaldioxim 972.  
 — lävulinsäure 605.  
 — malonsäure 662.  
 — merkaptan 348.  
 — — disulfonsäure 378.  
 — — trisulfonsäure 378.  
 — merkaptothiazolin 1262.  
 — mesakonsäure 715.  
 — methoäthylhexenol 255.  
 — methyl-butylketon 1000.  
 — — hexamethylenketon 1010.  
 — — isobutylketon 1001.



Methyl-methylpentamethylen  
keton 1010.

- morpholin 1172.
- nitramin 1118.
- nitrit 321.
- nitrolsäure 203.
- nitromethyluracil 1350.
- nonan 105.
- nonandion 1020.
- — methylsäure 695.
- nonandisäure 687.
- — dimethylsäure 861, 862.
- nonyl-carbinolbromid 180.
- — keton 1004.
- — ketoxim 1031.
- oktandiondimethylsäure 822.
- oktannitril 1467.
- oktanon 1003.
- oktansäure 439.
- — methylsäure 687.
- okten 122.
- oktyl-äther 300.
- — keton 1003.
- oxal-essigsäure 762.
- — säure 646.
- — — chlorid 583.
- oxamid 1365.
- oxaminsäure 1362.
- oxazolin 1239.
- oxy-bersteinsäure 748.
- — buttersäure 560, 567, 568.
- — — nitril 1471.
- — — crotonsäure 602.
- — — cyanacetobutyronitril 1481.
- — — glutarsäure 750.
- — — amid 1395.
- — — nitril 1480.
- — — uracil 1347.
- — — valeriansäure 570, 571.
- parabansäure 1367.
- parakonsäure 751.
- penta-diën 134.
- — chlorhexenonamid 1356.
- — methylen 119.
- — — amin 1145.
- — — carbonsäure 519.
- — — dicarbonsäure 721.
- — — methylcarbinol 254.
- pentan 103.
- pentanal 954.
- pentan-amid 1247.
- — amidin 1160.
- — diol 265.
- — — säure 634.
- — — dion 1019.
- — — methylsäure 693.
- — — disäure 675.
- — — dimethylsäure 860.
- — — methylsäure 810.
- — — nitril 1466.
- pentanol 235.
- — disäure 750.

Methyl-pentanol-disäuremethyl-  
säure 842.

- — disulfonsäure 381.
- — methylsäure 574.
- — nitril 1472.
- — säure 570, 571, 572.
- — — methylsäure 753, 755, 768.
- — — sulfonsäure 381.
- — pentanolon 269.
- — pentanon 999.
- — pentanonal 967.
- — pentanon-methylsäure 607.
- — — nitril 1474.
- — — säure 604, 605.
- — — methylsäure 768.
- — — tetrolsäure 784.
- — — pentansäure 432, 434.
- — — dimethylsäure 812.
- — — methylsäure 677, 678, 679.
- — — pentantriol 278, 279.
- — — penten 119.
- — — penteral 960.
- — — pentendisäure 714, 716.
- — — pentenol 252, 253.
- — — pentenon 1007, 1009.
- — — pentensäure 516.
- — — — methylsäure 719, 720.
- — — pentinsäure 532.
- — — phosphin 1498.
- — — säure 1498.
- — — phosphorige Säure 336.
- — — phosphorsäure 339.
- — — piperidon 1204.
- — — propan 102.
- — — propanal 946.
- — — säure 597.
- — — propan-amid 1246.
- — — diol 262.
- — — diolsäure 633.
- — — disäure 662.
- — — disulfonsäure 376, 377.
- — — nitril 1465.
- — — propanol 231.
- — — propanolal 964.
- — — propanol-disäure 745.
- — — säure 563.
- — — propansäure 424.
- — — ester 425.
- — — propan-sulfonsäure 373.
- — — thiol 350.
- — — säure 876, 896.
- — — propargyläther 303.
- — — propenol 251.
- — — propensäure 510.
- — — propenyltricarbonsäure 811.
- — — propionyl-acetonitril 1474.
- — — essigsäure 604.
- — — propionsäure 608.
- — — propyl 102.
- — — acet-aldehyd 954.
- — — — sulfonsäure 961.
- — — — amid 1247, 1248.

## Methyl-propyl-acetylen 133.

- — äther 297.
- — äthol 235.
- — äthylen 118.
- — — chlorid 154.
- — — glykol 264.
- — — milchsäure 573.
- — — oxyd 309.
- — — akrylsäure 519.
- — — allylenglykol 270.
- — — butylen 121.
- — — bromid 179.
- — — carbin-carbinol 235.
- — — — bromid 177.
- — — carbinol 232, 233.
- — — bromid 176.
- — — chlorid 152.
- — — dibrommethan 176.
- — — diketon 1018.
- — — essigsäure 433, 434.
- — — glutarsäure 685.
- — — glyoxim 972.
- — — keton 996.
- — — — dioxim 1030.
- — — ketoxim 1030.
- — — malonsäure 677, 679.
- — — oxybuttersäure 576.
- — — pinakolin 1003.
- — — thioharnstoff 1320.
- — — propylen 114.
- — — pseudothioharnstoff 1322, 1324.
- — — pseudo-amylketon 1001.
- — — butyl-äthylen 120.
- — — — keton 999.
- — — — ketoxim 1030.
- — — thiosinamin 1322.
- — — pyrrolidon-carbonsäure-amid 1395.
- — — — oxim 1487.
- — — — nitril 1480.
- — — thiocarbonsäureamid 1395.
- — — quindekylketon 1005.
- — — rhodanid 1278.
- — — säureheptandionsäure 820.
- — — schwefelsäure 330.
- — — selencyanid 1289.
- — — selenid 382.
- — — semicarbazid 1295.
- — — senföl 1282.
- — — succin-aminsäure 1377.
- — — — imid 1381.
- — — succinursäureamid 1383.
- — — succinylharnstoff 1382.
- — — sulfid 354.
- — — sulfinsäure 368.
- — — sulfonsäure 369.
- — — tartron-aminsäure 1395.
- — — säure 745.
- — — taurin 1179, 1181.
- — — tauro-carbaminsäure 1305.
- — — — cyanin 1180.
- — — tellurid 383.

Methyl-tetra-chlor-äthyläther 297.  
 — — — butanonitril 1476.  
 — — — propan 152.  
 — — — hydrobenzylmethyl-carbinol 257.  
 — — — keton 1014.  
 — — — ketoxim 1033.  
 — — — methylen 117.  
 — — — bromid 176.  
 — — — carbinol 253.  
 — — — diamin 1157.  
 — — — keton 1009.  
 — — — ketoxim 1032.  
 — thialdin 919.  
 — thiazolhydroxamsäureoxyd 1229.  
 — thiazolin 1173.  
 — thio-biuret 1326.  
 — — carbamin-allyleyamid 1443.  
 — — — methyleyamid 1442.  
 — — — propyleyamid 1442.  
 — — formaldin 914.  
 — — glykolsäureäthylester 891.  
 — — harnstoff 1319.  
 — — hydantoin 1328, 1329.  
 — — oxamid 1369.  
 — — parabansäure 1370.  
 — — triacetonalkamin 984.  
 — — triacetoin 984.  
 — — triäthyl-diäthylpropylketon 1014.  
 — — triäthyl-phosphoniumjodid 1503.  
 — — — silikat 346.  
 — — tricarballysäure 810.  
 — — trichlor-butan 153.  
 — — — propan 152.  
 — — — propyl-carbinol 247.  
 — — — keton 996.  
 — — — tridekylketon 1005.  
 — — — triisobutylphosphoniumjodid 1504.  
 — — — trisulfid 356.  
 — — — undekylketon 1004.  
 — — — unter-phosphorsäure 339.  
 — — — schweflige Säure 329.  
 — — — uracil 1349.  
 — — — — dijodid 1350.  
 — — — uramin 1162.  
 — — — ureid 1297.  
 — — — valerolakton 572.  
 — — — wasserstoff 100.  
 — — — wismuthchlorid 1516.  
 — — — xanthogensäure 884.  
 Methylal 912.  
 Methylen-äther 912.  
 — bromid 165.  
 — chlorid 144.  
 — diacetamid 1243.  
 — — diacetat 912.  
 — — diamin 1158.

Methylen-dimalonsäure 859.  
 — dinitrodiamin 1153.  
 — disulfonsäure 374.  
 — fluorid 141.  
 — harnstoff 1313.  
 — — hexaäthylphosphonium-chlorid 1506.  
 — jodid 189.  
 — malonsäure 706.  
 — propandisäure 706.  
 — rhodanid 1279.  
 — selencyanid 1289.  
 — sulfid 363.  
 — thioharnstoff 1330.  
 Methylenitan 1039.  
 Methylol-butandiol 278.  
 — buten 251.  
 — hexanpentolsäure 849.  
 — pentan 235.  
 — — disäure 751.  
 — — — methylsäure 842.  
 — — — triolsäure 785.  
 — — propandiolsäure 737.  
 — — — disäure 746.  
 — — — trideken 255.  
 Metinulin 1096.  
 Milch-äthyläthersäureamid 1343.  
 — säure 552.  
 — — amid 1342.  
 — — anhydrid 554.  
 — — bernsteinsäurediäthylester 136.  
 — — — nitril 1470.  
 — — tetrachloräthylsäureäthylester 554.  
 — — zucker 1061.  
 — — — pentanitrat 1064.  
 — — — trinitrat 1063.  
 — — — weinsäure 1064.  
 Mohnöl 455.  
 Molekular-brechungsvermögen 42.  
 — drehungsvermögen 45.  
 — —, magnetisches 46.  
 — gewicht, Bestimmung des 2, 4.  
 — wärme 40.  
 Molybdänchlorid, Wirkung von 89.  
 Mono-äthylborat 344.  
 — acetin 415.  
 — acetylmaltose 1061.  
 — formin 397.  
 — isoamylborat 345.  
 — olein 526.  
 — palmitin 444.  
 — thio-carbaminsäure 1258.  
 — — diprussiamsäure 1452.  
 — — — kohlendäure 881.  
 — — — pyroglycid 315.  
 Moosstärke 1098.  
 Moringaöle 453.  
 Mucamid 1407.

Muco-bromsäure 615.  
 — — bromid 615.  
 — — chlorsäure 615.  
 — — oxybromsäure 706.  
 — — oxychlorsäure 706.  
 Mukolaktensäure 730.  
 Mukonsäure 730.  
 — amid 1393.  
 Murexan 1374.  
 Murexid 1340.  
 Murexoin 1403.  
 Muscarin 1230.  
 Muskatbutter 453.  
 Mykomelinsäure 1340.  
 Mykose 1070.  
 Myricawachs 457.  
 Myricyl-alkohol 241.  
 — chlorid 157.  
 — cyanid 1468.  
 — jodid 196.  
 — merkaptan 350.  
 Myristin-aldehyd 956.  
 — säure 441.  
 — — amid 1249.  
 Myristolsäure 534.  
 Myriston 1006.  
 Myristonitril 1467.  
 Myristonoxim 1031.  
 Myristylchlorid 460.  
 Myrthenwachs 457.  
 Naphta 108.  
 Naphtol 137.  
 Natrium, Wirkung von 68.  
 — äthyl 1521.  
 — amalgam, Wirkung von 69.  
 — cyanid 1413.  
 — glycerat 276.  
 Natron, Wirkung von 72.  
 Nefte-gil 108.  
 Neuridin 1157.  
 Neurin 1141.  
 Neurostearinsäure 447.  
 Neutralisationswärme 41.  
 Nickeleyanür 1428.  
 Niobeyanide 1417.  
 Nitrate, Wirkung der 92.  
 Nitrile 1408.  
 Nitrilo-diacetonamin 981.  
 — propionsäure 1196.  
 Nitrile, Wirkung der 92.  
 Nitro-acetonitril 1461.  
 — acetonylharnstoff 1312.  
 — äthan 205.  
 — äthyl-alkohol 243.  
 — — uracil 1346.  
 — — amin 1124.  
 — amylum 212.  
 — arachinsäure 498.  
 — barbitursäure 1373.  
 — butan 209.  
 — butylen 212.  
 — — bromid 210, 212.



Nitro-campholensäure 534.  
 — caprinsäure 498.  
 — capronsäure 497.  
 — caprylsäure 498.  
 — carbol 202.  
 — chlorhydrinschwefelsäure 334.  
 — derivate 200.  
 — diäthylamin 1126.  
 — diazoisonitrosomethyluracil 1352.  
 — dimethyl-amin 1119.  
 — — uracil 1346.  
 — dulcit 328.  
 — dulcitan 328.  
 — erythrit 327.  
 — essigsäure 497.  
 — — äthylester 497.  
 — form 203.  
 — glutazin 1396.  
 — glycerin 326.  
 — glykogen 1094.  
 — glykose 1048.  
 — guanidin 1162.  
 — heptan 211.  
 — hexan 211.  
 — hexylen 212.  
 — isovaleriansäure 497.  
 — karbüre 201.  
 — körper 80.  
 — komensäureäthylester 780.  
 — laktylharnstoff 1311.  
 — malonsäure 653.  
 — mannit 327.  
 — methan 202.  
 — — disulfonsäure 375.  
 — methyl-äthyluracil 1346, 1347.  
 — — hydantoin 1310.  
 — — uracil 1346, 1350.  
 — — propan 209.  
 — milchsäure 555.  
 — nononaphten 212.  
 — oktan 211.  
 — oktylen 212.  
 — oxypyrrrolchinon 1390.  
 — pentan 210.  
 — penten 212.  
 — propan 208.  
 — propionsäure 497.  
 — prussidwasserstoff 1426.  
 — pyromekonsäure 627.  
 — pyruvinureid 1345.  
 — stärke 1086.  
 — stearinsäure 498.  
 — uracil 1346.  
 — — carbonsäure 1353.  
 Nitrolsäuren 201.  
 Nitroso-acetessigsäureäthylester 596.  
 — azoäthan 206.  
 — barbitursäure 1374.  
 — bernsteinsäure 660.  
 — buttersäure 494.

Nitroso-cyanbuttersäureamid-oxim 1220.  
 — derivate 200.  
 — diäthylessigsäure 496.  
 — diäthylin 1126.  
 — dibutylamin 1132.  
 — didenlaktamidsäure 1196.  
 — diglykolamidsäure 1191.  
 — diisobutylamin 1133.  
 — dimethylamin 1119.  
 — dinitroglutazin 1397.  
 — dipropylamin 1130.  
 — dipyromekonsäure 626.  
 — essigsäure 492.  
 — guanidin 1162.  
 — hydropyromekonsäure 619.  
 — iminopropionitril 1465.  
 — körper, Reaktion auf 80.  
 — kreatinin 1190.  
 — malonsäure 652.  
 — methyläthylessigsäure 496.  
 — nitro-barbitursäure 1374.  
 — — glutazin 1396.  
 — paraldimin 918.  
 — pimelinsäure 676.  
 — propionsäure 493.  
 — sarkosin 1186.  
 — thioglykolsäure 891.  
 — thiohydantoin 1328.  
 — triacetamin 983.  
 — triacetoin 984.  
 — triäthylessigsäure 497.  
 — — valeriansäure 496.  
 Nitrosylchlorid, Wirkung von 86.  
 Nitroxamylen-Nitroxysulfid 118.  
 Nomenklatur 96.  
 Nonadekan 106.  
 Nonan 104.  
 — diäntetramethylsäure 867.  
 — dimethylsäure 688.  
 Nonandion 1020.  
 Nonanol 239.  
 Nonandionmethylsäure 694.  
 Nonannitril 1467.  
 Nonanon 1003.  
 — disäure 770.  
 Nonan-säure 438.  
 — tetramethylsäure 862.  
 Nonaphtensäure 521.  
 — amid 1250.  
 Nondekylsäure 447.  
 Nonen 122.  
 Nonenon 1010.  
 — disäure 778.  
 Nonenylalkohol 254.  
 — amidoxim 1485.  
 Nonin 136.  
 Nonodilakton 806.  
 Nonon 139.  
 Nononaphtenylloxid 303.  
 Nononaphtylalkohol 255.  
 Nonyl-alkohol 239.  
 — amid 1248.  
 — amin 1138.

Nonyl-chlorid 156.  
 — dekoxyharnstoff 1304.  
 — harnstoff 1300.  
 — jodid 196.  
 — säure 438.  
 Nonylen 122.  
 — bromid 180.  
 — säure 520, 521.  
 Normal-Azelainsäure 684.  
 Öl der holländischen Chemiker 147.  
 — bildendes Gas 111.  
 — säure 525, 527.  
 — — amid 1250.  
 Oenanth-aldehyd 954.  
 — aldoxim 969.  
 — diacetamin 983.  
 Oenanthin 134.  
 Oenantho-diureid 1314.  
 — dithioureid 1330.  
 — hexureid 1314.  
 Oenanthol 954.  
 — ammoniak 955.  
 — glycindisulfid 1184.  
 — hydrat 955.  
 — hydrocyanid 1472.  
 — saccharose 1070.  
 Oenanthon 1004.  
 Oenantho-thialdin 955.  
 — tetrureid 1314.  
 Oenanthensäure 434, (Iso-) 436.  
 — amid 1248.  
 — anhydrid 464.  
 — nitril 1467.  
 Oenanthyl-chlorid 460.  
 — önanthsäure 612.  
 — phosphinsäure 1505.  
 — wasserstoff 103.  
 Oenanthylensenföhl 1284.  
 Oenanthyliden 134.  
 — äther 956.  
 — bromid 179.  
 — chlorid 155.  
 — diäthylharnstoff 1314.  
 — dipropylharnstoff 1314.  
 Oktan 104.  
 — amid 1248.  
 — carbonsäure 439.  
 — dion 1019.  
 — — dimethylsäure 821.  
 — — methylsäure 694.  
 — disäure 680.  
 — heptolsäure 867.  
 Oktanol 238.  
 — nitril 1472.  
 Oktannitril 1467.  
 Oktanolon 270.  
 Oktanolensäure 574.  
 Oktanon 1002, 1003.  
 — säure 608.  
 Oktan-säure 437.  
 — tetron 1027.

Okten 121.  
 Oktenon 1010.  
 Oktin 135.  
 Okto-acetyl-diglykose 1049.  
 — maltose 1061.  
 — brom-äther 296.  
 — hexan 179.  
 — hexylen 186.  
 — chlor-acetessigsäureäthyl-  
 ester 595.  
 — äther 296.  
 — dekan 106.  
 — disäure 690.  
 — dekanolsäure 579, 580.  
 — dekanon 1005.  
 — dekansäuremethylsäure 690.  
 — dekyllalkohol 240.  
 — dekylen 125.  
 — bromid 180.  
 — dekylden 137.  
 — dekyljodid 196.  
 Oktointesserakaidekarbon-  
 säure 873.  
 Okton 138.  
 Okto-naphtencarbonsäure 521.  
 — naphtenol 254.  
 — naphtensäure 520.  
 Oktyl-acetessigsäure 612.  
 — äther 300.  
 — alkohol 238.  
 — amin 1137.  
 — bromid 179.  
 — chlorid 156.  
 — erythrit 281.  
 — jodid 196.  
 — nitrolsäure 211.  
 — nonoxylharnstoff 1304.  
 — phosphin 1505.  
 — rhodanid 1279.  
 — schwefelsäure 333.  
 — senföl 1282.  
 — sulfid 363.  
 — thioharnstoff 1321.  
 Oktylen 121.  
 — bromid 180.  
 — chlorid 156.  
 — oxyd 310.  
 — säure (Iso-) 520.  
 Oleinsäure 525.  
 Olivenöl 453.  
 Opiumwachs 457.  
 Optische Eigenschaften 42.  
 Ortho-ameisensäureäther 311,  
 312, 316.  
 — silico-essigäther 1520.  
 — propionsäure 1518, 1520.  
 — thioameisensäuretriäthyl-  
 äther 367.  
 — thiokohlensäureäthyläther  
 888.  
 Osmiumeyanwasserstoff 1431.  
 Otobafett 453.  
 Oxäthyl-amin 1170.  
 — carbaminsäure 1255.

Oxäthyl-methylamin 1170.  
 — sulfid 351.  
 Oxal-äther 647.  
 — aldehyd 965.  
 — bernsteinsäure 845.  
 — carbaminsäureäthylester  
 1257.  
 — diaminopropionsäurediäthyl-  
 ester 1195.  
 — essigsäure 761.  
 — ester 761, 762.  
 — oxim 660.  
 — ester 1362.  
 — lävulinsäure 819.  
 — oxaminsäure 1364.  
 — oxyessigsäure 807.  
 — säure 638.  
 — ester 646.  
 — nitril 1476.  
 — uramid 1368.  
 Oxalan 1368.  
 Oxalantin 1369.  
 Oxalen-diamidoxim 1485.  
 — dikohlensäure 1486.  
 — diamin 1167.  
 — diazoxim-diäthenyl 1485.  
 — propenyldicarbonsäure  
 1485.  
 — dihydrazoximdiäthyliden  
 1486.  
 — diuramidoxim 1485.  
 Oxalohydroxamsäure 1371.  
 Oxalursäure 1368.  
 Oxalyl-aminovaleriansäure  
 1364.  
 — chlorid 646.  
 — diaceton 1027.  
 — diäthylhydrazin 1370.  
 — dimethylhydrazin 1370,  
 1371.  
 — diureid 1369.  
 — harnstoff 1366.  
 — malondiureid 1375.  
 — thiosinamin 1370.  
 Oxamäthan 1362.  
 — chlorid 1362.  
 Oxamethylan 1361.  
 Oxamid 1364.  
 Oxamidin 1167.  
 Oxaminsäure 1361.  
 Oxeton 316.  
 — carbonsäure 786.  
 Oximid 1364.  
 Oximido-acetonitril 1456.  
 — bernsteinsäure 660.  
 — buttersäure 494.  
 — essigsäure 492.  
 — methylsynoxazon 495.  
 — propionsäure 493.  
 — valeriansäure 496.  
 Oximino-diäthyläther 1490.  
 — methenäthendisulfid 1280.  
 — propylecyanäthyl 1475.  
 Oxoktenol 270.

Oxonsäure 1339.  
 Oxy-acetessigsäure 663.  
 — acetoisovaleriansäure 677.  
 — adipinsäure 752.  
 — äthandisulfonsäure 380.  
 — äthenyl-isoönanthsäure 610.  
 — — tricarbonsäure 834.  
 — äthyl-acetessigsäure 676.  
 — — bernsteinsäure 751.  
 — äthylidensuccinaminsäure  
 1395.  
 — äthyl-malonsäure 747.  
 — — phosphinsäure 1500.  
 — tetrakrylsäure 605.  
 — — thioharnstoff 1320.  
 — — unterphosphorige Säure  
 1499.  
 — akrylsäure 584, 632.  
 — amidoglutaminsäure 1396.  
 — amino-äthan 1139.  
 — — methan 1139.  
 — amyldicarbonsäure 755.  
 — azotetrazol 1496.  
 — brassidinsäure 614.  
 — brenz-traubensäure 653.  
 — — weinsäure 748.  
 — butansulfonsäure 381.  
 — buttersäure 560, 561, 562.  
 — butyraldehyd 963.  
 — butyrocyamin 1197.  
 — campher 533.  
 — — aminsäure 1397.  
 — — säure 771.  
 — — — imid 1397.  
 — camphinsäure 625.  
 — camphocarbonsäure 728.  
 — camphoronsäuren 843, 844.  
 — capronsäure 569, 570.  
 — — amid 1344.  
 — caprylsäure 574.  
 — — nitril 1472.  
 — carballylsäure 841.  
 — cellulose 1077.  
 — chloräther 296.  
 — citrakonsäure 762.  
 — citronensäure 858.  
 — erotonsäure 588.  
 — cyanurdisulfid 1286.  
 — dehydropimelinsäure 769.  
 — dekylsäure 578.  
 — diacetessigsäure 684.  
 — diäthyllessigsäure 570.  
 — diallylessigsäure 623.  
 — dimethyl-butan 310.  
 — — harnsäure 1337.  
 — — purin 1337.  
 — dipropylelessigsäure 575.  
 — ditrichloräthylidendiamin  
 932.  
 — erucasäure 614.  
 — glutarsäure 746.  
 — glykonsäure 833.  
 — guanidin 1164.  
 — heptaisobutylendiamin 947.



Oxy-heptylsäure 574.  
 — hexan 309, 310.  
 — — disulfonsäure 381, 961.  
 — hydro-cyanmesitenlaktan 1481.  
 — — mukonsäure 765.  
 — hypogäsäure 612.  
 — isoamyl-amin 1176.  
 — — phosphinsäure 1504.  
 — — unterphosphorige Säure 1504.  
 — isobuttersäure 563.  
 — — nitril 979.  
 — isobutyl-ameisensäure 567.  
 — — essigsäure 572.  
 — — nitril 1472.  
 — — phosphinsäure 1503.  
 — isobutyr-aldehyd 964.  
 — — amidin 1160.  
 — — iminoäther 1490.  
 — isobutyryltriaceitsäure 844.  
 — isocapronsäure 572.  
 — isocaprylsäure 576.  
 — isocrotonsäure 589.  
 — isokorksäure 757.  
 — isononylsäure 577.  
 — isooktylsäure 575.  
 — isoönanthsäure 573.  
 — isopropyl-formyltriaceitsäure 844.  
 — — glutarsäure 756.  
 — isosuccinaminsäure 1395.  
 — isovaleramid 1344.  
 — isovaleriansäure 567, 568.  
 — — nitril 1471.  
 — isoxazoldicarbonsäure 764.  
 — itakonsäure 762.  
 — korksäure 757.  
 — laktose 1064.  
 — leinölsäure 536.  
 — malonsäure 739.  
 — margarinsäure 579.  
 — menthylsäure 611.  
 — mesiten-carbonsäure 622.  
 — — dicarbonsäure 776.  
 — methakrylsäure 588.  
 — methansulfonsäure 377.  
 — methyl-acetessigsäure 668.  
 — — butan 309.  
 — — glutarsäure 751.  
 — — purin 1336.  
 — — thiazolcarbonensäure 1229.  
 — mukonsäure 773.  
 — myristinsäure 578.  
 — neurin 1186.  
 — ölsäure 614.  
 — önanthsäure 573.  
 — — amid 1344.  
 — önanthyl-phosphinsäure 1505.  
 — — phosphorige Säure 1505.  
 — oktylsäure 576.  
 — palmitinsäure 579.  
 — parakonsäure 763.

Oxy-pentaldin 918.  
 — pentan 309.  
 — pimelinsäure 755.  
 — piperidin 1200.  
 — propion-aldehyd 963.  
 — — säure 552.  
 — propylamin 1173.  
 — propylenoxyd 313.  
 — propylidenbuttersäure 607.  
 — propyl-malonsäure 751.  
 — — phosphin 1503.  
 — pyroweinsäure 747.  
 — sacculminsäure 1109.  
 — sebaceinsäure 771.  
 — sorbinsäure 619.  
 — stearinsäure 579, 580.  
 — suberonsäure 610.  
 — sulfocyanester 1260.  
 — terebinsäure 768.  
 — tetraldin 918.  
 — tetramethylencarbonensäure 602.  
 — tiglinsäure 634.  
 — trialdin 918.  
 — trimethylendiamin 1175.  
 — trimethyl-glutarsäure 756.  
 — — pyrrolin 1210.  
 — uracil 1347.  
 — — carbonsäure 1353.  
 — valeramid 1344.  
 — valeriansäure 565, 566.  
 Oxydation, indirekte 50.  
 Oxydationen 48.  
 Oxyde, Wirkung der 71.  
 Ozokerit 108.  
 Ozon, Wirkung von 64.

### Palladium-cyanür 1428.

— cyanwasserstoff 1428.

### Palmitin-aldehyd 957.

— säure 442.  
 — — amid 1249.  
 — — anhydrid 464.  
 — — chlorid 460.  
 — — ester 443.

### Palmitolsäure 534.

Palmiton 1006.  
 Palmitonitril 1468.  
 Palmitonoxim 1031.  
 Palmitoxylsäure 695.

### Palm-kernöl 453.

— öl 453.

### Parabansäure 1366.

### Para-chlorpropionaldehyd 942.

— coten 139.  
 — cyan 1478.  
 — — ameisensäure 1217.  
 — dioxystearinsäure 636.

### Paradipimalsäure 752.

### Paradipinsäure 676.

### Paraffin 108.

— säure 109, 448.

### Para-galaktan 1092.

### Para-glykocholsäure 1193.

— isobutyraldehyd 946.  
 Parakonsäure 748.  
 Parakrylsäure 506.  
 Paraldehyd 916.

### Paraldimin 918.

Paraldylhydrazin 919.  
 Paramilchsäure 558.  
 Paramylum 1099.  
 Para-pektinsäure 1105.  
 — propionaldehyd 940.

— taurochenocholsäure 1181.

— zuckersäure 853.

### Pararabin 1102.

### Pektase 1105.

### Pektin 1105.

— körper 1106.

— säure 1105.

### Pektolaktinsäure 824.

### Pektosinsäure 1105.

### Pelargonsäure 438.

— amid 1248.

— anhydrid 464.

— chlorid 460.

— nitril 1467.

### Penta-acetyl-cellulose 1077.

— — glykonsäurenitril 1482.

— — lävulose 1054.

— äthylen-glykol 261.

— — tetraäthyltetrammonium-bromid 1166.

— — brom-acetessigsäureäthyl-ester 596.

— — acetylacetamid 1348.

— — äthan 169.

— — butanonamid 1348.

— — cyclohexantrionhydrat 1026.

— — diketooxyhexenhydrat 1026.

— — pentan 177.

— — propan 172.

— — propylen 184.

— chlor-acetessigsäureäthyl-ester 595.

— — aceton 988.

— — äthan 148.

— — äther 296.

— — aminodiketohexen 1024.

— — bromketopenten 1011.

— — butan 152.

— — butencarbonensäure 531.

— — butylen 161.

— — cyclohexendion 1023.

— — diketohexen 1023.

— — glutarsäure 667.

— — heptylsäure 476.

— — hexenonamid 1356.

— — hexylen 162.

— — methylaminodiketohexen 1024.

— — pentadien-amid 1250.

— — säure 531.

— — pentan 154.

- Penta-chlor-pentenamid 1356.  
 — — pentolsäureamid 1250.  
 — — propan 151.  
 — — propylen 161.  
 — dekan 106.  
 — — carbonsäure 444.  
 — — methylsäure 444.  
 — dekanon 1005.  
 — dekansäure 442.  
 — dekylsäure 442.  
 — diēn 132.  
 — diēnolsäuremethylsäure 773.  
 — erythrit 281.  
 — — diiodhydrin 264.  
 — — triiodhydrin 247.  
 — kohlenulfid 881.  
 — methyl-äthol 237.  
 — — — chlorid 155.  
 — — äthyltrimethylentrisulfon 996.  
 — methylen 117.  
 — — diamin 1156.  
 — — dibromid 176.  
 — — dicarbaminsäuredi-methylester 1254.  
 — — dicarbonsäure 720.  
 — — glykol 263.  
 — — oxyd 309.  
 — methyl-pentan-carbonsäure 439.  
 — — — methylsäure 439.  
 — — propionsäure 438.  
 — nitrostärke 1086.  
 — oxypimelinsäure 868, 869.  
 — thiophosphorsäuretetraäthyl-ester 341.  
 — triakontan 107.  
 Pentallyl-carbin-amin 1145.  
 — — dimethylamin 1145.  
 Pentan 102.  
 — amid 1246.  
 — carbonsäure 433.  
 — diamid 1385.  
 — diamidin 1167.  
 — dimethylsäure 679.  
 — dinitril 1479.  
 — diol 263.  
 — — disäure 802.  
 — — methylsäure 635.  
 — — säure 633.  
 — — — methylsäure 803.  
 — dion 1016.  
 — — methylsäure 692.  
 — — säure 691.  
 — disäure 666.  
 — — dimethylsäure 858, 859.  
 — — methylsäure 808.  
 — — trimethylsäure 870.  
 — disulfinsäure 369.  
 — imid 1385.  
 — methyl-amid 1386.  
 — — säure 433.  
 — — nitril 1466.  
 — nitril 1466.  
 Pentan-nitril-methylnitril 1480.  
 — säure 426.  
 — — dimethylsäure 809, 810.  
 — — methylsäure 671, 674.  
 — tetracarbonsäure 860, 861.  
 — tricarbonsäure 811.  
 — triol 278.  
 Pentanal 949.  
 Pentanol 232.  
 — amid 1344.  
 — disäure 746.  
 — — methylsäure 835.  
 — — methyl-nitril 1472.  
 — — säure 570, 571.  
 — säure 565, 566.  
 — — methylsäure 751.  
 Pentanolon 268, 269.  
 — methylsäure 676.  
 — säure 669.  
 Pentanon 996.  
 — amid 1355.  
 — disäure 763.  
 — — methylsäure 845.  
 — — methyl-amid 1355.  
 — — säure 603.  
 — nitril 1474.  
 — säure 598.  
 — — methylsäure 765.  
 Pentanonalsäure 691.  
 Penten 116.  
 — carbonsäure 516.  
 — diamidmethylamid 1405.  
 — disäure 713.  
 — — dimethylsäure 863.  
 — — methylsäure 816.  
 — dioxycarbonsäure 693.  
 — methylsäure 516.  
 — säure 514, 515.  
 — — methylsäure 715, 716, 720.  
 — — trimethylsäure 866.  
 Pentenalsäure 616.  
 Pentenol 251.  
 — methylsäure 605.  
 — säure 601.  
 Pentenon 1007.  
 — methylsäure 620.  
 — säure 617.  
 Pentenyglycerin 278.  
 Pentin 131.  
 — disäure 730.  
 — säure 531, 620.  
 Pentoxydi-propylessigsäure 830.  
 Pentyl-äther 299.  
 — carbinol 235.  
 Pentylen-glykol 263.  
 — oxyd 309.  
 Pentylmalonsäure 682.  
 Perbrom-acetessigsäureäthyl-ester 596.  
 — äthan 169.  
 — äther 297.  
 — äthylen 182.  
 — hexon 188.  
 Perbrommethyltrisulfid 356.  
 Perchlor-aceton 988.  
 — acetyl-akrylsäure 618.  
 — — — amid 1356.  
 — äthan 148.  
 — äther 296.  
 — äthylen 158.  
 — butin 163.  
 — essigsäureäthylester 471.  
 — mekylen 164.  
 — mesol 163.  
 — methyl-disulfid 356.  
 — — merkaptan 348.  
 — — trisulfid 356, 889.  
 — pentin 164.  
 — propadiēn 163.  
 — propan 151.  
 — pyrrolchlorid 1390.  
 — trimethylecyanidin 1455.  
 — vinyläther 301.  
 Per-selenocyanalkalium 1289.  
 — sulfo-cyan-glykolsäure 1287.  
 — — säure 1286, 1287.  
 — thiophosphorigsäuretriäthyl-ester 338.  
 — thiophosphorsäureester 341, 342.  
 Perseit 291.  
 — heptanitrat 328.  
 Petinin 1133.  
 Petroleum 108.  
 — äther 102.  
 — heptan 1001.  
 — säure 522.  
 Pflirsichbaumgummi 1102.  
 Pflanzenwachs 457.  
 Phasaeomannit 1050.  
 Phenose 1055.  
 Phlein 1097.  
 Phlorobromin 1017.  
 Phoron 1012.  
 — oxim 1033.  
 — säure 521, 772.  
 — — amid 1398.  
 — — imid 1398.  
 — tetrabromid 1013.  
 Phosgen 546.  
 Phosphine 1497.  
 Phosphodichlormukonsäure 731.  
 Phosphoniumjodid, Wirkung von 90.  
 Phosphorbetaīn 1507.  
 Phosphorescenz 46.  
 Phosphorigsäure-trimethylester 336.  
 — tripropylester 338.  
 Phosphor-oxychlorid, Wirkung von 88.  
 — penta-chlorid, Wirkung von 87.  
 — — sulfid, Wirkung von 92.  
 — säure-anhydrid, Wirkung von 85.  
 — — ester 339.



- Phosphor-trianhydrobrenztraubensäure 1507.  
 — trichlorid, Wirkung von 87.  
 — trisulfid, Wirkung von 92.  
 Phycit 279.  
 Phytetölsäure 525.  
 Pichurimtalg 453.  
 Pimelinsäure 676—680.  
 — imid 1387.  
 Pinakolin 999.  
 — alkohol 236.  
 — — chlorid 154.  
 Pinakon 265.  
 Pineytag 453.  
 Pinit 1052.  
 Pinitansäure 732.  
 Pinithexaacetat 1052.  
 Piperazin 1154.  
 Piperazyl-dihydrazin 1167.  
 — dithiocarbaminsäure 1262.  
 — oxaminsäure 1364.  
 Piperidinsäure 1198.  
 Piperidon 1200.  
 Piperylen 132.  
 — tetrabromid 177.  
 Pirylen 138.  
 Plansymmetrische Anordnung der Atome 14.  
 Platin-blausäure 1429.  
 — cyanid 1430.  
 — cyanür 1429.  
 Poly-dimethylketol 268.  
 — glyoxylsäure 631.  
 — heptin 135.  
 — isobutyraldehyd 947.  
 Polymerie 6.  
 Poly-methakrylsäure 511.  
 — önanthaldehyd 955.  
 — trimethylendiaminhydrat 1155.  
 — undekylsäure 523.  
 Propadien 130.  
 Propan 101.  
 — amid 1244.  
 — amidin 1160.  
 — diamid 1371.  
 — dinitril 1478.  
 — diol 261, 262.  
 — diolal 967.  
 — dioldisäure 787.  
 — diolsäure 631, 632.  
 — dioylureid 1372.  
 — disäure 648.  
 — — methylsäure 807.  
 — disulfonsäure 376.  
 — nitril 1462.  
 — — methylnitril 1479.  
 — pentacarbonsäure 870.  
 — sulfonsäure 372.  
 — tetracarbonsäure 859.  
 — thiol 349, 350.  
 — — säure 893, 895.  
 — — methylester 876.  
 — thionsäure 875.  
 Propan-triol 272.  
 — trisulfonsäure 377.  
 Propanol 228, 229.  
 Propanolal 963.  
 Propanol-amidmethylsäure 1395.  
 — disäure 739.  
 — disulfonsäure 381.  
 — nitril 1470, 1471.  
 Propanolon 267.  
 — säure 653.  
 Propanolsäure 552, 559.  
 Propanon 976.  
 Propanonal 966.  
 Propanon-amid 1344.  
 — nitril 1473.  
 — säure 585.  
 Propanoylcyclobutan 1009.  
 Propargyl-alkohol 256.  
 — amin 1146.  
 — bromid 187.  
 — chlorid 163.  
 — dithiocarbaminsäure 1262.  
 — isoomyläther 304.  
 — jodid 200.  
 — methylamin 1146.  
 — penta-bromid 172.  
 — — carbonsäure 870.  
 — rhodanid 1279.  
 — säure 529.  
 — tribromid 184.  
 — trijodid 198.  
 Propargylentetracarbonsäure 864.  
 Propen 113.  
 Propenal 957.  
 Propenbiuret 1308.  
 Propenol 249.  
 Propensäure 500.  
 Propenyl-amidoxim 1484.  
 — glykolsäure 601.  
 — tricarbonsäure 809.  
 Propin 129.  
 Propinol 256.  
 Propinsäure 529, 532.  
 Propinylpentacarbonsäure 870.  
 Propiolsäure 529.  
 Propional 940.  
 Propion-aldehyd 940.  
 — — ammoniak 941.  
 — — sulfonsäure 943.  
 — aldoxim 969.  
 — amid 1244.  
 — amidin 1160.  
 — dicarbonsäure 766.  
 — — amid 1397.  
 — glykolsäureäthylester 550.  
 — hydroxamsäure 1246.  
 — iminoäther 1489.  
 — pentanon 997.  
 — säure 418.  
 — — anhydrid 463.  
 — — bromid 460.  
 — — chlorid 459.  
 Propion-säure-ester 420.  
 — — jodid 461.  
 Propionitril 1462.  
 Propionyl-akrylsäure 621.  
 — ameisensäure 590.  
 — — amid 1348.  
 — chlorid 459.  
 — cyanäthyl 1474.  
 — cyanid 1474.  
 — malonsäure 765.  
 — propion-aldehyd 967.  
 — — aldoxim 972.  
 — propionitril 1474.  
 — propionsäure 602, 604.  
 Propoxyisoamylamin 1175.  
 Propyl-acetessigsäure 606.  
 — acetylen 131.  
 — — carbonsäure 532.  
 — — dibromid 185.  
 — äthenyltricarbonsäure 811.  
 — äther (Normal-, Iso-) 297.  
 — — dichlorglykolsäurenitril 1470.  
 — — glykolsäure 549.  
 — äthylen 116.  
 — alkohol 228, 229.  
 — amin 1128.  
 — amino-essigsäure 1188.  
 — — isopropylalkohol 1175.  
 — azaurolsäure 208.  
 — bernsteinsäure 677.  
 — bromal 943.  
 — — propylalkoholat 943.  
 — bromid 170.  
 — butyläther 299.  
 — butyrylharnstoff 1304.  
 — carbaminsäure 1255.  
 — carbonimid 1265.  
 — chloramine 1128.  
 — chlorid 148.  
 — chlorjodpropyläther 297.  
 — cyanid 1465.  
 — diäthylamin oxyd 1140.  
 — dioxyulfocarbonat 885.  
 — disulfid 361.  
 — dithiobiuret 1326.  
 — fluorid 141.  
 — fumarsäure 719.  
 — glycerintrisulfonsäure 382.  
 — harnstoff 1299.  
 — heptadien 136.  
 — heptadienol 257.  
 — heptenol 255.  
 — heptyläther 300.  
 — hexamethylen 122.  
 — hexylketon 1003.  
 — homopiperidinsäure 1205.  
 — isoamyläther 299.  
 — isobutenyltricarbonsäure 815.  
 — isobutylketon 1002.  
 — isopropylnitramin 1131.  
 — itakonsäure 720.  
 — itamalsäure 755.

Propyl-jodid 192.  
 — malonsäure 671.  
 — — amid 1386.  
 — — nitril 1479.  
 — merkaptan (Normal-, Iso-) 349, 350.  
 — milchsäure 572.  
 — nitramin 1129.  
 — nitrocarbaminsäuremethyl-  
 ester 1255.  
 — nitrolsäure 208.  
 — oktyläther 300.  
 — oxaminsäure 1363.  
 — parakonsäure 756.  
 — piperidin 1205.  
 — propionylpropionsäure 610.  
 — propoxylamin 1175.  
 — pseudothiosinamin 1323.  
 — rhodanide 1278.  
 — schwefelsäure 333.  
 — senföl 1282.  
 — succinimid 1381.  
 — sulfid (Normal-, Iso-) 360,  
 361.  
 — sulfonsäure 372.  
 — sulfoxyd 361.  
 — thiocarbamin-äthylecyamid  
 1443.  
 — — allylcycamid 1443.  
 — — methylecyamid 1442.  
 — — propylecyamid 1443.  
 — thioharnstoff 1320.  
 — triäthylumjodid 1130.  
 — tricarballylsäure 812.  
 — trimethylumjodid 1129.  
 — unterschweflige Säure 329.  
 — wasserstoff 101.  
 — xanthogensäure 885.  
**Propylen** 113.  
 — acetessigsäure 623.  
 — bromid 171.  
 — Bromojodid 193.  
 — chlorid 149.  
 — chlorojodid 192.  
 — diamin 1155.  
 — diaminocerotonsäure 1348.  
 — disuccinimid 1381.  
 — disulfonsäure 376.  
 — glykol 261, 262.  
 — — äthylchlorhydrin 306.  
 — — isoamylchlorhydrin 306.  
 — jodid 192.  
 — kaliumplatinchlorür 114.  
 — merkaptan 353.  
 — nitrit 323.  
 — oxaminsäure 1363.  
 — oxyd 306, 308.  
 — — carbonsäure 590.  
 — — chlorhydrinimid 308.  
 — pseudo-harnstoff 1300.  
 — — thioharnstoff 1324.  
 — rhodanid 1280.  
 — selen-cyanid 1289.  
 — — harnstoff 1331, 1332.

Propylen-sulfid 365.  
 — sulfonsäure 374.  
**Propylen-äther** 941.  
 — äthylendisulfid 943.  
 — bromid 172.  
 — chlorid 149.  
 — chlorobromid 173.  
 — diäthylsulfon 943.  
 — diessigsäure 677.  
 — dimethylsulfon 943.  
 — essigsäure 515.  
 — — dibromid 486.  
 — oxybutyramid 1355.  
 — oxybutyronitril 1475.  
**Propyloyleureid** 1311.  
**Protagon** 343.  
**Provenceröl** 453.  
**Pseudakonitsäure** 818.  
**Pseudo-butyläthylen** 119.  
 — — bromid 178.  
 — butylen 114.  
 — butylnitrol 210.  
 — diazoacetamid 1493.  
 — harnsäure 1338.  
 — heptylenhydrat 237.  
 — hexyl-amin 1137.  
 — — harnstoff 1300.  
**Pseudomerie** 7.  
**Pseudo-nitrole** 202.  
 — propylnitrol 208.  
 — schwefelecyan 1286.  
 — triacetonalalkamin 984.  
**Purpursäure** 1340.  
**Putrescin** 1156.  
**Pyro-camphensäure** 723.  
 — camphresinsäure 716.  
 — cholesterinsäure 778.  
 — cinchonsäure 716.  
 — dextrin 1107.  
 — glutaminsäure 1214.  
 — glycerin 314.  
 — glycid 313, 315.  
 — inulin 1096.  
 — lithofellinsäure 629.  
 — mekonsäure 626.  
 — pentylen 138.  
 — phosphorsäuretetraäthylester  
 341.  
**Pyrondicarbonsäure** 847.  
**Pyroxylin** 1075, 1076.  
**Pyrrolhydroxylamin** 971.  
**Pyrrolidon** 1198.  
 — carbonsäure 1214.  
**Pyrrolylen** 131.  
**Pyrvin** 586.  
 — ureid 1345.  
**Pyvuril** 1344.

**Quartenylsäure** 509.  
**Quebrachit** 1052.  
**Quecksilber-äthyl** 1525.  
 — — chlorid 1525.  
 — — allyljodid 1526.

**Quecksilber-chlorid, Wirkung**  
 von 88.  
 — chlormethyljodid 1525.  
 — cyanid 1414.  
 — isoamyl 1526.  
 — isobutyl 1526.  
 — jodmethyljodid 1525.  
 — jodoform 1525.  
 — methyl 1524.  
 — methylenjodid 1525.  
 — oktylverbindungen 1526.  
 — oxyd, Wirkung von 74.  
 — propargyljodid 1526.  
 — propyl 1526.  
**Quell-salzsäure** 1108.  
 — säure 1108.  
**Quercin** 1056.  
**Quercit** 282.  
**Quercitan** 283.  
**Quercit-butyrate** 424.  
 — monoacetat 416.  
 — pentanitrat 327.  
 — schwefelsäure 335.  
**Quindekon** 139.  
**Quindekylsäure** 442.  
**Quitten-äther** 450.  
 — schleim 1103.

## Radikale 15.

**Räumliche Anordnung der**  
**Atome** 13.  
**Raffinose** 1071, 1072.  
**Rangiformsäure** 625.  
**Rapinsäure** 614.  
**Rapsöl** 453.  
**Rationelle Formeln** 5.  
**Rautenöl** 1004.  
 — glykose 1050.  
**Rechts-milchsäure** 558.  
 — weinsäure 788.  
**Reduktion** 50.  
 — der Nitrokörper 81.  
**Refraktionsäquivalente der Ele-**  
**mente** 43.  
**Rhamnit** 282.  
**Rhamno-diazin** 290.  
 — heptonsäure 850.  
 — heptose 1058.  
 — hexit 291.  
 — hexonsäure 830.  
 — hexose 1057.  
**Rhamnonsäure** 786.  
**Rhamnooktonsäure** 867.  
**Rhamnose** 289.  
 — oxim 290.  
 — saccharin 786.  
**Rhodan-acet-aldehyd** 937.  
 — amid 1243.  
 — aceton 993.  
 — äthansulfonsäure 1278.  
 — äthylsulfon 1279.  
 — ameisensäure 1227.



Rhoda-arsen 1509.  
 — barbitursäure 1375.  
 — butyronitril 1465.  
 — essigsäure 1227.  
 Rhodanin-propionsäure 1229.  
 — roth 1228.  
 — säure 1228.  
 Rhoda-isobutyraldehyd 949.  
 — phosphor 1509.  
 — silicium 1521.  
 Rhodanuressigsäure 1228.  
 Rhodanwasserstoff 1272.  
 Rhodiumcyanid 1428.  
 Ribonsäure 784.  
 Ribose 1037.  
 Ricinelaidin 613.  
 — säure 613.  
 — — amid 1356.  
 — — bromid 580.  
 Ricinolsäure 613.  
 — amid 1356.  
 — bromid 580.  
 Ricin-säure 614.  
 — stearolsäure 625.  
 — stearoxylsäure 695.  
 Ricinusöl 453.  
 Rindstal 456.  
 Rocellsäure 690.  
 Rohrzucker 1064.  
 Rubeanwasserstoff 1369.  
 Rübsenöl 453.  
 Rumessenz 450.  
 Ruthencyanwasserstoff 1428.  
 Rutilen 136.  
 Rutiliden 137.

### Saccharamid 1407.

Saccharin 785.  
 Saccharon 833.  
 — säure 833.  
 Saccharose 1064.  
 — acetate 1069, 1070.  
 Saccharum- Saturni 404.  
 — säure 871.  
 Sacculmin 1109.  
 — säure 1109.

Säure  $C_6H_6ClSO_3H + C_3H_7SO_3H$  372.  
 —  $C_3N_3Sc_3H$  1289.  
 —  $C_6H_5NO_4$  616.  
 —  $C_3H_3N_3O_7$  616.  
 —  $CH_2Br.CHCl.CO_2H$  (s. Chlorbrompropionsäure).  
 —  $C_3H_6ClSO_3H + 3C_3H_7SO_3H$  372.  
 —  $C_4H_4O_4$  616.  
 —  $C_4H_6SO_2$  897.  
 —  $C_4H_{10}S_2O_2$  380.  
 —  $C_5H_4O_5$  773.  
 —  $C_5H_4Cl_2O_4$  713.  
 —  $C_5H_6N_6O_4$  1494.  
 —  $C_5H_8O_2$  514.  
 —  $C_6H_8O_3$  602.

Säure  $C_8H_8O_6$  750.  
 —  $C_8H_8ClO_3$  567.  
 —  $C_8H_{10}O_8$  569.  
 —  $C_8H_{10}S_2O_2$  898.  
 —  $C_8H_{10}O_4$  730.  
 —  $C_8H_6O_7$  845.  
 —  $C_8H_6N_2O_2$  1454.  
 —  $C_8H_6N_6O_3$  1494.  
 —  $C_6H_7NO_6$  616.  
 —  $C_6H_8O_3$  620.  
 —  $C_8H_8O_4$  718.  
 —  $C_6H_8O_6$  809.  
 —  $C_8H_{10}O_2$  518.  
 —  $C_6H_{10}O_5$  753.  
 —  $C_6H_{10}O_7$  834.  
 —  $C_6H_8S_2O_2$  898.  
 —  $C_8H_{11}NO_4$  1216.  
 —  $C_8H_9ClO_6$  803.  
 —  $C_8H_8O_3$  627.  
 —  $C_8H_{12}O_4$  722.  
 —  $C_8H_{12}O_5$  769.  
 —  $C_8H_{10}O_7$  843.  
 —  $C_8H_{14}O_2$  520.  
 —  $C_8H_{14}O_5$  758.  
 —  $C_9H_{12}O_2$  536.  
 —  $C_9H_{12}O_7$  845, 846.  
 —  $C_9H_{14}Br_2O_6$  806.  
 —  $C_9H_6O_3$  610.  
 —  $C_{10}H_{12}O_4$  734.  
 —  $C_{10}H_{14}O_4$  733.  
 —  $C_{10}H_{16}O_2$  534.  
 —  $C_{10}H_{16}O_3$  625.  
 —  $C_{10}H_{16}O_4$  727.  
 —  $C_{10}H_{18}O_4$  658.  
 —  $C_{11}H_{18}O_4$  695.  
 —  $C_{11}H_{20}O_6$  806.  
 —  $C_{12}H_{22}O_2$  523.  
 —  $C_{13}H_{12}O_{16}$  873.  
 —  $C_{14}H_{26}O_2$  524.  
 —  $C_{15}H_{28}O_2$  524.  
 —  $C_{16}H_{30}O_3$  612.  
 —  $C_{16}H_{32}O_4$  635.  
 —  $C_{16}H_{34}O_2$  527.  
 —  $C_{16}H_{35}PO_6$  1504.  
 —  $C_{18}H_{30}Br_2O_2$  537.  
 —  $C_{18}H_{32}O_2$  536.  
 —  $C_{18}H_{32}Br_4O_2$  489.  
 —  $C_{18}H_{32}Br_2O_3$  580.  
 —  $C_{18}H_{33}Br_3O_3$  580.  
 —  $C_{21}H_{42}O_8$  (im Carnaubawachs) 580.  
 —  $C_{25}H_{48}O_4$  691.  
 —  $C_{25}H_{50}O_2$  oder  $C_{24}H_{48}O_2$  448.  
 —  $C_{27}H_{64}O_2$  oder  $C_{26}H_{52}O_2$  449.  
 —  $C_{30}H_{60}O_6$  (?) 449.  
 Säureanhydride, Wirkung der 75.  
 Säuren, Wirkung der 75.  
 Säurenitrile 1408.  
 Salepschleim 1099.  
 Salpeter-äther 324.  
 — glykolsäureäthylester 550.

Salpeter-milchsäure 555.  
 — säure, Wirkung von 80.  
 — — ester 324.  
 Salpetrigäther 321.  
 Salpetrige Säure, Wirkung der 78.  
 Salpetrigsäureester 321.  
 Salze, Wirkung der- von Sauerstoffsäuren 92.  
 Salzsäureglykolester 242.  
 Santon 139.  
 Sarkosin 1185.  
 — anhydrid 1186.  
 — harnsäure 1341.  
 — mesoharnsäure 1341.  
 — säure 1196.  
 Sativinsäure 787.  
 Sauerstoff, Austausch von- gegen Wasserstoff 51.  
 —, Entziehung von 51.  
 —, Wirkung von 64.  
 Schießbaumwolle 1075.  
 Schleim  $C_6H_{10}O_5$  1099.  
 — säure 854.  
 — — amid 1407.  
 Schmelzpunkt 37.  
 Schwefel, Wirkung von 64.  
 — äther 293.  
 — kohlenstoff 878.  
 — — hydrat 880.  
 — säure-anhydrid, Wirkung von 84.  
 — —, Wirkung der 83.  
 — — chloral 931.  
 — — diäthylester 332.  
 — — dimethylester 331.  
 — — ester 330.  
 — wasserstoff, Wirkung von 90.  
 Schweflige Säure, Wirkung der 83.  
 Schwefligsäureester 329, 330.  
 Schweineschmalz 456.  
 Seyllit 1056.  
 Sebacin 136, 687.  
 — säure 686.  
 — — amid 1388.  
 — — nitril 1479.  
 Sebacylchlorid 687.  
 Sebaminsäure 1387.  
 Sekundär-amin 1134.  
 — butyl-amin 1132.  
 — — sulfid 362.  
 — heptylacetessigsäure 612.  
 — hexyläther 299.  
 — oktylamin 1137.  
 Selen-albin 920.  
 — cyan 1289.  
 — — acetessigsäure 1230.  
 — — acetone 995.  
 — — essigsäure 1229.  
 — cyanursäureester 1289.  
 — cyanwasserstoff 1288.  
 — diglykolsäure 906.  
 — harnstoff 1331.

- Selen-hydantoïn 1332.  
 — isovaleraldehyd 953.  
 — kohlenstoff 905.  
 — merkaptan 382.  
 — tricyanid 1289.  
 — xanthogensaures Kalium 906.  
 Selenigsäurediäthylester 336.  
 Seminose 1055.  
 Senf-öle 1281.  
 — öl-essigsäure 1228.  
 — — sulfonsäure 1283.  
 Sepinchlorid 1174.  
 Septdekyl-amin 1139.  
 — dithiocarbaminsäure 1262.  
 — harnstoff 1300.  
 — senföl 1282.  
 — stearylharnstoff 1304.  
 — thioharnstoff 1321.  
 — urethan 1255.  
 Serin 1208.  
 Sesamöl 454.  
 Sesquibromoxysaceulmid 1109.  
 Sheabutter 451.  
 Shikiminsäure 768.  
 — dibromid 755.  
 Siedepunkt 29.  
 Silber, Wirkung von 71.  
 — cyanid 1432.  
 — oxyd, Wirkung von 75.  
 Silicium-äthyltrichlorid 1518.  
 — ameisenäther, dreibasischer 1520.  
 — chlorid, Wirkung von 87.  
 — diäthyl-äther 1519.  
 — — chlorid 1519.  
 — — oxyd 1519.  
 — tetra-äthyl 1518.  
 — — methyl 1518.  
 — — propyl 1520.  
 — triäthylat 1520.  
 — triäthylechlorhydrin 1519.  
 — tripropyl-bromid 1520.  
 — — essigester 1520.  
 — — oxyd 1520.  
 Silicoheptyl-äthyläther 1519.  
 — chlorid 1519.  
 — essigester 1519.  
 — hydrür 1520.  
 — kohlensäure 1519.  
 — oxyd 1519.  
 Silico-nonylchlorid 1518.  
 — propionsäure 1519.  
 Sinamin 1437.  
 Sinapanpropionsäure 1260.  
 Sinistrin 1099.  
 Sinkalin 1171.  
 Solaröl 108.  
 Sonnenblumenöl 454, 455.  
 Sorbin 1056.  
 Sorbinose 1056.  
 Sorbinsäure 531, 532, 1057.  
 — amid 1251.  
 Sorbit 290.  
 Sorbose 1056.  
 Stachyose 1104.  
 Stärke 1080.  
 — krystallisirte 1082, 1089.  
 — lösliche 1082, 1089.  
 — schwefelsäure 1086.  
 — zucker 1041.  
 Stearate 446.  
 Stearin-aldehyd 957.  
 — iminoäther 1489.  
 — säure 444.  
 — — amid 1249.  
 — — ester 445.  
 — schwefelsäure 904.  
 Stearolsäure 535.  
 — didjod 527.  
 — tetrabromid 489.  
 Stearon 1006.  
 Stearonitril 1468.  
 Stearonoxim 1031.  
 Stearoxylsäure 695.  
 Stearylchlorid 460.  
 Stick-oxydpelargonsäure 438.  
 — stoffoxychlorid, Wirkung von 86.  
 Strontiumcyanid 1414.  
 Struktur der Kohlenstoffverbindungen 7.  
 Stryphninsäure 1340.  
 Suberencarbonsäure 533.  
 Suberaminsäure 1387.  
 — kolsäure 732.  
 Subero-carbonsäure 813.  
 — malsäure 757.  
 Suberon 1009.  
 — säure 520.  
 Suberowinsäure 806.  
 Suberoxim 1032.  
 Suberylglykolsäure 610.  
 Substitution 17.  
 Succin-aldehyddioxim 971.  
 — amid 1381, 1382.  
 — amidin 1167.  
 — aminsäure 1377.  
 — — nitril 1479.  
 — bromid 1380.  
 — carbaminsäure 1382.  
 — chlorimid 1380.  
 — cyamid 1440.  
 — cyaminsäure 1439.  
 — cyanimid 1439.  
 Succinen-diamidoxim 1486.  
 — diuramidoxim 1486.  
 — iminodioxim 1486.  
 Succin-imid 1379.  
 — — äther 1381.  
 — imidin 1165.  
 — imidoessigester 1381.  
 — imidoxim 1486.  
 — iminoäther 1491.  
 — jodimid 1380.  
 — tetramethylamid 1382.  
 Succinin 656.  
 Succinursäure 1382.  
 Succinyl-bernsteinsäure 822.  
 — — ester 823, 824.  
 — chlorid 657.  
 — cyanessigsäure 1226.  
 — diharnstoff 1383.  
 — harnstoff 1382.  
 — propionsäure 732.  
 Sulfaldehyd 937.  
 Sulfaminbarbitursäure 1375.  
 Sulfate 330.  
 Sulfide, Wirkung der 90.  
 Sulfinsäuren 85.  
 Sulfite, Wirkung der 92.  
 Sulfo-akroleinschwefligsaures Natron 958.  
 — bernsteinsäure 904.  
 — brenzweinsäure 905.  
 — buttersäure 903.  
 — camphersäure 905.  
 — camphylsäure 905.  
 — cetensäure 125, 374.  
 — chlor-essigsäure 901.  
 — — propionsäure 903.  
 — diessigsäureamid 1243.  
 — essigsäure 901.  
 — fumarsäure 905.  
 — harnstoff 1316.  
 — isovaleriansäure 903.  
 — methyl-butansäure 903.  
 — — pentansäure 903.  
 — — propylessigsäure 903.  
 Sulfonal 994.  
 Sulfon-dibuttersäure 896.  
 — diessigsäure 893.  
 — diisobuttersäure 897.  
 — diisovaleriansäure 897.  
 — dipropionsäure 894.  
 — säuren 84.  
 Sulfoxamid 1369.  
 Sulfoxaminsäure 1364.  
 Sulfo-oxydestearinsäure 904.  
 — pimelinsäure 905.  
 — propionsäure 902.  
 — succinyl 899.  
 Sulfuryl-chlorid, Wirkung von 87.  
 — oxychlorid, Wirkung von 86.  
 Sumpfgas 100.  
 Superferrideyankalium 1425.  
 Synanthrose 1098.  
 Syn-azoxalpropionsäure 496.  
 — oximidopropionsäure 493.  
 Tabackswachs 457.  
 Talonsäure 829.  
 Taloschleimsäure 856.  
 Tanacetophoron 1012.  
 Tannoxylsäure 822.  
 Tarchonylalkohol 241.  
 Taririnsäure 536.  
 — dibromid 527.  
 — tetrabromid 489.



Tartralsäure 797.  
 Tartraminsäure 1404.  
 Tartron-amid 1394.  
 — aminsäure 1393.  
 — säure 739.  
 Tartronylharnstoff 1394.  
 Tartrophalsäure 812.  
 Taurin 1178.  
 Tauro-ammeliid 1449.  
 — ammelin 1448.  
 — betain 1179.  
 — carbaminsäure 1305.  
 — chencholsäure 1181.  
 — cholsäure 1180.  
 — cyamin 1179.  
 — diammelin 1449.  
 — glykocyamin 1179.  
 Tautomerie 5.  
 Temperatur, kritische 37.  
 Terakrylsäure 518.  
 Terebentilsäure 536.  
 Terebentinsäure 770.  
 Terebilensäure 768.  
 Terebinsäure 754.  
 Terechrysinsäure 766.  
 Terelaktinsäure 606.  
 Terpentinsäure 770.  
 Terpenylsäure 756.  
 Tertiär-amylin 1136.  
 — butyl-amin 1133.  
 — — carbinamin 1136.  
 Tetraacetyl-arabonsäurenitril 1480.  
 — chinasäure 805.  
 Tetra-äthyl-aceton 1004.  
 — — dicarbonsäure 772.  
 — — allylalkin 1174, 1176.  
 — — diamino-isopropylalkohol 1176.  
 — — glutarimidin 1165.  
 — — harnstoff 1299.  
 — — methylen-diamin 1151.  
 — — phosphoniumjodid  
 — — propylalkohol 1171.  
 — — 1501.  
 — — silicat 346.  
 — — succinimidin 1165.  
 — — tetrazon 1150.  
 — — thioharnstoff 1320.  
 — — thiuramdisulfid 1263.  
 — — trimethyletrisulfon 998.  
 — äthylen-glykol 261.  
 — — triamin 1161.  
 Teträthylumhydrat 1127.  
 Tetraamylen 125.  
 Tetrabrom-acetessigsäureäthyl-  
 ester 596.  
 — adipinsäure 671.  
 — äthan 168.  
 — äther 296.  
 — behensäure 489.  
 — butan 175.  
 — buttersäure 484.

Tetrabrom-butylen 185.  
 — capronsäure 487.  
 — dekan 180.  
 — diacetyl 1076.  
 — dimethylbutan 178.  
 — dipropyl-oxamid 1366.  
 — — oxalsäure 575.  
 — glycid 172.  
 — heptanol 248. \*  
 — hexadien 187.  
 — hexan 178.  
 — hexandiol 265.  
 — hexen 186.  
 — hexin 187.  
 — hexylen 186.  
 — isobutan 175.  
 — isobuttersäure 484.  
 — ketipinsäure 816.  
 — methyltrimethyletrisulfon 938.  
 — myristinsäure 488.  
 — oktylalkohol 248.  
 — palmitinsäure 488.  
 — pentan 177.  
 — propan 172.  
 — propionsäure 482.  
 — stearinsäure 489.  
 — tetraketoexamethylen 1027.  
 Tetrabutylumjodid 1132.  
 Tetrachlor-acetessigsäureäthyl-  
 ester 595.  
 — aceton 987.  
 — — ammoniak 1175.  
 — — hydrat 988.  
 — äthan 148.  
 — äther 296.  
 — äthyl-äthersäure 555.  
 — — disulfid 359.  
 — aminoisopropylalkohol 1175.  
 — amylenchlorosulfid 118.  
 — brompropionsäure 482.  
 — butan 152.  
 — butylen 161.  
 — buttersäure 475.  
 — cyclopentendion 1023.  
 — diacetyl-dicyanhydrin 1481.  
 — — hydrocyanid 1476.  
 — diallylamin 1143.  
 — dibrom-äthan 170.  
 — — kohlenstoff 170.  
 — diketopenten 1023.  
 — dimethyl-traubensäure-amid 1405.  
 — — imid 1404.  
 — dinitroäthan 207.  
 — glycid 150.  
 — heptan 156.  
 — hexin 164.  
 — ketipinsäure 816.  
 — ketoadipinsäure 816.  
 — oxyisobuttersäure 565.  
 — — amid 1343.

Tetrachlor-oxyisobuttersäure-  
 nitril 1471.  
 — pentan 153.  
 — propan 150.  
 — propionsäure 473.  
 — propionylehlorid 473.  
 — propylen 161.  
 — tetraketoexamethylen 1027.  
 Tetra-dekan 106.  
 — dekandisäure 689.  
 — dekanol 240.  
 — dekanon 1005.  
 — dekl-aldoxim 970.  
 — — alkohol 240.  
 — — amin 970.  
 — — bernsteinsäure 690.  
 — dekylen 124.  
 — — bromid 180.  
 — dekylden 137.  
 — dekyhmalon-aminsäure 1388.  
 — — säure 690.  
 — hydroxy-äthyliden-phosphin 921.  
 — — — phosphoniumehlorid 921.  
 — — butantricarbonsäure 870.  
 — — isoamylidenphosphonium-  
 jodid 952.  
 — — önanthylidenphospho-  
 niumjodid 955.  
 — — propylidenphosphonium-  
 chlorid 941.  
 — — terephthalsäure 820.  
 — — isoamylharnstoff 1300.  
 — — isoamylumjodid 1135.  
 — — isoamyl-phosphoniumjodid 1505.  
 — — silicat 347.  
 — isobutyl-methylenamin 1151.  
 — — phosphoniumjodid 1503.  
 — — silicat 346.  
 — isopropylphosphoniumjodid 1503.  
 — jod-äthylen 197.  
 — — diallylphosphit 338.  
 — — hexan 195.  
 — — hexin 200.  
 — — pentan 194.  
 Tetrakonsäure 719.  
 Tetrakosan 107.  
 Tetrallyumbromid 1143.  
 Tetramethyl-äthan 103.  
 — äthylen 119.  
 — — bromid 178.  
 — — chlorid 155.  
 — — oxyd 310.  
 — alloxantin 1402.  
 — allylalkin 1175.  
 — allylen 135.

Tetramethyl-arsoniumjodid 1512.  
 — bernsteinsäure 684.  
 — — imid 1387.  
 — butandisäure 684.  
 — dekandiol 267.  
 — diamino-butan 1156.  
 — — isopropylalkohol 1175.  
 — dimethylendisulfon 993.  
 — glutarimidin 1165.  
 — glykoloril 1315.  
 — harnsäure 1338.  
 — harnstoff 1298.  
 — hexandisäure 687.  
 — hydriilsäure 1404.  
 — isoallylentetracarbonsäure 862.  
 — — methan 102.  
 — — murexid 1403.  
 — — oktandiol 266.  
 — — pentandisäure-dimethylsäure 862.  
 — — — methylsäure 815.  
 — — phosphoniumjodid 1499.  
 — — pinakon 266.  
 — — silicat 346.  
 — — tetrazon 1167.  
 — — tricarballysäure 815.  
 Tetramethylen-aldehyd 960.  
 — carbonsäure 515.  
 — — — amid 1250.  
 — — — nitril 1468.  
 — — — diamin 1156.  
 — — — dibromid 174.  
 — — dicarbaminsäuredimethyl-ester 1256.  
 — — dicarbonsäure 717, 718.  
 — — dinitramin 1156.  
 — — glykol 262.  
 — — methyl-amin 1144.  
 — — — harnstoff 1301.  
 — — — propyl-bromid 186.  
 — — — jodid 199.  
 — — tetracarbonsäure 865.  
 — — tetramin 1167.  
 — — thioharnstoff 1323.  
 Tetramethylumjodid 1120.  
 Tetranitro-hexan 211.  
 — methan 203.  
 — — stärke 1066.  
 Tetraoxy-dipropylmalonsäure 856.  
 — — stearinsäure 787.  
 Tetra-propylglutarimidin 1165.  
 — propylumjodid 1130.  
 — — propyl-methylendiamin 1151.  
 — — — silicat 346.  
 — — — succinimidin 1165.  
 — — pyravintetraureid 1346.  
 — — thiopenton 994.  
 Tetrazin 1167.  
 Tetrinsäure 616. \*  
 — — amid 1356.

Tetrönanthaldehyd 962.  
 Tetrolsäure 530.  
 Tetronal 998.  
 Tetrose 1036.  
 Tetroxydipropyllessigsäure 766.  
 Tetrylendicarbonsäure 717.  
 Tetrylintriamin 1164.  
 Thallium-cyanide 1416.  
 — — diäthylverbindungen 1527.  
 Thapsiasäure 689.  
 Thetinkörper 876.  
 Thiacetonin 985.  
 Thiacetsäure 874.  
 — — — acetessigester 899.  
 Thialdin 919.  
 Thiergummi 1102.  
 Thioacet-aldehyd 937.  
 — — — amid 1243.  
 — — — — acetessigsäureäthylester 1243.  
 Thio-acetonuraminsäure 1312.  
 — — äpfelsäure 899.  
 — — — äthyl-aceton 353.  
 — — — — acetal 939.  
 — — — — acetonäthylenmercaptol 353.  
 — — — — amin 1172.  
 — — — — crotonsäure 897.  
 — — — — äthylenglykol 351.  
 — — — — allophanensäure 1308.  
 — — — — ameisensäure 874.  
 — — — — ammelin 1448.  
 — — — — barbitursäure 1375.  
 — — — — bernsteinsäureanhydrid 899.  
 — — — — biuret 1326.  
 — — — — brenztrauben-essigsäure 891.  
 — — — — — säure 897.  
 — — — — buttersäure 876.  
 — — — — carbacetessigsäureäthylester 899.  
 — — — — carbamin-cyamid 1442.  
 — — — — — disulfid 1263.  
 — — — — — säureester 1260.  
 — — — — — saures Diallylidenammonium 958.  
 — — — — — sulfid 1262.  
 — — — — carbonsäure 881.  
 — — — — carbonyl-chlorid 889.  
 — — — — — malonsäure 900.  
 — — — — — tetrachlorid 348.  
 — — — — — cholestrophan 1370.  
 — — — — — cyansäure 1272.  
 — — — — — diäthylammelinester 1449.  
 — — — — — dialursäure 1339.  
 — — — — — dibuttersäure 896.  
 — — — — — — amid 1343.  
 — — — — — — nitril 1471.  
 — — — — — — dicvandiamidin 1441.  
 — — — — — — diglykol 351.  
 — — — — — — aminsäure 1342.  
 — — — — — — säure 892.  
 — — — — — — — amid 1342.

Thio-diglykolsäureimid 1342.  
 — — diisobuttersäure 896.  
 — — diisovaleriansäure 897.  
 — — dilaktylsäure 894.  
 — — dimethylammeliner 1449.  
 — — — essigsäure 874.  
 — — — formaldehyd 913.  
 — — — glycerin (Mono-, Di-, Tri-) 353.  
 — — — glycid 314.  
 — — — glykol-äthersäureamid 1342.  
 — — — — — amid 1342.  
 — — — — — säure 889.  
 — — — — — glyoxylsäure 898.  
 — — — — — harnstoff 1316.  
 — — — — — — acetylchlorid 1319.  
 — — — — — — äthyl-bromid 1318.  
 — — — — — — — jodid 1318.  
 — — — — — — — diäthylloxalat 1319.  
 — — — — — — — methyljodid 1318.  
 — — — — — — — trichlormethylsulfenyl 1319.  
 — — — — — — — hydantoin 1327.  
 — — — — — — — dimethylharnstoff 1328.  
 — — — — — — — harnstoff 1328.  
 — — — — — — — säure 1327.  
 — — — — — — — hydrokrokonsäure 900.  
 — — — — — — — isoamylcarbonylchlorid 883.  
 — — — — — — — isobuttersäure 876.  
 — — — — — — — methaphosphorsäureäthyl-ester 341.  
 — — — — — — — methyluracil 1354.  
 — — — — — — — — essigsäure 1355.  
 — — — — — — — — milchsäure 893, 895.  
 — — — — — — — — oxalsäure 898.  
 — — — — — — — — oxamid 1369.  
 — — — — — — — — oxaminsäure 1364.  
 — — — — — — — — oxy-buttersäure 896.  
 — — — — — — — — — isobuttersäure 896.  
 — — — — — — — — — valeriansäure 897.  
 — — — — — — — — — phosgen 889.  
 — — — — — — — — — propan 365.  
 — — — — — — — — — propionsäure 875.  
 — — — — — — — — — prussiamsäuren 1452.  
 — — — — — — — — — pseudoharnsäure 1338.  
 — — — — — — — — — rufinsäure 900.  
 — — — — — — — — — succinursäure 1384.  
 — — — — — — — — — uraminobarbitursäure 1338.  
 — — — — — — — — — urethan 1258.  
 Thiolkohlsäure 882.  
 Thion-kohlensäure 881.  
 — — thiolkohlsäureester 883.  
 Thionursäure 1375.  
 Thionyl-äthylamin 1128.  
 — — — chlorid, Wirkung von 86.  
 — — — cyanid 1288.  
 — — — diäthylhydrazon 1150.  
 — — — — rhodanid 1280.  
 Thiosinamin 1321.  
 — — — äthyljodid 1322.  
 — — — — isoamyljodid 1322.  
 Thiuram-disulfid 1263.  
 — — — — sulfid 1262.



- Tiglin-aldehyd 960.  
 — säure 513.  
 — — amid 1250.  
 Titansäuretetraäthylester 347.  
 Tragantgummi 1106.  
 Transpiration 28.  
 Trauben-säure 798.  
 — — ester 800.  
 — zucker 1041.  
 Trehalose 1070.  
 Triacetamid 1239.  
 Triacetin 415.  
 Triacetodiamid 1240.  
 Triaceton-alkamin 984.  
 — amin 983.  
 — diamin 985.  
 Triacetonin 984.  
 Triacetontrisulfon 993.  
 Triacetsäure 692.  
 Triacetyl-cellulose 1077.  
 — chinid 805.  
 — essigsäure 777.  
 — formamidin 1159.  
 — shikiminsäure 769.  
 — stärke 1087.  
 Triäthylenyl-äthylisopropylessig-säure 537.  
 — buttersäure 537.  
 Triäthoxyl-acetonitril 1480.  
 — amin 1172.  
 — butan 963.  
 Triäthyl-acetondicarbonsäure 772.  
 — äthoxylumchlorid 1172.  
 — äthoxylphosphoniumhydrat 1501.  
 — allyl-phosphoniumjodid 1506.  
 — — phosphorthioharnstoff 1507.  
 — amin 1126.  
 — aminopropionsäure 1195.  
 — aminoxyd 1127.  
 — ammelin 1447.  
 — azoniumjodid 1149.  
 — biuret 1307.  
 — borat 344.  
 — carbinol 237.  
 — diglycerinäther 314.  
 — glycerinäther 313.  
 — glycidamin 1176.  
 — glycin 1187.  
 — guanidin 1163.  
 — harnsäure 1338.  
 — harnstoff 1299.  
 — isoamyl-phosphoniumjodid 1505.  
 — — silicat 347.  
 — jodmethylumjodid 1127.  
 — melamin 1445.  
 — melanurensäure 1451.  
 — methan 104.  
 — methylumjodid 1127.  
 — oxamid 1365.  
 Triäthyl-phosphat 340.  
 — phosphin 1500.  
 — phosphinoessigsäure 1508.  
 — phosphinoxyd 1501.  
 — phosphit 337.  
 — propylphosphoniumchlorid 1503.  
 — seleninjodid 382.  
 — silicol 1519.  
 — sulfinjodid 358.  
 — tellur-bromid 383.  
 — — chlorid 383.  
 — — jodid 383.  
 — thioharnstoff 1320.  
 — — hydrojodid 1320.  
 Triäthylen-diamin 1154.  
 — glykol 261.  
 — oktäthyltetramin 1166.  
 — monoborat 345.  
 — nonäthyltetramoniumjodid 1166.  
 — tetramin 1166.  
 — triäthyltriamin 1161.  
 — triamin 1161.  
 Triäthyliden-mannit 924.  
 — melamin 1440.  
 — sulfon 938.  
 Triäthylin 313.  
 Triälyl-amin 1143.  
 — borat 345.  
 — glycerinäther 313.  
 Triälylin 313.  
 Triälylsulfinjodid 366.  
 Triamylen 124.  
 — bromid 180.  
 Triaziminoacetamid 1493.  
 Triazoessigsäure 1493.  
 Tribressidin 528.  
 Tribrom-acet-aldehyd 935.  
 — — essigsäureäthylester 596.  
 — acetonitril 1456.  
 — acetylharnstoff 1303.  
 — adipinsäure 670.  
 — äthan 168.  
 — äthylen 182.  
 — akrylsäure 504.  
 — anhydropyvuril 1345.  
 — behensäure 489.  
 — bernsteinsäure 660.  
 — brenz-traubensäure 588.  
 — — weinsäure 666.  
 — butan 174.  
 — buttersäure 483.  
 — campherphoron 1013.  
 — crotonsäure 509.  
 — cyclopentantrion 1025.  
 — dekan 180.  
 — dinitropropionsäure 497.  
 — essigsäure 479.  
 — hexan 178.  
 — hydrin 172.  
 — isobuttersäure 484.  
 — lävulinsäure 500.  
 — methylpropan 175.  
 Tribrom-milchsäure 557.  
 — — nitril 1471.  
 — nitromethan 204.  
 — oxydipropylessigsäure 575.  
 — palmitinsäure 488.  
 — pentan 177.  
 — propan 172.  
 — propion-aldehyd 942.  
 — — säure 481.  
 — propylen 184.  
 — — bromid 172.  
 — pyvurin 1345.  
 — stearinsäure 489.  
 — tetraketoexamethylen-hydrat 1027.  
 — triketopentamethylen 1025.  
 Tributylamin 1132.  
 Tricarballyl-aminsäure 1405.  
 — säure 608.  
 — — amid 1405.  
 — — — imid 1405.  
 Tricarbonimid 1267.  
 Tricetylammin 1139.  
 Trichlor-acet-aldehyd 929.  
 — — essigsäureäthylester 595.  
 — aceton 987.  
 — acetonitril 1455.  
 — acetyl-akrylsäure 617.  
 — — chlorid 471.  
 — — cyanid 1473.  
 — — diprompropionsäure 600.  
 — — harnstoff 1303.  
 — — pentachlorbuttersäure 603.  
 — — phosphid 1507.  
 — — tetrachlorcrotonsäure 621.  
 — äthan 147.  
 — äther 296.  
 — äthoxylessigsäure 549.  
 — äthylalkohol 243.  
 — äthylen 158.  
 — äthyliden-acetessigsäure-äthylester 620.  
 — — bromid 170.  
 — — diacetamid 1244.  
 — — diureid 1313.  
 — — malonsäure 713.  
 — — akrylsäure 502.  
 — amylen 162.  
 — brom-äthan 170.  
 — — cyclohexantrion 1026.  
 — — methan 166.  
 — — methylpropan 176.  
 — — propionsäure 482.  
 — butan 152.  
 — butanal 944, 945.  
 — butanol 247.  
 — buttersäure 475.  
 — butyl-alkohol 247.  
 — — chlorid 152.  
 — — glykuronsäure 945.

- Trichlor-butylidenimid 944.  
 — butyraldehyd 944.  
 — capron-aldehyd 954.  
 — säure 476.  
 — cyclopentantrion 1025.  
 — diacetylgyoxylsäure 775.  
 — dibromäther 297.  
 — essigsäure 470.  
 — — ester 471.  
 — glycerinsäure 632.  
 — heptan 156.  
 — — diolmethylal 967.  
 — hydrin 150.  
 — isobuttersäure 476.  
 — isovaleriansäure 476.  
 — methan 144.  
 — — sulfinsäure 368.  
 — methyl-dichloroformiat 466.  
 — — itamalsäure 752.  
 — — parakonsäure 752.  
 — — purin 1336.  
 — — schwefelchlorid 348.  
 — — sulfinsaurer Thioharnstoff 1319.  
 — milchsäure 556.  
 — — amid 1443.  
 — — nitril 1470.  
 — — nitro-äthylen 211.  
 — — methan 203.  
 — — propan 209.  
 — oxybuttersäure 562.  
 — oxyisobuttersäure 564.  
 — oxypropenyl-amidoxim 1485.  
 — — azoximäthenyl 1485.  
 — oxypropylamin 1174.  
 — oxyvaleramid 1343.  
 — oxyvaleriansäure 565.  
 — pentan 153.  
 — — diolmethylal 967.  
 — pentanol 247.  
 — — amid 1343.  
 — penten-dion 1021.  
 — — dioxycarbonsäure 693.  
 — phenomalsäure 617.  
 — propan 149.  
 — — diolamid 1360.  
 — propanol 245.  
 — propionsäure 473.  
 — propylalkohol 245.  
 — propylen 160.  
 — — oxycarbonamid 1348.  
 — tetraketo-hexamethylenhydrat 1027.  
 — triketo-penta-methylen 1025.  
 — — — oxim 1034.  
 — — — valeriansäure 775.  
 — trinitroäthan 207.  
 — valero-laktiminoäther 1490.  
 — — laktinsäure 565.  
 — — nitril 1472.  
 — vinyläthyläther 301.
- Tricrotonylenamin 959.  
 Tridekan 105.  
 — carbonsäure 441.  
 — methylsäure 441.  
 — nitril 1467.  
 Tridekanol 240.  
 Tridekanon 1004.  
 — methylsäure 612.  
 Tridekylamin 1138.  
 Tridekylen 124.  
 Tridekylmyristylharnstoff 1304.  
 Tridekylsäure 441.  
 — amid 1249.  
 Trielaidin 527.  
 Trierucin 528.  
 Trigenensäure 1308.  
 Triglycerin 315.  
 — acetotetrachlorhydrin 315.  
 — tetraäthylin 315.  
 Triglykol-amidsäure 1192.  
 — — amid 1242.  
 — säure 848.  
 Triglylalkohol 251.  
 Triguanid 1443.  
 Trihexylamin 1136.  
 Trihydroxyisoamylidenphosphoniumhydrat 952.  
 Triiso-amylamin 1135, 1136.  
 — amyl-harnstoff 1300.  
 — — phosphin 1505.  
 — — — oxyd 1505.  
 — — phosphit 338.  
 — butylamin 1133.  
 — butylen 124.  
 — butylidendiamin 947.  
 — butylphosphin 1503.  
 — butyraldehyd 946.  
 — butyrylschikiminsäure 769.  
 — nitrosopropan 1029.  
 — propylphosphin 1503.  
 Trijod-acetaldehyd 936.  
 — äthan 191.  
 — akrylsäure 505.  
 — propylen 198.  
 Trikosan 107.  
 Trilaktylsäurediäthylester 558.  
 Trilaurin 441.  
 Trimethintriazimid 1494.  
 Trimethyl-acet-aldehyd 954.  
 — — amid 1247.  
 — — acetenyliumbromid 1146.  
 — acetonitril 1466.  
 — äthoxylumhydrat 1171.  
 — äthoxylphosphoniumhydrat 1499.  
 — äthyl-amin 1136.  
 — — äthylen 120.  
 — — methan 103.  
 — — phosphoniumjodid 1503.  
 — — silicat 346.  
 — äthylen 117.  
 — — bromid 177.  
 — — chlorid 153.  
 — — glykol 263.
- Trimethyl-äthylen-oxyd 309.  
 — — triäthyl-diphosphoniumbromid 1506.  
 — — — phosphammoniumbromid 1507.  
 — äthylidenmilchsäure 572.  
 — amin 1119.  
 — amino-acetal 1230.  
 — — acetonchlorid 1230.  
 — — äthanal 1230.  
 — — buttersäure 1197.  
 — — chlorisopropylalkoholchlorid 1174.  
 — — isobernsteinsäure 1213.  
 — — isopropylalkohol 1174.  
 — — valeriansäure 1200.  
 — allylen 133.  
 — arsen 1511.  
 — arseniat 344.  
 — arsenit 343.  
 — bernsteinsäure 679.  
 — borat 344.  
 — brenztraubensäure 606.  
 — butan-disäure 679.  
 — — — methylsäure 812.  
 — butanol 237.  
 — butylen 120.  
 — carbin-amin 1133.  
 — — carbinamin 1136.  
 — — dithiocarbaminsäure 1262.  
 — carbinol 231.  
 — — cyanid 1466.  
 — — glykuronsäure 834.  
 — — jodid 193.  
 — — nitrit 322.  
 — chlor-äthoxylumchlorid 1171.  
 — — butan 155.  
 — — methan 151.  
 — — pentan 156.  
 — dioxyäthylumchlorid 1177.  
 — essigsäure 430.  
 — — chlorid 459.  
 — formen 162.  
 — glutarsäure 683.  
 — glycerammoniumchlorid 1177.  
 — glycin 1186.  
 — guanicil 1164.  
 — harnsäure 1337.  
 — harnstoff 1298.  
 — hydroxyxanthin 1351.  
 — isoamylphosphoniumjodid 1505.  
 — leucin 1202.  
 — melamin 1444.  
 — melanurensäure 1451.  
 — methan 102.  
 — methoxylumhydrat 1170.  
 — oxybutylaktid 635.  
 — pentandisäure 683.  
 — pentanol 238.  
 — — disäure 756.



- Trimethyl-pentanolsäure 576, 577.  
 — pentansäure 438.  
 — phosphat 339.  
 — phosphin 1499.  
 — phosphinoessigsäure 1507.  
 — phosphinoxyd 1499.  
 — phosphit 336.  
 — pyrrolidin 1210.  
 — seleninjodid 382.  
 — sulfilverbindungen 355, 356.  
 — taurin 1179.  
 — thio- methylimidazoln 1329.  
 — — hydantoin 1329.  
 — trimethinammoniumbromid 1147.  
 — trimethylentrisulfon 939.  
 — uracil 1350.  
 Trimethylen 114.  
 — äthylsulfon 353.  
 — acetessigsäure 622.  
 — bromid 171.  
 — carbonsäure 512.  
 — chlorbromid 172.  
 — cyanid 1479.  
 — diamin 1155.  
 — dicarbonsäure 711, 712.  
 — disulfon-säure 376.  
 — — sulfid 913.  
 — diarnstoff 1302.  
 — diselenid 383.  
 — disulfid 365.  
 — essigsäure 515.  
 — glykol 262.  
 — harnstoff 1301.  
 — hexamethyldiammoniumbromid 1156.  
 — imin 1144.  
 — jodid 192.  
 — merkaptan 353.  
 — pseudo-harnstoff 1301.  
 — — thioharnstoff 1325.  
 — rhodanid 1280.  
 — seleneyanid 1289.  
 — tetra-carbonsäure 864.  
 — — sulfid 914.  
 — thioharnstoff 1325.  
 — tricarbon-essigsäure 866.  
 — — säure 818.  
 — trinitrosamin 1169.  
 — trisulfon 913.  
 Trimyristin 441.  
 Trinitro-acetonitril 1462.  
 — methan 203.  
 Triönanthaldehyd 962.  
 Trioktyl-amin 1137, 1138.  
 — borat 345.  
 Triolein 526.  
 Trional 996.  
 Trioximidomethylen 968.  
 Trioxy-adipinsäure 832.  
 — buttersäure 737.  
 — dimethylpurin 1336.  
 — dipropylessigsäure 738.  
 — essigsäure 736.  
 — — oxaläther 737.  
 — glutarsäure 831, 832.  
 — methylen 911, 912.  
 — methylpurin 1335.  
 — ölsäure 76f.  
 — stearinsäure 738.  
 Tripalmitin 444.  
 Triphosphor-säure-triäthylester 341.  
 — — triisoamylester 342.  
 Tripropionylshikiminsäure 769.  
 Tripropoxylacetoneitril 1480.  
 Tripropyl-amin 1130.  
 — phosphit 338.  
 — silicol 1520.  
 Tripyruvintetraureid 1346.  
 Trisuccinamid 1382.  
 Trisulfäthylmethan 367.  
 Trithio-acetaldehyd 937, 938.  
 — acetone 993.  
 — aldehyd-diöxyd 938.  
 — — pentoxyd 938.  
 — — tetroxyd 938.  
 — — trisulfon 938.  
 — citronensäure 900.  
 — cyanursäure 1285.  
 — formaldehyd 913.  
 — kohlenensäure 887.  
 — pyro-glycid 315.  
 — — phosphorsäuretetraäthyl-ester 341.  
 Triticin 1100.  
 Triticinlöräthylester 338.  
 Triuret 1267.  
 — amidin 1449.  
 — diamidin 1446.  
 — triamidin 1443.  
 Trivalevyl 132.  
 Tropiliden 141.  
 Tunicin 1079.  
 Turanose 1070.  
 Turnbull's Blau 1423.  
 Turpetholsäure 635.  
 Ueberchlorsäureester 321.  
 Umbellulsäure 440.  
 Undekan 105.  
 Undekananaphtensäureamid 1250.  
 Undekandimethylsäure 689.  
 Undekanon 1004.  
 — methylsäure 612.  
 Undekan-säure 439.  
 — tetramethylsäure 862.  
 Undekin 137.  
 Undekolsäure 534.  
 Undekylsäure 439.  
 — amid 1249.  
 Undekylen 123.  
 — chlorid 157.  
 — säure 523.  
 Ungesättigte Verbindungen 8.  
 Unterchlorige Säure, Anlagern von 94.  
 — — Wirkung der 78.  
 Unterchlorigsäureester 321.  
 Unterphosphorsäureester 339.  
 Uramidisäthionsäure 1305.  
 Uramidocampfoglykuronsäure 867.  
 Uramidocerotonsäure 1349.  
 Uramil 1374.  
 — säure 1375.  
 Ureidbutansäure 1382.  
 Ureido-propionamid 1311.  
 — propionitril 1311.  
 Ureidsulfoäthansäure 1305.  
 Urein-äthansäure 1300, 1305.  
 — butensäure 1349.  
 — methansäure 1305.  
 — methopropansäure 1311.  
 — propan-amid 1311.  
 — — säure 1311.  
 Urethan 1253.  
 Urethylan 1253.  
 Urinilsäure 1341.  
 Urobityrchloralsäure 945.  
 Urochloralsäure 935.  
 Urosulfinsäure 1339.  
 Uroxansäure 1339.  
 Vitaminsäure 587.  
 Valeraldehyd 949, 950.  
 Valeraldin 951.  
 Valeramid 1246.  
 Valeriansäure 426.  
 — amid 1246.  
 — anhydride 463.  
 — chlorid 459.  
 — ester 426.  
 Valerolaktid 568.  
 Valeron 1003.  
 Valeronitril 1466.  
 Valeryl-amin 1144.  
 — chlorid 459.  
 — trimethylamin 1144.  
 Valerylen 132.  
 — diacetat 264.  
 — dibromid 186.  
 — dihydrat 264.  
 — dihydrobromid 177.  
 — dihydrochlorid 153.  
 — hydrat 252, 303.  
 — hydro-bromid 185.  
 — — chlorid 162.  
 — trimethylaminbromid 1144.  
 Vallylen 138.  
 Vasculose 1079.  
 Vaseline 108.  
 Verbindung  $C_2N_2Se$  1289.

Verbindung  $C_2H_2Hg_3N_2O_8$   
1458.

—  $CH_3N_3SCCl_2SO_3$  1319.

—  $C_2H_8N_8PS_2O_2$  1309.

—  $C_2H_8N_{10}O$  1496.

—  $C_8N_3Se_4K + CNJ$  1289.

—  $C_8HBr_3N_2O_5$  616.

—  $C_3H_2Cl_3NO_2$  1360.

—  $C_3H_8N_3O_5$  971.

—  $C_3H_4N_3O_3$  1352.

—  $2C_3H_8(C_{18}H_{38}O_2)_3 +$   
 $3H_2SO_4$  526.

—  $C_3H_6N_6$  1494.

—  $C_3H_4Cl_2BrN_2$  1464.

—  $C_4H_2N_4O_3$  1456.

—  $C_4H_2Cl_2O$  979.

—  $C_4H_2BrN_2O_4$  1353.

—  $C_4H_8ClNO_2$  1239.

—  $C_2H_4O.C_2H_4S$  939.

—  $C_4H_8N_2S$  1322.

—  $C_4H_8NS$  1278.

—  $C_5Cl_2O$  1023.

—  $C_5H_2Cl_5NO$  1011.

—  $C_5H_2N_4O_5$  1354.

—  $C_5H_2N_2O_3$  1354.

—  $C_5H_2Cl_6N_3S$  1288.

—  $C_5H_8N_2O_3$  601.

—  $C_5H_8S.P_2O_5$  881.

—  $C_5H_8N_2O$  1487.

—  $(CH_3N_2S)_3Br.C_2H_5Br$   
1318.

—  $C_6H_4N_2O_3$  1018.

—  $C_6H_4Cl_2N_2$  1464.

—  $C_6H_4Cl_6N_4$  1456.

—  $C_6H_5Cl_3N_2$  1464.

—  $C_6H_2Cl_5O_5$  466.

—  $C_6H_5ClN$  1474.

—  $C_6H_8SO_2$  oder  $C_{12}H_{16}S_2O_4$   
899.

—  $C_6H_3Br_2NO_4$  1351.

—  $C_6H_{13}N_3S$  1330.

—  $C_6H_4Cl_2NO_2$  1024.

—  $C_7H_5BrO_5$  755.

—  $C_7H_6N_2O_2$  1223.

—  $C_7H_6NO_2$  605.

—  $C_7H_{15}SN$  1278.

—  $C_7H_3BrO_2$  952, 953.

—  $C_7H_{16}N_3S$  1330.

—  $C_7H_{15}N_2SO_2$  1280.

—  $C_8H_3BrN_4O$  1384.

—  $C_8H_8N_2O$  1223, 1455.

—  $C_8H_{10}S$  1465.

—  $C_8H_{10}N_2O_6$  493.

—  $C_8H_{10}N_4S_2O_4$  1311.

—  $C_8H_{11}NO_3$  1215.

—  $C_8H_{12}O_3$  (?) 605.

—  $C_8H_{18}N_3O_3$  970.

—  $C_8H_{16}NO_2$  605.

—  $C_8H_{16}N_3S$  1330.

—  $C_8H_{16}N_4S_4O$  1288.

—  $C_9H_4Br_4N_4O_5$  1383.

—  $C_9H_6Br_2N_4O_5$  1384.

—  $C_9H_7BrO_3$  959.

—  $C_9H_9N_3O_3$  971.

Verbindung  $C_9H_{16}ClNO_3$  1348.

—  $C_9H_{10}N_2O_2$  1223.

—  $C_9H_{11}NO_4$  734.

—  $C_9H_{12}O_2$  537, 905.

—  $C_9H_{13}NO_3$  1215.

—  $C_9H_{15}JO$  1013.

—  $C_9H_{16}NClO_4$  764.

—  $C_9H_{16}S_2O_4$  994.

—  $C_{10}H_{10}N_2O_4$  495.

—  $C_{10}H_{12}J_2N_4O_5$  1350.

—  $C_{10}H_{14}N_{14}O_{11}$  601.

—  $C_{10}H_{15}NO_3$  1215.

—  $C_{10}H_{18}N_2O_4$  777.

—  $C_{10}H_{20}O$  949.

—  $C_{11}H_{17}NO_3$  1215.

—  $C_{12}H_{13}NO_{10} + 2H_2O$  848.

—  $C_{12}H_{15}N_2O_6$  1403.

—  $C_{12}H_{18}O$  1022.

—  $C_{12}H_{18}O_3$  1025.

—  $C_{12}H_{18}O_5 + H_2O$  1104.

—  $C_{12}H_{19}NO_8$  1215.

—  $C_{12}H_{22}O_2$  947.

—  $C_{12}H_{28}Br_2N_4S_2$  1324.

—  $C_{13}H_{21}NO_3$  1215.

—  $C_{13}H_{22}N_2O_7.Na$  1349.

—  $C_{13}H_{28}N_4S_2$  1325.

—  $C_{14}H_{16}N_2O$  734.

—  $C_{14}H_{16}N_2O_5S_2$  1229.

—  $C_{14}H_{18}ClN_4O_5$  1244.

—  $C_{14}H_{22}N_2O_7$  (?) 290.

—  $C_{14}H_{25}ClN_8O$  1169.

—  $C_{15}H_{29}N_3$  941.

—  $C_{16}H_{15}Cl_3N_2O_4$  466.

—  $C_{16}H_{24}O_5$  628.

—  $C_{16}H_{30}O_3$  947.

—  $C_{18}H_{22}O_3$  597.

—  $C_{18}H_{26}O$  1014.

—  $C_{20}H_{26}N_4O_7$  495.

—  $C_{20}H_{38}O_4$  947.

—  $C_{24}H_{44}O_4$  947.

—  $C_{28}H_{48}O_8$  947.

—  $C_{34}H_{40}N_{10}O_{25}$  1384.

Verbindungen, gesättigte 7.

Verbrennungswärme 41.

Verdampfungsgeschwindigkeit,

Beziehung zwischen

und Molekulargewicht

bei Flüssigkeiten 37.

Verdampfungswärme 41.

Verhalten, allgemeines 48.

— elektrisches 47.

— elektro-optisches 47.

— magnetisches 47.

— gegen Reagenzien 63.

Vinakonsäure 711.

Vinyl-äther 301.

— äthyl 114.

— — äther 301.

— — carbinol 251.

— äthylen 131.

— alkohol 249.

— amin 1140.

— bromid 181.

— chlorid 158.

Vinyl-diacetonalkamin 982.

— diacetonin 982.

— jodid 196.

— sulfid 366.

— triäthyl-arsoniol 1513.

— — phosphonol 1506.

— tribromid 168.

— trimethylumhydrat 1141.

Violantin 1374.

Violursäure 1374.

Viskose 1092.

Vitol 256.

Vitylglykol 271.

Volumen, spec. 24.

— veränderung beim Mischen  
von Flüssigkeiten 27.

Wärme, spec. 40.

—, Wirkung der 63.

— leitungsvermögen 40.

— tönung 41.

Walfischthran 456.

Wallnussöl 455.

Wahröl 456.

Wasser, Anlagern von 53.

—, Entziehung von 53.

—, Wirkung von 71.

Wasserstoff, Anlagern von 51.

— entziehung, indirekte 50.

— superoxyd, Wirkung von  
72.

Wein-essig 398.

— geist 221.

— gummi 1104.

— öl 125.

— säure 788, 797, 801.

— — amid 1404.

— — anhydride 797.

— — ester 794.

— stein 791.

Weißer Rückstand 1425.

Wismuth-äthylchlorid 1517.

— diäthylbromid 1517.

— isobutylbromid 1517.

— triäthyl 1517.

— triisobutyl 1517.

— trimethyl 1516.

Wolfram-säureester 347.

— tetramethyljodid 1530.

Xanthanwasserstoff 1286.

Xanthinin 1376.

Xanthochelidonsäure 847.

Xanthogen-amid 1260.

— essigsäurediäthylester 885.

— säuren 883.

Xeronsäure 721.

Xylan 1102.

Xylit 282.

— öl 1013.

Xyliton 1013.



Xylitpentanitrat 327.  
Xylonsäure 784.  
Xylose 1037.  
Xylylsäure 1108.

**Zink**, Wirkung von 70.  
— äthyl 1522.  
— chlorid, Wirkung von 88.  
— cyanid 1414.  
— isoamyl 1524.  
— isobutyl 1524.  
— isopropyl 1524.  
— methyl 1522.

Zink-propyl 1524.  
— staub, Wirkung von 70.  
Zinn, Wirkung von 71.  
— chlorid, Wirkung von 89.  
— diäthylverbindungen 1528.  
— diisobutyljodid 1529.  
— diisopropylchlorid 1529.  
— dimethyldiäthyl 1529.  
— dipropylverbindungen 1529.  
— isoamylverbindungen 1529.  
— methyl-säure 1527.  
— — triäthyl 1529.  
— tetra-äthyl 1529.  
— — methyl 1527.

Zinn-tetrapropyl 1529.  
— triäthylverbindungen 1528.  
— triisobutyljodid 1529.  
— triisopropyljodid 1529.  
— trimethyl-äthyl 1529.  
— — verbindungen 1527.  
— tripropyljodid 1529.  
Zucker-laktonsäure 852.  
— säure 851, 853.  
— — amid 1407.  
Zusammendrückbarkeit von  
Flüssigkeiten 27.  
Zweifach-salpetersaurer Glykol-  
ester 325.

## Berichtigungen.

- Seite 54 Zeile 27 v. u. statt: kein Gas lies: kein Aethan.
- „ 81 „ 25 v. o. statt: in einer Substanz lies: in einem Alkylradikal.
- „ 81 „ 30 v. o. statt: Jod oder Antimonchlorür lies: Jod,  $\text{SbCl}_3$  oder besonders  $\text{FeCl}_3$ .
- „ 99 „ 17—18 v. o. Nach: „mit HJ darstellen“ ist einzuschalten: BERTHELOT, *B.* 7, 62; *A. ch.* [4] 20, 478.
- „ 106 „ 24 v. u. statt: Dimethyltetradekon lies: Dimethyltetradekan.
- „ 116 „ 4 v. u. statt: 3-Penten lies: 3-Buten.
- „ 152 zwischen Zeile 5 u. 6 ist einzuschalten: 2,3-Dichlorbutan  $\text{CH}_3\text{CHCl.CHCl.CH}_3$ . *B.* Aus 2-Buten und Chlor (SCHESCHUKOW, *Z.* 17, 509). — Siedep.: 112—114°, spec. Gew. = 1,126 bei 0°.
- „ 181 Zeile 18 v. u. statt: *A.* 122 lies: *A.* 119.
- „ 186 „ 4 v. o. statt:  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$  lies:  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Br}$ .
- „ 186 „ 17 v. o. statt: -5-Penten lies: -5-Hexen.
- „ 189 „ 17 v. u. statt: 22,72 lies: 22, 172.
- „ 237 „ 11—12 v. o. statt: 3-Hydroxy-5-Methylhexan  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_3$  lies: 2-Methyl-4-Hexanol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.CH}_2\text{CH}(\text{OH}).\text{C}_2\text{H}_5$ .
- „ 243 „ 5 v. u. ist einzuschalten: Siedep.: 85° bei 25 mm; siedet nicht unzersetzt bei 176—177°, spec. Gew. = 2,1649 bei 18,6° (HENRY, *B.* 24 [2] 75).
- „ 265 „ 24 v. u. statt: 46,5° lies: 56°.
- „ 265 „ 17 v. u. statt: Divinylkoltetrabromid lies: Divinylglykoltetrabromid.
- „ 266 „ 5 v. u. statt: Methyl-4,5-Dihydroxy-3,4,5,6-Tetramethyloktan lies: 3,4,5,6-Tetramethyloktan-4,5-diol.
- „ 268 „ 20 v. o. statt: 2-Hydroxy-3-Ketopentan lies: 3,2-Butanolon.
- „ 278 „ 5 v. o. statt: Chlorbutylenhydroxyd lies: Chlorbutylenoxyd.
- „ 282 „ 17 v. o. ist einzuschalten: auf Zusatz von Borax wird die Lösung schwach linksdrehend (E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 538).
- „ 282 „ 20 v. o. statt: [37] lies: [3] und ist daselbst einzuschalten: E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 538.
- „ 283 „ 13 v. u. statt: 1,4,6,7-Pentahydroxyheptan lies: 1,2,4,6,7-Heptanpentol.
- „ 290 „ 7—8 v. u. der Satz: „Bei der Reduktion . . . 24, 2144.“ ist zu streichen.
- „ 291 „ 2 v. o. statt „Inaktiv.“ lies: Ist, in Gegenwart von Borax, schwach rechtsdrehend.
- „ 291 zwischen Zeile 3 u. 4 v. o. ist einzuschalten: l-Sorbit. *B.* Bei der Reduktion von l-Gulose (E. FISCHER, STAHEL, *B.* 24, 2144). — Nadelchen. Schmelzp.: 75°. Ist, bei Gegenwart von Borax, schwach linksdrehend.
- „ 301 Zeile 1 v. u. ist einzuschalten: Brechungsvermögen: BRÜHL, *A.* 24, 661.
- „ 306 „ 13 v. u. statt: Linksdrehendes Propylenoxyd lies: Rechtsdrehendes . . .
- „ 356 „ 14—17 v. u. ist zu streichen. Hierher gehört der Seite 889 Zeile 11—22 v. u. abgedruckte Abschnitt.
- „ 441 „ 15 v. u. ist einzuschalten: In der Cochenille (LIEBERMANN, *B.* 18, 1982).
- „ 445 „ 1 v. o. ist einzuschalten: Beim Erhitzen von Oelsäure oder Elaidinsäure mit HJ (Siedep.: 127°) und rothem Phosphor auf 200—210° (GOLD-SCHMIEDT, *J.* 1876, 579).
- „ 496 „ 1 v. o. statt: Ketoximpropionsäuren lies: Methylketoximpropionsäuren.
- „ 503 „ 21 v. o. statt: - $\beta\beta$ -Dibrompropionsäure lies:  $\alpha\beta$  . . .
- „ 509 „ 26 v. u. statt: 1.  $\alpha$ -Säure lies: 1.  $\beta$ -Säure.
- „ 531 „ 27 v. u. statt:  $\text{CCl}_2:\text{CCl}:\text{CCl}:\text{CO}_2\text{H}$  lies:  $\text{CCl}_2:\text{CCl}:\text{CCl}:\text{CO}_2\text{H}$ .
- „ 603 „ 27 v. u. statt: WEDEL, *A.* 210, . . lies: WEDEL, *A.* 219, . .
- „ 638 „ 7 v. u. ist einzuschalten: WALDEN, *Ph. Ch.* 8, 448.
- „ 641 „ 24—25 v. u. Der Satz: Das getrocknete Salz . . . (MERZ, WEITH, *B.* 15, 1512). gehört auf Zeile 26 v. u.
- „ 655 „ 20 v. u. ist einzuschalten: Schmelzp.: 19°; Siedep.: 80° bei 10—11 mm; spec. Gew. = 1,12077 bei 20°/4° (EMERY, *B.* 22, 3185).
- „ 660 „ 26 v. u. ist einzuschalten: =  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{C}:\text{C.OH}$ .  
OH.N.Ö
- „ 662 „ 6 v. u. statt: 352 lies: 350.
- „ 667 „ 10 v. u. lies: Bei 185—186° tritt Schmelzung und Zersetzung . . .



- Seite 667 Zeile 11 v. u. Die Angabe: Schmelzp.: 117° ist zu streichen.
- „ 677 „ 20—21 v. u. Die Angabe: Schmelzp.: 103° . . . bis (KRAFFT, NÖRDLINGER, B. 22, 818) gehört auf Seite 676 Zeile 27 v. u.
- „ 677 „ 21 v. u. ist einzuschalten: Schmelzp.: 114°.
- „ 734 „ 12 v. o. statt: Körper  $C_8H_{11}NO$  lies: 2,5-Dimethyl-4-Acetylpyrrol.
- „ 822 „ 25 v. u. statt: 3,7-Diäthylnon lies: 3,7-Diäthylnonan.
- „ 829 „ 3 v. o. statt: i-Galaktensäure und Zeile 20 v. o. statt: Säure lies: d-Galaktensäure.
- „ 829 „ 5—6 v. o. und 13—23 sind auszuschalten (s. u.); ebenso Seite 829 Zeile 25 v. u. der Satz:  $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Feine Nadeln (F., H.); Zeile 29—30 v. u.: Hält bei 100°  $2\frac{1}{2}H_2O$  . . . 40—45 Thln. kochenden Wassers. — Alle diese Angaben beziehen sich auf die i-Galaktensäure.
- „ 829 ist zwischen Zeile 20 und 21 v. u. einzuschalten: l-Galaktensäure. B. Beim Eindampfen einer Lösung von i-galaktensaurem Strychnin krystallisiert erst das Salz der d-Galaktensäure (E. FISCHER, HERTZ, B. 25, 1258). — Gleichet völlig der d-Galaktensäure. —  $Ca.\bar{A}_2 + 5H_2O$ . — i-Galaktensäure. B. Siehe Seite 829 Zeile 5—6 v. o. und Zeile 13—23 v. o. —  $Ca.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (bei 100°). Mikroskopische Prismen. Löslich in 40—45 Thln. kochenden Wassers. —  $Ba.\bar{A}_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$  (bei 100°). Sehr feine Nadeln. —  $Cd.\bar{A}_2 + H_2O$  (bei 100°). Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.
- „ 866 „ 6 v. o. statt: 2-Pentensäure-2,4,4-Trimethylsäure lies: 2-Hexensäure-2,4,4-Trimethylsäure.
- „ 968 „ 8 v. u. statt: Gasförmig lies: Polymerisiert sich, in freiem Zustande, rasch. Nur in kalten Lösungen beständig.
- „ 1035 „ 9, 10, 11, 12 v. u. sind die Namen: Lävulin, Lävulose, Sorbin, Mannit zu streichen.
- „ 1038 „ 17—24 v. u. Die dort gegebene Uebersicht der Zuckerarten  $C_6H_{12}O_6$  ist durch folgende zu ersetzen: Dieselben reduciren sämtlich FEHLING'sche Lösung, bräunen sich mit Alkalien und liefern Dihydrazone.
- |             |                   |                 |                          |
|-------------|-------------------|-----------------|--------------------------|
| d-Glykose   | } gähren mit Hefe | l-Glykose       | } gähren nicht mit Hefe. |
| d-Fruktose  |                   | l-Fruktose      |                          |
| d-Galaktose |                   | l-Galaktose     |                          |
|             |                   | d- und l-Gulose |                          |
- Mit  $HNO_3$  liefern: d- und l-Galaktose-Schleimsäure; d-(resp. l-)Glykose und Gulose- d-(resp. l-)Zuckersäure.
- „ 1050. Die Konfigurationsformeln sind durch folgende zu ersetzen:
- |   |   |   |
|---|---|---|
| $\begin{array}{ccccccc} OH & OH & H & OH \\   &   &   &   \\ OH.CH_2.C & .C & .C & .C \\   &   &   &   \\ H & H & OH & H \end{array}$ | $\begin{array}{ccccccc} OH & H & OH & OH \\   &   &   &   \\ OH.CH_2.C & .C & .C & .C \\   &   &   &   \\ H & OH & H & H \end{array}$ | $\begin{array}{ccccccc} H & OH & H & H \\   &   &   &   \\ OH.CH_2.C & .C & .C & .C \\   &   &   &   \\ OH & H & OH & OH \end{array}$ |
| d-Gulose  | d-Gulose  | l-Gulose.   |
- Seite 1055. Die für d- und l-Mannose gegebenen Konfigurationsformeln sind durch folgende zu ersetzen:
- |   |   |
|---|---|
| $\begin{array}{ccccccc} H & H & OH & OH \\   &   &   &   \\ OH.CH_2.C & .C & .C & .C \\   &   &   &   \\ OH & OH & H & H \end{array}$ | $\begin{array}{ccccccc} OH & OH & H & H \\   &   &   &   \\ OH.CH_2.C & .C & .C & .C \\   &   &   &   \\ H & H & OH & OH \end{array}$ |
| d-Mannose   | l-Mannose.  |
- „ 1158 Zeile 26 v. o. statt: . . . und Säuren  $C_nH_{2n-1}(NH).NH_2 + 2H_2O = C_nH_{2n}O + NH_3$  lies: und Säureamide und, bei Abschluss von Wasser, in  $NH_3$  und Nitrile.
- „ 1158 „ 2 v. u. statt: Diacetylformamidin und Triacetylformadil  $C_2H_2N_3(C_2H_3O)_3$  lies: Methenyltriacetamid und Triacetylglyoxylimidin  $C_8H_{11}N_3O_3$ .
- „ 1159 „ 29 v. o. statt: Diacetylformamidin  $C_8H_9N_2O_2$  lies: Methenyltriacetamid  $C_7H_{13}N_3O_3 = CH(NH.C_2H_3O)_3$ .
- „ 1159 „ 22 v. u. statt: Triacetylformamidil  $C_8H_{11}N_3O_3 = C_2H_2N_3(C_2H_3O)_3$  lies: Triacetyl-glyoxylimidin  $C_8H_{11}N_3O_3 = N(C_2H_3O).CH.C(N.C_2H_3O).NH.C_2H_3O$ .
- „ 1167 „ 8 v. u. statt: Glutarimidodiacetat lies: Diacetylglutarsäureamid  $C_8H_6(CO.NH.C_2H_3O)_2$ .
- „ 1201 „ 23 v. u. statt:  $\alpha$ -Aminonormalcapronsäure . . . . lies: 4-Amino-2-Methylpentan-säure(5), aktives Leucin  $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(NH_2).CO_2H$ .
- „ 1312 „ 22 v. u. statt: Acetonylarbinat lies: Acetonylcarbinat.
- „ 1371 „ 7 v. o. statt: Oxalldimethylhydrazin lies: Oxalldimethylhydrazin.
- „ 1377 „ 2 v. o. statt: Aethanamidsäure lies: Butanamidsäure.













BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY



3 1197 21068 0986



